

PRACE GŁÓWNEGO INSTYTUTU PRZEMYSŁU ROLNEGO I SPOŻYWCZEGO

Rok I (1951)

Zeszyt 1

SPIS RZECZY

	Str.
<i>Komitet Redakcyjny.</i> Słowo wstępne	1
<i>Tadeusz Pietrzykowski i Sylwester Dębski.</i> Zagadnienie automatyzacji nawapniania soku dyfuzyjnego	1
<i>Jerzy Zaleski.</i> Badania nad gatunkiem kryształu białego	11
<i>Sylwester Dębski i Władysław Żero.</i> Ocena płyt błotniarkowych pomysłu inż. Plapisa	17
<i>Jan Browkin.</i> Opis konstrukcji i działania aparatu do automatycznej kontroli ciągłości ruchu urządzeń mechanicznych pod nazwą tempograf	21
<i>Stefan Fulde.</i> Otrzymywanie kwasu erukowego z oleju rzepakowego	39
<i>Bonifacy Więclawek.</i> Uwagi nad stosowaniem barwników syntetycznych i naturalnych do barwienia produktów spożywczych	43
<i>Bożena Chechelska i Tadeusz Urbanski.</i> Badania wywarów po fermentacji acetonowo-butanolowej na zawartość riboflawiny i możliwości jej otrzymywania	65
<i>Stanisław Malinowski.</i> Analiza fuzli otrzymywanych przy rektyfikacji spirytusu z ługów posulfitowych	69



W A R S Z A W A 1 9 5 1

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W A T E C H N I C Z N E

Prace Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego redagowane są przez Komitet Redakcyjny Instytutu w składzie:

REDAKTOR NACZELNY: *Aleksander Żelazny*

REDAKTORZY DZIAŁOWI: *Marian Kalkhoff, Tadeusz Pietrzykowski, Paweł Wojcieszak*

ADRES REDAKCJI: GIPRIS, Warszawa, Al. Niepodległości 163 tel. 400-80 do 85, wewn. 46

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	Редакционная Коллегия
Вопрос автоматизации дозирования извести на дефекацию	<i>Т. Петржиковский и С. Дембски</i>
Исследования сортов сахарного песка	<i>Г. Залески</i>
Оценка фильтпрессных плит изобретенных инж. Пляписом	<i>С. Дембски и В. Жеро</i>
Опись конструкции и действия прибора названного „Темпограф” для автоматического контроля непрерывности движения механических оборудований	<i>И. Бровкин</i>
Получение эруковой кислоты из рапсового масла	<i>С. Фульде</i>
Замечания о применении синтетических и естественных красящих веществ к окраске пищевых продуктов	<i>Б. Венцлавек</i>
Исследование барды после ацетоно-бутилового брожения на содержание рибофлавина и возможности его получения	<i>Б. Хехельска и Т. Урбаньски</i>
Анализ сивушных масел, полученных при ректификации спирта с сульфитных щелоков	<i>С. Малиновски</i>

SOMMAIRE

Préface	Comité de rédaction
Problème d'automatisation du chaulage du jus de diffusion	<i>T. Pietrzykowski et S. Dębski</i>
Recherches sur la qualité des sucres blancs	<i>J. Zaleski</i>
Evaluation des plateaux du filtre-pressé d'après l'ing. Plapis	<i>S. Dębski et W. Żero</i>
La construction et le fonctionnement de l'appareil appelé „Tempograf”, pour le contrôle automatique de la continuité de la marche des installations mécaniques	<i>J. Browkin</i>
Acide érucique obtenu de l'huile de colza	<i>S. Fulde</i>
Remarques sur l'application des matières colorantes synthétiques et naturelles pour la coloration des produits alimentaires	<i>B. Więclawek</i>
Recherches sur la teneur en riboflavine dans les vinasses après la fermentation acétono-butylique	<i>B. Chechelska et T. Urbaniski</i>
Analyse des huiles de fusel après la rectification de l'alcool, reçu par la fermentation des lessives de cellulose	<i>S. Malinowski</i>

WSZELKIE PRAWA ZASTRZEŻONE

Redaktor techniczny <i>J. Zajdowski</i>	Rysunki dostarczył Komitet Redakcyjny GIPRIS	Korektor <i>D. Salamońska</i>
Format A4. 72 str.	Nakład 1.000 egz.	Symbol PWT 72652/IB
Rękopis otrzymano 28. 3. 1951	Papier druk. sat. kl. V. 70 g. 610×860	Druk ukończono w sierpniu 1951 r.

Nr zam. 539 z dnia 18. 4. 1951 r. - E-2-10695

Drukarnia Spółdzielni Wydawniczej „Prasa Demokratyczna - Nowa Epoka” w Warszawie — Oddział w Bydgoszczy, ul. Czerwonej Armii 18

Pierwszy numer Prac Instytutu, kwartalnika poświęconego zagadnieniom technologii rolnospożywczej, ukazuje się po roku istnienia Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego.

W skład Głównego Instytutu wchodzi obok istniejącego już od dawna Instytutu Przemysłu Cukrowniczego szereg innych działów związanych tematycznie z poszczególnymi branżami przemysłu. Pragniemy, by ogłaszane przez nas prace przyczyniały się do rozwoju przemysłu rolnego i spożywczego. Niektóre z nich są na razie pierwszymi publikacjami naszych młodych pracowników naukowych, sądzimy jednak, że z biegiem czasu, w miarę rozwijania się działalności poszczególnych Instytutów branżowych, zakres tematyki oraz ilość prac będzie wzrastać i przynosić pożytek zarówno polskiemu przemysłowi, jak i nauce.

Komitet Redakcyjny

INSTYTUT CUKROWNICTWA

T. PIETRZYKOWSKI, S. DĘBSKI

664. 1. 037. 005

Zagadnienie automatyzacji nawapniania soku dyfuzyjnego

STRESZCZENIE

W pracy poniżej przedstawionej omówiono sprawę automatycznego dawkowania wapna na defekacji ciągłej. Opisano kilka przyrządów służących do tego celu, krytycznie oceniając ich wady i zalety.

Przyrząd pomysłu inż. St. Godwoda, zasługujący dzięki swym zaletom na szerokie rozpowszechnienie, opisano szczegółowo, podając spostrzeżenia i wyniki przeprowadzonych doświadczeń.

*

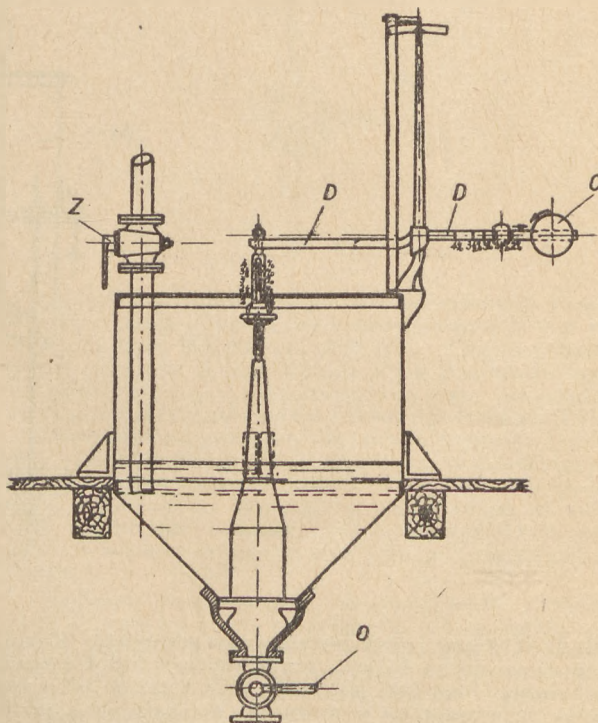
O wynikach procesów technologicznych przeprowadzanych na warsztacie cukrowni decyduje — jak wiadomo — prawidłowość ich wykonanie. Prawidłowość ta uwarunkowana jest przestrzeganiem szeregu czynników, mających istotny wpływ na przebieg procesu. Przy niezachowaniu warunków uznanych — na zasadzie doświadczeń bądź przesłanek teoretycznych — za najkorzystniejsze nie można spodziewać się wyników dodatnich.

Wiemy, jak dużą rolę w procesie oczyszczania soku dyfuzyjnego odgrywa defekacja. Wapno przecież niemal od zarania przemysłu cukrowniczego, zdobywszy prawa zasadniczego, głównego środka chemicznego na stacji oczyszczania soków, do tej pory nie straciło tego znaczenia i z pewnością długo jeszcze nie zostanie wyparte, bądź całkowicie zastąpione jakimś innym, bardziej skutecznym, a równie stosunkowo tanim środkiem.

Oczywiście i na temat najkorzystniejszego sposobu stosowania wapna w miarę postępu myśli technicznej obserwujemy ewolucję poglądów, tak dobrze nam znaną z technicznej literatury cukrowniczej, dotyczącej tego zagadnienia.

Jednym z zasadniczych warunków prawidłowego prowadzenia defekacji jest systematyczne oraz możliwie dokładne i równomierne dawkowanie wapna. Jest to konieczne nie tylko z uwagi na prawidłowy przebieg reakcji chemicznych pod względem ilościowym na samej stacji nawapniania — tutaj wystarczyłoby spełnienie warunku systematyczności i dokładności dawkowania. Natomiast warunek równomierności pożądaný jest z jednej strony

dla uniknięcia lokalnego przealkalizowania soku, co może — zwłaszcza w podwyższonej temperaturze — powodować rozkład cukru, z drugiej zaś strony — dla zapewnienia następnemu w kolejności procesowi saturacji również równomiernego, możliwie prawidłowego przebiegu. Mo-



Rys. 1

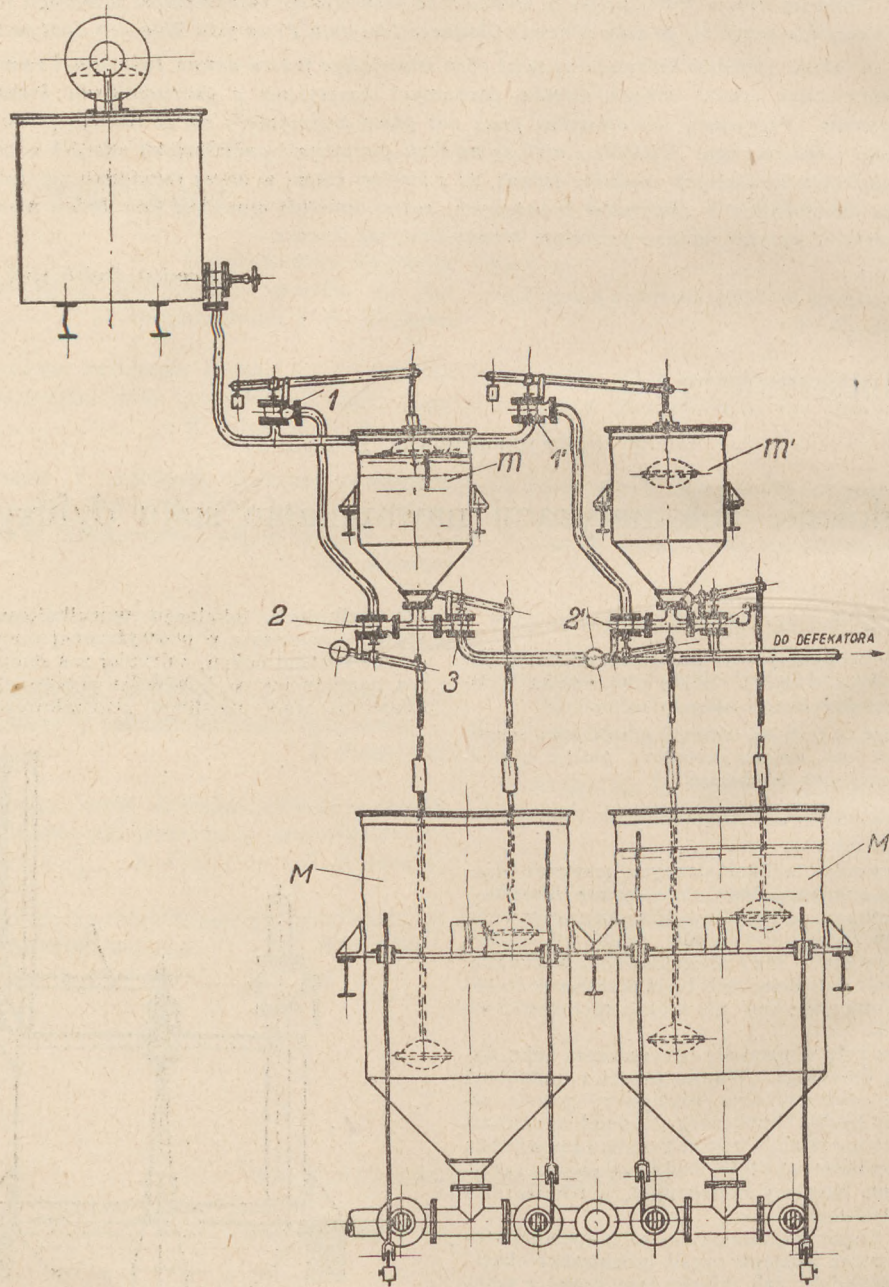
ment ten jest zwłaszcza bardzo doniosły w przypadku prowadzenia saturacji w sposób ciągły. To dążenie do wprowadzenia systemu ciągłości pracy, uzasadnione z punktu widzenia racjonalizacji procesów technologicznych, z powodzeniem zrealizowane na odcinku saturacji, skłania tym więcej do opracowania najbardziej prawidłowego systemu ciągłego nawapniania soku.

Ciągłość tę realizowano od szeregu lat w sposób półowiczny, tzn. stosowano jedynie ciągły przepływ soku przez kocioł defekacyjny, wapno zaś dawkowano okresowo — do każdej świeżej porcji soku przesyłanej z miernika na defekację. Stanowiło to pewne zbliżenie się do systemu ciągłości, jednak wiązało się przy zwykłym ręcznym odmierzaniu

wysiłki nad udoskonaleniem roboty na defekacji szły w kierunku automatycznego odmierzania i dawkowania wapna.

Jeśli idzie o automatyczne odmierzanie dawki wapna, mające na celu przede wszystkim uwzględnienie zmiennej gęstości wapna, to wypada przypomnieć dość często do dzisiaj spotykany miernik systemu *Cerny-Stolza*.

Konstrukcja tego przyrządu (rys. 1) oparta jest na zasadzie pływak zawieszony na końcu dźwigni dwuramiennej *D*, obciążonej na drugim końcu odpowiednio dobranym i regulowanym ciężarem *C*. Pływak umieszczony jest w naczyniu z dnem stożkowym, odmierzającym mleko wapienne, dostarczane pompą z wapniarni. Przez ręczne otwarcie zaworu dopływowego *Z* napełnia się zbiornik taką



Rys. 2

niem dawki wapna z niebezpieczeństwem przeoczenia tej dawki lub dwukrotnego dodania porcji wapna wskutek nieuwagi robotnika. Błąd taki jest trudniejszy tutaj do bezpośredniego uchwycenia niż w przypadku defekacji periodycznej, a skutki tego błędu odczuwane są w przykry sposób dopiero na dalszych stacjach przerobowych. Dlatego też pierwsze

ilością wapna, jaką wskaże umieszczona na osi obrotu dźwigni strzałka po dojściu do pozycji pionowej, tzn. w chwili równowagi; przyrząd daje się nastawiać na różne procentowe dawki wapna przez odpowiednią zmianę wysokości zawieszenia pływak i równoczesne przesunięcie ciężaru na ramieniu dźwigni. Z chwilą zatem dojścia strzałki do punktu „zero-

wego", należy zamknąć dopływ wapna, a nabrana porcja jest ilością odpowiadającą wagowemu procentowi wapna liczonemu na buraki. Odmierzoną porcję skierowuje się do soku przez otwarcie otworu *O*. Wyższość tego przyrządu w porównaniu ze zwykłym miernikiem polega więc, jak powiedziano wyżej, na automatycznym uwzględnianiu zmiennej gęstości mleka wapiennego.

W każdym razie nie spełnia on jednak jeszcze wymagań co do systematyczności, równomierności, a nawet dokładności dawkowania wapna, ponieważ musi być obsługiwany ręcznie. Pewne udoskonalenia miernika tego pomysłu wnieśli późniejsi konstruktorzy czescy, jak *Huber*, *Kmoniček*, *Tesařaj*.

Urządzeniem, zapewniającym automatyczne nawapnianie, a więc wykluczającym możliwość przeoczenia dawki, a zarazem już automatycznie odmierzającym tę dawkę był przyrząd *Paulika*, oparty na sterowaniu zaworów regulujących dopływ, odpływ oraz ilość wapna — za pomocą pływaków (rys. 2). Na przewodzie doprowadzającym wapno do mierniczka *m* znajdują się 2 zawory, z których górny *I*, sterowany pływakiem umieszczonym w mierniczku, reguluje ilość odmierzanego wapna, dolny zaś *2*, sterowany jest pływakiem, umieszczonym w dolnej części miernika sokowego *M*. Zadaniem tego ostatniego pływaka jest zamykanie połączonego z nim zaworu, zapewniające odcięcie dalszego dopływu wapna w okresie, kiedy uprzednio odmierzona dawka mleka spływa do defekatora. Na przewodzie prowadzącym z mierniczka do defekatora znajduje się trzeci zawór *3*, sterowany pływakiem również umieszczonym w mierniku soku, lecz w górnej jego części. Zadaniem tego pływaka jest otwieranie sprężonego z nim zaworu *3*, celem spuszczenia mleka na defekację.

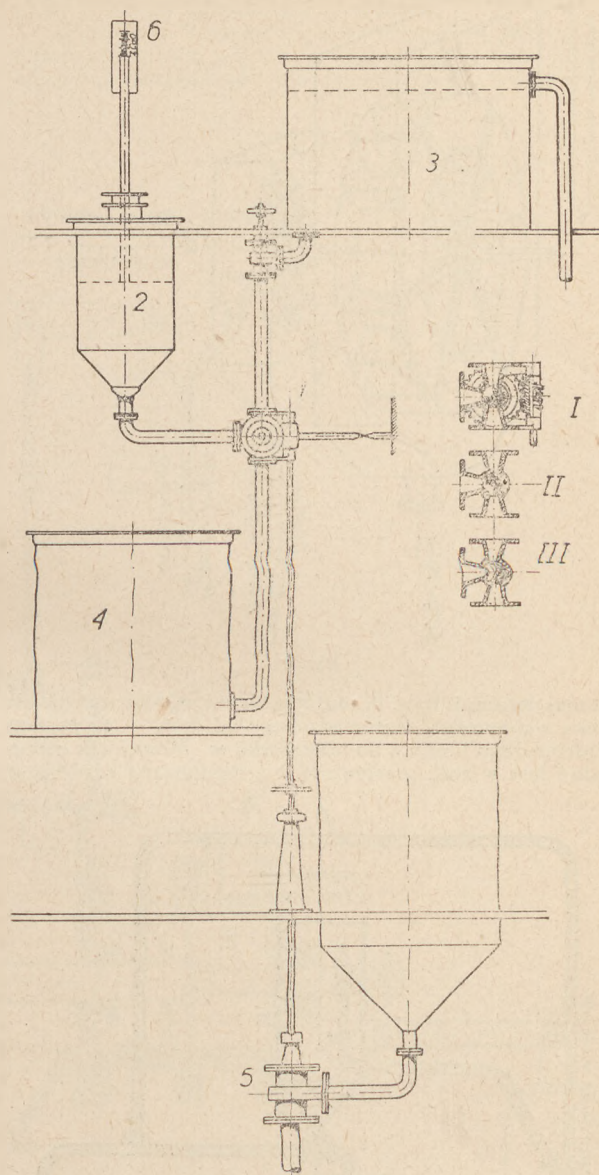
Jak widać, urządzenie to zapewnia systematyczność dawkowania i dokładność odmierzania dzięki automatycznemu działaniu, natomiast nie uwzględnia zmian gęstości mleka, gdyż jedynie odmierza je objętościowo. Naszym zdaniem można by w urządzeniu tym i to przezwyciężyć przez zmianę kształtu pływaka, znajdującego się w mierniczku wapiennym, z kulistego na wydłużony, cylindryczny, tak, jak to ma miejsce w poprzednio omówionym mierniczku *Cerny-Stolza*.

Innym urządzeniem, które miało za cel również automatyczne nawapnianie każdej porcji soku przesyłanej z miernika soku do defekatora, był przyrząd opatentowany przed około 30 laty przez *E. Pšeničku*. Pomysł tego patentu polegał na zastosowaniu trójdrożnego (lub krzyżowego) kranu sprzęgniętego przekładnią ślimakową z zaworem spustowym miernika sokowego. Jak widać z rys. 3, sterowany kran trójdrożny *I* umieszczony jest na komunikacji łączącej mierniczek wapna z jednej strony ze zbiornikiem mleka wapiennego *3*, z drugiej zaś — z defektorem *4*. Przekładnia ślimakowa (uwidoczniona na rysunku z prawej strony u góry — *I*) jest tak nastawiona, że z chwilą otwarcia przy mierniku sokowym zaworu spustowego *5*, sprężony z nim kran *I* przekręca się również, otwierając połączenie zbiornika mleka wapiennego *3* z mierniczkiem *2* — pozycja *I*; w ten sposób w okresie przepływu soku z miernika do defekatora napełnia się mierniczek *2* mlekiem w ilości (objętości), uwarunkowanej głębokością zanurzenia otwartej rurki *6*, dobraną odpowiednio do ustalonej z góry procentowej dawki wapna. Skala określająca tę dawkę jest umieszczona jest nieruchomo przy górnym końcu rurki.

Następnie zaś — po przejściu soku do defekatora — w trakcie zamykania zaworu *5* kran *I* przekręca się o 90°, dając połączenie mierniczka *2* z defektorem (pozycja *II*) i wtedy odmierzona dawka mleka wapiennego spływa do soku w defektorze. Pozycja *III* przedstawia położenie klucza w kranie, odcinające miernik wapienny obustronnie, tzn. i od zbiornika mleka i od defekatora. Mamy więc tutaj automatyzację odmierzania mleka i przesyłania go do soku, jednak nie uwzględniony jest również czynnik zmiennej gęstości mleka. Należy poza tym przypuszczać, że operowanie zaworem trójdrogowym w przypadku wapna jest dość trudne i grozi — z uwagi na zanieczyszczenia wapna i osiadanie jego zawiesiny — zacinaniem się samego kranu i ujemnymi w skutkach zakłóceniami.

W tym miejscu wypada omówić pomysły w zakresie automatyzacji nawapniania, będące wyrazem polskiej myśli technicznej. Należy zatem wspomnieć przede wszystkim o urządzeniu stosowanym przez pewien czas w dawnej cukrowni

Józefów (około 1900 r.). Urządzenie to (rys. 4) polegało na normowaniu w sposób ciągły dopływu mleka wapiennego do defekatora w zależności od szybkości napływu soku dyfuzyjnego do tegoż defekatora. Osiągnięto to w ten sposób, że

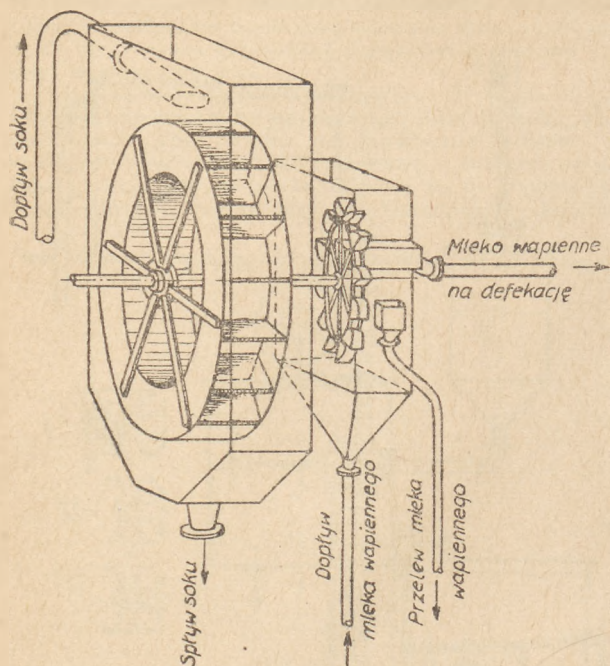


Rys. 3

na przewodzie doprowadzającym sok na defekację wbudowano zbiorniczek przepływowy z umieszczonym w nim kołem łopatkowym (rodzaj koła wodnego). Koło to obracało się pod wpływem przechodzącego przez zbiorniczek soku z szybkością zależną od tempa przepływu soku. Na przedłużeniu osi tego koła osadzone było odpowiednio mniejsze koło z umocowanymi na obwodzie czepakami do mleka wapiennego. To czerpakowe koło obracało się w przelewowym zbiorniku mleka o stałym poziomie i zaczerpywaną porcję mleka przelewało do rynienki, podającej mleko na defekację. Ilość mleka, uwarunkowana szybkością obrotu czerpaków, była zatem zależna od ilości soku, poruszającego koło łopatkowe.

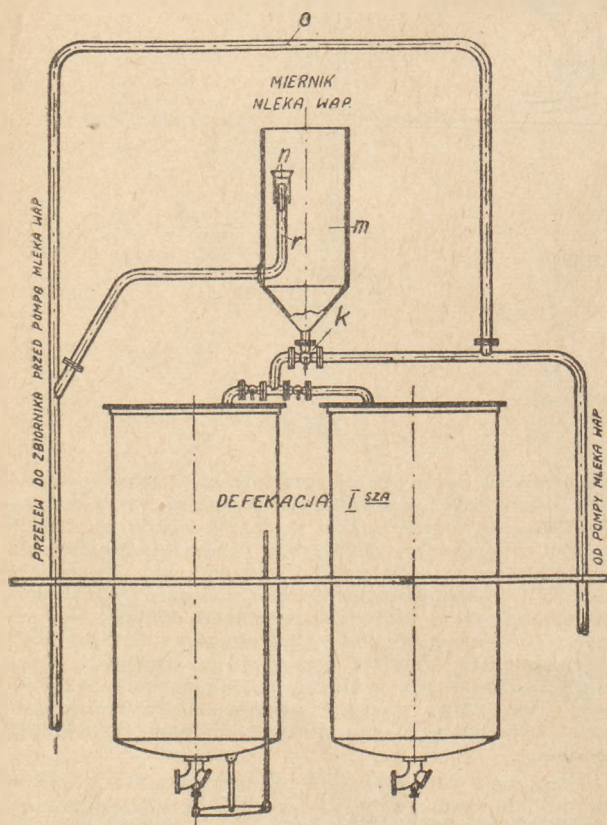
Urządzenie to zapewniało systematyczność i równomierność dopływu wapna na defekację, a więc zadość czyniło bardzo ważnym warunkom prawidłowego prowadzenia nawapniania. Niestety nie uwzględniało zmian gęstości mleka. Poza tym czerpaczkę zarastały szybko wapnem, były zaś trudno dostępne do oczyszczania w czasie ruchu, co powodowało niedokładności dawkowania i wywoływało przerwy w pracy.

Przy okazji podajemy, że w tejże samej cukrowni Józefów w ostatnich latach jej istnienia wprowadzono na perio-



Rys. 4

dycznej defekacji (rys. 5) — automatyczne odmierzenie dawki mleka wapianego, wprowadzanego od dołu — za pomocą trójdrogowego kranu *k* do mierniczki *m*. Mierniczek zaopatrzony jest w rurę przelewową *r* z regulowaną nasadką *n*.



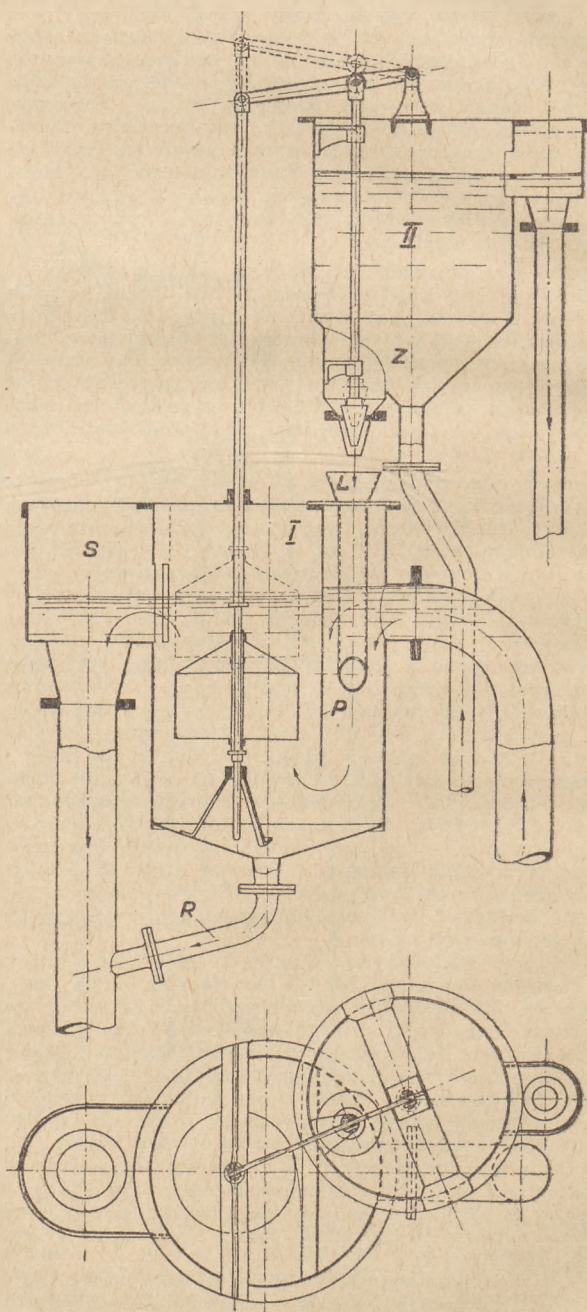
Rys. 5

Przez mierniczek przepływa stale mleko, utrzymywane w nim dzięki przelewowi w pożądaną ilość. Jedynie w momentach przekręcania wspomnianego wyżej kranu w celu spuszczenia

zawartości mierniczka do defekatora, dopływ mleka zostaje odcięty, przelew w mierniczku przestaje działać, a stałe krążenie mleka odbywa się górnym, obwodowym przewodem *o*. Jak widzimy, do zalet tego urządzenia należy w pierwszym rzędzie uniezależnienie odmierzenia mleka od uwagi robotnika oraz stały ruch mleka, zapobiegający osadzaniu się wapna w samym mierniczku i przewodach. W razie potrzeby zmiany procentowej dawki wapna przesuwa się wspomnianą wyżej nasadkę *n* na rurze przelewowej ku górze, bądź ku dołowi. Urządzenie to jak i poprzednie nie uwzględniło gęstości mleka wapianego.

Innym również polskim pomysłem, który o ile nam wiadomo nie był stosowany, a zasługującym na wzmiankę jest urządzenie systemu *H. Govenlocka*, zaprojektowane do defekacji ciągłej.

Urządzenie to polega na stałym doprowadzaniu wapna do soku dyfuzyjnego w ilościach proporcjonalnych do ilości przepływającego soku, regulowanych sposobem dźwigniowo-pływakowym (rys. 6). Na całość instalacji składają się:



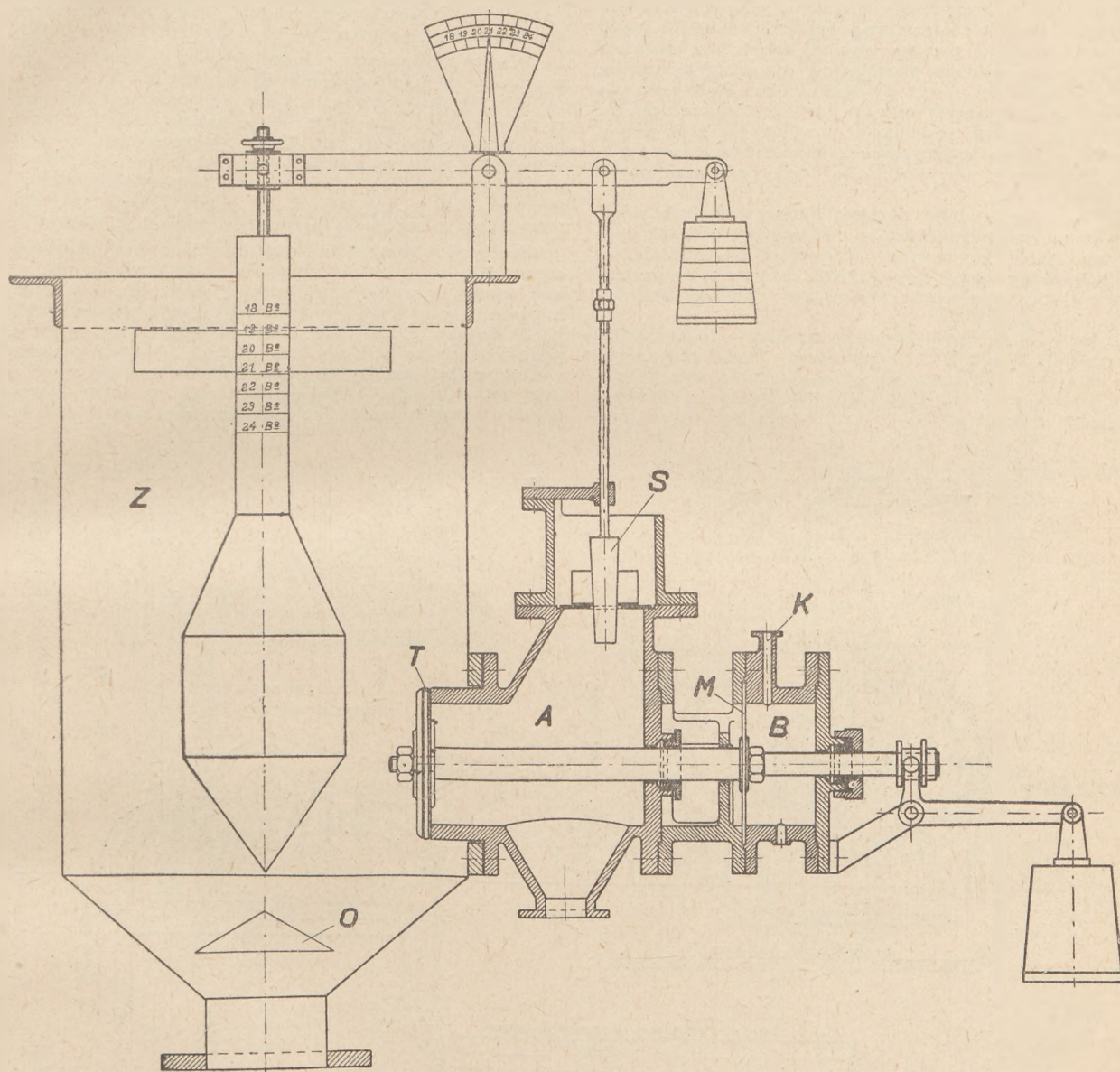
Rys. 6

1. przepływowy zbiornik sokowy *I* z umieszczonym wewnątrz pływakiem zawieszonym na dźwigni oraz 2 przepływowy również zbiornik mleka wapiennego *II*, z którego odpływ mleka do soku znajdujący się na dnie, regulowany jest zaworem *Z* sprzęgniętym ze wspomnianą dźwignią poruszaną pływakiem. Do zbiornika sokowego o kształcie cylindrycznym i o dnie stożkowym sok dopływa w górnej części i trafia na przegrodę *P*, która skierowuje go ku dołowi zbiornika i jednocześnie zapobiega bezpośredniemu uderzaniu w pły-

W urządzeniu tym mamy przykład systematycznego, równomiernego nawapniania soku, a więc istotnie ciągłego sposobu prowadzenia tego procesu.

Z kolei poświęcimy kilka zdań aparatowi nawapniającemu również w sposób ciągły, opatentowanemu już w 1922 r. przez polskiego technika inż. *J. Plapisa*.

Aparat (rys. 7) składa się z cylindrycznego zbiorniczka *Z* o dnie stożkowym z umocowanym w dolnej części płaszczu korpusem rozrządczym. Zbiorniczek posiada w dnie króciec



Rys. 7

wak, znajdujący się za tą przegrodą. Wypływ soku ze zbiornika odbywa się w górnej części, przeciwległej do wlotu, za pomocą skrzynki przelewowej *S*. Zbiornik posiada ponadto w dnie rurkę *R*, połączoną z przewodem odprowadzającym sok ze skrzynki *S*. Połączenie to ma na celu spuszczenie ze zbiornika soku w przypadku przerw w robocie.

Podczas normalnej pracy pływak, unoszony przepływającym przez zbiornik sokiem dyfuzyjnym, podnosi ramię dźwigni ku górze, dzięki czemu zawór *Z* jest otwarty i umożliwia stały wypływ mleka wapiennego do leja *L*, skierowującego je do soku tuż przy jego wlocie do zbiornika *I*. Oczywiście urządzenie to wymaga starannego doboru przekrojów przepływowych i odpowiedniego kształtu grzybka zaworu, tak aby zmianom szybkości przepływu soku odpowiadała właściwy przekrój wypływu mleka.

dopływowy dla mleka wapiennego, a w górnej części poziomą szczelinę przepływową do utrzymania stałego poziomu mleka. Na górnym obrzeżu zbiorniczka osadzona jest dwuramienna dźwignia, na jednym ramieniu której zawieszony jest pływak (areometr) pogrążony w zbiorniczku, na drugim zaś ramieniu — drążek zakończony stożkiem *S*, regulującym ilość mleka wypływającą na defekację.

Korpus rozrządczy składa się z dwu komór: „wapiennej” *A*, łączącej się z przestrzenią zbiorniczka, oraz „sokowej” *B*. Przez całość korpusu przechodzi drążek, na którego końcu od strony wapiennej znajduje się talerzowe zamknięcie *T* uszczelniane gumą, regulujące dopływ mleka ze zbiorniczka do komory „wapiennej”. Na tym drążku na granicy komory „sokowej” osadzona jest membrana *M*, a na przeciwnym końcu, wystającym na zewnątrz, umieszczone jest urządzenie

przeciwwagowe, odcinające dopływ mleka ze zbiorniczka do komory „wapiennej”. Komora „sokowa” posiada króciec *K*, który łączy ją z przewodem tłoczącym sok z mierników na zagrzewacze przed defekacją gorącą bądź po defekacji chłodnej. Pod naciskiem soku ugina się membrana *M*, przesuwając dżwęk w kierunku zbiorniczka *Z* i uchyłając odpowiednio zamknięcie talerzowe *T*. Dzięki temu mleko ze zbiornika wypełnia komorę „wapienną”. Z górnej części tej komory wypływa mleko na defekację otworem, którego prześwit regulowany jest wyżej wspomnianym, zawieszonym na dźwigni stożkiem *S*. Zależnie od gęstości mleka wapiennego pływak w zbiorniczku pogrąża się więcej lub mniej i poprzez dźwignię reguluje stopień zagłębienia stożka *S* i odpowiednio zmienia pierścieniowy przekrój prześwitu. Umocowana na osi obrotu dźwigni strzałka stale wskazuje na skali gęstość przepływającego przez zbiorniczek mleka.

Opisany aparat przewiduje ponadto możliwość zmian procentowej dawki wapna przez zastosowanie stożków o różnych wymiarach, odpowiednio do dawki przy określonym przerobie.

Opisany nawapniacz, pomimo niezaprzeczonych zalet, nie uzyskał rozpowszechnienia, a stosowany był, jak nam wiadomo, zaledwie w dwóch cukrowniach na Ukrainie.

Przejdziemy obecnie do omówienia dwu rodzajów nawapniaczy, które znalazły już zastosowanie w polskich cukrowniach.

Cukrownia „Chełmża” posiada urządzenie do nawapniania pomysłu dyr. inż. *S. Zagrodzkiego*. Urządzenie to polega na zasadzie podobnej do wyżej opisanego (rys. 4) sposobu, stosowanego przed kilkudziesięciu laty w cukrowni „Józefów”. Składa się ono (rys. 8) z dozownika wapna, uru-

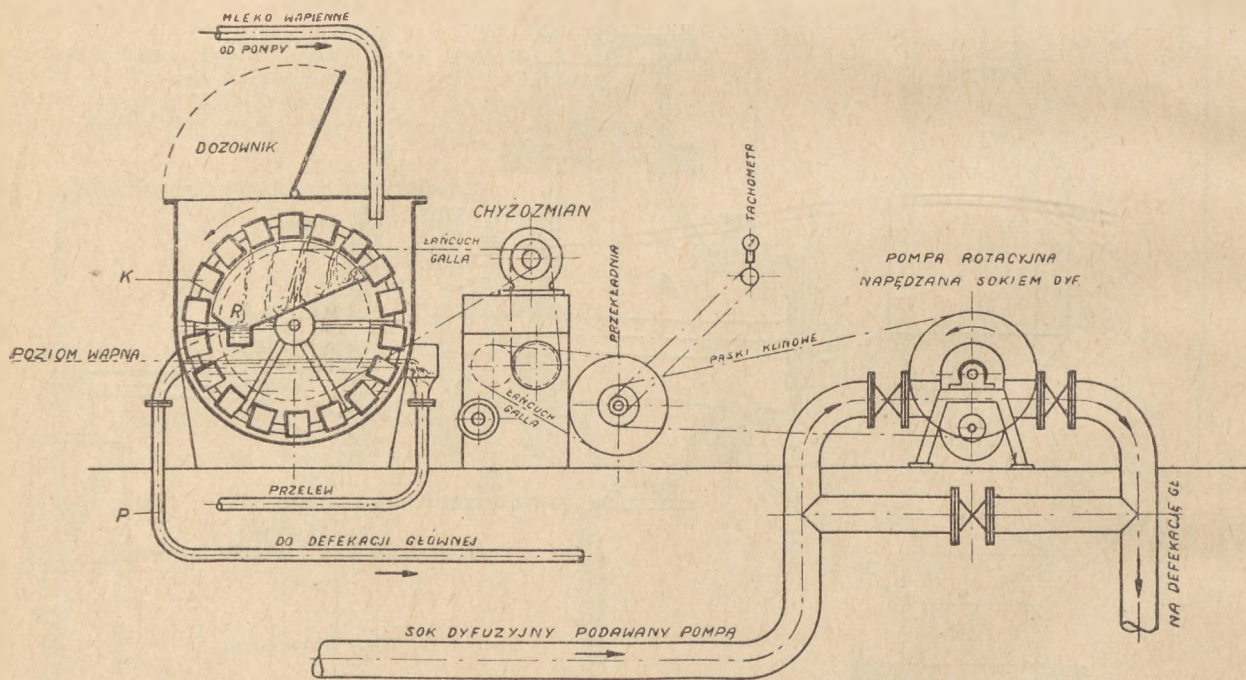
zownikiem znajduje się chyżozmian, nastawiany ręcznie. Napędzany od wspomnianej wyżej przekładni tachometr wskazuje na tarczy tempo przepływu soku, a tym samym tempo przerobu buraków.

Jak łatwo zauważyć urządzenie to nie uwzględnia gęstości mleka wapiennego.

Działanie tego urządzenia mieliśmy możliwość obserwować na miejscu w cukrowni „Chełmża” podczas ubiegłej kampanii 1949/50. Zadośćczyni ono warunkom prawidłowego prowadzenia defekacji, gdyż zapewnia systematyczne i równomierne dawkowanie wapna. Dużą jego zaletą jest łatwość — w razie potrzeby — doraźnej i szybkiej regulacji.

Drugim pracującym w kilku polskich cukrowniach jest aparat do ciągłego nawapniania systemu inż. *St. Godwoda*. Aczkolwiek aparat ten od szeregu lat pracował z powodzeniem w cukrowni „Leśmierz”, to jednak nie zdobył on takiego rozpowszechnienia, na które by zasługiwał. Dopiero w ubiegłym roku, po zainstalowaniu tego typu nawapniacza w cukrowni „Malbork”, ukazał się w „Gazecie Cukrowniczej”, (sierpień 1949 r.) artykuł inż. *W. Tomczyńskiego*: „O automatycznym nawapniaczu ciągłym systemu inż. *St. Godwoda*”.

Ponieważ w programie Instytutu Cukrownictwa umieszczone było zagadnienie automatycznego nawapniania soków, sprawą tą zainteresowaliśmy się bliżej w czasie ostatniej kampanii i w związku z tym odwiedziliśmy kilka cukrowni posiadających aparaty inż. *Godwoda*, zapoznając się szczegółowo z ich konstrukcją i działaniem. Wyniki przeprowadzonych badań i uzyskane spostrzeżenia pozwalamy sobie jako materiał sprawozdawczy zamieścić w całości niezależnie od wspomnianego już wyżej artykułu sądząc, że przy-



Rys. 8

chamianego mechanizmem obracającym się pod działaniem soku pompowanego na defekację główną.

Dozownik wapna jest leżącym naczyniem półcylindrycznym; wewnątrz naczynia, na wale osadzonego w jego czołowych dnach, obracają się dwa zespoły kubelków czerpakowych *K*, umieszczone w pobliżu tych den. Mleko wapienne zaczerpywane kubelkami wylewa się do odpowiednio umieszczonej rynienki *R*, a z niej na zewnątrz do przewodu *P*, prowadzącego na defekację. Ilość kubelków na obwodzie i szybkość obracania się zespołu zależą od wielkości przerobu i od procentowej dawki wapna.

Dla uzyskania właściwego stosunku obrotów poruszającego soki mechaniczmu (pompy rotacyjnej) i dozownika, zastosowana jest przekładnia. Ponadto w celu dokładniejszego regulowania dawki mleka — między przekładnią a do-

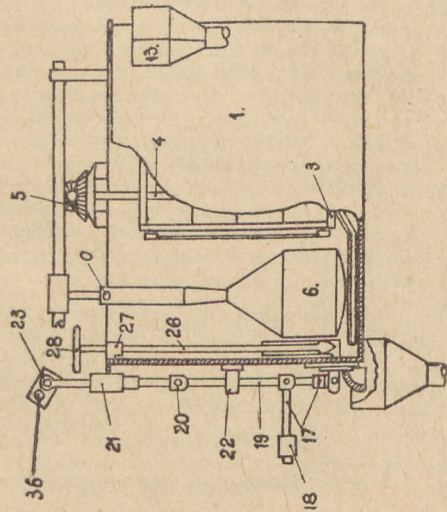
czynią się one do bliższego zapoznania czytelników z tą dość skomplikowaną, lecz za to dobrze obmyślaną aparaturą.

Zebrany materiał dotyczący tego nawapniacza przedstawimy w następującej kolejności:

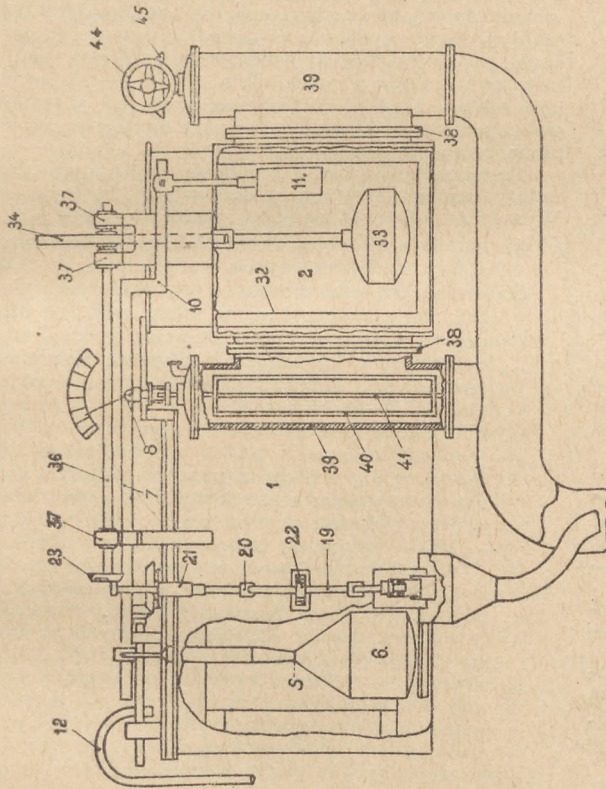
- a) opis aparatury z uzupełnieniem pewnych zasadniczych szczegółów,
- b) opis działania przyrządu,
- c) krytyczna ocena całości urządzenia,
- d) wnioski na zasadzie przeprowadzonych obserwacji.

Aparat składa się (rys. 9) z dwu zasadniczych części wzajemnie ze sobą skojarzonych. Część pierwszą stanowi zbiornik mleka wapiennego, druga — przepływowy zbiornik soku. Obydwa zbiorniki obsługiwane są z jednej tylko strony — od przodu.

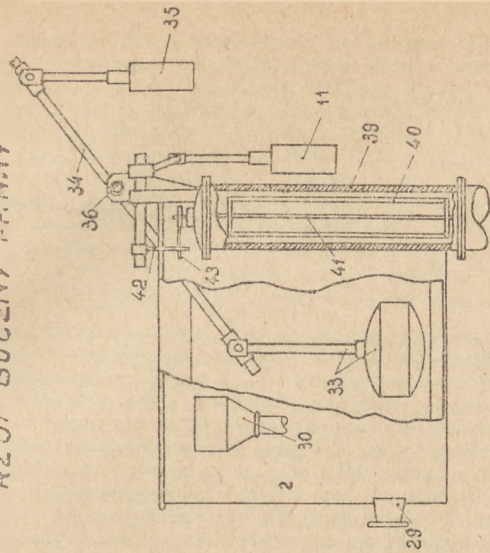
RZUT BOCZNY LEWY



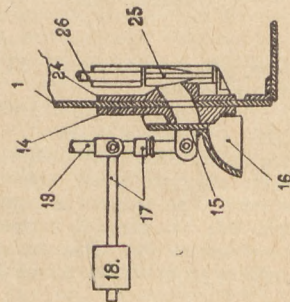
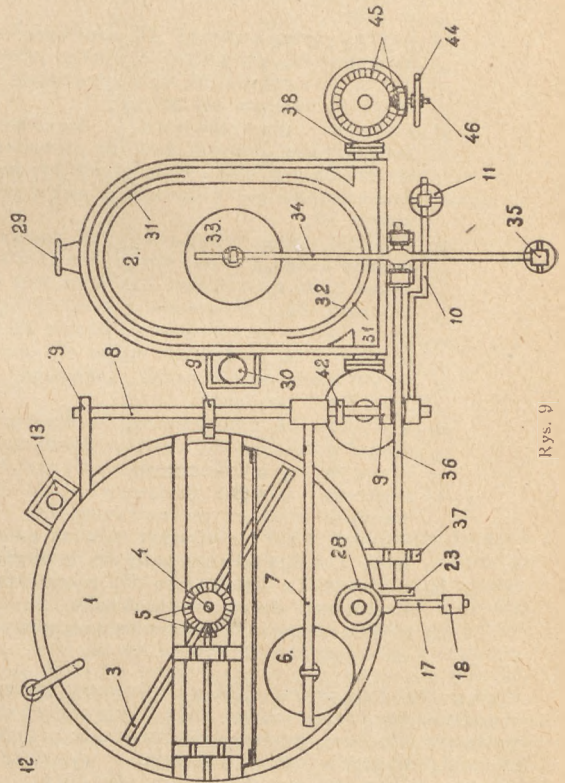
RZUT PIONOWY Z PRZODU



RZUT BOCZNY PRAWY



RZUT POZIOMY



Zbiornik mleka wapiennego 1 o średnicy około 1600 mm i wysokości około 1250 mm, otwarty, posiada następujące urządzenia:

- A. mieszkadło 3 na pionowej osi 4, umieszczone pośrodku zbiornika z przekładnią zębatą 5;
- B. pływak 6, zawieszony na ramieniu 7, umocowanym na wałku 8; wałek osadzony jest na trzech wspornikach 9, 9, 9 przytwierdzonych z boku zbiornika przy górnej jego krawędzi; na końcu tego wałka od przodu osadzona jest dźwignia 10 z zawieszoną przesuwą przeciwwagą 11 dla pływaka 6;
- C. dopływ mleka wapiennego 12;
- D. przelew mleka wapiennego 13 dla utrzymania stałego poziomu;
- E. zasuwy, regulujące ilość wypływającego mleka wapiennego do defekacji; zasuwa ta składa się z następujących części:
 - a) korpusu 14 u dołu na lewo (patrz szczegóły na rysunku): przymocowanego na zewnętrznej stronie płaszcza zbiornika 1 z przodu u dołu;
 - b) płytki przesuwnej 15, umieszczonej na korpusie 14, do której z spodu przytwierdzona jest osłona 16, zabezpieczająca przed rozpryskiwaniem się mleka;
 - c) dźwigni dwuramiennej katowej 17 zamocowanej dolnym końcem pionowego ramienia na nadlanym uchu płytki 15; poziome ramie tej dźwigni zaopatrzone jest w przeciwwagę 18;
 - d) drążka 19 z przegubem 20 (patrz: rzut boczny lewy) i z rzymską nakrętką 21; dolna część tego drążka osadzona jest w przewodniku 22 i połączona z osią dźwigni 17, górna zaś — zawieszona na czopie korby 23, osadzonej na poziomym wałku 36, otrzymującym ruch od pływaka sokowego (patrz rys.: Rzut poziomy);
 - e) korpusu 24 umocowanego wewnątrz zbiornika 1 w taki sposób, aby jego otwór trafiał na otwór wyżej wymienionego korpusu 14;
 - f) klinowej płytki przesuwnej 25 dopasowanej do korpusu wewnętrznego 24;
 - g) wrzeciona 26 z górnym końcem gwintowanym i dolnym z mocowanym z płytką 25;
 - h) wspornika bocznego 27 z gwintem wewnętrznym do osadzenia drążka 26;
 - i) kółka ręcznego 28 osadzonego na górnym końcu wrzeciona 26.

Drugą częścią aparatu jest przepływowy zbiornik soku 2 prostokątny (ewentualnie z tylną ścianą półcylindryczną — patrz rys. 9). Rzut poziomy o wymiarach: szerokość ok. 1300 mm, długość około 1600 mm i wysokość około 1250 mm, uzbrojony w następujące elementy:

1. króciec dopływowy dla soku 29 umieszczony na tylnej ścianie zbiornika na $\frac{1}{4}$ wysokości od dna;
2. przelew 30, zapobiegający przepełnianiu się zbiornika, umieszczony na bocznej ścianie u wierzchu zbiornika;
3. osłony:
 - a) dwie zewnętrzne, półcylindryczne 31, 31, przymocowane do dna zbiornika i
 - b) wewnętrzną o przekroju owalnym 32, umocowaną na wysokości 10—15 cm nad dnem.
 Osłony te służą do zabezpieczenia pływaka przed uderzaniem fali napływającego soku;
4. pływak 33, zawieszony na jednym z ramion dwuramiennej dźwigni 34; na drugim ramieniu tejże dźwigni wisi przeciwwaga 35; dźwignia osadzona jest na wale 36, spoczywającym na trzech łożyskach 37, 37, 37;
5. dwa króćce wylotowe 38, 38 dla soku o pionowych, podłużnych prześwitach, przypojone jeden z prawej, drugi z lewej strony zbiornika 2;
6. dwa zawory szczelinowe, obrotowe w postaci pionowych cylindrów, służące nie tylko do wypływu soku, lecz także do regulowania jego poziomu w zbior-

niku; zawory te umocowane są na króćcach 38; każdy zawór składa się z następujących części:

- a) korpusu 39 o średnicy ok. 250 mm i wysokości 1250 mm z denkiem u góry i wylotem u spodu, oraz z bocznym, wydłużonym króćcem (ok. 800 mm wysokości i 80 mm szerokości) do połączenia z króćcem 38;
- b) cylindrycznej zasuwy obrotowej 40 o średnicy zewn. 170 mm i wysokości 1 000 mm, umocowanej na wrzecionie 41, zawieszonym u góry w łożysku na denku korpusu 39, a u dołu osadzonym w poprzecznym przewodniku.

Uruchamianie każdego z tych zaworów szczelinowych odbywa się w różny sposób, a mianowicie: pierwszy zawór (na rysunku: Rzut pionowy — z lewej strony zbiornika) poruszany jest impulsem pływaka 6, który w zależności od gęstości mleka wapiennego pogrąża się w nim mniej lub więcej, powodując przez dźwignię 7 częściowy obrót wałka 8; ponieważ na wałku tym osadzone są nieruchomo widełki 42 obejmujące palec 43 zamocowany na wrzecionie 41, wobec tego przez ruch wałka odchylają się widełki, pociągając za sobą wspomniany palec, ten zaś pokręca wrzeciono, a tym samym zmienia pozycję obrotowej zasuwy 40, zwiększając lub zmniejszając szczelinę przepływową dla soku; drugi zawór (na rysunku z prawej strony zbiornika) otwierany jest ręcznie kółkiem 44 przez zębatą przekładnię kątową 45, której większe koło zębate osadzone jest na wrzecionie 41, a mniejsze na wałku poziomym 46; na tymże wałku osadzone jest wspomniane ręczne kółko.

Przechodząc do opisu działania omawianego aparatu, należy przede wszystkim podać sposób uruchomienia go. Wymagana kolejność czynności jest następująca:

1. napełnia się zbiornik 1 mlekiem wapiennym o gęstości 23° Bé do wysokości przelewu;
2. obciąża się umieszczony w tym zbiorniku pływak 6 tak, żeby zanurzył się w mleku wraz ze stożkową częścią szyjki; w tym celu przez otwór 0 w górnej cylindrycznej części szyjki wysypuje się do wnętrza pływaka śrut lub drobne kawałki ołowiu w potrzebnej ilości (30—40 kg);
3. obciąża się przeciwwagę 11 tego pływaka tak, aby jego szyjka wynurzyła się do punktu S;
4. spuszcza się następnie nabrane poprzednio mleko i znów napełnia zbiornik mlekiem o gęstości 14° Bé; wówczas pływak pogrąża się do najniższego miejsca — aż do oparcia się swego końca ramienia dźwigni 7 o specjalną podstawkę nie pozwalającą na zbyt głębokie opuszczenie się pływaka, co mogłoby powodować zawadzenie o łapę mieszkadła. W tej najniższej pozycji lewa zasuwa obrotowa 40 powinna być zamknięta dla wypływu soku; przy takim zamknięciu zlizowane widełki 42 i palec 43 powinny być ustawione w odpowiednim krańcowym położeniu i wtedy zamocowane ustawnymi śrubami; pozycja lewej obrotowej zasuwy 40 powinna przy tym zamknięciu być taka, żeby już przy minimalnym wynurzeniu się pływaka 6 następował wypływ soku.
5. przed otwarciem dopływu soku do zbiornika 2 zamyka się obydwie zawory szczelinowe 39, 39, po czym
6. doprowadza się sok przez króciec 29; wskutek podnoszenia się poziomu soku, unosi się ku górze pływak 33, otwierając w zbiorniku wapiennym płytkę przesuwą 15 (patrz szczegół na rysunku lewym u dołu); otwarcie płytki wytwarza szczelinę dla wypływu wapna do odpływowej rury sokowej;
7. z chwilą gdy szczelina ta osiągnie wysokość około 15 mm ¹⁾, otwiera się ręcznie — kółkiem 44 — prawy zawór szczelinowy tak, aby utrzymać powstały w tym momencie poziom soku i przez to zachować wysokość otwarcia szczeliny.

Po takim uruchomieniu aparat wymaga uregulowania odpowiednio do przerobu i do obranej procentowej dawki wapna. W zależności od pożądanej dawki wapna ustala się poziom soku w zbiorniku sokowym, gdyż poziom ten decyduje o wielkości otwarcia zasuwy dla wypływu wapna, mianowicie im poziom soku jest wyższy, tym zasuwa wa-

¹⁾ Podany wymiar odpowiada aparatowi przy przerobie około 10 000 q/dobę.

pienna otwiera się więcej i odwrotnie. Regulację tę wykonywa się kółkiem ręcznym 44 prawego zaworu szczelinowego, które przy obrocie w prawo przymyka ten zawór i powoduje podnoszenie się poziomu soku; wówczas unosi się pływak 33 i dźwignia 34 obraca wałek 36, na którym osadzona jest korbka 23 z zawieszonym drążkiem 19; na dolnym końcu tego drążka umocowana jest płytka 15, która przy obrocie wałka podnosi się lub opuszcza równocześnie z podnoszeniem się lub opuszczaniem pływaka. W podobny sposób zachodzi samoczynna regulacja ilości wypływającego przez zasuwę mleka w przypadku większego lub mniejszego dopływu soku do zbiornika 2, gdyż przez to podnosi się lub obniża poziom soku wraz z pływakami.

Przyrząd ten zapewnia również automatyczną regulację ilości wapna przy zmianach gęstości mleka wapiennego; odbywa się to w ten sposób, że gdy np. gęstość mleka wzrasta, to pływak 6 w zbiorniku wapiennym zawieszony na ramieniu 7 unosi się ku górze, pokręcając wałek 8 wraz z widelkami 42 obejmującymi palec 43, przez co pokręca się równocześnie obrotowa zasuwa 40 lewego zaworu szczelinowego, zwiększając wypływ soku; w wyniku tego obniża się jego poziom w zbiorniku sokowym i powoduje opuszczenie się pływaka 33, a tym samym przesuwu ku dołowi płytkę 15 i zmniejsza szczelinę dla wypływu mleka.

Przy spadku gęstości mleka ma miejsce taka sama automatyczna regulacja ilości wapna, tylko w odwrotnym kierunku.

Prawidłowość nastawienia aparatu należy sprawdzać oznaczaniem alkaliczności nawapnionego soku w próbach pobieranych z defektora. Jeżeli po parokrotnym sprawdzeniu okaże się, że alkaliczność soku różni się od alkaliczności pożądaney, to należy ją zmienić przez uregulowanie otwarcia prawego zaworu szczelinowego ręcznym kółkiem.

W przypadku gdy alkaliczność jest za wysoka, trzeba obniżyć poziom soku w zbiorniku pokręcając kółko w lewo; tym samym zmniejszy się szczelina do wypływu mleka wapiennego.

Odwrotnie, przy alkaliczności za niskiej — pokręcamy wspomniane kółko w prawo.

Gdyby manipulacja powyższa okazała się niewystarczająca, przewidziane jest w konstrukcji aparatu dodatkowe urządzenie, umożliwiające zmianę skoku płytki 15. Osiąga się to mianowicie przez przesunięcie czopa korby 23 bliżej lub dalej od osi wałka 36; przesunięcie to wpływa na zmianę skoku wspomnianej zasuwy. Ponieważ jednak zmienia ono położenie dolnej krawędzi zasuwy w stosunku do dolnej krawędzi otworu przy całkowitym jego zamknięciu, czyli zmienia przekrycie, które powinno wynosić około 3 mm, wobec tego dla zachowania tego przekrycia, należy posłużyć się rzymską nakrętką 27, odpowiednio ją pokręcając.

Po omówieniu sposobu działania i regulowania aparatu uważamy za konieczne krótko omówić sprawę zarastania wylotu wapiennego; i to zostało w konstrukcji przewidziane. Jak było wyżej podane w opisie aparatu, wylot ten posiada dwa zamknięcia; na zewnętrznej stronie zasuwy stałe pracującą (14 ÷ 23), o której działaniu była już mowa, a na wewnętrznej — rezerwową zasuwę klinową (24 ÷ 28) używaną do zamknięcia wypływu podczas oczyszczania wylotu. Czystzenie to odbywa się w ten sposób, że przy zamkniętej wewnętrznej zasuwie odchyła się płytkę 15 zasuwy zewnętrznej za pomocą dwuramienną dźwignię 17, podnosząc przeciwwagę 18 ku górze; wtedy uzyskuje się łatwy dostęp do wszystkich części zarastających wapnem i przez to umożliwia się szybkie oczyszczenie.

Zarastanie samego pływaka jest mniej dokłade, gdyż wzrastający ciężar pływaka wskutek osadzania się na nim wapna można zrównoważyć odpowiednim obciążeniem przeciwwagi 11; znając głębokość zanurzenia szyjki przy normalnej gęstości mleka (20° Bé) — w razie odchylenia od tej pozycji — obciążamy wspomnianą przeciwwagę tak, aby uzyskać właściwe zanurzenie.

Opisany wyżej aparat inż. St. Godwoda pracuje w kilku naszych cukrowniach. Najdawniej został zainstalowany w cukrowni „Leśmierz” pod okiem samego wynalazcy. Z działaniem tego aparatu zapoznaliśmy się w czasie kampanii 1949/50 w wymienionej cukrowni oraz w cukrowniach „Kluczew” i „Gryfice”.

Obserwacje i próby w cukrowni „Leśmierz” poczynione były przez nas w czasie nieobecności inż. Godwoda, co dało nam całkowitą swobodę w ich przeprowadzeniu — bez sugestii autora pomysłu.

Dla ilustracji przytaczamy szereg oznaczeń alkaliczności soku zdefekowanego, wykonywanych kolejno w pewnych okresach czasu przy celowo zmienianej gęstości mleka wapiennego.

Należy podkreślić, że pomimo tak dużych skoków w gęstości mleka wapiennego aparat regulował wie całkowicie samoczynnie, a jak widać z podanych liczb, wahania alkaliczności były bardzo nieznaczne, a w każdym razie o wiele mniejsze od wahań, jakie spotykamy przy stosowaniu zwykłych mierników do wapna, nie uwzględniających jego gęstości.

W cukrowniach „Kluczew” i „Gryfice” aparaty tego systemu zostały zainstalowane przed kampanią 1949/50, a więc pracowały po raz pierwszy.

Gęstość mleka wapiennego 20° Bé		Gęstość mleka wapiennego 14° Bé	
Czas	Alkaliczność	Czas	Alkaliczność
1500	1,90	1900	1,99
1503	1,93	1910	1,93
1506	1,96	1920	1,90
1509	1,88	1930	2,02
1512	1,93	1940	1,99
1516	2,02	1950	1,96
1520	1,99	2000	1,93
1526	2,02	2010	1,88
1532	2,02	2020	1,82
1540	2,04	Gęstość mleka wapiennego 23° Bé	
1542	1,99	2025	1,85
1548	1,93	2030	1,93
1554	1,99	2035	1,93
1600	1,96	2040	1,85
1605	1,96	2045	1,90
1615	1,90	2100	1,90
1625	1,99	2110	1,93
1642	1,99	2120	1,90
1700	1,96	2130	1,99
1715	1,99	2140	1,93
1730	1,99	2215	1,99

Jak wynikało z naszych obserwacji przeprowadzonych w tych cukrowniach, personel obsługujący stację nawapniania nie był dostatecznie obeznany z działaniem omawianego nawapniacza. Jakkolwiek zarówno w jednej, jak i drugiej cukrowni nawapniacze pracowały automatycznie, to jednak zastaliśmy je w stanie niezbyt uregulowanym i zauważyliśmy nawet ślady nieumiejętnego posługiwania się przeznaczonymi do regulacji urządzeniami. Potwierdziły nam to wykonane oznaczenia alkaliczności soku zdefekowanego; alkaliczności wahały się dość wyraźnie, różnice kolejnych oznaczeń niekiedy przekraczały 0,2%, a nawet dochodziły do 0,5% CaO.

W związku z tym należy zauważyć, jak konieczne jest posiadanie wyczerpującej pisemnej instrukcji co do uruchomienia, regulowania i prawidłowego działania tego nawapniacza, bo pomimo, iż sam wynalazca osobiście w każdej z tych cukrowni udzielił dokładnych informacji, okazało się to niewystarczające; jest to zrozumiałe z uwagi na bądź co bądź skomplikowany mechanizm całości, posiadający szereg punktów regulacji, z którymi należy być dobrze obeznanym. Mielśmy przy tym okazję zauważyć pewne niedociągnięcia konstrukcyjne, które naszym zdaniem należałoby usunąć, żeby aparat mógł działać tym więcej sprawnie. Między innymi przytoczymy następujące; jeśli chodzi o działanie przyrządu, to:

1. widelki regulujące otwarcie szczelinowego zaworu sokowego (lewego) są tak osadzone, że posiadają możliwość ruchu obrotowego, w związku z czym rozluźniają się i wykonują martwy ruch; ten martwy ruch potęguje się jeszcze przez niezbędną zresztą przy tej konstrukcji luz między widelkami i palcem przez nie poruszającym. Niedociągnięcie to można łatwo usunąć przez zastąpienie nieco odmienną konstrukcją;
2. szczelinowy zawór sokowy nastawiany ręcznie (prawy) nie posiadał ograniczenia stopnia otwarcia, a także nie posiadał wskaźnika ilości dodawanego wapna

w % na buraki, co nie pozwala orientować się, czy cylindryczna przesłona wewnętrzna tego zaworu jest prawidłowo ustawiona w stosunku do wlotu soku. Taki wskaźnik z odpowiednią skalą jest niezbędny, o czym zresztą zaznaczał sam wynalazca.

Jeśli chodzi o koszt konstrukcji, to wykonanie zamknięcia regulującego wypływ mleka jest skomplikowane; zamiast dwu oddzielnych korpusów do zasuw zewnętrznej i wewnętrznej dogodniej i taniej byłoby dać jeden wspólny korpus.

Zważywszy na to, że aparat pomysłu inż. Godwoda zadośćczyni wymaganiom, jakie stawiamy dobrze pracującym nawapniaczom, gdyż umożliwia ciągle, równomierne i automatyczne (przy danej dawce) dozowanie wapna i uwzględnia przy tym zmiany tempa dopływu soku z mierników oraz zmiany gęstości mleka — należy uznać go za urządzenie wyjątkowo dobrze pomyślane i znacznie usprawniające defekację ciąglą oraz zapewniające dużą dokładność. Z tego też względu zasługuje on na jak największe rozpowszechnienie w przemyśle cukrowniczym, a w pierwszym rzędzie w polskich cukrowniach.

* * *

Na zakończenie musimy wspomnieć, że cukrownictwo radzieckie w ostatnich czasach wprowadziło w cukrowniach posiadających ciąglą defekację system ciągłego dodawania wapna do soku wchodzącego do defekatora. Rolę dozownika wapiennego spełnia tu naczynie cylindryczne o małej średnicy, połączone u dołu węzłem gumowym z dolną

również częścią większego zbiornika — mieszadła o stałym poziomie mleka. Mleko wapienne wypływa z dna dozownika do pionowej rury połączonej z rurą sokową, doprowadzającą sok do kotła defekacyjnego. O ilości dodawanego wapna decyduje wysokość słupa mleka w dozowniku, ta zaś regulowana jest zaciskiem na wyżej wspomnianym węzle gumowym, doprowadzającym mleko ze zbiornika — mieszadła. Urządzenie to, zastosowane po raz pierwszy w cukrowni „Kalinówka“, pracuje obecnie w niektórych cukrowniach radzieckich; do dobrego funkcjonowania wymaga ono jednak utrzymywania możliwie stałej gęstości mleka wapiennego.

Na innej nieco zasadzie oparta jest metoda automatycznego dozowania wapna, opracowana przez inż. A. S. Fedczenkę i wprowadzona po raz pierwszy w radzieckiej cukrowni „Czupachówka“.

Ciekawy jest również projekt strumieniowego dozownika wapna, tzw. hydroelewatora, przedstawiony przez inż. I. N. Akindinowa w *Sacharnoj Promyslennosti* z lipca 1948 r.

Innym jeszcze urządzeniem z tej dziedziny jest opisany w ostatnich wydaniach radzieckich autorów technologii cukrowniczej tzw. uniwersalny zawór dozujący (kłapan dozator), opracowany w ramach kijowskiej filii CINS-u przez profesora *Kartaszewa* i inż. *Brandelisa*. Służy on do automatycznego dawkowania wapna na wstępną defekację i przed II saturacją.

Wszystkie ostatnio wspomniane urządzenia zasługiwałyby również na bliższe przestudiowanie i w każdym razie świadczą wyraźnie o pomysłowości i wysiłkach w kierunku racjonalizowania i zautomatyzowania pracy na tak ważnej technologicznie stacji, jaką jest nawapnianie soków w cukrowniach.

СОДЕРЖАНИЕ

В вышеупомянутой статье обсуждается вопрос автоматического дозирования извести на непрерывную дефекацию. Несколько приборов служащих для этой цели критически оценены с отмечением их достоинств и недостатков.

Наиболее пригодным прибором, т.е. отвечающим всем требованиям, названного аппарата сконструированный польским инженером Ст. Годводом.

Аппарат этот работает пока на нескольких заводах. Эта оценка произведена на основании тщательных исследований конструкции и функционирования и пользуется результатами химических анализов произведенных со временем производа. Благодаря высоким качествам аппарат этот заслуживает на широкое распространение на сахарных заводах.

RÉSUMÉ

Dans cet ouvrage était discutée la question du dosage automatique de la chaux au chaulage continu.

On a décrit quelques appareils qui servent à ce but, et on a apprécié ses défauts et ses valeurs.

On a qualifié comme le meilleur l'appareil automatique pour doser la chaux, inventé par l'ingénieur polonais St. Godwod, parce que cet appareil répond le mieux aux conditions du chaulage continu.

L'appareil de l'ing. Godwod travaille jusqu'à présent à peine dans quelques sucreries polonaises.

Cette appréciation se base sur l'étude de la construction, de l'action de l'appareil et sur les résultats analytiques qui ont été observés durant la campagne.

Cet appareil mérite d'être propagé largement dans les sucreries.

LITERATURA

1. Miernik do mleka wapiennego, *Gaz. Cukr.* 1, 1893, 142.
2. A. Graj: Projekt miernika do wapna, *Gaz. Cukr.* 5, 1895, 304.
3. Praca zbiorowa. Cukrownictwo, t. II, 1900, str. 86.
4. Praca zbiorowa. Tovarni vyroba repoveho cukru. 1925, str. 570.
5. E. Pšeniška: Automatische Kalkmessgefäße. *Z. Zucker-ind. Čecho-slov. Rep.*, 46, 1921/22, str. 210.
6. J. Plapis: (Opis patentowy) *Z. Ver. deut. Zuckerind.* 74, 1924, 65.
7. W. Tomczyński: O automatycznym nawapniaczu ciągłym systemu inż. St. Godwoda, *Gaz. Cukr.* 89, 1949, str. 344.
8. W. A. Czerebniśk: Awtomatizacja dozirowki izwiestkowego moloka po mietodu inż. A. S. Fedczenko. „*Sachar*“, 1940, Nr 8, str. 6.
9. P. M. Silin: Tiechnologia swieklosacharnogo proizvodstva 1945.
10. P. W. Golowin: Tiechnologia swieklosacharnogo proizvodstva, 1949.
11. I. M. Litwak: Tiechnologia swieklosacharnogo proizvodstva, 1949.
12. G. M. Znamenskij: Tiechnologičieskoje oborudowanije swieklosacharnych zawodow, 1949.
13. I. N. Akindinow: Strujnyj dozator izwiesti. *Sacharnaja Promyslennost'*, 1948, Nr 7, str. 21.

J. ZALESKI

Badania nad gatunkiem kryształu białego

STRESZCZENIE

Przebadano cukier kryształ biały kampanii 1948/49 i 1949/50 r., wyniki porównano z wynikami badań z 3 lat poprzednich i stwierdzono: 1. nieprawidłową segregację, 2. niezmienną zawartość pyłu cukrowego, 3. poprawę w przezroczystości roztworów cukru, 4. poprawę w barwie cukru.

*

Nawiązując do artykułów w Gazecie Cukrowniczej, tom 87, str. 257 i następne, oraz tom 88, str. 277 i następne, w których zestawione są wyniki badań cukrów białych kampanii: 1945/46, 1946/47 i 1947/48, podaję w niniejszym referacie częściowe wyniki z kampanii 1948/49 oraz pełne z kampanii 1949/50.

Z kampanii 1948/49 mam wyniki częściowe, gdyż badałem tylko te cukry, które cukrownie nadsyłały do oceny dla „Współzawodnictwa Pracy”. Tym się więc tłumaczy, że nie podałem w Gazecie Cukrowniczej sprawozdania z kampanii 1948/49 r.

Wyniki więc ubiegłej kampanii uzupełniam wynikami kampanii poprzedniej, aby obraz mógł być wyraźniejszy.

W ten sposób cały materiał trzech artykułów obejmuje 5 lat pracy nad cukrami białymi.

Ponieważ pomimo zastosowania pewnych drobnych zmian zasadnicza linia badania nie zmieniła się, uważam wyniki za porównywalne.

Niniejszym referatem chciałbym zakończyć pewien cykl badań nad kryształem białym w kierunku znalezienia sposobu oznaczania jego jakości czy gatunkowości.

Próbki cukru, jakimi operowałem jako materiałem do badań, były następującego pochodzenia:

1. przesłane przez cukrownie dla „Współzawodnictwa Pracy” w roku 1948/49 — prób. 72,
2. pobrane przez kontrolerów „Współzawodnictwa Pracy” w roku 1948/49 — prób 136,
3. przesłane przez cukrownie dla „Współzawodnictwa Pracy” w roku 1949/50 — prób 71,
4. pobrane przez kontrolerów „Współzawodnictwa Pracy” w roku 1949/50 — prób 90,
5. średnie próby cukru eksportowego, pobierane przez ekspertów w portach — prób 52,
6. próbki nadesłane bezpośrednio z cukrowni — 89.

Ogółem 511 prób.

Próbki cukru wymienione w pozycjach 1, 2, 3, i 4 były pobierane prawdopodobnie spod wirówek i zawierały cukier niesegregowany.

Próbki cukru wymienione w pozycjach 1 i 3 uważałem za przeciętne z całej kampanii, czyli takie, jakie były przesłane dla „Współzawodnictwa Pracy”.

Próbki cukru w pozycjach 2 i 4 uważałem za dorywcze.

Próbki cukru wymienione w pozycji 5 były próbkami

średnimi z eksportu. Były one przeze mnie zbierane, odpowiednio mieszane i dopiero w takiej postaci poddawane badaniu. Były więc przeciętnymi próbkami cukru eksportowanego poszczególnych eksportujących cukrowni.

Próbki wymienione w pozycji 6 były nadesłane bezpośrednio z cukrowni jako przeciętne z całej kampanii stosownie do ankiety, którą cukrownie otrzymały na początku kampanii i pobierane były w chwili wsypywania cukru do worków.

Próbki wymienione w pozycjach 5 i 6 były w zależności od procesu technologicznego niesegregowane — KN lub segregowane na gatunki KD, KS i KG.

W próbkach wymienionych w pozycjach 1 i 2 oznaczałem tylko zabarwienie. Resztę próbek poddałem szczegółowemu badaniu.

Tablica 1

Grupa 5 i 6 były w następujących gatunkach

O K R Ę G	KG	KS	KD	KN
Warszawski	1	1	1	9
Lubelski	—	—	—	6
Poznański	5	10	10	15
Pomorski	—	14	15	5
Gdański	1	7	6	6
Opolski	—	—	—	12
Dolnośląski	2	2	2	6
Podokr. Gryfice	—	—	—	5
Razem	9	34	34	64

BADANIE SEGREGACJI

Za podstawę segregacji przyjąłem sita nr 7, 12, 24, 50 i tabelkę, podaną w poprzednich referatach, a mianowicie wskazującą jakie tolerancje można by zaproponować do przyjęcia dla odsiania fabrycznego.

Przypominam więc, że kryształ KG winien zatrzymywać się na sicie nr 12, kryształ KS na sicie nr 24, a kryształ KD na sicie nr 50. Sito nr 7 służy tylko do odebrania grudek.

Tablica 2

	KG				KS				KD			
	NUMERY SIT											
	12	24	50	pu- der	12	24	50	pu- der	12	24	50	pu- der
Cuk. eksport.	—	—	—	—	5,5	80,4	12,6	1,5	—	25,4	63,9	10,7
Max. zbliżony	—	—	—	—	2,1	38,9	44,7	14,3	0,9	55,0	36,0	8,1
Max. odchylony	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cuk. krajowy	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Max. zbliżony	85,0	12,5	2,0	0,5	0,5	93,9	4,7	0,9	1,7	10,8	67,0	20,5
Max. odchylony	0,8	61,3	35,1	2,8	2,2	39,2	37,4	21,2	10,1	74,2	14,5	1,2

Tolerancja zas mogłaby wyglądać następująco:

gatunek KG winien zawierać powyżej 75% kryształu grubego,
gatunek KS winien zawierać powyżej 75% kryształu średniego,
gatunek KD winien zawierać powyżej 85% kryształu drobnego.

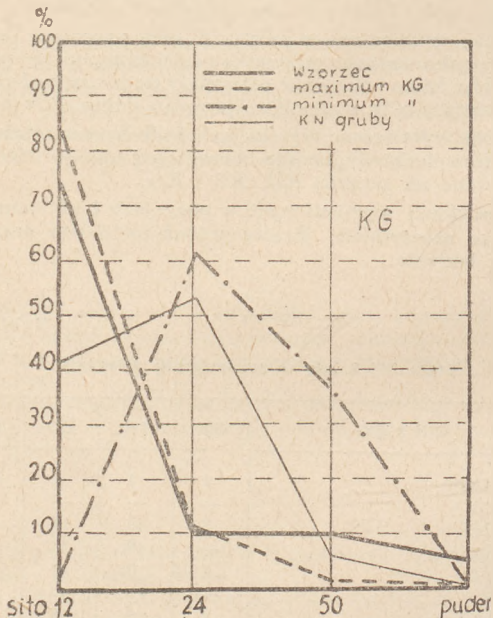
Wszystkie te gatunki nie powinny zawierać więcej niż 5% pudru.

To, co nazywamy pudrem, jest mieszaniną grysiku i „rzęczywistej maki”, o czym mowa będzie później.

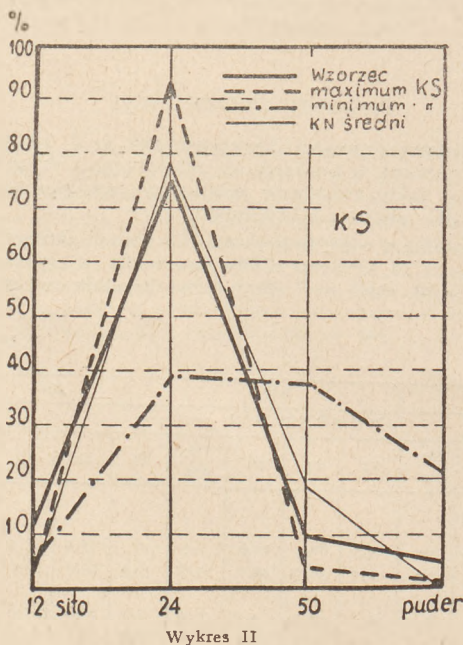
Każde zwiększenie domieszki drobniejszych lub grubszych kryształów w cukrze segregowanym ponad wskazane liczby powoduje, iż kryształ taki należałoby uważać za niesegregowany, gdyż tego rodzaju mieszanina nie robi już wrażenia cukru o jednakowej wielkości kryształów.

W próbach segregowanych, otrzymanych z cukrowni, a także przygotowanych z próbek cukru eksportowego, nie znaleziono wcale kryształu, zatrzymującego się na sicie nr 7.

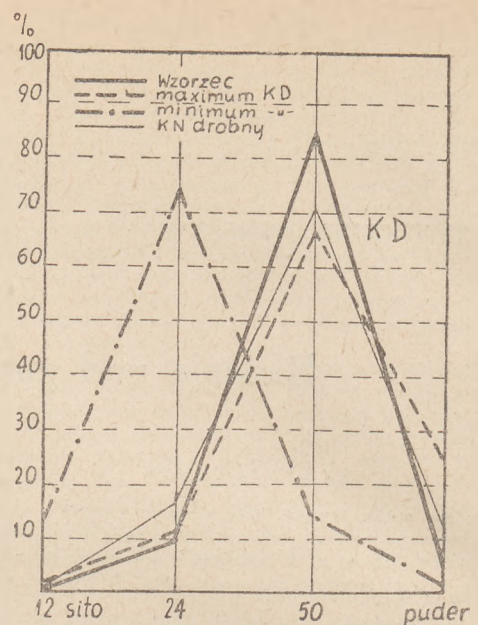
Najwięcej zbliżone i oddalone w stosunku do wyżej wymienionej tabelki tolerancji cukry segregowane przedstawiają się następująco:



Wykres I



Wykres II



Wykres III

Na wykresach I, II i III są graficznie przedstawione cukry „wzorcowe” oraz cukry segregowane fabrycznie na KG, KS i KD, najwięcej zbliżone i oddalone w stosunku do „wzorców”. Poza tym nakreślony jest cukier niesegregowany KN, najwięcej zbliżony do każdego z tych wzorców. Z wykresów tych widać, że wskazane cukry niesegregowane można z takim samym powodzeniem uważać za cukier segregowany, aczkolwiek przez sito nie przeszły.

Ze szczegółowych wyników badania wszystkich cukrów fabrycznych segregowanych, których tu z powodu braku miejsca nie podaję oraz rozpatrując powyższe wykresy można powiedzieć, że właściwie to prawie nie ma u nas segregacji kryształu na KG, KS i KD w pełnym znaczeniu tego słowa, poza nielicznymi zresztą wyjątkami. Po ułożeniu cukrów segregowanych według ich gatunkowości okazało się, że z ilości przeanalizowanych cukrów gatunkowi KG odpowiada 33,3%, gatunkowi KS — 26,5% i gatunkowi KD — 0%.

W porównaniu z rokiem 1948 liczby te przedstawiają się następująco:

	1948 r.	1949 r.
KG	0%	33,3%
KS	4,5,,	26,5,,
KD	51,0,,	0,,

ZAWARTOŚĆ PUDRU I JEGO CHARAKTERYSTYKA

Jak zaznaczyliśmy już wcześniej, pudrem nazwalimy ten kryształ, który przeszedł przez sito nr 50.

Według zawartości pudru cukry, badane przez nas, układają się w tym roku w sposób przedstawiony na tablicy 3.

Tablica 3

W cukrach	PUDRU			
	ponad 10%	ponad 5%	poniżej 5%	bez pudru
Współz. pracy 1949/50	6	10	53	2
Eksport: KN	2	4	12	—
KS	1	4	12	—
KD	11	5	1	—
Z cukrowni: KN	1	12	33	—
KG	1	—	6	2
KS	1	4	12	—
KD	10	5	2	—
Razem	33	44	131	4
W procentach	77 36,32%		135 63,68%	

Tablica 4

Tabliczka porównawcza w stosunku do lat ubiegłych

W cukrach	% cukru z zawartością pudru	
	powyżej 5%	poniżej 5%
kampania 1945/46	20,24	79,76
„ 1946/47	43,15	56,85
„ 1947/48	27,43	72,51
„ 1949/50	36,32	63,68

Ilość próbek cukru zawierających pudru powyżej 5% stoi właściwie na jednym poziomie.

Podczas badania segregacji otrzymałem większą ilość pudru i zastosowałem getsze sito do rozdzielenia go na dwie frakcje. Sito to posiada nr 80, tj. 80 otworów na długości jednego cala ang., i odpowiada gazie używanej przy produkcji pudru w rafineriach (gazę taką stosuje się także przy pytlach w młynarstwie).

Po segregacji otrzymałem frakcję grysiku, tj. kryształ, który przeszedł przez sito nr 50 i zatrzymał się na sicie nr 80, oraz frakcję, którą nazwałem „rzeczywistą mąką”, tj. pył, który przeszedł przez sito nr 80.

Kryształ frakcji 50—80 jest kryształem bardzo równym i jeżeliby posiadał zabarwienie poniżej 0,5% Stammera, mógłby być nazwany „fine grain” i w niczym nie ustępowałby takiemu kryształowi, produkowanemu przez Czechosłowację.

Ze główną masą pudru jest właśnie grysik, wskazuje tablica 5.

Tablica 5

W cukrach	W pudrze		Ilość zbawianych próbek	Ilość próbek bez rzeczyw. mąki
	średnio % grysiku	średnio % rzecz. mąki		
Współzawodnictwo Pracy	98,3	1,7	71	41
KN	89,3	10,7	64	2
KG	89,5	10,5	34	—
KS	86,1	13,9	34	—
KG	80,4	19,6	9	3

Przy rozpatrywaniu powyższej tabliczki uderza fakt, że w cukrze nadesłanym dla Współzawodnictwa Pracy na 71 próbek nie zawierało mąki rzeczywistej 41 sztuk, czyli 57,7%.

Drugim faktem jest niski procent rzeczywistej mąki w pudrze, niewspółmierny do innych próbek.

Z tablicy 3 widać także, że w próbkach dla Współzawodnictwa Pracy jest tylko 22,5% próbek zawierających powyżej 5% pudru.

Poza Współzawodnictwem Pracy zawiera powyżej 5% 43,3% próbek pudru.

Można by to przypisać albo specjalnemu odsianiu mąki rzeczywistej na sitach nr 80, co jest wykluczone, gdyż takich sit cukrownie nie posiadają, albo, co jest więcej prawdopodobne, że próby te w większości były pobierane spod wirówek w chwili dostawiania się na przenośniki.

Że próbki Współzawodnictwa Pracy na ogół nie były pobierane przy nasypywaniu do worków, świadczy fakt dużej ilości rzeczywistej mąki i pudru w próbkach cukrów innych.

Duża procentowa ilość mąki rzeczywistej w pudrze odsianym z cukru grubego polega na tym, że pudru tego w ogóle w cukrze grubym jest niewiele i łatwa jest wtedy wagowo-obliczeniowa omyłka przy wyliczaniu procentowości.

Z wyników przypuszczać można, że zasadniczą przyczyną obecności mąki nie jest samo gotowanie, ale prawdopodobnie ścieranie kryształu na drgawkowych przenośnikach, chłodzenie i suszenie na wieżach i falcmanach.

Należałoby więc w przyszłości więcej dbać o produkt na drodze od wirówek do magazynu. Rezultatem tej dbałości będzie czysty, bezmączny, krystaliczny produkt, który może w zupełności zastępować „fine grain” lub inaczej nazwane tego rodzaju gatunki, produkowane zagranicą.

Sposób pozbycia się rzeczywistej mąki z pudru jest prosty i da się przeprowadzić w zwykłych pytlach, obciążonych siatką nr 80, do których dochodziłyby puder, odsiany na sicie nr 50.

Przy dobrze zgotowanym cukrze nie powinno być dużo pudru, a więc odsianie mąki nie byłoby kłopotliwe.

Średnia ilość pudru w próbkach KN (niesegregowanych) wynosiła 3,87%, z czego 3,44% było grysikiem, a tylko 0,43% — „rzeczywistą mąką”.

Przy takich wynikach badania segregacji, jakie otrzymałem, wydaje mi się, że w ogóle segregacja na sitach jest zbyt techniczna, jako nie dająca właściwie jednogatunkowych co do ziarna cukrów.

Czyż nie prościej i oszczędniej byłoby prawidłowo gotować na kryształ grubo, średni i drobny, według wysokości zapotrzebowania i używać tylko dwa sita nr 7 i nr 50. — pierwsze dla oddzielenia grudek, drugie dla odsiania pudru — i puder przerabiać na czysty grysik bez mąki — przez odsianie na pytlach.

Sito nr 50 powinno być wtedy dłuższe i szersze. Albo odpowiednio powiększyć powierzchnię sit, aby cukier przechodzący przez sita nie wchodził na nie zbyt grubą warstwą, gdyż wtedy górna część warstwy nie ma styczności z sitem i przechodzi nieodsiana. Zbadać należałoby też równomierność dopływu kryształu do sit. Według obserwacji, jakie mogliśmy porobić, wynika, że okresy pracy sit są nierówne. Są okresy, w których dostaje się na nie nadmiar kryształu, a z drugiej strony często bywa tak, że długi czas sita są puste.

Dla transportu spod wirówek do silosów stosować trzebaby jak najkrótsze i jak najmniej drgawkowe przenośniki — nigdy ślimaki. Do chłodzenia i suszenia należałoby zarzucić wszystkie wieże, falcmany itp. aparaty, a wprowadzić pasy stalowe z palczastymi rozgarniaczami wymagające o wiele mniej energii i obchodzące się z kryształem o wiele delikatniej, jak to ma miejsce np. w cukrowni Witaszycze.

Jeżeli mamy normalizować kryształ biały, to normalizacji podlegać będzie nie tylko proces technologiczny otrzymywania kryształu, nie tylko skład i jakość cukru, ale także i segregacja.

Ponieważ wiemy, że niektóre cukrownie stosują jeszcze inne numery sit do segregacji kryształu, zrobiliśmy próbę odsiewania na innych sitach, a mianowicie zbudowaliśmy komplet z 16 sit od nr 7 do nr 50 oraz nr 80 i odsiewaliśmy wszystkie próby przez cały komplet, zbieraliśmy odpowiednie frakcje i w ten sposób mogliśmy ustalić, w jaki sposób kryształy układają się według wielkości.

Segregacja I była na sitach 12,24, 50
 „ II „ „ „ 10,30, 50
 „ III „ „ „ 12,32, 80

Tablica 6

Wyszczególnienie		KG	KS	KD
Na ilość badanych cukrów wg nomenklatury cukrowni		9	34	34
Segregacja I stwierdziła		3	9	—
„ II „		—	17	—
„ III „		3	19	—

Wynik, jaki otrzymaliśmy, nie przekonywa wcale o dobrym działaniu sit oraz pozwolił nam na spostrzeżenie, że najłatwiej jest otrzymać przy pomocy segregacji kryształ średni.

ILÓŚĆ KRYSZTAŁÓW W 1 GRAMIE

Według klasyfikacji z roku 1947/48 przyjąłem na podstawie liczb otrzymanych z badania przesiewu na sitach nr 12, 24 i 50 granice następujące:

KG zawiera 90— 300 kryształów w 1 gramie
 KS „ 300— 1600 „ „ „ „
 KD „ 1600—24000 „ „ „ „

Byli to granice ustalone na podstawie doświadczeń, gdy jeszcze nie posiadaliśmy takiego asortymentu sit jak obecnie i dlatego muszę powyższą tablicę nieco poprawić. Zależnie od zastosowanych asortymentów sit granice te będą następujące:

Tablica 7

	Asortyment sit								
	12	24	50	10	30	50	12	32	80
KG	90	—	300	90	—	120	90	—	300
KS	300	—	1600	120	—	3000	300	—	3500
KD	1600	—	10 000	3000	—	10 000	3500	—	32 000

Według tych trzech rodzajów asortymentów sit cukry, oznaczone przez cukrownie literami KG, KS i KD, na podstawie ilości kryształów w 1 gramie układająby się następująco:

Tablica 8

	Ilość próbek	Przy sitach							
		12 24 50		10 30 50		12 32 80			
		prawidł.	odbięg.	prawidł.	odbięg.	prawidł.	odbięg.		
KG	9	1	8	—	9	1	8		
KS	34	11	23	28	6	31	3		
KD	34	33	1	30	4	33	1		

Z ośmiu prób odbiegających od wskaźnika KG —
2 próbki zawierają kryształ drobny,
6 próbek — kryształ średni.

Wszystkie próbki odbiegające od wskaźnika KS zawierają kryształ drobny, a wszystkie odbiegające od wskaźnika KD — kryształ średni.

Tabliczka 7 nie jest zgodna z tabliczką 6 segregacji, podaną wyżej.

Osobiście mam przekonanie, że gdyby odsiew był dokładny, rezultaty według obydwu tablic zgadzałyby się z sobą, gdyż oparte są na jednej podstawie, tj. na sitach, a różnica badania polega jedynie na tym, że w pierwszym przypadku frakcje się waży, w drugim liczy się ilość kryształów w określonej odważce.

MĘTNOŚĆ ROZTWORÓW CUKRU

Stosowano tę samą metodę do oznaczania mętności jak w latach poprzednich, tj. rozpuszczano w gorącej gotowanej wodzie destylowanej 50 g cukru w kolbach miarowych na 100 ml i po całkowitym rozpuszczeniu, ochłodzeniu, dopełnieniu do kreski i skłóceniu określano stopień mętności według nomenklatury, wskazanej w tablicy 9.

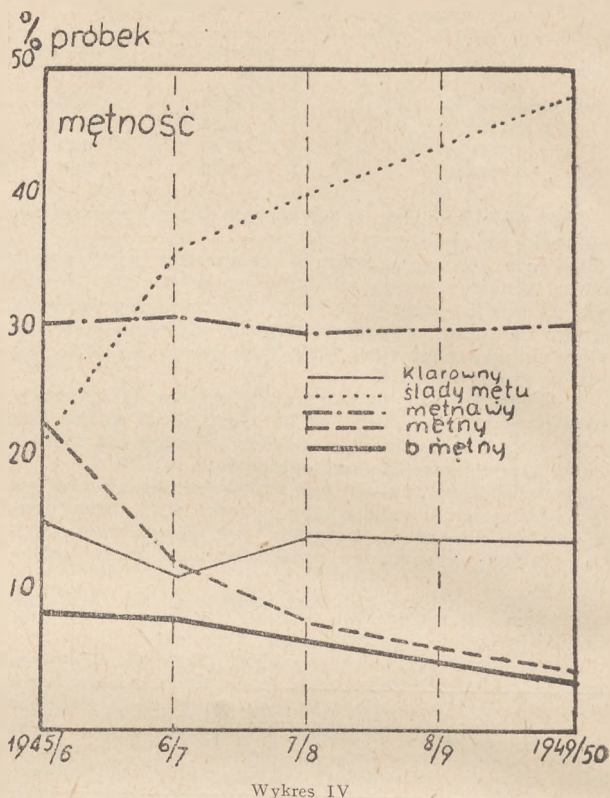
Tablica 9

Okręg	Kla- rowny	Ślady mętn.	Mętnawy	Mętny	Bardzo mętny
	%	%	%	%	%
Warszawski	15,1	69,8	15,1	—	—
Lubelski	13,1	50,0	28,1	18,8	—
Poznański	30,8	47,4	19,2	1,3	1,3
Pomorski	8,6	56,9	32,7	1,8	—
Gdański	6,1	27,3	45,4	9,1	12,1
Opolski	5,7	40,0	45,7	2,9	5,7
Dolnośląski	—	44,4	51,9	—	3,7
Podokr. Gryfice	28,6	35,7	21,4	14,3	—
Średnia 1949/50	13,9	48,0	31,0	4,5	2,6
Średnia 1947/48	14,2	40,6	30,1	8,1	7,0

Porównując średnie z obydwu lat widać niewielkie polepszenie klarowności. Zważywszy, że między cukrem klarownym, a cukrem o zawartości śladów mętności jest

bardzo mała różnica, trzeba przyznać, że pod względem klarowności jest pewna poprawa, która oby była stała.

Poprawę widać na wykresie, obejmującym okres 5-letni.



ZABARWIENIE

Zabarwienie cukrów białych oznaczano w ten sam sposób, jak w latach poprzednich, to znaczy porównywano roztwór 50 g cukru rozpuszczonych do 100 ml z odpowiednio przygotowanymi wzorcami zabarwień. Tego rodzaju porównywanie daje możliwość określania zabarwienia cukru z dokładnością do 0,1⁰ Stammera w granicach zabarwienia cukru białego.

Zamierzam naszym jest przesłać na najbliższą kampanię wzorce zabarwień do wszystkich cukrowni w skali takiej, jaka będzie najlepiej odpowiadała warunkom cukrowni.

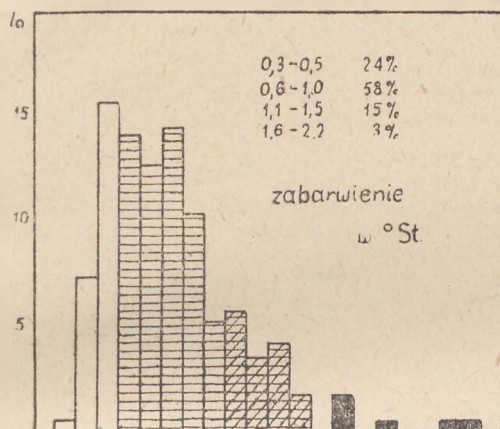
Stosowanie wszelkich aparatów subiektywnych, czy obiektywnych, przy tak nikłych zabarwieniach, jakie posiada biały cukier, zawodzi kompletnie. Oko ludzkie, przy pewnej wprawie, doskonale orientuje się w skali zabarwienia, wtedy gdy skala ta jest prawidłowo ustawiona i widoczna na całej linii.

Aby zorientować ogół o zabarwieniu kryształu białego, zestawiliśmy dwie tablice z roku 1948/49 i z roku 1949/50 wskazujące średnie zabarwienie cukru z poszczególnych okręgów i dwa wykresy V i VI.

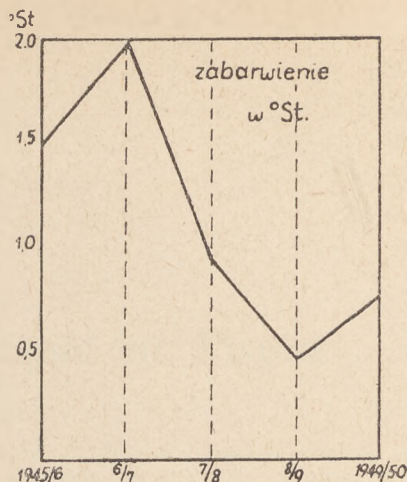
Zestawienie zabarwień z roku 1948/49

Okręg	Próby pobrane osobiście przez kontrolerów	Próby pobrane dla Współzaw. Pracy	Średnia za 1948/49 r.
Warszawski	0,387	0,397	0,392
Lubelski	0,495	0,594	0,545
Poznański	0,402	0,428	0,415
Pomorski	0,409	0,395	0,402
Gdański	0,444	0,431	0,437
Opolski	0,506	0,488	0,497
Dolno Śląski	0,685	0,369	0,442
Średnia geometryczna	0,490	0,471	0,481

Okręg	Próby pobrane				Średnia za 1949/50 rok
	przez kontr.	dla Wsp. Pracy	Cukr. eksport.	z Cu- krowni	
Warszawski	0,748	0,697	—	0,758	0,734
Lubelski	0,779	0,807	0,900	0,841	0,832
Poznański	0,649	0,669	0,763	0,658	0,685
Pomorski	0,599	0,672	0,857	0,823	0,738
Gdański	0,716	0,827	1,139	0,854	0,884
Opolski	0,766	0,705	0,758	0,717	0,737
Dolno Śląski	1,040	0,945	0,733	0,968	0,922
Podokr. Gryfice	1,217	1,098	0,800	0,122	1,059
Średnia geometr.	0,734	0,743	0,826	0,790	0,773



Wykres V



Wykres VI

Z wykresu VI, obejmującego 5-letni okres, widać w ostatnim roku niewielkie, prawdopodobnie przejściowe, zwiększenie średniego zabarwienia cukru białego.

Aczkolwiek było kilka próbek o zabarwieniu większym od 1,5° Stammera, ale na ogół przygniatająca większość próbek miała zabarwienie utrzymane w normie.

Tendencją cukrownictwa jest nie tylko wykonanie planu produkcji z nadwyżką, ale także polepszenie jakości cukru. Należy więc spodziewać się, że w tym roku starania o otrzymanie ładnego cukru w całym kraju będą uwieńczone pożądanym skutkiem.

СОДЕРЖАНИЕ

С целью увеличения контроля качества вырабатываемого сахара-песка, ежегодно ведется подробное исследование его в Институте Сахарной Промышленности.

В этой статье приведены результаты, полученные в 1948/49 и 1949/50 годах и сравнены их с результатами трех предыдущих лет.

На основании прилагаемых чертежей и таблиц можно констатировать, что заводская сортировка на сахар крупный, средний и мелкий далеко уклоняется от сортировки, совершенной лабораторией.

Причиной присутствия сахарной пыли является не только неправильная варка, но также трение кристаллов на крейсах и сушка в холодильных аппаратах.

Найдено значительное улучшение в прозрачности растворов сахара и в его окраске.

R É S U M É

Afin d'augmenter le contrôle de la qualité du sucre blanc cristallisé on effectue chaque année dans l'Institut de l'Industrie Sucrière des études détaillées.

Cet ouvrage contient les résultats obtenus dans les années 1948/49, 1949/50 en comparaison avec les résultats des 3 années précédentes.

On peut constater d'après les diagrammes et les tableaux ci-joints, que la ségrégation qui a lieu dans la sucrerie en cristaux gros, moyens et

fins diffère extrêmement de la ségrégation, exécutée dans les laboratoires.

La cause de l'existence du sucre en poudre ne consiste pas uniquement en une cuisson irrégulière, mais aussi dans le frottement des cristaux sur les transporteurs, pendant le séchage et la réfrigération.

On a constaté une grande amélioration en ce qui concerne la limpidité et la teinte des solutions du sucre.

S. DĘBSKI, W. ŻERO

Ocena płyt błotniarkowych pomysłu inż. Plapisa

STRESZCZENIE

Autorzy podają wyniki badań nad zastosowaniem płyty błotniarkowej konstrukcji inż. Plapisa. Niższy koszt produkcji i zalety techniczne takiej płyty wskazują na możliwość jej praktycznego zastosowania.

*

Płyta systemu inż. J. Plapisa różni się znacznie od dotychczas używanych płyt. Płyta ta składa się z siatki oprawnej w ramę, przy czym wielkość takiej płyty można przystosować do błotniarek o różnych wielkościach.

Rama płyty (rys. 1) jest spawana z żelaza płaskiego o 35 mm szerokości i 24 mm grubości. Z 24 mm grubości koło 6 mm odpada na dwustronną obróbkę, tak że płyta ma grubości 18 mm, a więc jest znacznie cieńsza od normalnej płyty (około 30 mm).

Rama płyty jest podzielona w celu usztywnienia siatki na dwie równe części przy pomocy wpojonego pręta pionowego A.

Obie te części wypełnione są siatkami podwójnie spiralnymi B o grubości 15 mm, wykonanymi ze sztywnego i ocynkowanego drutu o średnicy 2 mm. Siatki te nie są przyspawane do ramy płyty, ale zakładane między specjalnie w tym celu przypojone trójkątne narożniki C i wąskie płytki D z blachy 1,5 mm. Pomiędzy blachami pozostaje 15 mm swobodnej przestrzeni na siatkę.

Zewnątrz pionowych boków płyty przypojone są ucha E z żelaza płaskiego (około 40 mm szerokości i 12 mm grubości) do zawieszania na wałach błotniarki.

W jednym z dolnych rogów płyty przypojony jest dziób wypływowy F z blachy żelaznej 3 mm grubości. Dziób połączony jest przy pomocy wywierconych uprzednio otworów (o średnicy 12 mm), z wewnętrzną przestrzenią płyty.

W drugim dolnym rogu płyty przypojona jest czworokątna kryza G z otworem okrągłym, tworzącym część przewodu sokowego, doprowadzającego niecedzony sok do ram.

Ciężar takiej płyty o wymiarach wewnętrznych najczęściej używanych, tj. 810 × 810 mm, wynosi około 38 kg, co w porównaniu z normalnymi płytami żeliwnymi o wadze od 112 do 142 kg stanowi tylko 34% do 27%.

Tak wydatne zmniejszenie ciężaru płyt ułatwia pracę obsługi przy oczyszczaniu błotniarek.

Jeżeli chodzi o zagadnienie zastosowania płyt błotniarkowych inż. J. Plapisa z punktu widzenia wydajności błotniarki, to należy odróżnić dwa czynniki:

1. Możliwość zwiększenia powierzchni cedzenia błotniarki przez umieszczenie w danej błotniarce na określonej długości większej ilości kompletów: płyta — rama.

2. Możliwość zwiększenia szybkości soku, liczonej na m² powierzchni cedzącej.

Jeżeli chodzi o możliwość zwiększenia ilości płyt i ram w błotniarce, to jest ona oczywista wobec faktu, że płyty pomysłu inż. J. Plapisa są około 40% cieńsze od zwykłych płyt.

Pozostaje tylko ilościowe ujęcie zwiększenia powierzchni cedzenia, przy czym ponieważ stosunki pomiędzy grubościami płyt i ram mogą być różne, rozpatrzmy zagadnienie przy pomocy liczb ogólnych.

Grubość ramy = a.

Grubość zwykłej płyty = b.

Grubość płyty inż. J. Plapisa = c.

Ilość kompletów: rama — płyta zwykła = d.

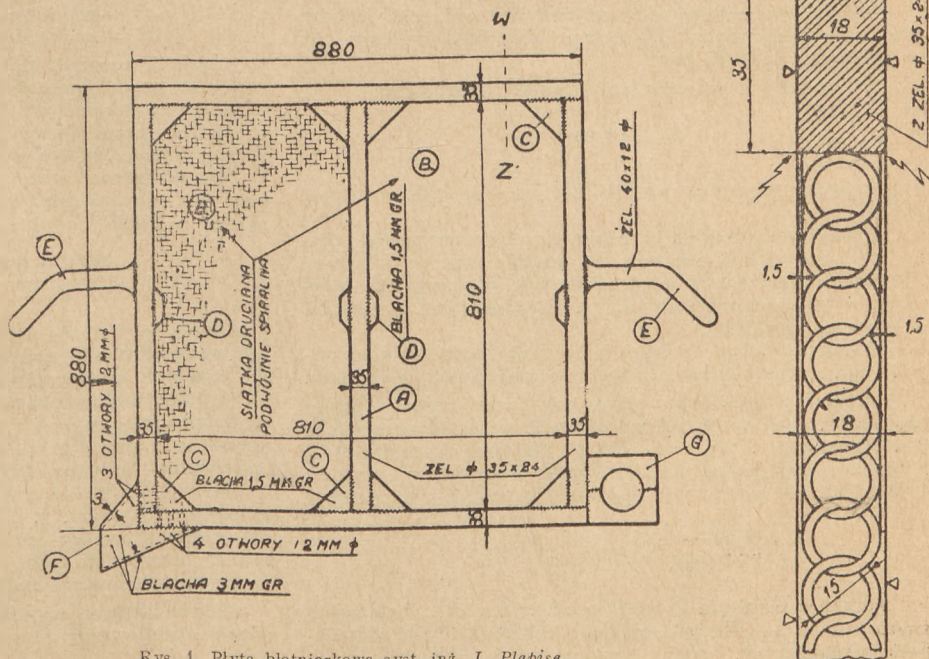
Ilość kompletów: rama — płyta inż. J. Plapisa = x

Procentowe zwiększenie powierzchni cedzenia = z.

Długość zajmowana przez ramy i płyty musi być w obu przypadkach jednakowa. Fakt niepełnego wykorzystania długości błotniarki jest zagadnieniem niezależnym od zagadnienia takich czy innych płyt.

$$(a + b) \cdot d = (a + c) \cdot x$$

W-Z



Rys. 1. Płyta błotniarkowa syst. inż. J. Plapisa

stąd:

$$x = \frac{(a+b) \cdot d}{(a+c)}$$

$$z = \frac{x-d}{d} \cdot 100\%$$

po odpowiednich przekształceniach

$$z = \frac{(b-c)}{(a+c)} \cdot 100\%$$

Z ostatniego wzoru widać, że możliwość zwiększenia powierzchni cedzenia zależy nie tylko od zmniejszenia grubości płyty ($b-c$), ale i od grubości ram a , niezależnie od zagadnienia optymalnej grubości ram.

Zasadniczą rzeczą jest możliwe jak największe zmniejszenie grubości płyt, co jest uwarunkowane względami konstrukcyjnymi i wytrzymałościowymi.

Tablica 1

Grubość płyty	Rama 45 mm	Rama 25 mm
30	—	—
29	1,35%	1,85%
28	2,74%	3,77%
27	4,18%	5,77%
26	5,71%	7,84%
25	7,14%	10,00%
24	8,69%	12,24%
23	10,29%	14,58%
22	11,94%	17,02%
21	13,67%	19,56%
20	15,38%	22,22%
19	17,19%	25,00%
18	19,05%	27,91%
17	22,95%	34,15%
16	25,00%	37,50%
15	20,97%	30,95%

Załączona tablica 1 ilustruje możliwości zwiększenia powierzchni cedzenia (ilości ram) w miarę zmniejszania grubości płyty od 30 mm do 15 mm, przy czym obliczenia wykonano dla grubości ram 45 i 25 mm.

W praktyce zastosowanie płyt pomysłu inż. J. Plapisa może dać korzyści tym cukrowniom, które dysponują małą w stosunku do przerobu powierzchnią cedzenia, szczególnie w przypadku, gdy z powodu braku miejsca nie można zastosować dodatkowej błotniarki.

Procentowe zwiększenie powierzchni cedzenia byłoby przy tym przy ramach 25 mm o około 50% większe niż w przypadku ram 45 mm.

Dla badanych w cukrowni „Środa” błotniarek:

$a = 45$

$b = 29$

$c = 18$

$z = 17,46\%$

w przypadku gdyby a wynosiło 25 mm — z byłoby równe 25,58%.

Jeżeli chodzi o szybkość cedzenia, przeliczoną w stosunku do m^2 powierzchni cedzącej, to została ona w cukrowni „Środa” zmierzona doświadczalnie tak w przypadku błotniarki z płytami pomysłu inż. J. Plapisa, jak i błotniarki z płytami zwykłymi.

Błotniarki badano kolejno, przy czym mierzono czas napętnienia rynnny sokiem pomiędzy określonymi poziomami.

Pomiary prowadzono przez cały czas trwania pracy błotniarki. Jak to widać z tablicy 2, przeciętna szybkość dla błotniarki z płytami inż. J. Plapisa wynosiła 2,10 $l/min m^2$, podczas gdy dla błotniarki ze zwykłymi płytami 1,88 $l/min m^2$, a więc wzrost szybkości cedzenia wynosiłby:

$$\frac{2,10 - 1,88}{1,88} \cdot 100 = 11,70\%$$

Szybkość cedzenia liczono w stosunku do powierzchni prześwitu ramy. Wzrost szybkości cedzenia byłby prawdopodobnie większy, gdyby czynna powierzchnia cedzenia

nie była w przypadku płyt inż. J. Plapisa zmniejszona przez: pręt pionowy A , narożniki C i płytki D . Zmniejszenie to wynosi w sumie około 8%.

Wahania w szybkości cedzenia pomiędzy dwoma oznaczeniami dla błotniarki o tych samych płytach są dość znaczne.

Jest to zrozumiałe, gdyż szybkość cedzenia zależy nie tylko od aparatu, przez który odbywa się cedzenie i od własności płynu i osadu odcedzonego, ale i od sposobu prowadzenia cedzenia, od mniej lub więcej otwartego wentyla tak na błotniarce badanej jak i na wszystkich innych z danego zespołu oraz od ewentualnego zwolnienia lub przyspieszenia tempa fabrykacji (powierzchnia cedzenia zawsze z mniejszym lub większym zapasem).

Szybkości cedzenia można obiektywnie porównywać z sobą tylko w zestawieniu z jednoczesnymi pomiarami ciśnienia. Ciśnienie w błotniarce (manometr za wentylem sokowym, od strony błotniarki) było zapisywane co minuta przez cały czas biegu błotniarki.

Tablica 2

BŁOTNIARKA	Czas cedzenia minut	Ilość hl przecedzonego soku	Waga błota z błotniarki w kg	Przeciętne ciśnienie P.	Przeciętna szybkość w $l/min m^2$	Przeciętne K współz. szybkości cedzenia	Kg błota/hl soku
z płytami inżyniera J. Plapisa	240	338,25	2138	2,13	1,93	9,81	6,32
z płytami inżyniera J. Plapisa	253	418,94	2358	2,77	2,27	9,01	5,62
przec. z płytami inż. J. Plapisa	247	378,60	2248	2,45	2,10	9,41	5,97
ze zwykłymi płytami	338	394,80	2350	2,86	1,72	6,94	5,95
„ „	271	377,60	2138	3,32	2,05	6,25	5,66
przec. z płytami zw.	304	386,20	2244	3,09	1,88	6,60	5,81

Jak widać z tablicy 2, przy błotniarce z płytami inż. J. Plapisa uzyskano większą szybkość przy jednocześnie wyraźnie niższym przeciętnym ciśnieniu (2,45 atm zamiast 3,09 atm).

Pomiary szybkości cedzenia niezależnie od zmiennych ciśnień zastosowanie współczynnika szybkości cedzenia

$$V = K \cdot \frac{P}{E}, \quad \text{skąd} \quad K = \frac{V \cdot E}{P}$$

gdzie: K = współczynnik szybkości cedzenia,

V = szybkość cedzenia $l/min m^2$,

P = ciśnienie w błotniarce w atm,

E = grubość warstwy błota w mm.

Grubość warstwy błota obliczono dla każdego momentu cedzenia przez pomnożenie końcowej grubości warstewki błota przez iloraz ilości hl soku, przecedzonego do danego momentu, przez ilość hl soku, odcedzonego przez błotniarkę w ciągu całego okresu jej biegu.

Wzrost przeciętnego współczynnika szybkości cedzenia przy zastosowaniu płyt inż. J. Plapisa w porównaniu z błotniarką o zwykłych płytach jest wyraźny:

$$\frac{9,41 - 6,60}{6,60} \cdot 100 = 42,57\%$$

i pozwala na twierdzenie, że wzrost szybkości cedzenia nie był spowodowany przypadkowymi ubocznymi względami, ale wskutek zastosowania płyt o zmienionej konstrukcji.

Współczynniki szybkości cedzenia są zresztą w obu przypadkach niższe, niż się spotyka w cukrowniach — prawdopodobnie z powodu stosowania przez cukrownię „Środa” zawracania wody na dyfuzję.

Wzrost szybkości cedzenia może być w przypadku zastosowania płyt inż. J. Plapisa spowodowany zwiększeniem czynnej powierzchni cedzenia dzięki wyeliminowaniu przylegania serwety do ryfli, co ma w większym lub mniejszym stopniu miejsce w przypadku zwykłych płyt błotniarkowych.

Niższe ciśnienie przy cedzeniu może być wynikiem zmniejszenia oporów poza serwetą, od strony już przecedzonego soku.

Opory te przy prawidłowo skonstruowanych zwykłych płytach (odpowiednio głębokie rowki pionowe i szerokie rowki poziome — zbiorcze) są stosunkowo bardzo nieznaczne w porównaniu do oporów powodowanych przez narastającą warstwę błota.

Zwiększenie szybkości cedzenia i zmniejszenie oporów ma praktyczne znaczenie dopiero po częściowym wypełnieniu błotniarki błotem.

W początkowym okresie cedzenia wprost przeciwnie prawidłowe cedzenie wymaga małych szybkości cedzenia, co osiągamy w praktyce przez powolne, stopniowe uchylanie wentyla sokowego.

Możliwość zwiększenia szybkości cedzenia jest prawdopodobnie zależna od jakości soku, ilości i jakości błota itp. — znalezione doświadczalnie cyfry mogą mieć znaczenie tylko orientacyjne.

Nawet stosunkowo niewielkie zwiększenie szybkości cedzenia w połączeniu z istniejącymi możliwościami zwiększenia

powierzchni cedzenia błotniarek (ilości kompletów: płyta — rama) mogłoby usprawnić stację błotniarek w tych cukrowniach, dla których błotniarki są „wąskim gardłem”.

O praktycznych możliwościach zastosowania płyt systemu inż. J. Plapisa muszą decydować koszty produkcji takich płyt w porównaniu ze zwykłymi płytami.

Koszt płyt inż. J. Plapisa będzie zależny od tego, czy będą one wykonywane przy współudziale czy bez udziału warsztatów mechanicznych cukrowni.

Analiza kosztów wykazała, że o ile przyjmiemy koszt normalnej płyty żeliwnej o wymiarach 810×810 równy 100%, to koszt płyty inż. J. Plapisa, wykonanej przy współudziale warsztatów cukrowni, będzie wynosił 47,8%, zaś bez udziału warsztatów cukrowni 64,8%.

Niższy koszt produkcji płyty inż. J. Plapisa w połączeniu z jej zaletami technicznymi uzasadniają możliwość jej zastosowania w przypadkach, gdy istniejąca powierzchnia cedzenia jest niewystarczająca i zachodzi konieczność wzmocnienia stacji błotniarek.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Толщина фильтропрессных плит инж. Ю. Пляписа по сравнению с нормальной меньше около 40%, что позволяет на увеличение фильтрационной поверхности на счет применения большого количества плит при одинаковой длине фильтрпресса.

2. Вес плиты инж. Ю. Пляписа составляет только 30% веса нормальной плиты, что заметно облегчает работу при укладке при очистке.

3. При опытах произведенных в сахарном заводе „Срода“ с плитой инж. Ю. Пляписа получено ускорение фильтрации на около 12% при одновременном уменьшении давления сока. Средний коэффициент скорости

фильтрации при применении плит инж. Ю. Пляписа увеличился на около 42% по сравнению с плитами нормальными.

Следует заметить, что в обоих случаях коэффициенты скорости фильтрации оказались нормально низки, что по всей вероятности оказалось вследствие применения Сыродским заводом обратных вод на диффузию.

4. Стоимость плит Пляписа составляет около 65% стоимости плит нормальных.

5. Низкая стоимость плит Пляписа, принимая еще во внимание их приметы, мотивирует возможность применения их в случаях недостатка фильтрационной поверхности.

R É S U M É

Le plateau de la filtre-pressé de l'ing. Plapis est ca 40% plus fin en comparaison avec le plateau normal. Cela donne la possibilité d'augmenter la surface filtrante par le posage en filtre-pressé (de la longueur définie) de la plus grande quantité des complets: plateau-cadre.

Le poids du plateau Plapis n'est que 30% du poids du plateau normal. C'est ce qui facilite considérablement le travail d'épuration de la filtre-pressé.

Dans les conditions des essais dans la sucrerie „Sroda“ on a obtenu avec le plateau Plapis la vitesse de filtration environ 12% plus élevée,

qu'avec le plateau normal, en réduisant en même temps la pression du jus. Le moyen coefficient de la vitesse de filtration avec les plateaux Plapis se levait à 42% en comparaison avec les plateaux normaux.

Les frais de la production des plateaux Plapis font ca 65% des frais des plateaux normaux.

Les frais abaissés de la production du plateau Plapis et sa valeur technique montrent, qu'on peut l'appliquer en cas de besoin d'augmenter l'insuffisante station des filtres-pressés.

J. BROWKIN

Opis konstrukcji i działania aparatu do automatycznej kontroli ciągłości ruchu urządzeń mechanicznych pod nazwą tempograf

STRESZCZENIE

Tematem pracy jest przyrząd zwany tempografem, zastosowany w cukrownictwie polskim, służący do ciągłej i automatycznej rejestracji: a. ilości buraków przychodzących na warsztat cukrowniczy, licząc od początku każdej zmiany, b. przebiegu pracy fabryki w stosunku do planowanej normy jak również tempa pracy, oraz c. wszelkich przestojów z podaniem czasu ich trwania.

Poza tym przytoczono kilka przykładów obliczenia skali dla taśmy papierowej cukrowni o różnych przerobach dobowych.

Omówiono również próby kontroli pracy cukrowni na odległość przy pomocy fal radiowych z zastosowaniem tempografu oraz możliwości wykorzystania tego aparatu w przemysłach pokrewnych, szczególnie o ruchu ciągłym, w komunikacji i przy badaniach naukowych.

*

I. ZNACZENIE AUTOMATYCZNEJ KONTROLI CIĄGŁOŚCI RUCHU URZĄDZEŃ MECHANICZNYCH

Racjonalne funkcjonowanie współczesnego zakładu przemysłowego, przerabiającego dziennie znaczne ilości surowca, zatrudniającego setki robotników oraz stosującego nieraz bardzo skomplikowane metody produkcji, nie da się osiągnąć bez wyposażenia jego urządzeń w odpowiednie aparaty pomiarowo-kontrolne.

Ciągłe i szybkie przekazywanie wyników kontroli do wiadomości robotników i organów kierowniczych umożliwia utrzymywanie pewnych parametrów, z którymi najczęściej mamy do czynienia w fabrykach, jak temperatur, ciśnień, stanu próżni, stopnia koncentracji roztworów itp. w granicach optymalnych; wpływa to bardzo korzystnie na osiągnięcie maksymalnej sprawności zakładu.

Jak praktyka wykazała, do kontroli najlepiej nadają się przyrządy automatyczne, przy których czynnik subiektywizmu zostaje całkowicie usunięty i rola człowieka ogranicza się jedynie do sprawdzenia od czasu do czasu rzetelności wskazań przyrządu.

Zagadnienie kontroli szczególnie jest ważne w tych gałęziach przemysłu, które przerabiając względnie otrzymując produkty nietrwałe, łatwo psujące się, muszą z natury rzeczy mieć pracę ciągłą. W tego rodzaju fabrykach surowiec lub półfabrykat, przechodząc kolejno przez poszczególne stacje zakładu, nie powinien przebywać na nich dłużej, niż tego wymagają odpowiednie procesy technologiczne, gdyż wszelkie przestoje wywołują powstawanie procesów nieodwracalnych, połączonych ze znacznymi stratami w produkcji.

Jako przykład można wymienić przemysł cukrowniczy, w którym unikamy wszelkiego rodzaju dłuższych przerw w ruchu, ponieważ powodują one psucie się soków, a tym samym większe lub mniejsze straty w cukrze, zwiększenie kosztów robocizny i opałowej oraz przedłużenie kampanii, a co za tym idzie ogólny wzrost kosztów kampanijnych.

Do racjonalnej pracy fabryki o ruchu ciągłym przyczynia się w wysokim stopniu automatyczna kontrola również o charakterze ciągłym. Umożliwia ona w każdej chwili dokładne zorientowanie się w warunkach pracy

zarówno poszczególnych stacji, jak i całej fabryki. Za najodpowiedniejsze do tego celu należy uznać przyrządy samopiszące, notujące w sposób ciągły zmiany pewnych wielkości w czasie.

W cukrownictwie polskim dość wcześnie zaczęto zdawać sobie sprawę z wielkiego znaczenia utrzymania ciągłości ruchu cukrowni i w poszczególnych fabrykach wprowadzono notowanie przerw i przestojów oraz przyczyn, które je wywoływały. Praktyka wykazała, że w większości przypadków notowania te nie miały dostatecznej ścisłości i że do tego celu najsluszniej będzie wprowadzić kontrolę automatyczną.

Zagadnieniem tym zajmował się Wydział Elektryczny Instytutu Przemysłu Cukrowniczego w Polsce przeprowadzając pod kierownictwem inż. Stanisława Śliwińskiego na terenie różnych cukrowni szereg prób i doświadczeń.

Nim przejdziemy do opisu tempografu, pozwalamy sobie przedstawić pokrótce wykonane w tej dziedzinie przez Instytut prace, które w konsekwencji doprowadziły do zbudowania wymienionego przyrządu.

II. MIERNIK CZASU

Do kontroli ciągłości ruchu przy pomocy miernika czasu najlepiej się nadają aparaty lub stacje pracujące periodycznie, jak waga buraczana, miernik soku dyfuzyjnego, saturacja periodyczna, miernik mleka wapiennego, winda do ładowania pieca wapiennego, błotniarki, warniki i wirówki.

Można go również stosować z powodzeniem do kontroli przepływu różnych płynów, jak np. soku, wody itp. W tym przypadku w komunikacji sokowej zostaje umieszczona kryza lub dysza, połączona z odpowiednim przyrządem, nadającym co pewien czas impulsy, które są zależne od ilości przepływającej przez dyszę cieczy.

Ponieważ taśma papierowa jest zaopatrzona w podziałki godzinowe i minutowe, więc, analizując wykres, można wyciągnąć odpowiednie wnioski co do pracy poszczególnych stacji w ciągu określonego czasu.

Analiza wykresu wykonywana była w ten sposób, że na podstawie liczby wychyleń piórka obliczano np. ilość wag buraków, które przyszły na warsztat w ciągu każdej godziny i następnie ilości te były wykreślane w pewnej skali, jako słupki pionowe. Dopiero taki wykres godzinowy, przedstawiony na rys. 2, dawał właściwy obraz dopływu surowca do fabryki, ilości odciąganych dyfuzorów itp. w ciągu zmiany lub doby.

Zaletą miernika czasu jest bardzo prosta jego konstrukcja i pewność działania, wreszcie możliwość kontrolowania naraz kilku urządzeń.

Przyrząd ten jednak, jak wykazała praktyka, posiada szereg cech ujemnych, a mianowicie:

1. Otrzymane na tej drodze wykresy nie dają przejrzystego obrazu pracy urządzenia, lecz wymagają dodatkowego ich opracowania. Pochodzi to przede wszystkim stąd, że przy szybkości taśmy papierowej równej 2,5 mm na min otrzymujemy w ciągu

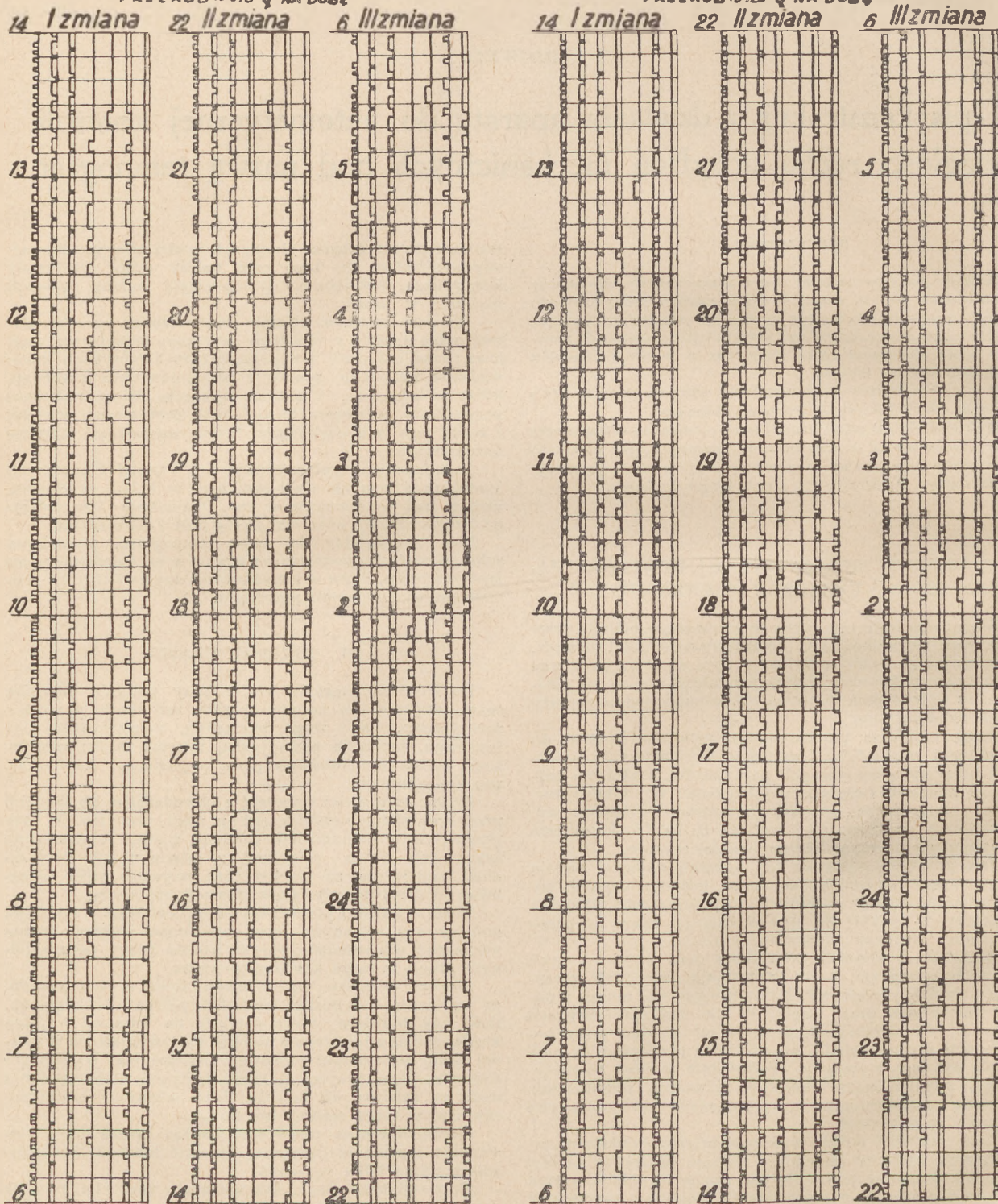
BADANIA CIĄGŁOŚCI PRACY w cukrowni **BRZEŚĆ - KUJAWSKI**

DNIA 30/31 GRUDNIA 1929 R.

PRZERÓB 13 973 q NA DOBĘ

DNIA 31 GRUDNIA / 1 STYCZNIA 1929/30 ROKU

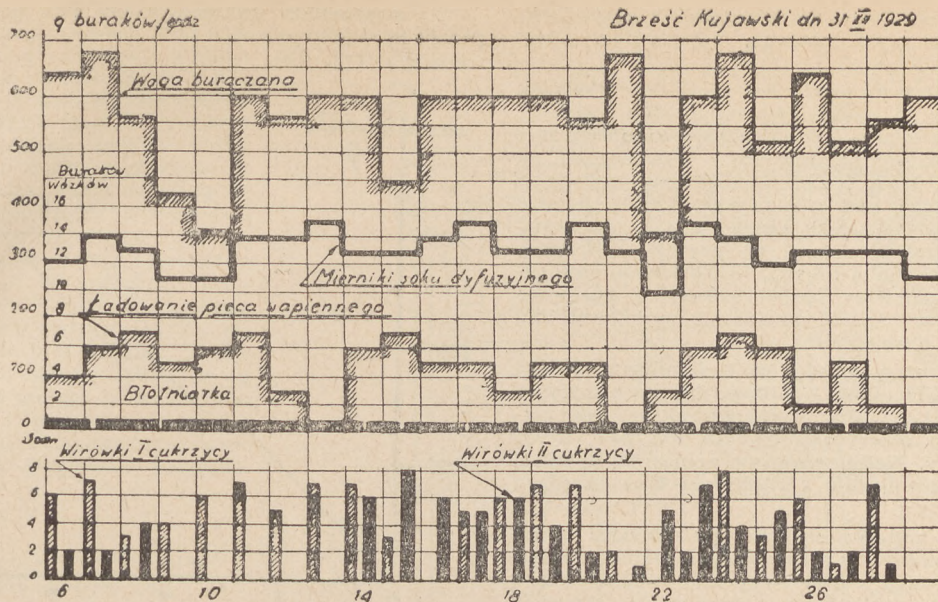
PRZERÓB 13 926 q NA DOBĘ



A. B. C. D. E. F. G.

A - waga buraczana (każde odchylenie odpowiada 4000 kg zwazonych buraków) B i C - mierniki soku dyfuzyjnego.
D - węzeł przy pięcu wapiennym, E - błotnarka, F - wirówki I cukrzycy, G - wirówki II cukrzycy.

Rys. 1



Rys. 2

jednej doby wykres o długości 3,6 metra; przy zmniejszonej prędkości papieru kontrola przyrządów nadających impulsy często jest utrudniona.

2. Notuje pewne czynności, ale ich nie sumuje.
3. Otrzymane wykresy wymagają dodatkowego opracowania, a mianowicie wykonania wykresów godzinowych, z których dopiero dowiadujemy się, jak pracowała fabryka w ciągu poprzedniej zmiany, a więc jest to kontrola, jak mówimy, „post factum”.

Doświadczenia z miernikiem czasu w cukrowniach wykazały, że ten sposób kontroli wielu stacji może być bardzo pożyteczny, jeśli chodzi o zbadanie harmonijności pracy całego warsztatu i wykrycie tak zwanych „wąskich gardeł”. W praktyce codziennej natomiast można po prostu przestać na kontrolowaniu dopływu surowca, względnie przepływu soków oraz ilości produkowanego cukru.

III. SŁUPY ŚWIETLNE

Wobec tego, że miernik czasu nie rozwiązywał w sposób zadowalający kwestii kontroli ciągłości ruchu, w Instytucie pracowano nadal nad tym zagadnieniem, w wyniku czego zostało zaprojektowane nowe urządzenie, które w każdym momencie dawało orientację, czy przerób odbywa się według ustalonego wzorca, sygnalizowało przestoje i w końcu zmiany informowało, czy zamierzony przerób został osiągnięty, czy też przekroczony, względnie jakie jest opóźnienie w stosunku do normy przerobowej dla danej cukrowni, licząc od początku każdej zmiany.

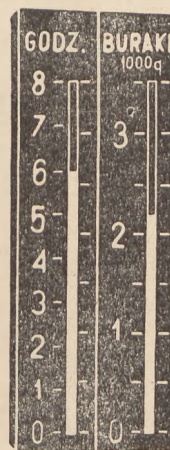
Kontrola ciągłości ruchu w powyższym urządzeniu została oparta na znanej ogólnie zasadzie wykresu Gantta, z tą jednak różnicą, że wykres Gantta normalnie sporządza się po skończonej pracy, gdy w nowym urządzeniu wyniki pracy są podawane jednocześnie z produkcją w postaci wzrastających słupów świetlnych.

Rozwiązano to w ten sposób, że w drzwiczkach szafy pionowej między dwiema szybami, wewnętrzną mleczną i zewnętrzną przezroczystą, umieszczono grubą papier z wyciętą skalą i szczeliną o szerokości około 30 mm. W górnej części szafy znajduje się odpowiednia windka z przekładnikiem napędzającym bębnek, na który nawija się czarna taśma przesłaniająca od wewnątrz wyciętą w papierze szczelinę. Poza tym wewnątrz szafy zainstalowane są żarówki elektryczne do jej oświetlenia.

Przy nawijaniu się taśmy na bębnek windki szczelina stopniowo się odsłania i będąc oświetlona od wewnątrz, tworzy jasny słup świetlny. Windka jest napędzana przy pomocy specjalnego elektromagnesu, otrzymującego impulsy przy każdym przechyleniu się wagi buraczanej.

Obserwując szafę z zewnątrz widzimy, że wraz z podnoszeniem się taśmy ku górze słup świetlny, który jest w tym przypadku naszym optycznym wykresem Gantta, rośnie.

Do kontroli dopływu surowca zastosowano dwa słupy świetlne (rys. 3), z których lewy jest słupem wzorcowym,



Rys. 3

a prawy przerobowym. Taśma w lewej szafie podciągana jest do góry przy pomocy zegara, co powoduje wzrost słupa proporcjonalnie do czasu. Znajdujące się z lewej strony szczeliny liczby pozwalają w każdej chwili zorientować się, ile czasu upłynęło od początku zmiany, na skali zaś prawej szafy można jednocześnie odczytać na tymże poziomie, ile tysięcy kwintali buraków do tego czasu powinno byłoby wejść na warsztat według ustalonej normy.

W ten sposób poziom lewego słupa zaprojektowany na prawą skalę, jest jak gdyby planem pracy. Wysokość zaś prawego, według tejże skali — wykonaniem planu. Kontrola ciągłości ruchu odbywa się w tym przypadku całkowicie automatycznie.

W wielu fabrykach oprócz słupa buraczanego są stosowane jeszcze słupy do kontroli przepływu soku, ilości otrzymywanego cukru i w ten sposób przez kontrolę surowca, półfabrykatu i gotowego produktu, ma się obraz pracy całego warsztatu. Urządzenia do podnoszenia taśm są tak zaprojektowane, że o ile ruch cukrowni jest równomierny i ciągły, wzorce zaś na kontrolowanych stacjach utrzymywane — wszystkie słupy wzrastają zachowując poziom słupa wzorcowego.

Przy zakłóceniach ruchu na poszczególnych stacjach, połączonych z pionowymi szafami, odpowiednie słupy opóźniają się.

W przypadku dłuższej przerwy w ruchu którejkolwiek stacji, trwającej np. 5 minut, odpowiedni słup świetlny, przy pomocy specjalnego przekaźnika, automatycznie zmienia kolor z białego na czerwony. Wskazuje to na nienormalną pracę danej stacji, wymagającej interwencji zmianowego. Obsługa szaf pionowych polegała jedynie na tym, że przy końcu każdej zmiany taśmy przysyłającej szczeliny należało ściągnąć do pozycji wyjściowej, przy pomocy odpowiedniej korbki. W ostatnich wykonaniach słupy po skończeniu każdej zmiany są kasowane automatycznie, w ten sposób urządzenie może pracować całą kampanię bez obsługi.

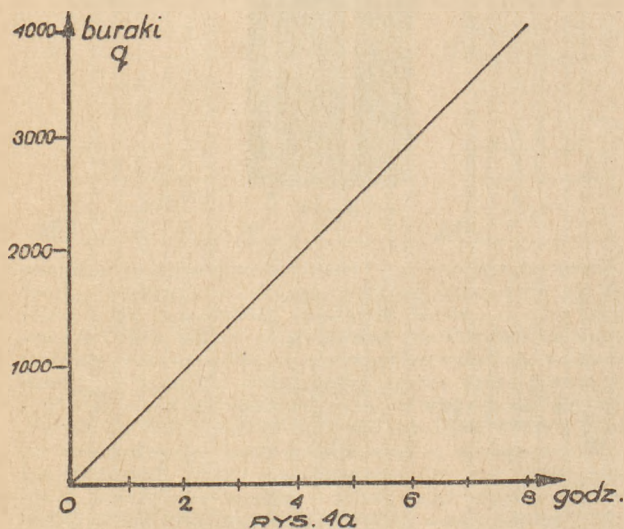
Stosowany do automatycznej kontroli ruchu cukrowni wykres *Gantta* w postaci słupa świetlnego daje duże korzyści, informując w każdej chwili zarówno kierownictwo, jak i personel robotniczy o ilości przerobionych buraków, licząc od początku zmiany. Należy przy tym zaznaczyć, że załogi cukrowni ustosunkowują się z reguły do tych urządzeń pozytywnie.

Kontrola tego rodzaju znalazła zastosowanie przed ostatnią wojną w kilkunastu cukrowniach polskich i obecnie jest w dalszym ciągu rozbudowywana; według Planu 6-letniego wszystkie cukrownie polskie mają otrzymać tego rodzaju kontrolę.

Słupy świetlne, spełniając swe zadanie w czasie kontroli pracy stacji, mają jednak tę słabą stronę, że po ich skasowaniu nie pozostaje żadnego śladu, na podstawie którego można byłoby wnioskować jaki był przebieg pracy cukrowni podczas poszczególnych zmian.

IV. TEMPOGRAF

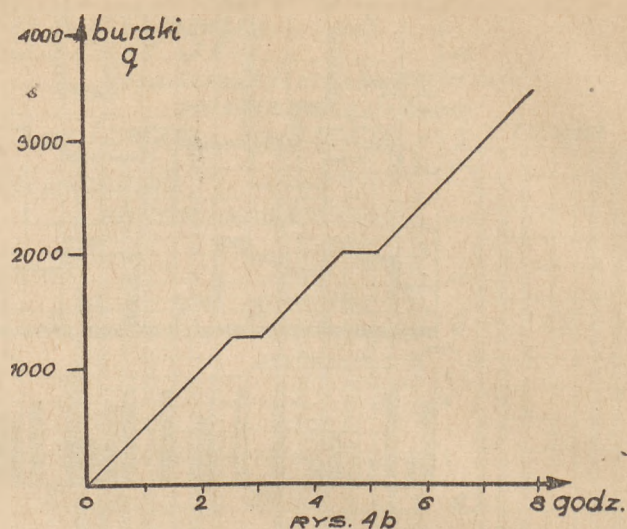
Cukrownia jest klasycznym przykładem fabryki o ruchu ciągłym. Warunkiem racjonalnej jej pracy powinien być ruch ciągły i równomierny, co jest równoznaczne z ciągłym i równomiernym dopływem buraków np. do wagi automatycznej cukrowni w funkcji czasu. Wykreślnie obydwu te pojęcia ilustruje w układzie współrzędnych prostokątnych: przerób — czas, linia prosta o pewnym nachyleniu do osi odciętych, zależnym od zdolności przerobowej warsztatu (rys. 4a).



Rys. 4a

Wszelkie zaś przerwy i przestoje w dopływie surowca, spowodowane zakłóceniami na poszczególnych stacjach cukrowni, należą do zjawisk wysoce niepożądanych i muszą być dokładnie notowane z zaznaczeniem godziny rozpoczęcia i zakończenia przerw oraz przyczyn, które je wywoływały.

Na poprzednim wykresie każdy taki przestój można przedstawić jako odcinek linii prostej równoległej do osi odciętych (rys. 4b).



Rys. 4b

Jak było wskazane, słupy świetlne nie pozostawiały żadnego śladu po zakończeniu zmiany. Niedogodność tę usuwa przyrząd rejestrujący, zainstalowany równolegle do szafy przerobowej, który spełnia następujące zadania:

1. Sumuje ilości buraków, które przyszły na warsztat licząc od początku zmiany.
2. Wskazuje w każdej chwili, czy praca odbywa się według planu i jakie jest jej tempo w stosunku do wzorca.
3. Notuje wszelkie przestoje oraz czas ich trwania.
4. Sporządza dobowe wykresy ilustrujące pracę fabryki, które nie wymagają dalszych opracowań i po zdjęciu z aparatu mogą być od razu oddane do zarejestrowania.

Po całym szeregu prób wstępnych aparat, odpowiadający wyżej wymienionym warunkom, został skonstruowany i zainstalowany w kilku cukrowniach polskich.

Składa się on z 2 części zasadniczych, mianowicie: mechanizmu zegarowego, służącego do przesuwania taśmy papierowej i windki elektrycznej, poruszającej piórko.

Zasada działania aparatu jest bardzo prosta. Mechanizm zegarowy (rys. 5), umieszczony w górnej części aparatu, przesuwa taśmę papierową 1 z góry na dół z prędkością 1 cm/godz, piórko zaś 2 od impulsów przychodzących z wagi buraczanej, porusza się w płaszczyźnie poziomej. Przy równomiernym dopływie buraków do wagi automatycznej, do windki będą przychodziły impulsy w równych odstępach czasu. Jako wypadkowa dwóch ruchów składowych, wzajemnie do siebie prostopadłych, papieru i piórka, zostanie narysowana linia prosta na rysunku punktowana opewnym nachyleniu do linii poziomej, zależnym tylko od tempa przerobu buraków przez cukrownię. Stąd pochodzi nazwa aparatu „tempograf”.

Przyrząd ten w ciągu następnych lat został znacznie ulepszony i znalazł zastosowanie w cukrowniach polskich do ciągłej i automatycznej kontroli dopływu buraków do fabryki.

Obecnie przejdziemy do szczegółowego opisu części składowych tempografu.

Konstrukcja wsporcza

Odlew konstrukcji wsporczej składa się z dwóch wzajemnie prostopadłych płaszczyzn (rys. 5), z których jedna służy jako podstawa 3, druga natomiast stanowi ściankę tylną 4. Do części górnej ścianki przymocowana jest

WINDKA

MECHANIZM ZĘBOWY

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14

Do poruszania taśmy papierowej może być zastosowany dowolny, odpowiednio mocny mechanizm zegarowy, jak np.:

- Taki właśnie mechanizm zastosowano w ostatnio wykonanych dla przemysłu cukrowniczego tempografach. Nakręcanie sprężyny odbywa się mniej więcej co sześć godzin przy pomocy małego silniczka asynchronicznego, przy czym zarówno jego włączanie, jak i wyłączenie zachodzi automatycznie.

Tarczka 12 na obwodzie jest moletowana, na powierzchni zaś ma wybitą strzałkę, wskazującą kierunek, w jakim wolno ją obracać.

Liczba obrotów osi 7 wynosi 1 obr/8 godz, tj. 1 obrót na zmianę.

Kółko 8 zazębia się z kółkiem 13 osadzonym na osi 14 luźno. Z jednej strony jest ono dociskane do odpowiedniego zatoczenia na osi przez sprężko sprężynowe 15, które z drugiej strony opiera się o gałkę mosiężną 16 przymocowaną do osi 14 przy pomocy śrubki. Umożliwia to obracanie wałka 17 przez obrót gałki mosiężnej 16, przy czym wszystkie przekładnie zębate pozostają nieruchome.

Na ośce 14 osadzony jest na stałe między ściankami bocznymi ramy wałek aluminiowy 17, posiadający na końcach dwa rzędy sztyfcików. Liczba obrotów osi 14 wynosi 1 obr/9,6 godz.

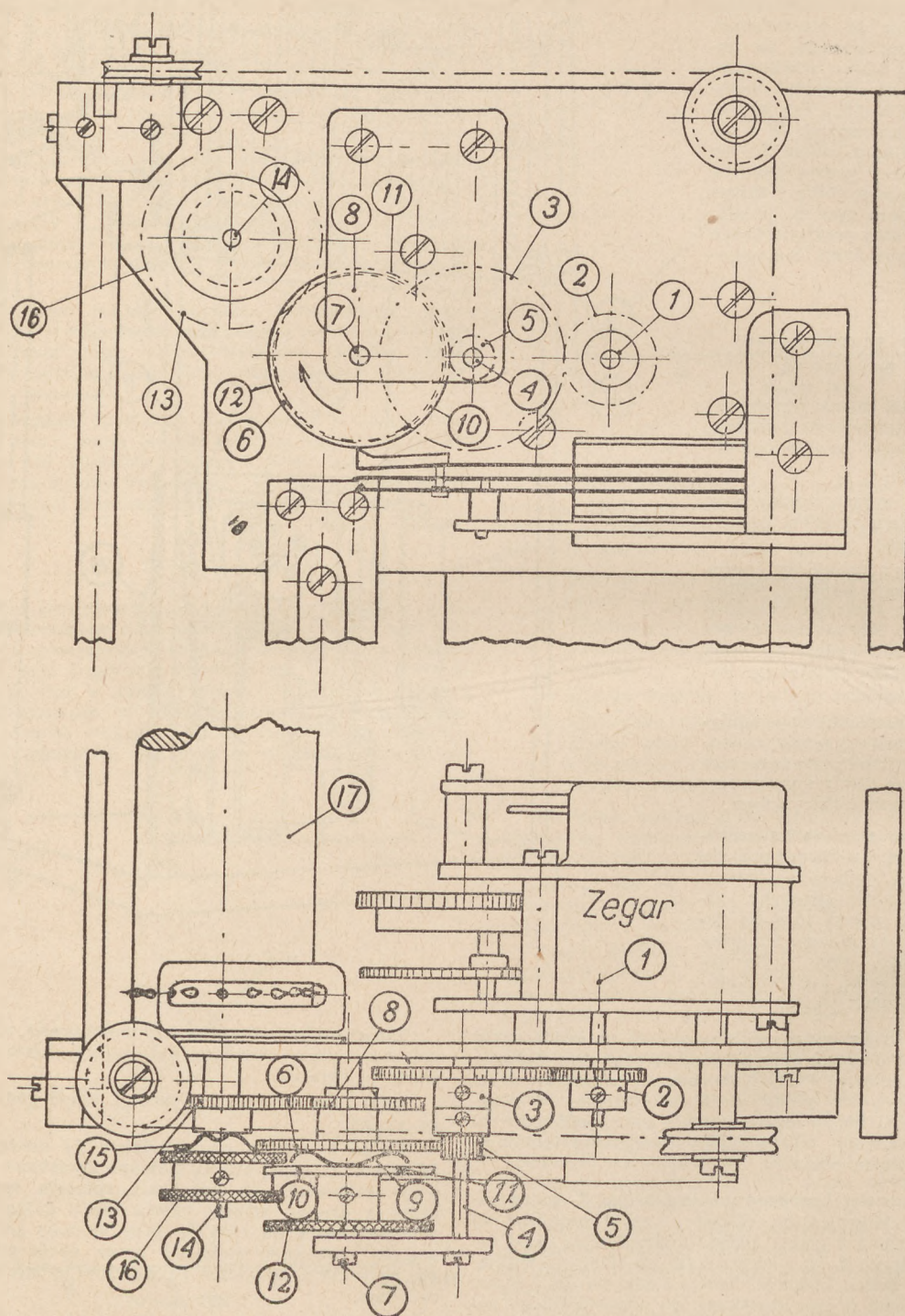
Średnica walca jest tak dobrana, że prędkość jego powierzchni wynosi 1 cm/godz, tyleż wynosi prędkość taśmy papierowej napędzanej przez ten walec. Widzimy więc, że ruch osi minutowej zegara zostaje przeniesiony przy pomocy przekładni zębatach z osi 1 na oś 14 walca.

Na osi minutowej 1 umocowane jest kółko 2, które zębiając się z odpowiednim kółkiem 3 osi 4 redukuje jej obroty do 1 obr./na 2 godz. Drugie kółko 5 tejeż osi 4 zębia się z kółkiem 6 osi 7 osadzonym na tulei, posiadającej na drugim końcu kółko 8. Tuleja siedzi na osi 7 luźno i od strony kółka 6 jest dociskana do odpowiedniego zatoczenia na osi 7 przy pomocy sprężynowego sprzęgła 9 w kształcie krzyżaka, podobnego do tych, jakie są używane w zegarach.

Z drugiej strony sprzęgło to opiera się o tarczkę 10 posiadającą wycięcie na obwodzie w kształcie trójkąta 11. Przeznaczenie wycięcia będzie omówione przy opisie działania przyrządu. Tarczka 10 osadzona jest wraz z tarczką 12 na wspólnej tulei, przymocowanej do osi 7 przy pomocy odpowiedniej śrubki.

Rys. 5

SCHEMAT PRZEKŁADNI ZĘBATYCH
MIĘDZY ZEGAREM I WALCEM

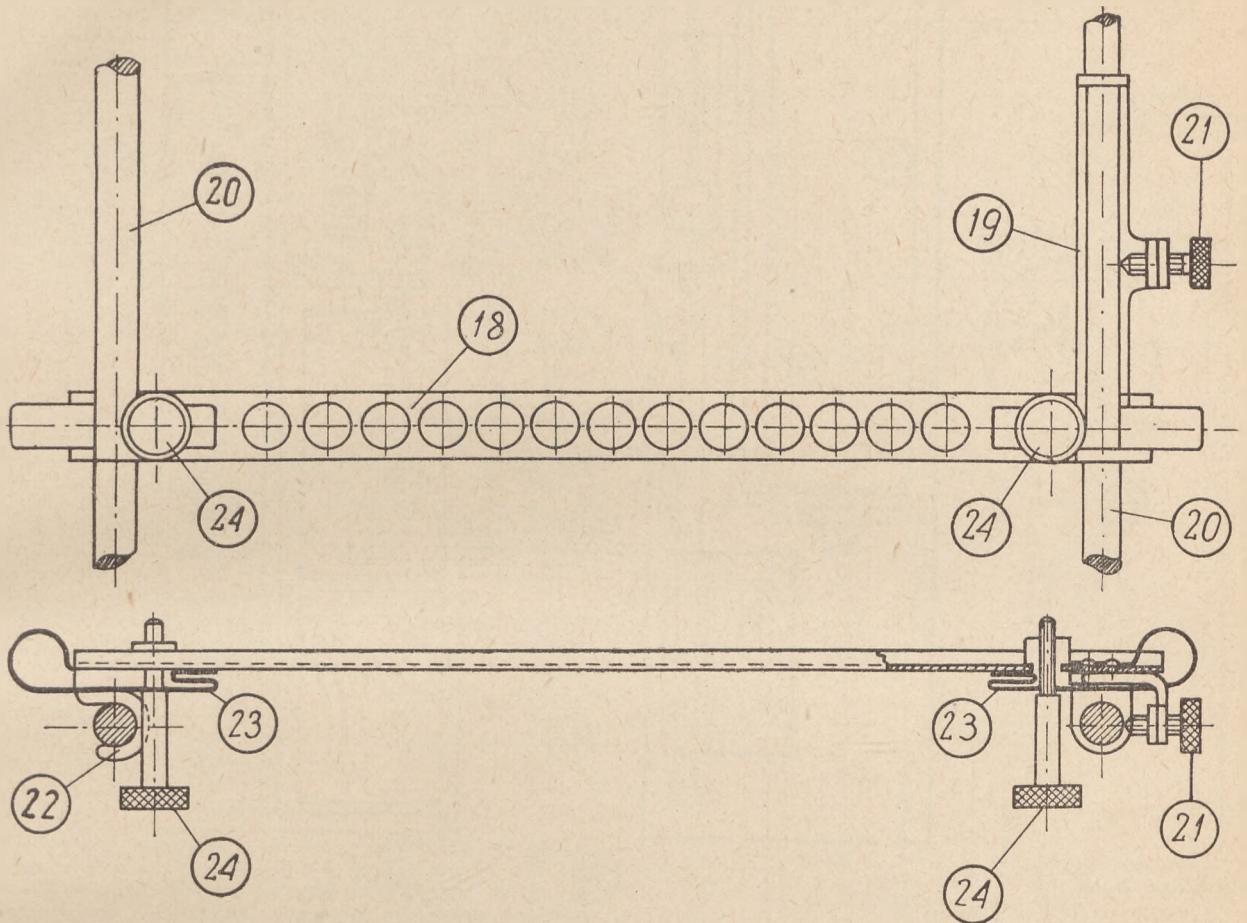


Rys. 6

W celu naprężenia taśmy papierowej początek jej obciążamy przy pomocy mostka opadowego (rys. 7), który składa się z poprzecznej beleczki 18 z powierconymi dla zmniejszenia jej ciężaru otworami.

Ruch osi 29 przy pomocy dwóch przekładni 35 i 36 przenosi się na ustawione na osi 37 kółko rowkowe 38, do którego umocowany jest jednym końcem sznurek wędkarski 39 naprężony ciężarkiem wiszącym na drugim jego końcu i podnoszący go do góry w miarę nadchodzenia impulsów.

MOSTEK OPADOWY TEMPOGRAFU



Rys. 7

Z prawej strony posiada on prowadnicę 19, ślizgającą się wzdłuż pręta 20, do którego można go przymocować przy pomocy odpowiedniej bocznej śruby 21; prowadnica zaś, ślizgająca się wzdłuż lewego pręta, ma kształt widełek 22.

Na obu końcach beleczki znajdują się odpowiednie łapki 23 zaopatrzone w śrubki 24, służące do przymocowania mostka do taśmy papierowej.

Windka

Ustawiona na podstawie tempografu windka elektryczna służy do poruszania piórka od impulsów przychodzących z zewnątrz od nadajnika zainstalowanego na kontrolowanym przyrządzie, np. w cukrowni, na wadze buńczacznej.

Windka składa się z następujących części przedstawionych na rys. 8: przekaźnika ruchowego 25 z kotwiczką 26 i umocowanym na niej kątownikiem 27, zaopatrzonym w ruchomy na osce wychwyt 28, ustawionego na osce 29 kółka wychwytowego 30 i zapadki 31; kotwiczka jest odciągana od elektromagnesu sprężynką 32, której naciąg jest regulowany przy pomocy śrubki 33.

Przy odpowiednim wyregulowaniu skoku kotwiczki, co osiąga się przy pomocy śrubki 34, każdy impuls prądu doprowadzonego do przekaźnika ruchowego 25 wywołuje obrócenie się kółka wychwytowego 30 o jeden ząbek w kierunku ruchu strzałki zegara.

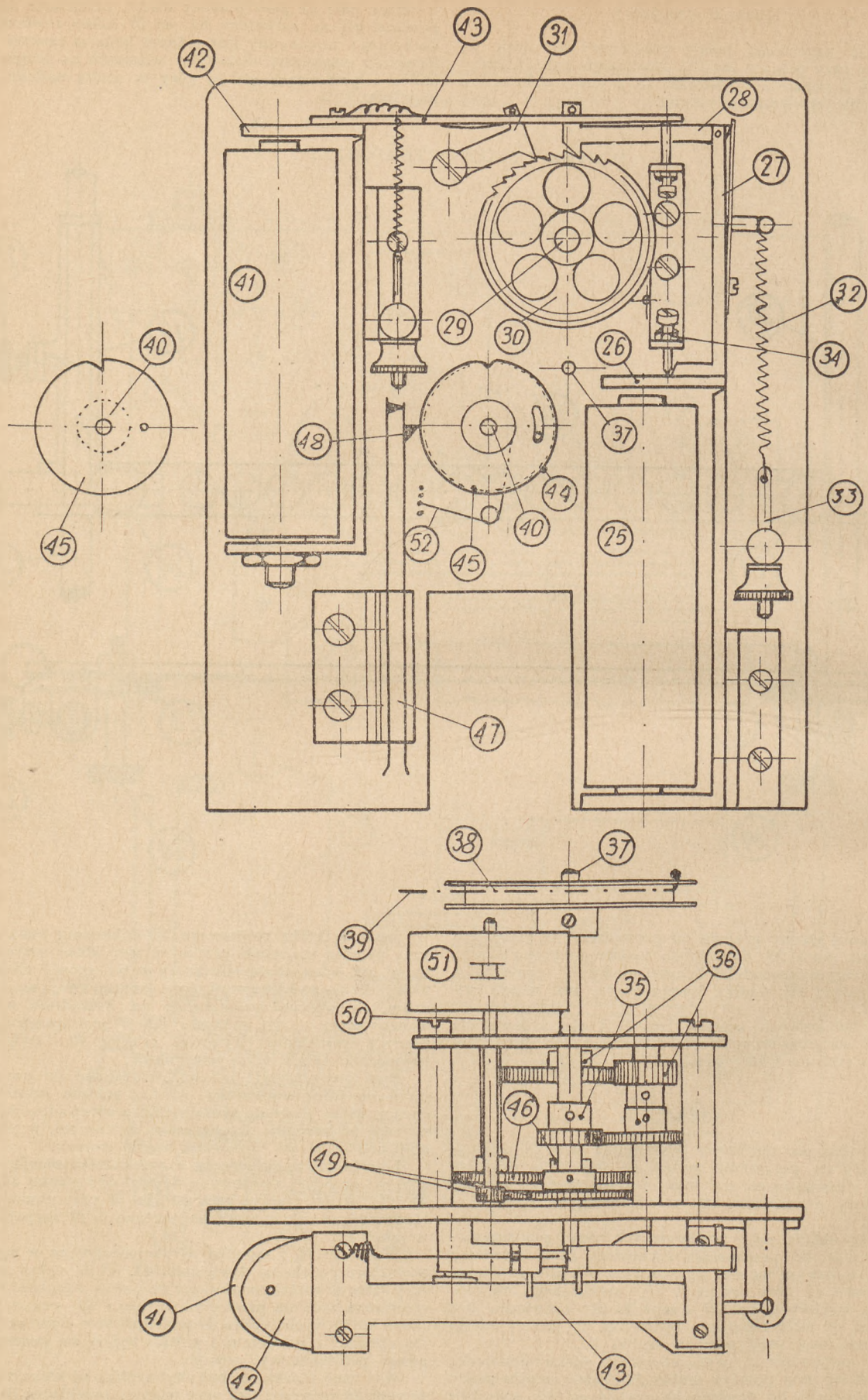
Średnicę kółka rowkowego 38 dobieramy taką, ażeby przy pełnym przesuwie piórka oś tego kółka wykonywała mniej niż jeden obrót. Unikamy w ten sposób możliwości nawijania się na kółku rowkowym jednego zwoju sznurka na drugi, co wpłynęłoby ujemnie na dokładność wykonywanego przez piórko wykresu. Oś 37 jest sprzężona przy pomocy przekładni trybowej z osią 40, wykonującą również mniej niż jeden pełny obrót.

Poza powyższymi częściami, służącymi do poruszania piórka w jednym kierunku, windka posiada jeszcze urządzenie, które służy do samoczynnego sprowadzania piórka na zero po pewnym okresie czasu, a więc np. w cukrowni co 8 godzin, tj. po skończeniu każdej zmiany.

Urządzenie to składa się: z przekaźnika luzującego 41, z kotwiczką 42 i umocowaną do niej dźwigienką 43, kółek 44 i 45, otrzymujących ruch od osi 37 przy pomocy przekładni 46, układu sprężyn kontaktowych 47 zaopatrzonych w ząbek 48.

Wychwyt 28 i zapadka 31 zaopatrzone są w sztyfciki, pod które podchodzi dźwigienka 43. O ile ciężar naprężający sznurek został podniesiony na pewną wysokość i w tym momencie zadziała przekaźnik luzujący 41, wówczas zwolnione kółko wychwytowe 30 pod wpływem ciężarka zacznie się obracać z powrotem i piórko będzie się poruszało do swego położenia wyjściowego.

Aby ruch piórka nie był zbyt szybki, oś kółka wychwytowego 29 związana jest przy pomocy przekładni 49 z osią 50, na której umocowane jest obracające się skrzydełko 51 odgrywające rolę hamulca powietrznego.



Rys. 8

Automatyczne zatrzymanie się piórka na zerze podczas ruchu wstecznego zostało rozwiązane w sposób następujący: na osi 40 windki osadzone są dwa kółka 44 i 45 z odpowiednimi wycięciami, przy czym kółko 44 przymocowane jest do osi 40 i posiada w tarczy otwór, do którego wchodzi sztyfcik kółka 45.

Po powierzchni obwodów obydwu kółek podczas ich ruchu ślizga się trójkącik przymocowany do dolnej części sprężyn kontaktowych 47. Sprężyny są włączone w szereg z przekaźnikiem 41 luzującym wychwyt 28 i zapadkę 31 i normalnie są zwarte. Przy końcu każdej zmiany następuje automatyczne zamknięcie obwodu przekaźnika luzującego 41, podniesienie wychwyty 28 wraz z zapadką 31 i ruch wsteczny piórka oraz wszystkich kółek zębatych, kółka zapadkowego i rowkowego.

W chwili przejścia wycięć wykonanych na obwodach kółek 44 i 45 pod sprężynami kontaktowymi 47 posiadającymi u dołu przylutowany trójkącik 48, ten ostatni wskakuje do wycięć, powodując rozwarcie sprężyn kontaktowych 47, zanik prądu w obwodzie przekaźnika luzującego 41, opadnięcie wychwyty 28 i zapadki 31 oraz zatrzymanie się piórka.

Ruch kółka 45 jest stale hamowany przy pomocy odpowiedniej lekkiej sprężynki 52, dotykającej jego piasty.

Licznik impulsów

W celu umożliwienia kontroli pracy tempografu oraz równoczesnego określania ilości buraków, które przeszły przez wagę buraczaną, w dolnej jego części wmontowano licznik rozmów telefonicznych na 24 V prądu stałego, mający za zadanie sumowanie impulsów przychodzących z wagi. Zajmując bardzo mało miejsca oddaje on duże usługi, ponieważ znając stan licznika na początku i końcu zmiany oraz ładunek wagi łatwo możemy obliczyć, ile buraków weszło na warsztat w ciągu zmiany.

Porównując otrzymany wynik z końcowym punktem wykresu, wykonanym przez piórko, możemy wywnioskować, czy istnieje zgodność między tymi dwoma liczbami. Poza tym, porównując ze sobą wskazania liczników tempografu i wagi buraczanej za okres jednej zmiany, możemy również mieć pewien sprawdzian pracy tempografu i nadajnika na wadze.

Obudowa aparatu

Obudowa tempografu została wykonana w postaci szafki oszkłonej, nasuwanej na aparat z przodu. W celu umożliwienia dostępu do poszczególnych jego części, zarówno ścianki boczne, jak i frontowa zawieszane są na zawiasach i mogą być otwierane, podobnie jak to ma miejsce w wagach analitycznych. Całość może być ustawiona na stole lub zawieszona na ścianie.

Od dołu aparat posiada 6 zacisków: 2 — do podłączania prądu zmiennego 220 V do nakręcania zegara elektrycznego, 2 — do doprowadzenia prądu stałego 24 V z prostownika lub baterii akumulatorów i 2 — do połączenia z nadajnikiem zainstalowanym na wadze buraczanej.

W przypadku zastosowania zwykłego zegara z naciąganiem ręcznym aparat posiada od dołu tylko 4 zaciski: 2 — do źródła prądu 24 V oraz 2 — do nadajnika na wadze buraczanej.

Nadajnik na wadze buraczanej

Jako nadajnik impulsów z wagi buraczanej może być zastosowany między innymi wyłącznik jednobiegunowy o odpowiednio solidnej konstrukcji, posiadający mocną sprężynę do ruchu wstecznego.

Łapkę naciskającą wyłącznik mocujemy z tą częścią wagi buraczanej, która podczas jej przechylania się ma odpowiednio duży skok, jak np. drążek uruchamiający licznik wagi itp.

Źródła prądu

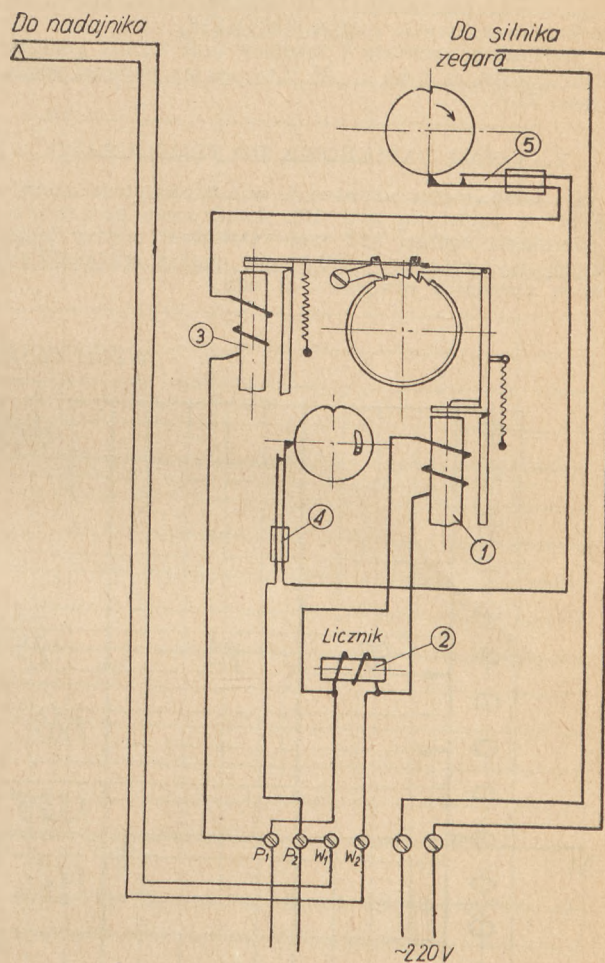
Jako źródło prądu stałego na napięcie 24 V mogą być użyte:

1. prostownik stykowy (selenowy) o mocy ok. 10 W, albo
2. bateria akumulatorów, co jest daleko pewniejsze, ponieważ daje stałe napięcie niezależne od sieci.

Schemat elektryczny

W dolnej części schematu (rys. 9) widzimy 6 kontaktów, z których 2 — są połączone ze źródłem prądu zmiennego 220 V, 2 — ze źródłem prądu stałego 24 V, pozostałe

SCHEMAT POŁĄCZEŃ ELEKTRYCZNYCH TEMPOGRAFU



Rys. 9

zaś 2 — z nadajnikiem impulsów umieszczonym na wadze buraczanej cukrowni.

Na schemacie zaznaczone są łącznie 3 obwody elektryczne:

1. przekaźnika 1 poruszającego wychwyt napędzający kółko wychwytowe przy każdym impulsie przychodzącym z wagi buraczanej, o czym była mowa poprzednio,
2. licznika impulsów 2,
3. przekaźnika luzującego 3, włączanego raz na 8 godzin przy końcu każdej zmiany.

Obwody przekaźnika ruchowego i licznika rozmów telefonicznych są względem siebie równoległe. Połączono je z zaciskami W_2 i P_1 . Zamykanie i przerywanie tych obwodów odbywa się przy pomocy kontaktów (impulsatora), umieszczonych na wadze buraczanej i połączonych z zaciskami W_1 i W_2 .

Do obwodu zaś przekaźnika luzującego włączono w szereg sprężyny kontaktowe windki 4 oraz sprężyny kontaktowe 5, przymocowane do górnej ramy tempografu. Sprężyny kontaktowe 4 normalnie są zwarte. Rozwarcie ich

następuje tylko przy końcu zmiany, kiedy piórko przy ruchu wstecznym przechodzi przez zero skali papieru. Sprężyny zaś kontaktowe 5 są normalnie rozwarte, zwarcie ich następuje również po upływie 8 godzin, licząc od początku każdej zmiany.

Kolejność działania sprężyn kontaktowych 4 i 5 jest następująca: przy końcu zmiany następuje zamknięcie sprężyn kontaktowych 5, zadziałanie przekaźnika luzującego, ruch wsteczny wszystkich kółek windki połączony z cofaniem się piórka do zera; w momencie dojścia piórka do zera sprężyny kontaktowe 4 zostają rozwarte, na skutek czego obwód przekaźnika luzującego przerywa się i ruch piórka automatycznie zostaje wstrzymany.

Przekaźniki ruchowy i luzujący oraz licznik rozmów telefonicznych są typu *L. M. Ericsson* na napięcie prądu stałego 24 V.

V. TAŚMA PAPIEROWA DO TEMPOGRAFU

Do tempografów używanych w cukrownictwie stosuje się taśmę papierową (rys. 10), dwustronnie perforowaną o szerokości ogólnej 142 mm. Odległość między jedną i drugą osią perforacji — 133,5 mm, między środkami zaś dwóch sąsiednich otworów — 6 mm.

przerób często przekracza przerób wyznaczony jako wzorcowy, przeto odcinek odpowiadający przerobowi wzorcowemu winien być odpowiednio mniejszy i praktycznie nie przekraczać 90 — 100 mm.

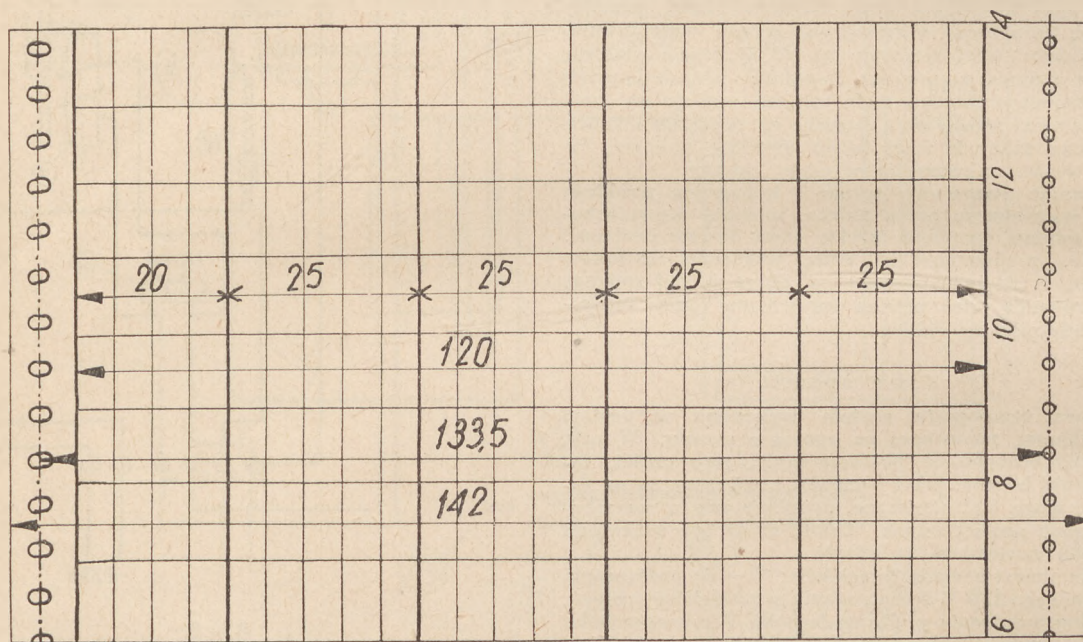
Dla lepszej czytelności wykresu skalę przerobową należy tak wyznaczyć, aby liczby odpowiadające przerobowi 250 q, względnie jej wielokrotnościom, wypadły na grubszych podłużnych liniach papieru. Celem wyjaśnienia podajemy następujące przykłady dla różnych przerobów, przyjmując czas trwania zmiany 8 godzin.

1. Przerób dobowy cukrowni 10 000 q, czyli na zmianę 3333 q,
2. Przerób dobowy cukrowni 15 000 q, czyli na zmianę 5000 q,
3. Przerób dobowy cukrowni 25 000 q, czyli na zmianę 8333 q.

Skale przerobowe dla wymienionych 3 przypadków należy wykonać według następującej tabeli:

1000 q	25 mm	1250 q	25 mm
2000 q	50 „	2500 q	50 „
3000 q	75 „	3750 q	75 „
norma	3333 q 83,3 „	5000 q	100 „

WZÓR TAŚMY PAPIEROWEJ



Rys. 10

Na papierze jest nadrukowana siatka linii podłużnych i poprzecznych o ogólnej szerokości 120 mm. Odstęp między liniami poprzecznymi wynosi 10 mm, co odpowiada prędkości liniowej powierzchni walca w ciągu jednej godziny. Z jednej strony zaopatrzone je w skalę godzinową od 0 do 24 co 2 godziny, tj. 0; 2; 4; 6 itd.

Przy 8-godzinnej zmianie w cukrowniach podziałki: 6; 14; 22 oznaczają koniec jednej i początek następnej zmiany.

Linie podłużne znajdują się w odległości 5 mm jedna od drugiej, przy czym linie odpowiadające odległościom: 0; 25; 50; 75; 100 i 120 mm, licząc od skrajnej prawej, są nadrukowane jako grubsze.

Taśma papierowa oprócz skali godzinowej, drukowane przez dostawcę, powinna otrzymać jeszcze skalę przerobową, dostosowaną do dobowego przerobu fabryki. Ponieważ każda cukrownia posiada inny przerób, przeto najpraktyczniej jest skalę tę wykonać na miejscu w cukrowni, co nie sprawia większych trudności.

Przy wyznaczaniu skali przerobowej trzeba wziąć pod uwagę, że szerokość wykresu nie może przewyższyć 120 mm, a ponieważ maksymalny osiągnięty przez cukrownię

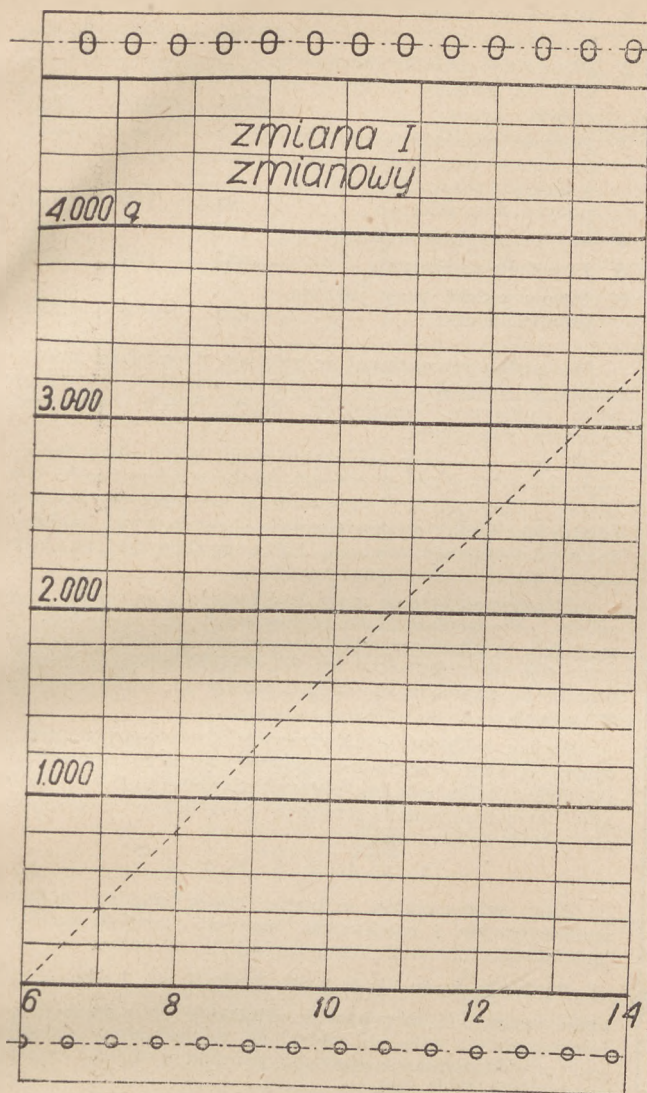
2000 q	25 mm
4000 q	50 „
6000 q	75 „
8000 q	100 „
norma	8333 q 104,2 „

Oprócz skal czasu i przerobu taśma papierowa zakłada na do tempografu powinna jeszcze posiadać wzorcową linię przerobową, wykreśloną innym kolorem niż kolor atramentu stosowanego do piórka.

Ta możliwość wykreślenia z góry linii, według której piórko winno pisać, stanowi cechę charakterystyczną tempografu, odróżniającą go od wszystkich znanych dotychczas elektrycznych przyrządów samopiszących.

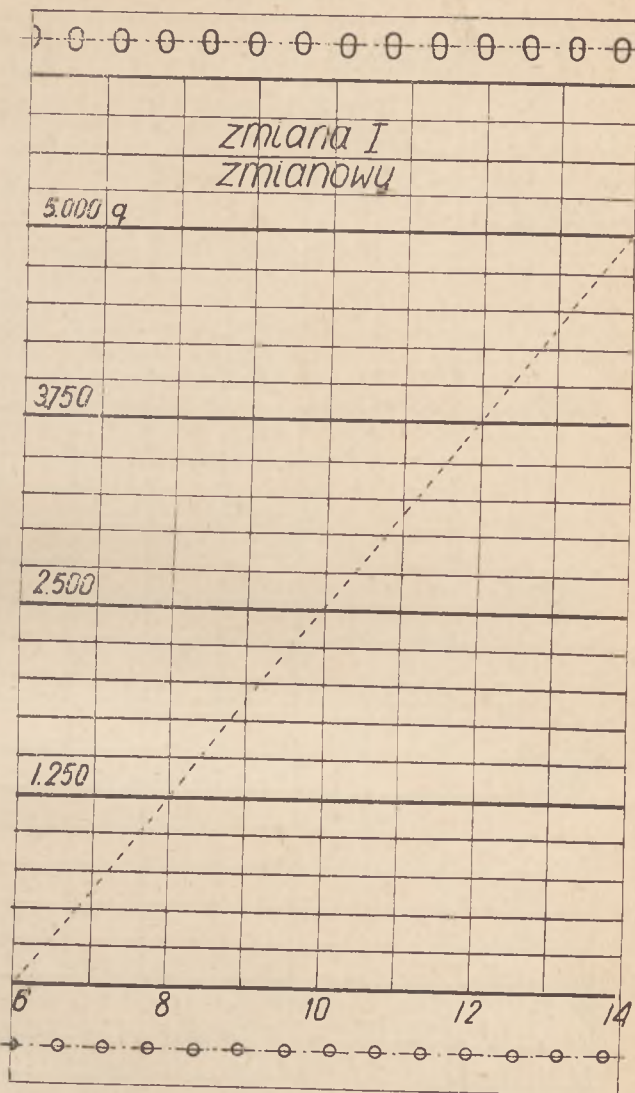
Linie wzorcową otrzymujemy łącząc punkt zerowy skali z punktem odpowiadającym ilości surowca, jaka ma być według ustalonej dla danej cukrowni normy (wzorca) osiągnięta w ciągu zmiany, czyli po 8 godzinach. Linie wzorcowe dla każdej z trzech wymienionych cukrowni zostały wykreślone na rys. 11 jako linie punktowane, na osiach współrzędnych tych wykresów podane są skale czasu i przerobu zgodnie z wymienioną poprzednio tabelą.

Przerób 10 000 q/dobę



Rys. 11a

Przerób 15 000 q/dobę



Rys. 11b

Ponieważ przerób cukrowni w razie dokonywanych w niej ulepszeń i zmian może się zwiększać, jest więc wskazane, aby linia wzorcowego przerobu była wykreślana przed kampanią, podobnie jak i skala przerobowa, na miejscu w cukrowni, według ustalonego na daną kampanię planu.

Dobowe wykresy tempografu powinny być oznaczone datą i wklejane codziennie po ich zdjęciu z aparatu do specjalnego zeszytu kontroli ciągłości ruchu cukrowni. Wymiar kartek zeszytu: 21 × 30 cm. Pod wykresem każdej zmiany winno być wpisane nazwisko jej kierownika, wszelkie zaś przestoje w dostawie surowca trwające powyżej np. 15 minut, co równa się 2,5 mm linii wykresu równoległej do osi czasu, oznaczone numerem. Również należy numerować każde zwolnienie biegu fabryki, charakteryzujące się odchyleniem pisanej linii od kierunku linii wzorcowej. Pod wykresem w rubryce przestoje i zwolnienia w pracy należy według raportów kierowników zmian wynotować kolejno powody wszystkich przerw, które miały miejsce w ciągu tej doby.

Prowadzone starannie zeszyty kontroli ciągłości ruchu stanowią bardzo cenny materiał do określania po skończonej kampanii, jakie zmiany winny być w okresie między-

kampanijnym dokonane, aby podczas następnej kampanii przez wprowadzenie przeróbek i ulepszeń osiągnąć maksimum pewności ruchu cukrowni.

Wzór jednej kartki zeszytu kontroli przedstawiony jest na załączonym wykresie (rys. 12)

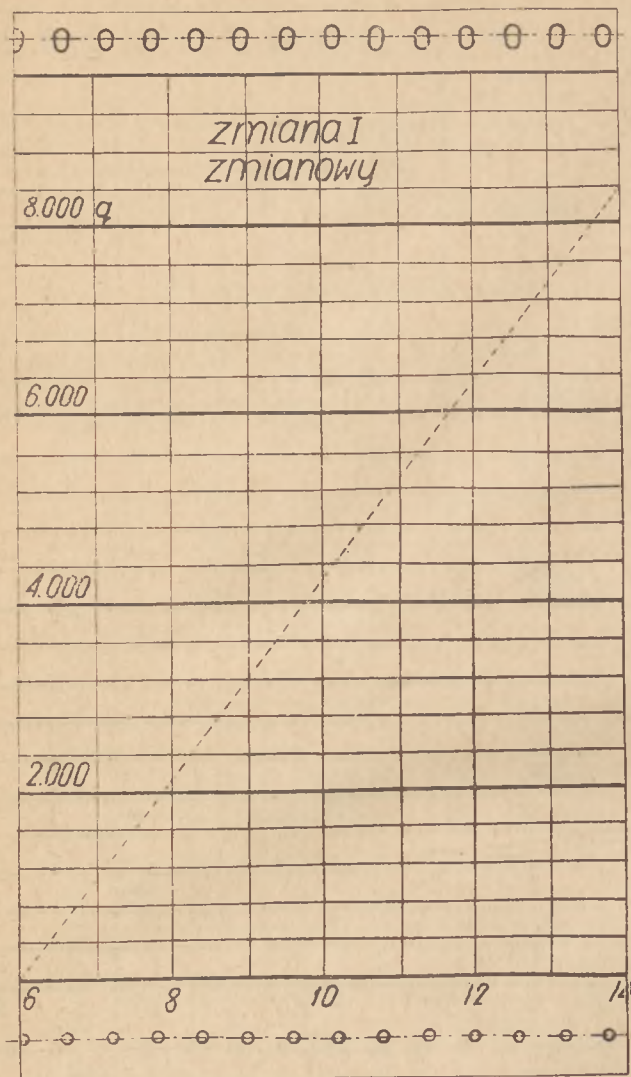
VI. POSUW PIÓRKA TEMPOGRAFU

Skalę przerobową oraz linię wzorcową wykreślamy na podstawie normy przerobowej danej cukrowni. Ażeby piórko przy pracy fabryki według planu przesuwano się wzdłuż linii wzorcowej, należy odpowiednio dostosować do tych warunków mechanizm przesuwający piórko, gdyż tylko wówczas z wykresu można będzie się orientować, jak wzrasta przerób pod względem ilościowym i jakie w poszczególnych momentach zachodzą różnice w stosunku do projektowanego wzorca, a w końcu zmiany jaki przerób został osiągnięty.

Dlatego też wytwórnia budująca tempograf winna otrzymać odnośne dane, odpowiadające warunkom pracy tempografu. W tym celu wystarczy, jeżeli cukrownia na podstawie jej możliwości produkcyjnej, zależnej od

LINIE WZORCOWE DLA CUKROWNI O RÓŻNYCH PRZEROBACH

Przerób 25 000 q/dobę



Rys. 11c

zainstalowanych mechanizmów, obliczy, jaki powinien być posuw piórka, odpowiadający jednemu impulsowi, tj. jednej wadze buraków.

Wylczenie to łatwo wykonać, ponieważ po pierwsze znana jest długość przesunięcia piórka A mm odpowiadająca normie przerobowej, po drugie wiadome są: norma przerobowa buraków na jedną zmianę — Q kwintali oraz ładunek wagi — B kwintali. Liczba impulsów w ciągu zmiany wyniesie: $\frac{Q}{B}$, zaś przesuw piórka odpowiadający jednemu impulsowi:

$$x = A : \frac{Q}{B} = \frac{A \cdot B}{Q} \text{ mm.}$$

Przesuw piórka obliczamy zazwyczaj z dokładnością do tysięcznych części milimetra. Jest to jedyna wielkość, którą przy zamawianiu tempografu musimy podać wytwórni.

Stosując wzór powyższy do 3 wymienionych przykładów, tj. dla cukrowni o różnych przerobach buraków na dobę, i przyjmując różne wartości wyrzutów wag buraków oraz różne długości przesunięć piórek odpowiadających przerobom wzorcowym na zmianę, otrzymamy posuwy

piórek według poniższej tabeli, odpowiadające jednemu impulsowi.

Posuwy te zostały obliczone z dokładnością do trzeciego znaku po przecinku.

1. Wzorcowy przerób buraków na dobę w q	10 000	15 000	25 000
2. Wzorcowy przerób buraków w q na zmianę trwającą 8 godzin	3333	5000	8333
3. Długość przesunięcia piórka na taśmie papierowej, odpowiadająca przerobowi według pozycji 2 w mm	83,3	100	104,2
4. Wyrzut wagi buraczanej w q	5	7,5	10
5. Impulsów na zmianę	667	667	833
6. Posuw piórka przy jednym impulsie x mm	0,125	0,150	0,125

Na podstawie podanej w rubryce 6 wartości posuwu piórka w milimetrach przy jednym impulsie, wytwórnia może dostarczyć tempograf, który będzie odpowiadał żądanym warunkom.

W tym celu przy zaprojektowaniu konstrukcji tempografu wytwórnia winna dobrać: kółko wychwytowe o właściwej ilości zębów, odpowiednią przekładnię trybową między kółkiem wychwytowym i rowkowym, wreszcie dokładnie obliczyć średnicę kółka rowkowego, na które nawija się sznurek ciągnący piórko.

Kółka wychwytowe mogą być budowane o różnej ilości zębów. W tempografach budowanych dla cukrowni ze względów normalizacyjnych stosowane są kółka wychwytowe w 4 alternatywach: 40, 50, 60 i 70 zębów, z których najczęściej używane są druga i trzecia tj. o 50 względnie 60 zębach.

Miedzy kółkiem wychwytowym i rowkowym przewidziane są dwie przekładnie trybowe, do których mogą być stosowane kółka zębate o różnych przekładniach. Ze względów normalizacyjnych stosunek ilości zębów w przekładniach tych dobiera się:

$$1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4.$$

Przy zastosowaniu różnych kółek między kółkiem wychwytowym i rowkowym, możemy uzyskać następujące przekładnie w 9 kombinacjach, a mianowicie:

$$1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 6; 1 : 8; 1 : 9; 1 : 12; 1 : 16,$$

które mogą być używane w zależności od przeznaczenia tempografu do różnych celów. W tempografach stosowanych w cukrownictwie używa się niemal wyłącznie ostatnią przekładnię tj. 1 : 16.

Trzecim czynnikiem wpływającym na skok piórka podczas jednego impulsu jest średnica kółka rowkowego, na które nawija się sznurek poruszający piórko.

Jeżeli przez x oznaczymy skok piórka podczas jednego impulsu, przez z liczbę ząbków kółka wychwytowego, przez n łączną przekładnię między kółkiem wychwytowym i rowkowym oraz przez D jego średnicę, wówczas możemy napisać następującą zależność:

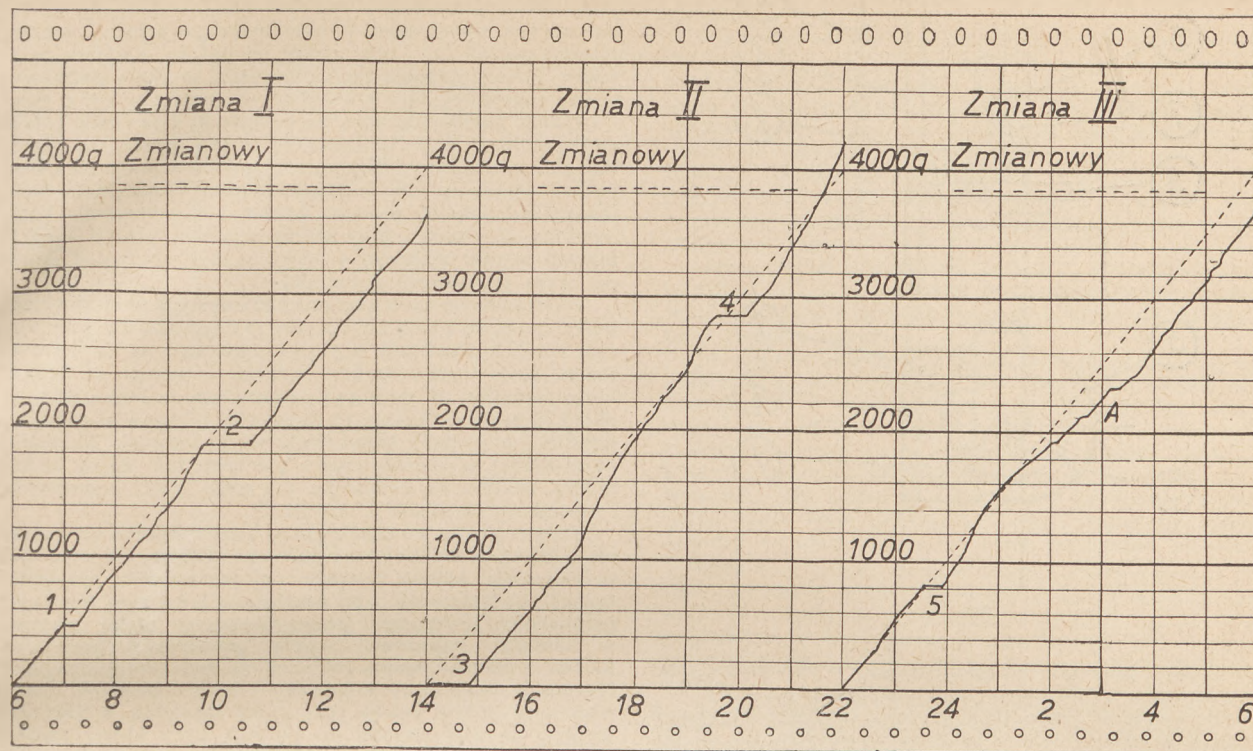
$$D = \frac{x n z}{3,14}$$

dobierając odpowiednie n i z wylczamy D . Wartość ta już nie może być znormalizowana i każdy tempograf musi otrzymać odpowiednie kółko rowkowe, dostosowane do jego warunków pracy.

Ponieważ nie jest pożądane, aby sznurek nawijający się na kółko rowkowe podczas danego okresu czasu (w cukrowni — jednej zmiany) owijał się więcej niż jeden raz, przeto przyjmując maksymalne wychylenie piórka od punktu zerowego 120 mm, kółko to nie powinno mieć teoretycznie średnicy mniejszej niż:

$$D = \frac{120}{3,14} = 38,19 \text{ mm.}$$

Z powyższego widzimy, że otrzymując z fabryki zamówienie na tempograf, w którym podano dokładnie



Wyrzut wagi 5 q.
 Licznik Tempografu
 stan końcowy: 7866
 początkowy: 5384
 różnica: 2302

Przestoje od 15 min wzwyż: 1. Naprawa przenośnika „Kreissa”. 2. Zerwanie sit pasa na surowni. 3. Czyszczenie płuczki. 4. Przepelnienie mieszadeł. 5. Zerwanie się łańcucha przenośnika grabkowego.
 Zwolnienie tempa pracy: (A) Zabijanie się noży krajalnicy.

Przerób dobowy: 11510 q.

Rys. 12

obliczony przesuw piórka przy każdym odbieranym przez niego impulsie, wytwórnia manipulując trzema parametrami, a mianowicie:

z — ilością zębów kółka wychwytowego,
 n — przekładnią trybową między kółkiem wychwytowym i rowkowym,
 D — średnicą kółka rowkowego,

potrafi ten przyrząd odpowiednio zaprojektować.

W przypadku cukrowni powyższe parametry mają, jak mówiliśmy, pewne ograniczenia, i tak:

$z = 40, 50, 60, 70$ zębów; $n = 1 : 16$; $D = 38$ mm.

Dla wymienionych 3 cukrowni wartości: z, n, D zostały obliczone w różnych alternatywach i są podane w następującej tablicy:

Przerób dobowy bura- ków w kwintal- tach	Skok piórka przy jednym impulsie	Ilość zębów kółka wych- wykowego	Prze- kładnia ogólna między osiemi kółek wych- wyto- wego i rowko- wego	Średnica kółka rowkowego
q	x mm	z	n	D mm
10 000	0,125	40,50,60,70	16	25,5; 31,8; 38,2; 44,6
15 000	0,150	40,50,60,70	16	30,6; 38,2; 45,8; 53,5
25 000	0,125	40,50,60,70	16	25,5; 31,8; 38,2; 44,6

Jak z powyższej tablicy widzimy, dla cukrowni o przerobie 10 000 q na dobę należałoby zastosować kółko wychwytowe o $z = 60$ zębów oraz kółko rowkowe o $D = 38,2$ mm, dla cukrowni o przerobie 15 000 q, odpowiednio $z = 50$ zębów, $D = 38,2$ mm oraz dla cukrowni o przerobie: 25 000 q, $z = 60$ zębów i $D = 38,2$ mm.

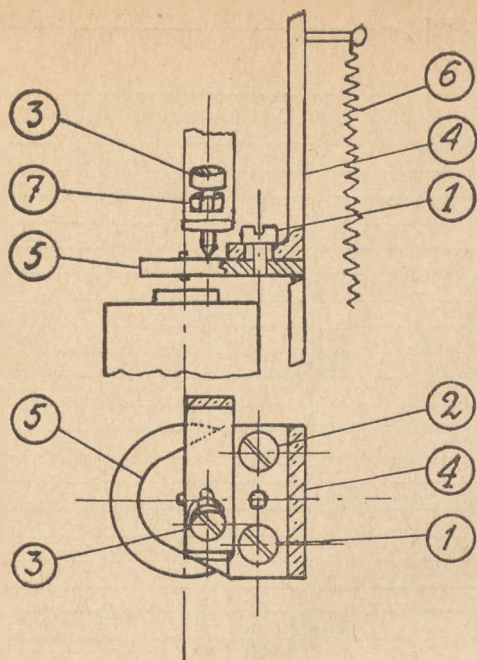
Wielkości: z, n, D , jako charakteryzujące dany tempograf, wytwórnia wybija na odpowiedniej tabliczce znamionowej i umieszcza ją na drzwiczkach frontowych przyrządu od strony wewnętrznej.

Na tabliczce tej podany jest również numer kolejny aparatu oraz numer patentu polskiego.

VII. KONTROLA CZĘŚCI DOSTARCZONYCH, REGULACJA I PRÓBA APARATU

Przy zamawianiu tempografu w wytwórni powinna być podana, jak mówiliśmy, tylko jedna wielkość zasadnicza, mianowicie — posuw piórka odpowiadający każdemu impulsowi.

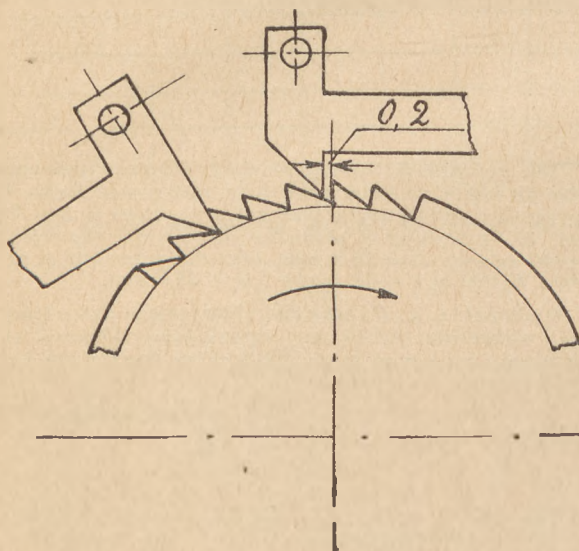
Po otrzymaniu przyrządu z fabryki sprawdzamy przede wszystkim, czy wybite na tabliczce znamionowej aparatu liczby, odpowiadające ilości zębów kółek wychwytowego i rowkowego oraz przekładni zębatej między osiami tych kółek, są zgodne z rzeczywistością, po czym przystępujemy do ostatecznego wyregulowania przyrządu w następującej kolejności: manipulując śrubkami 1, 2, 3 (rys. 13) i przesuwając jednocześnie kątownik 4 względem kotwiczki 5, ustawiamy zapadkę i wychwyt w stosunku do kółka wychwytowego w ten sposób, aby po naciśnięciu kotwiczki 5 przekaźnika ruchowego, wychwyt przeskoczył o jeden



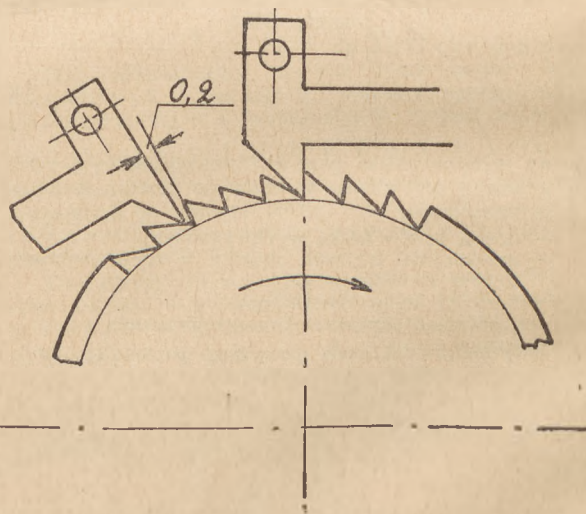
Rys. 13

zab i ażeby przy tym odległość między wychwytem i płaszczyzną zęba wynosiła około 0,2 mm (rys. 14 a).

Po puszczeniu kotwiczki 5 powinna zadziałać sprężyna 6 cofająca wychwyt wraz z kołkiem wychwytowym do pozycji pierwotnej, przy czym odległość między zapadką i płaszczyzną zęba winna wynosić również około 0,2 mm (rys. 14 b).



Rys. 14a



Rys. 14b

O ile warunek powyższy został spełniony i kółko wychwytowe za każdym naciśnięciem kotwiczki pewnie obraca się wraz z całym mechanizmem, mocujemy kątownik 4 z kotwiczką 5 dokręcając dwie śruby 1 i 2, następnie kontrolujemy śrubkę 3 nakrętką 7 i sztytujemy na stałe kątownik 4 z kotwiczką 5.

Po naciśnięciu kotwiczki przekaznika luzującego należy sprawdzić, czy kółko wychwytowe może się swobodnie obracać nie zawadzając o te części. W razie potrzeby dźwigienka winna być odpowiednio przegięta tak, aby odległość między wierzchołkami zębów kółka wychwytowego a wychwytem i zapadką wynosiła około 1 mm.

Po wyregulowaniu skoku zapadki wyjmujemy rolkę z łożysk, zakładamy taśmę papierową, a następnie po włożeniu rolki 1 z powrotem do łożysk przewijamy papier przez walec 2 zgodnie z rys. 15, umocowując jego koniec do mostka opadowego 3 przy pomocy łapek i śrubek. Należy zwrócić przy tym uwagę, że patrząc z frontu przyrządu, otwory okrągłe perforacji wraz ze skalą godzinową winny znajdować się z prawej strony, podłużne zaś z lewej.

Dalsza regulacja polega na wstępnym ustawieniu piórka na zerze skali, które odbywa się w ten sposób, że przede wszystkim luzujemy śrubkę mocującą suwaczek do sznurka, potem dociskając lewą ręką kotwiczkę przekaznika luzującego do rdzenia, palcami prawej ręki obracamy kółko rowkowe do pozycji, przy której zapadka sprężyn kontaktowych windki zaskoczy w odpowiednie wycięcie 2 kółek, po czym puszczaemy kotwiczkę.

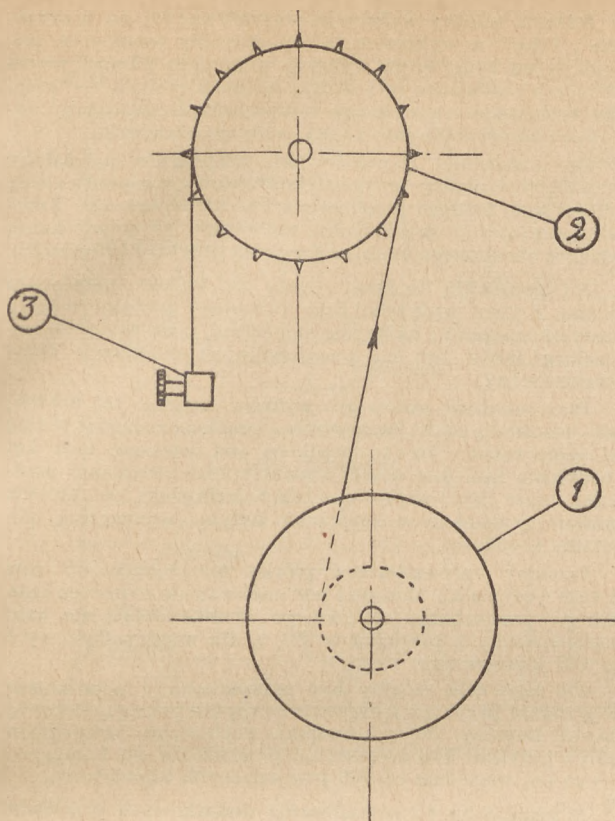
Po dokonaniu tych czynności luzujemy śrubki mocujące kółko rowkowe z osią i obracamy je do położenia, przy którym sznurek zaczyna się już układać na powierzchni rowka, przy czym odległość ciężarka wiszącego na drugim końcu sznurka od podstawy tempografu powinna wynosić około 30 mm. Osiągamy to dobierając odpowiednią długość sznurka i mocujemy kółko rowkowe do jego osi. Następnie przesuwamy suwaczek wraz z piórkiem tak, ażeby koniec piórka znalazł się dokładnie na zerze skali przerobowej i mocujemy suwaczek do sznurka.

Dalsze próby automatycznego zatrzymania się piórka na zerze skali wykonujemy już pod prądem. W tym celu przyłączamy zaciski aparatu do prostownika względnie baterii akumulatorów i po naciśnięciu lewą ręką kotwiczki przekaznika luzującego, prawą obracamy kółko rowkowe w kierunku wskazówki zegara, przesuwając przy tym piórko o odcinek około 100 mm od linii zerowej papieru. Następnie puszczaemy kotwiczkę i kółko rowkowe, potem obracamy powoli prawą ręką gałkę mosiężną w kierunku wybitej na niej strzałki do pozycji, przy której nastąpi zaskoczenie umocowanej na sprężynach kontaktowych zapadki, powodujące zamknięcie obwodu przekaznika luzującego. Kotwiczka podniesie dźwigienkę, luzując

zapadkę i wychwyt, wówczas pod wpływem ciężarka piórko zacznie samoczynnie przesuwając się od lewej ręki do prawej.

Aby piórko zatrzymało się na linii zerowej, konieczne jest, żeby w momencie dojścia piórka do zera nastąpiła przerwa w obwodzie przekaznika luzującego. Urzeczywistnia się to przy pomocy sprężyn kontaktowych windki, ślizgających się po obwodach 2 kółek mechanizmu windki, posiadających odpowiednie wycięcia, co zostało poprzednio omówione.

O ile piórko zatrzyma się za wcześnie lub za późno, wówczas luzujemy śrubkę suwaczka i po ustawieniu go na zerze, powtarzamy kilkakrotnie wyżej opisaną manipulację.



Rys. 15

Dalsza próba aparatu polega na połączeniu go z impulsatorem (zegar-matka), dającym co minuta impuls prądu do tempografu. Linia kreślona winna być prosta i po każdych 8 godzinach piórko samoczynnie winno wracać do pozycji wyjściowej.

Prędkość zegara należy tak wyregulować, aby papier w ciągu godziny przechodził 10 mm. W razie przyspieszonego lub zwolnionego biegu można go doregulować za pomocą odpowiedniej dźwigni.

Po dokładnym ustawieniu piórka na zerze dalsza obsługa tempografu polega na tym, że na początku każdej zmiany, tj. o godzinie 6, 14 i 22 zapisujemy na taśmie papierowej stan licznika impulsów i sprawdzamy, czy piórko ma dostateczną ilość atramentu. Poza tym raz na dobę pomiędzy godziną 10 i 11 rano odcinamy papier z 3 wykresami za poprzednią dobę, przesuując jednocześnie mostek (pidowy odpowiednio do góry).

Czynność ta składa się z następujących manipulacji: mocujemy przy pomocy bocznej śruby mostek (padowy do prawego pręta, luzujemy dwie łapki dociskające papier do beleczki mostka i trzymając koniec taśmy papierowej palcami lewej ręki, luzujemy prawą ręką śrubkę dociskającą mostek do pręta i podnosimy go do góry o 24 cm, tj. do linii, gdzie kończy się trzecia zmiana, po czym ponownie dokręcamy śrubę boczną do pręta, następnie przy pomocy 2 łapek dociskamy papier do beleczki mostka, obcinamy żyłką wykresy za poprzednią dobę i luzujemy boczną śrubę mostka; otrzymane w ten sposób wykresy wklejamy do odpowiedniego biuletynu, o którym dokładnie była mowa poprzednio, opisujemy je i odkładamy do akt.

Tempograf został pomyślany jako przyrząd uzupełniający szafę przerobową i przeznaczony głównie dla organów kierowniczych. Szafy sygnalizacyjne pionowe są ustawiane zazwyczaj w środku cukrowni w miejscu dobrze widocznym z daleka, tempograf natomiast instalujemy bądź w laboratorium, bądź w gabinecie dyrektora cukrowni.

VIII. ZAKŁÓCENIA PRACY TEMPOGRAFU

Zakłócenia te mogą pochodzić z następujących przyczyn: wadliwego działania nadajnika na wadze, uszkodzeń linii

łączącej nadajnik z tempografem, wreszcie nieprawidłowego działania samego tempografu. Rozpatrzmy po kolei wszystkie ewentualności, które przy tym mogą mieć miejsce.

Przy niepewnym nadajniku część impulsów może być stracona albo odwrotnie, jeżeli waga podczas wychyleń podlega silnym wstrząsům, nadajnik zamiast jednego może przekazywać do tempografu dwa i więcej impulsów następujących jeden po drugim w odstępach równych ułaskowi sekundy. Błąd ten łatwo można wykryć obserwując zachowanie się nadajnika względnie piórka tempografu, albo też porównując wskazania licznika na wadze buraczanej ze stanem licznika przy tempografie za okres np. jednej zmiany.

Jeżeli chodzi o defekty w linii łączącej nadajnik z tempografem, mogą tu zachodzić dwie ewentualności, a mianowicie: przerwa w linii lub zwarcie, co łatwo można wykryć przy pomocy induktora.

W samym tempografie mogą mieć miejsce następujące zakłócenia: zatrzymywanie się zegara na skutek zbyt dużych tarć w przekładniach trybowych między zegarem a walcem, które należy usunąć. Podczas przewijania taśmy papierowej przez walec trzeba uważać, ażeby nie była ona nałożona skośnie, poza tym raz na zmianę należy sprawdzić, czy taśma nie ma tendencji do wyjścia z ząbków. Jeżeli zegar idzie dobrze, natomiast papier się spóźnia, dowodzi to obluźowania się kółek trybowych na osiach.

Poza tym należy zwracać uwagę, ażeby zapadka była stale dociskana przez odpowiednią sprężynę oraz, ażeby kotwiczki obydwoch przekładników opierały się na swoich sztyficach, w przeciwnym przypadku wychwyt względnie zapadka zejda z kółka wychwytowego i aparat przestanie działać.

Nieodbieranie impulsów przez tempograf może pochodzić także z powodu braku prądu stałego, spowodowanego przepaleniem się bądź lamelek w gniazdku wtyczkowym, do którego podłączono prostownik stykowy, bądź też jednego lub dwóch bezpieczników, zabezpieczających obwód tego gniazdku. Tych ewentualności możemy uniknąć, stosując jako źródło prądu odpowiedni akumulator o napięciu 24 V.

Po dłuższym nieużywaniu tempografu może mieć miejsce zatrzymywanie się mostka na prętach służących jako prowadnice, powodujące zniekształcenie wykresu wykonywanego przez piórko. Przyczyna — zanieczyszczenie powierzchni prętów i dlatego przed włączeniem tempografu do pracy należy oczyścić ich powierzchnie przy pomocy zwykłej szmatki, po czym kilkakrotnie sprawdzić opadanie mostka bez papieru.

Zaoksydowanie powierzchni stykowych sprężyn kontaktowych lub ich niekontaktowanie na skutek nieodpowiedniego wygięcia może spowodować dla sprężyn kontaktowych windki niezatrzymywanie się piórka na zerze podczas ruchu wstecznego, dla sprężyn zaś kontaktowych przy przekładniach zębatych między zegarem a walcem — niecofanie się piórka do zera skali.

Jeżeli chodzi o piórko, należy uważać, ażeby była w nim stale dostateczna ilość atramentu, następnie ażeby sznurek prowadzący piórko nie spadał z bloków kierowniczych.

IX. KONTROLOWANIE PRACY CUKROWNI NA ODLEGŁOŚĆ

Idea przeprowadzenia prób kontrolowania pracy cukrowni przy pomocy fal radiowych w połączeniu z tempografem powstała w Wydziale Elektrycznym Instytutu Cukrownictwa i na kampanię 1946/47 została zmontowana przez Zakład Radiotechniki Politechniki Warszawskiej pierwsza aparatura do tego celu.

Jako obiekt wybrano cukrownię Józefów odległą od Instytutu w Warszawie o około 25 km stosując falę ciągłą o długości 10 m.

Próby te trwały zaledwie kilka dni z powodu zakończenia kampanii. Pozwoliły one wyciągnąć następujące ciekawe wnioski: kontrola na odległość jest zupełnie realna, dokładność wynosi około 2%, przy następnych próbach należy zastosować falę krótszą, ponieważ przy długości fali 10 m miały miejsce zakłócenia radiowe, pochodzące od przejeżdżających w pobliżu samochodów oraz od radio-

stacji przelatujących nad Instytutem samolotów, zwiększając w ten sposób liczbę przyjmowanych impulsów, szczególnie w ciągu dnia.

Podczas kampanii 1947/48 powtórzono powyższe próby z cukrownią Michałów, odległą od Warszawy o około 85 km, stosując falę ciągłą o długości 2 m. Doświadczenie w tym przypadku trwało kilka dni i uzyskano jeszcze lepsze wyniki niż poprzednio, przy czym różnice w stanie licznika tempografu i cukrowni nie przekraczały 3%.

X. ZAKRES ZASTOSOWAŃ TEMPOGRAFU

Przy ewentualnej seryjnej produkcji tempografów w najbliższej przyszłości koszt pojedynczego aparatu nie przekroczy prawdopodobnie trzykrotnej ceny ściennego zegara, a więc będzie stosunkowo nie wysoki.

Przyczyni się to niewątpliwie do szerszego rozpowszechnienia tych przyrządów w najrozmaitszych dziedzinach przemysłu i techniki.

W przemyśle cukrowniczym

Pierwsza seria tempografów znalazła zastosowanie w cukrownictwie do kontroli dopływu surowca na warsztat fabryczny. Zamiast surowca można przyrządem tym kontrolować ilość wyprodukowanego cukru, względnie przepływu soku przez poszczególne stacje. W tym ostatnim przypadku tempograf mógłby spełniać tę samą rolę, jak używany przed laty bardzo pożyteczny przyrząd, który jednak wskutek trudności konserwacji wyszedł z użycia, mianowicie aparat do kontrolowania pracy baterii dyfuzyjnej systemu Rassmusa.

Na wykresie podobnym do wykresu tempografu podawał on nie tylko liczbę odcigniętych podczas danej zmiany dyfuzorów, ale i wielkość każdego odciaгу. Do tego celu byłoby pożyteczne, by prędkość posuwu papieru była większa, niż w przypadku kontrolowania buraków i wynosiła 30 mm na godzinę, czyli 240 mm na zmianę, wówczas każdy wykres odpowiadałby jednej 8-godzinnej zmianie, po zakończeniu której należałoby przesunąć mostek z powrotem do góry.

Na osi odciętych wykresu byłby wyznaczony odciaг w procentach w stosunku do wagi ładunku dyfuzora. Impulsy do windki tempografu przychodziłyby od licznika soku umieszczonego na przewodzie łączącym baterię dyfuzyjną z miernikiem soku, impulsy natomiast do sprowadzania piórka na zero — od wentyla zamykającego dopływ soku.

W przemysłach pokrewnych

Oprócz przemysłu cukrowniczego możemy go również używać i w innych przemysłach zwłaszcza o ruchu ciągłym, jak na przykład: chemicznym, spożywczym itp.

W wielu fabrykach i warsztatach znajdują się maszyny, przyrządy lub całe urządzenia, od wydajności których zależna jest wydajność wytwórni jako całości. Zainstalowanie tempografu kontrolującego wydajność i ciągłość ruchu podobnych urządzeń, notującego wszelkie przestoje, może się zamortyzować w bardzo krótkim czasie.

Urządzenia nadające impulsy musiałyby w każdym przypadku być dostosowane do warunków lokalnych.

W kolejnictwie

Tempografy jako przyrządy do kontroli ruchu winny znaleźć szerokie zastosowanie przede wszystkim w kolejnictwie jako dziedzinie, w której ruch posiada znaczenie zasadnicze, a jego planowość i regularność odgrywa wielką rolę.

Po stosunkowo niewielkim przekonstruowaniu tempograf mógłby zastąpić na przykład używany do kontroli przebiegu pociągów szwajcarski przyrząd budowany przez znaną firmę Hasler w Bernie pod nazwą „Teloc“.

Różnica między wykresem otrzymywanym na przyrządzie „Teloc“ a wykresem, który dawałby tempograf, polegałaby na tym, że na wykresie przyrządu „Teloc“ na osi odciętych odkładana jest droga, na osi rzędnych — czas, gdy tymczasem na wykresie tempografu droga byłaby odkładana na osi rzędnych, a czas — na osi odciętych.

Do nadawania impulsów do tempografu należałoby zainstalować prosty przyrząd kontaktowy sprzężony z osią kół pociągu, którego przebieg ma być kontrolowany. Zwie-rałby on obwód przekaźnika ruchowego po przejechaniu jakiegoś określonego odcinka drogi, na przykład 100 metrów.

Na podstawie rozkładu jazdy na taśmie tempografu można z góry wykreślić linie przebiegu pociągu między różnymi stacjami i następnie porównać, o ile zaplanowany przebieg jazdy był na poszczególnych odcinkach drogi utrzymywany.

Przy analizie gotowego wykresu można też ustalić, jaką handlową i jaką maksymalną prędkość osiągnął pociąg na całej trasie. Im ta prędkość jest większa, tym kąt pochylenia linii jest więcej rozwarty. Do określania prędkości może być użyty specjalny kątomierz, w którym zamiast podziałek w stopniach byłyby wyznaczone podziałki szybkości.

Impulsy sprowadzające piórko tempografu do zera w tym przypadku słuszniej jest nadawać nie co pewien czas, lecz po przejechaniu określonego odcinka drogi, dla kolei podmiejskich na przykład co 50, a dla międzymiastowych co 100 kilometrów.

Do tego celu mógłby być przystosowany wspomniany poprzednio przyrząd sprzężony z osią kół pociągu, który by dawał impulsy do przekaźnika ruchowego tempografu, co na przykład 100 metrów, do przekaźnika zaś luzującego — co 50, względnie co 100 przejechanych kilometrów.

Wymagałoby to zastosowania dodatkowych przekładni redukujących liczbę obrotów osi kół pociągu, odpowiadających odcinkowi 100 metrów do 100 kilometrów, a więc o stosunku 1 : 1000, co nie nastęrcza żadnych trudności.

Dla przykładu podajemy wykres (rys. 16) dla pociągu elektrycznego podmiejskiego, kursującego między dwoma krańcowymi stacjami kolei elektrycznej: Żyrardowem i Mińskiem Mazowieckim, zatrzymującego się po drodze na 20 stacjach.

Wykres ten jako wzorcowy zbudowany jest w ten sposób, że między poszczególnymi stacjami przyjęto prędkość według rozkładu jazdy.

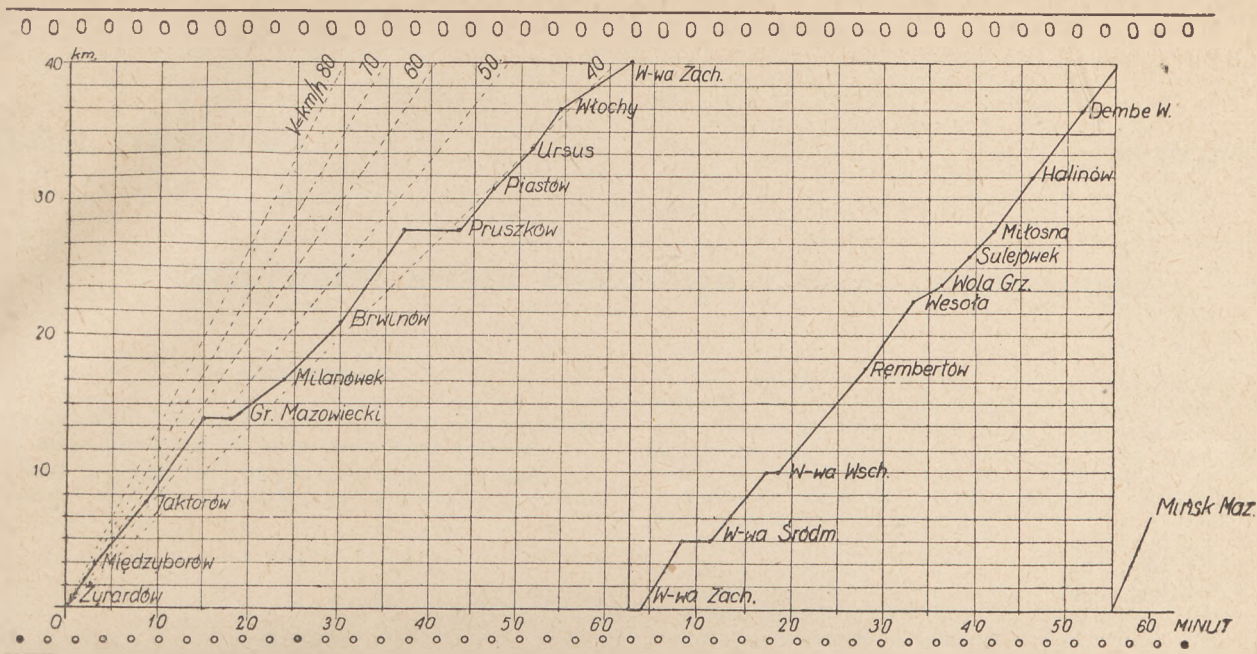
Jako wzorcowy mógłby być też używany wykres przejechany przez doświadczonego i znającego trasę maszynistę. Miałoby to szczególne znaczenie dla tras posiadających dużo łuków, wzniesień i spadków.

Poza tym w kolejnictwie tempografy mogłyby być użyte do różnych celów, jak na przykład: do kontrolowania czasu przechodzących przez daną stację węzłową pociągów, ilości pasażerów zapelniających pociągi o różnych porach dnia itp. Do tych celów wypadłoby stosować specjalnie skonstruowane nadajniki, a w niektórych przypadkach, aby nie komplikować budowy tempografów, reduktory zmniejszające w określonym stosunku ilość przekazywanych do tempografu impulsów.

Inne zastosowania

Również byłoby wysoce interesujące wykorzystanie tempografu do przedstawiania na drodze wykreślnej na przykład: frekwencji zwiedzających różne targi, wystawy itp. w różnych porach dnia przy równoczesnym sumowaniu liczby osób przez licznik umieszczony w dolnej części przyrządu, wreszcie pożyteczne mogłoby być zastosowanie tempografu do różnego rodzaju badań naukowych, przy których należy ustalić przebieg pewnych zjawisk w ciągu określonego czasu, na przykład nasilenie promieni kosmicznych przychodzących z różnych kierunków w ciągu doby itp.

Jak z powyższego widzimy, dość prosty ten aparat może znaleźć szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, szczególnie o ruchu ciągłym, w komunikacji oraz przy badaniach naukowych.



Wykres jazdy pociągu podmiejskiego-elektrycznego Nr 5324 Żyrardów—Mińsk Mazowiecki

Rys. 16

СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей статье указано значение контроля в сахарной промышленности и описаны приборы служащие для этой цели, а именно — мерник времени, световые столбы системы инж. С. Сливинского и темпограф (с 1939 г.) сконструированный в Институте Сахарной Промышленности в Варшаве согласно идее инж. С. Сливинского. Польский патент № 32794.

Прибор состоит из двух основных частей: часового механизма для перемещения бумажной ленты непрерывным движением сверху вниз и ворота предвещающего перышка в горизонтальной плоскости вследствие импульсов приходящих от свекловичных весов.

При равномерном поступлении свеклы на автоматические весы к вороту приходят импульсы в одинаковых промежутках времени.

Как равнодействующую двух взаимно перпендикулярных движений бумажной ленты и перышка получаем прямую, наклоненную к горизонту под некоторым углом, зависящим только от темпа работы сахарного завода.

Этот прибор отличается от всех известных до сих пор электрических самопишущих приборов тем, что зная норму переработки сахарного завода, т. е. план его работы, можно предварительно вычертить стандартную линию, по которой должно идти перышко.

Достоинства темпографа следующие:

- а) суммирует количество свеклы поступающей в завод от начала каждой смены.
- б) в каждый момент указывает, работает ли завод согласно плану и каково темпо работы по сравнению со стандартом.
- в) отмечает все простои и их продолжительность.

Упомянуто также об опытах контроля работы сахарного завода на расстоянии при помощи радио волн с применением темпографа и о возможности использования этого прибора в различных областях промышленности в особенности в тех, которые работают непрерывно, затем при обслуживании путей сообщения, а также при научных исследованиях.

RÉSUMÉ

On a discuté l'importance du contrôle dans la fabrication du sucre et les appareils qui étaient utilisés dans ce but, c'est à dire: l'appareil de mesure du temps, les colonnes lumineuses d'après le système de l'ing. St. Sliwinski employées depuis 1939, „tempographe” construit d'après le modèle de l'ing. St. Sliwinski, dans l'Institut de l'industrie sucrière à Varsovie.

Le „tempographe” se compose de deux parties essentielles: d'un mécanisme d'horloge ayant pour but le glissement à mouvement uniforme du haut en bas d'une bande de papier et d'un petit ascenseur mettant en mouvement une plume à écrire en plan horizontal, grâce aux impulsions données par une bascule à betteraves.

Lorsque les betteraves arrivent à la bascule automatique d'une façon régulière, les impulsions sont données à l'ascenseur dans des intervalles du temps d'une même longueur. Comme résultante de deux mouvements réciproquement perpendiculaires du papier et de la plume nous obtenons une ligne droite à certaine inclination qui dépend uniquement du train du travail dans la sucrerie.

Cet appareil diffère de tous les appareils électriques enregistreurs par ceci, que connaissant la norme du remaniement de la sucrerie, c'est-à-dire son plan de travail, on peut tracer d'avance la ligne modèle d'après laquelle la plume doit écrire.

Les qualités du „tempographe” sont suivantes:

1. Il définit la quantité des betteraves qui arrivent à la fabrication comptant à partir du moment de chaque relais.
2. Il indique à chaque moment, si le travail se déroule d'après le plan et quel est le train du travail comparé au modèle.
3. Il note toutes les interruptions du travail et leur durée.

On mentionna aussi des essais de contrôle du travail dans l'industrie sucrière à distance à l'aide de T. S. F. des ondes courtes avec l'emploi du „tempographe”.

On étudia aussi la possibilité de l'application de cet appareil dans différentes industries et spécialement dans les industries où nous rencontrons le mouvement perpétuel dans la communication et dans les études scientifiques.

Otrzymywanie kwasu erukowego z oleju rzepakowego

STRESZCZENIE

Praca niniejsza omawia możliwości wyzyskania oleju rzepakowego, jako źródła surowcowego do otrzymywania kwasu erukowego.

Dalej zapoznaje ona z literaturą dotyczącą otrzymywania kwasu erukowego oraz opisuje dokładnie metodę stosowaną przez autora.

*

WSTĘP

Olej rzepakowy zajmuje czołowe miejsce w grupie olejów roślin krzyżowych, których uprawa znana była ludzkości od szeregu stuleci. Na szerszą skalę uprawa rzepaku podjęta została przez kolonistów flamandzkich dopiero w XVIII stuleciu na terenach Dolnej Nadrenii, skąd rozszerzyła się ona na całą Europę, a także na kraje Ameryki Południowej¹⁾. Obecnie w Polsce Ludowej uprawa rzepaku stała się zagadnieniem ważnym, a olej rzepakowy jest podstawowym roślinnym surowcem tłuszczowym.

Olej rzepakowy wydobywany jest z trzech odmian roślin rzepaku: *Brassica rapa* L., *Brassica campestris* L., *Brassica napus* L. Rośliny wymienione są jedno- lub dwuroczne w odmianach letniej oraz zimowej. Najczęściej spotykana w Europie Środkowej jest odmiana rzepaku: *Brassica napus* L., której nasiona zawierają od 29—40% oleju. Zawartość oleju w nasionach tej rośliny waha się w dość szerokich granicach, zależnie od sposobu uprawy oraz warunków klimatycznych. W Polsce uprawiany jest rzepak letni (jary) i ozimy, z których letni jest rośliną jednoroczną. Uprawa jego udaje się na glebach lżejszych, piaszczystych, wydajność jednakże oleju z jego nasion jest znacznie mniejsza w porównaniu z rzepakiem zimowym. Przeciętna zawartość oleju otrzymywanego z nasion rzepaku letniego wynosi około 29%.

Rzepak zimowy jest rośliną dwuletnią, której okres wegetacji waha się od 46—48 tygodni. Zawartość oleju w nasionach rzepaku zimowego wynosi 30—40%.

Olej rzepakowy używany był początkowo głównie do celów oświetleniowych, w niewielkim zakresie służył on także w postaci surowej do celów smarnych.

Nafta i olej wyeliminowały w XIX w. olej rzepakowy, co spowodowało szukanie nowych dla niego zastosowań. W wyniku coraz bardziej wzrastającego niedołoru tłuszczowego zaczęto olej rzepakowy stosować do celów spożywczych.

Otrzymywanie oleju rzepakowego z nasion rzepaku nie różni się niczym od metod wydobywania olejów z innych nasion oleistych. Najczęściej stosowanymi metodami są: prasowanie na zimno lub gorąco oraz ekstrakcja rozpuszczalnikami organicznymi jak np. benzyną itp.²⁾. Zależnie od przeznaczenia oleju rzepakowego (do celów technicznych, czy jadalnych) stosuje się różne metody rafinacyjne, w wyniku których otrzymuje się olej bez zapachu, smaku, o jasno-żółtej barwie.

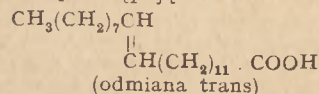
Olej rzepakowy różni się znacznie właściwościami od większości jadalnych olejów roślinnych, jak np. oleju sojowego, słonecznikowego, bawełnianego. Najbardziej charakterystyczne dla oleju rzepakowego są: niska liczba zmydlania oraz wysoka zawartość kwasu erukowego.

Pozostałe własności fizyczne i chemiczne rafinowanego oleju rzepakowego są następujące:

Przeciętny ciężar właściwy	0,911 — 0,918
Liczba zmydlania	168 — 179
Liczba jodowa	94 — 106
Liczba Reicherta	0,2 — 0,7
Załamane światła w refrakto- metry masłowym	58,5 — 59,2 (t = 40°C)
Współczynnik załamania n_D	1,4649 — 1,4654
Dopuszczalna kwasowość	3% wolnych kwasów tłuszczowych
Temperatura krzepnięcia kwa- sów tłuszczowych	12 — 19° C
Temperatura topnienia kwa- sów tłuszczowych	16 — 22° C
Zawartość substancji nie zmy- dlających się	1%
Liczba kwasowa surowych ole- jów rzepakowych	1 — 12
Zawartość siarki w olejach rze- pakowych prasowanych na gorąco	143—240 mg/l oleju
Rozpuszczalność oleju rzepako- wego w alkoholu i eterze — dobra	
Rozpuszczalność oleju rzepako- wego w kwasie octowym lo- dowatym — niecałkowita	

Z występujących w oleju rzepakowym kwasów związanych w postaci estrów mieszanych najszerzej reprezentowany jest kwas erukowy³⁾. Jest on homologiem kwasu olejowego; podobnie jak ten ostatni posiada on jedno podwójne wiązanie i ilość węgla w cząsteczce: 22.

Sumaryczny wzór jego wynosi: $C_{22}H_{42}O_2$. Wzór przestrzenny przedstawia się następująco:



W normalnych warunkach kwas erukowy jest ciałem stałym krystalicznym o temperaturze topnienia 34° C i jest rozpuszczalny w alkoholu i eterze⁴⁾. Pod wpływem HNO_2 przechodzi w izomeryczny kwas brassydynowy (odmiana cis) o temperaturze topnienia 61° C.

Badania wykazały, że całkowite nasylenie podwójnych wiązań chlorowcami w nienasyconych kwasach tłuszczowych zachodzi zależnie od położenia podwójnych wiązań w cząsteczce, a mianowicie podwójne wiązania, znajdujące się w pobliżu grupy karboksylowej, nasycają się trudno i niecałkowicie, natomiast w wiązaniach nienasyconych dalej odsuniętych od grupy karboksylowej nasylenie, zwłaszcza bromem i chlorem, następuje łatwo.

¹⁾ Dr L. Ubbelohde — Chemie, Analyse u. Technologie der Fette u. Öle, 1920.

²⁾ Hilditch T. P. — The industrial chemistry of the fats and waxes, 1946.

³⁾ Schönfeld — Chemie u. Technologie der Fette u. Fettprodukte, 1928.

⁴⁾ Dr J. Lewkowitsch — Chemische Technologie u. Analyse der Öle u. Wachse, 1905.

W myśl tego co zostało wyżej powiedziane, porównując wzory budowy kwasu olejowego z kwasem erukowym, nasuwa się przypuszczenie, że większe oddalenie w kwasie erukowym grupy karboksylowej od podwójnego wiązania (o 4 atomy węglowe) powinno wpływać na większą aktywność jego nienasyconego wiązania w porównaniu do analogicznego wiązania w kwasie olejowym.

Występowanie kwasu erukowego nie ogranicza się wyłącznie do oleju rzepakowego. W mniejszych ilościach spotyka się kwas erukowy także w nasionach innych roślin krzyżowych np. w oleju gorczycznym.

Poznanie oleju rzepakowego pod względem składu chemicznego oraz własności, jak również opracowanie metod przerobu, powinno pójść poza zastosowaniem jego do celów spożywczych, w kierunku znalezienia szerszych zastosowań dla kwasu erukowego. Pochodne kwasu erukowego jak bezwodniki, chlorobezwodniki, aminy, aminokwasy i alkohole mogą posiadać duże znaczenie jako produkty wyjściowe do ewentualnych syntez szeregu środków pomocniczych w przemyśle włókienniczym.

STRESZCZENIE WYNIKÓW DOTYCHCZASOWYCH WAŻNIEJSZYCH PRAC NAD WYODRĘBNIENIEM KWASU ERUKOWEGO ORAZ ZBADANIEM JEGO WŁASNOŚCI

Pierwszym, który wyodrębnił kwas erukowy był *St. Darby* w r. 1849⁵⁾. Wyżej wzmiankowany autor traktował olej gorczyczny roztworem NaOH aż do całkowitego zmydlenia. Otrzymane mydła sodowe przeprowadzał w mydła ołowiowe, z których wyodrębniał kwas erukowy, opierając się na różnej rozpuszczalności mydeł ołowiowych z kwasów nasyconych i nienasyconych. Otrzymany przez niego kwas erukowy wykazywał temperaturę topnienia 34° C.

*Fitz*⁶⁾ wyodrębnił kwas erukowy z olejów ziaren winogron. Kwas erukowy otrzymał z mydeł potasowych, rozkładanych następnie H_2SO_4 .

Dalsze prace, zmierzające do wyodrębnienia kwasu erukowego z olejów roślin krzyżowych, polegały na wykorzystaniu różnic rozpuszczalności soli ołowiowej kwasu erukowego w zależności od temperatury. We wrzącym eterze rozpuszcza się 1 gram soli ołowiowej kwasu erukowego w 17 cm³, podczas gdy w 16° C dla rozpuszczenia tej samej ilości soli potrzeba 450 cm³ tegoż rozpuszczalnika.

Badania *Websky*⁷⁾ i *Hausknecht*⁸⁾ pozwoliły na stwierdzenie, że pod działaniem HNO_3 kwas erukowy (odmiana trans) ulega izomeryzacji, przechodząc w wyżej topiący się kwas brassydynowy (odmiana cis). W odróżnieniu od soli ołowiowej kwasu erukowego, sól ołowiowa kwasu brassydynowego jest wyjątkowo trudno rozpuszczalna w eterze. Ci sami autorzy stapiając z KOH sole potasowe kwasu erukowego otrzymali ostatecznie kwas arachinowy o temp. topnienia 73—75° C oraz niewielką ilość kwasu octowego. Te badania potwierdziły niebicie, że podczas stapiania z KOH cząsteczka kwasu erukowego ulega degradacji, rozpadając się na dwie niesymetryczne części, na kwasy: arachinowy i octowy. Należy podkreślić, że zarówno w wyniku działania stopionego KOH, jak i stężonego HNO_3 następuje przerwanie łańcucha kwasu erukowego. W każdym z podanych wypadków miejsce, w którym to przerwanie łańcucha następuje, jest inne. W reakcji z HNO_3 rozzerwanie łańcucha następuje między węglami połączonymi podwójnym wiązaniem. W wyniku traktowania kwasu olejowego kwasem azotowym powstaje mieszanina kwasów jedno- i dwuzasadowych. Pierwsze składają się z mieszaniny kwasów od mrówkowego do kapronowego, drugie z kwasów: adypinowego, pimelinowego i suberynowego.

Kwas erukowy daje pod działaniem ciepłego Br i gazowego Cl produkty przyłączania: kwasy dwubromo- i dwuchloroerukowy⁹⁾.

*Reimer, Will*¹⁰⁾ posługiwali się w celu otrzymania kwasu erukowego inną metodą, stanowiącą pewną modyfikację metody opisanej przez *Darby*. Do wydzielania kwasu eru-

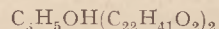
kowego używano głównie glejty ołowiowej, przy pomocy której zmydlało oleje. Mydła ołowiowe ekstrahowano eterem i z pozostałości wydobywano kwas erukowy przez rozkład soli ołowiowej kwasem solnym. Metoda powyższa jest w wypadku otrzymywania większych ilości kwasu erukowego niewygodna. Poza tym otrzymany produkt zawierał dość duże ilości zanieczyszczeń. Wobec tego *Reimer* i *Will* zastosowali metodę prostszą. Olej rzepakowy zmydlał alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu. Z otrzymanych mydeł potasowych odpędzali nadmiar alkoholu, zaś mydła potasowe rozkładali rozcieńczonym H_2SO_4 . Otrzymane kwasy tłuszczowe rozpuszczali w trzykrotnej ilości 95-procentowego alkoholu etylowego i chłodzili do temp. 0° C. Podczas wymrażania wydzielali się kwas erukowy w postaci iglastych kryształów, które oddzielali przez filtrację, po czym rozpuszczali je ponownie na ciepło w 95-procentowym alkoholu etylowym i wymrażali w 0° C. Oczyszczony w powyższy sposób kwas erukowy topił się w temp. 34° C.

Niezależnie od wyżej opisanych metod, usiłowano wydobyć kwas erukowy w postaci glicerydu¹¹⁾.

W świeżym oleju rzepakowym nie udało się znaleźć normalnego trójglicerydu kwasu erukowego, natomiast znaleziono jednozasadowy gliceryd tegoż kwasu erukowego.

W beczkach z olejem rzepakowym, magazynowanym przez czas dłuższy zaobserwowano tworzenie się na dnie żółto-białej gęstej masy. Bliższe badania wykazały, że stanowi ona po oddzieleniu pozostałego oleju stały produkt tłuszczowy, topiący się w 47° C. Celem oczyszczenia tego ostatniego rozpuszczano masę w niewielkiej ilości eteru. Po odsączeniu zanieczyszczeń, przez traktowanie roztworu alkoholem, wytrącano z roztworu eterowego bezbarwne kryształy. Powtarzając powyższą operację z eterem i alkoholem otrzymano całkowicie czysty produkt, który po zmydleniu i zakwaszeniu dawał czysty kwas erukowy. Przypuszczano początkowo, że ma się tu do czynienia z trójglicerydem kwasu erukowego. Powyższe przypuszczenia nie znalazły w dalszych pracach potwierdzenia. Przed dokonaniem tego spostrzeżenia nie były znane naturalne estry gliceryny z 1 lub 2 resztami kwasów tłuszczowych. Opisany więc tłuszcz był pierwszym napotkanym w przyrodzie tego rodzaju przykładem.

Zgodnie z wynikami analizy wzór dla opisanego tłuszczu jest następujący:



Dwuercyna tworzy jedwabistobłyszczące kryształy, jest łatwo rozpuszczalna w eterze i ligroinie, trudno natomiast we wrzącym alkoholu. Nie zostało wyjaśnione, czy dwuercyna występuje już w świeżym oleju rzepakowym, czy też powstaje podczas magazynowania oleju z kwasu erukowego, wydzielającego się z trójglicerydów zawartych w oleju rzepakowym. Istnieje duże prawdopodobieństwo słuszności ostatniego przypuszczenia.

Kwas erukowy, podobnie jak inne kwasy nienasycone, daje charakterystyczne reakcje dla grupy karboksylowej oraz reakcje charakterystyczne dla kwasów nienasyconych.

Kwas erukowy daje następujące reakcje z grupą karboksylową:

1. ogrzewanie z alkoholem etylowym daje ester etylowy kwasu erukowego, będący gęstą oleistą cieczą, która wrze bez rozkładu pod zwykłym ciśnieniem w 360° C,
2. stapianie z PCl_5 i PCl_3 prowadzi do otrzymania bezwodnika i chlorobezwodnika kwasu erukowego,
3. przepuszczanie gazowego NH_3 przez eterowy roztwór bezwodnika kwasu erukowego prowadzi do otrzymania krystalicznej brei, stanowiącej w przeważającej części amid kwasu erukowego,
4. gotowanie kwasu erukowego lub jego bezwodnika z aniliną daje anilid trudno rozpuszczalny w alkoholu, natomiast łatwo w eterze i benzenie,
5. redukcja grupy karboksylowej kwasu erukowego (przeprowadzonego uprzednio w ester) prowadzi do otrzymania alkoholu erucylowego¹¹⁾.

Z reakcji charakterystycznych dla kwasów nienasyconych wymienić należy:

1. utlenianie kwasu erukowego przy pomocy stężonego H_2SO_4 i nadsiarczanu amonu — otrzymuje się wówczas kwas dwuoksybehenowy o temp. topnienia 99—91° C,
2. redukcja kwasu erukowego prowadzi do powstania kwasu behenowego.

5) *St. Darby* — *Liebigs Annalen der Chemie* 69,1.

6) *Fitz* — *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft* 4,442.

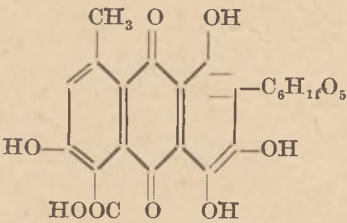
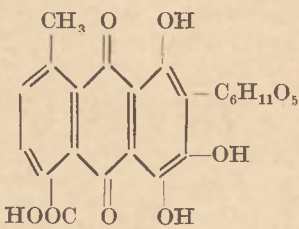
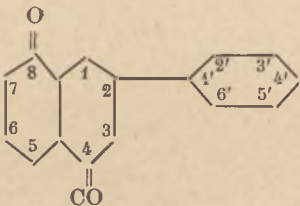
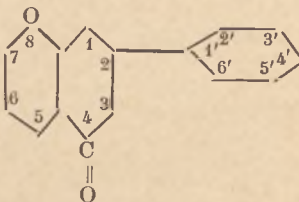
7) *Websky* — *Journal f. Prakt. Chemie* (1) 58,449

8) *Hausknecht* — *Liebigs Annalen der Chemie* 143,41

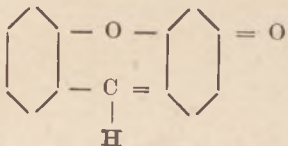
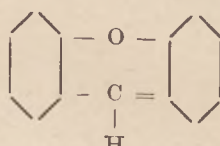
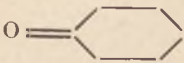
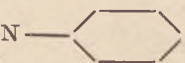
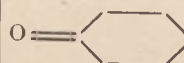
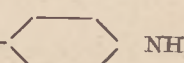
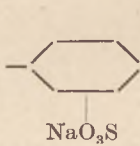
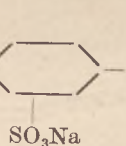
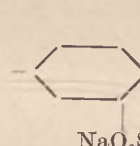
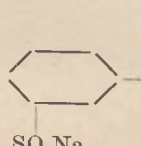
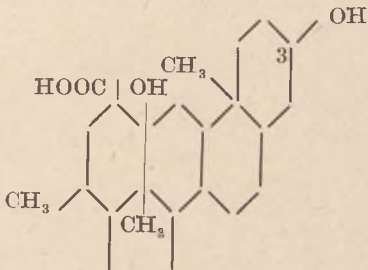
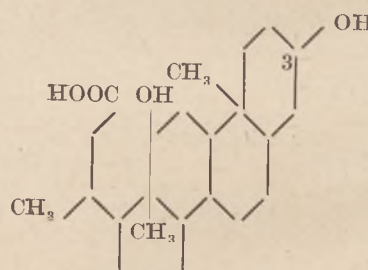
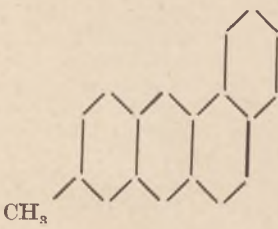
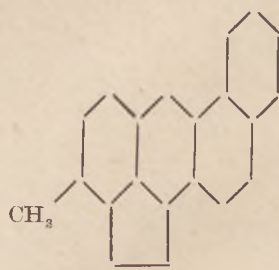
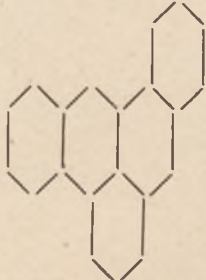
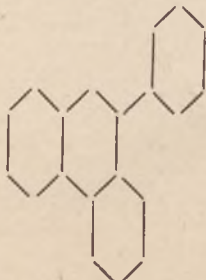
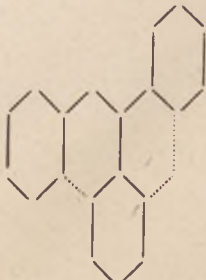
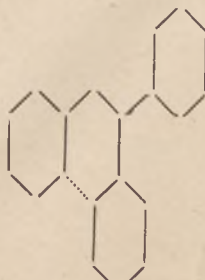
9) *Holt* — *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft* 24,4123

10) *Reimer, Will* — *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft* 19, 3322.

11) *Willstätter, Mayer, Hüni* — *Liebigs Annalen der Chemie* 378,101.

Str.	W i e r s z	J e s t	P o w i n n o b y é
56	1 od dołu, prawy	fenatremowej	fenantrenowej
58	1 wzór od dołu, lewy		
58	3 wzór od góry, prawy		
60	29 od dołu, lewy	Qwercitron	Qwercitron
63	27 od dołu, lewy	биологически	биологических
63	26 od dołu, lewy	особееное	особенное
63	24 od dołu, lewy	отдельеын	отдельные
63	22 od dołu, lewy	ие	не
65	1 od góry, lewy	577. 15/. 16	663 : 577. 15/. 16
70	27 od góry, lewy	108 — 115	112 — 115
71	15 od dołu, prawy	Caractenzation	Characterization



Str.	W i e r s z	J e s t	P o w i n n o b y ć
8	27 od dołu, lewy	—patrz rys. 9). Rzut poziomy	—patrz rys. 9, Rzut poziomy
8	31 od dołu, prawy	swego końca	lewego końca
21	1 od góry	621—79	664.1 : 621 - 79
42	35 od góry, lewy	отдельных	отдельных
42	11 od dołu, lewy	Al'effet	En effet
45	3 wzór od góry, lewy		
45	1 wzór od góry, prawy	 	 
46	2 wzór od dołu, lewy	 	 
48	3 wzór od góry, lewy		
48	4 wzór od góry, lewy		
49	5 i 6 wzór od góry, prawy	 	 

Kwas erukowy wydzieliłem z oleju rzepakowego w następujący sposób:

Do prób używałem surowego oleju rzepakowego, nie bielonego. Olej zmydlałem wodnymi roztworami wodorotlenku potasowego. Kwasu tłuszczowego z otrzymanych mydeł potasowych wydzieliłem rozcieńczonym roztworem kwasu solnego. Do poszczególnych prób używałem 303,3 g oleju rzepakowego, z którego uzyskiwałem 291 g kwasów tłuszczowych ($d_{20}^0 = 0,882 \text{ g/cm}^3$). Naważki powyższe rozpuszczałem w 95-procentowym alkoholu etylowym. Stężenie kwasów tłuszczowych w tak przyrządzanych roztworach wynosiło 33% objętościowych. Wymrożone w temp. 0°C kwasy tłuszczowe po oddzieleniu na chłodzonym filtrze rozpuszczałem ponownie w 95-procentowym alkoholu etylowym, postępując podobnie jak w powyżej opisanym wypadku. Stężenie kwasów tłuszczowych wynosiło podczas drugiego wymrażania również 33% objętościowych. Odsączone kwasy tłuszczowe po drugim wymrażaniu rozpuszczałem w 75-procentowym wodnym roztworze alkoholu, przy czym stężenie kwasów w alkoholu wynosiło tym razem 20% objętościowych. Wymrażałem w 0°C . Przeciętna wydajność czystego kwasu erukowego wyniosła w przeliczeniu na użyte kwasy tłuszczowe 18,5%, w przeliczeniu zaś na użyty olej 17,75%. W następnym etapie prac, stosując ten sam rozpuszczalnik, powtarzałem opisane wyżej czynności, jednak wymrażanie kwasów prowadziłem w temperaturze -20°C .

Zgodnie z przewidywaniami wydajność czystego kwasu erukowego była większa i wyniosła 33,5% w przeliczeniu na kwasy tłuszczowe, 32,14% — w przeliczeniu na olej. Zaznaczyć należy, że wymrażanie w -20°C prowadziłem dwustopniowo, tzn. najpierw wymrażałem roztwory w 0°C , a następnie oddzielony w 0°C przesączałem wymrażałem w temp. -20°C . Miało to na celu łatwiejsze operowanie znacznymi ilościami osadów.

Aczkolwiek literatura²⁾ podaje zawartość kwasu erukowego w oleju rzepakowym 40—60% ogólnej ilości kwasów, jednakże w moich próbach wydajności wyższych od uprzednio podanych uzyskać mi się nie udało.

WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń wydzieliłem z surowego oleju rzepakowego czysty kwas erukowy z wydajnością 33,5% w przeliczeniu na wyjściowe kwasy tłuszczowe. Z uwagi na to, że teoretyczna zawartość kwasów tłuszczowych w oleju rzepakowym wynosi 95,95%, powyższa wydajność kwasu erukowego pozwala na otrzymywanie tego kwasu w skali przemysłowej.

Przy opracowywaniu metody technicznej otrzymywania kwasu erukowego z oleju rzepakowego pozostałaby do rozpatrzenia sprawa wyboru innych rozpuszczalników poza alkoholem etylowym, mogących znaleźć zastosowanie do frakcjonowanej krystalizacji kwasu erukowego.

Za odrębne zagadnienie uważać należy sprawę użytkowania pozostałych kwasów tłuszczowych, po wyodrębnieniu kwasu erukowego, gdyż jest to ilość znaczna, wynosi bowiem 60,5% całości kwasów tłuszczowych zawartych w oleju.

STRESZCZENIE WYNIKÓW PRACY

Wymrażając kwasy tłuszczowe oleju rzepakowego w temp. 0°C uzyskano wydajność 18,5%, wymrażając kwasy tłuszczowe oleju rzepakowego w temp. -20°C uzyskano wydajność 33,5% czystego kwasu erukowego, w przeliczeniu na użyte kwasy tłuszczowe.

Wydzielony przeze mnie kwas erukowy posiadał następujące cechy charakterystyczne: (w nawiasach umieszczono dane z literatury):

Temp. topnienia	33,5—34,5 $^\circ \text{C}$	(33,5—34,0 $^\circ \text{C}$) ¹⁾
Liczba kwasowa	164,5	(166) ¹⁾
Liczba jodowa	73,8	(74,7) ⁴⁾
Postać krystaliczna	— igły	Barwa śnieżno-biała.

Olej rzepakowy dotychczas znajduje u nas zastosowanie przede wszystkim jako olej jadalny oraz w postaci utwardzonej do produkcji margaryny i ceresu.

Zdaniem prof. J. S. Turckiego należałoby zastanowić się i, jeśli to będzie możliwe, podjąć badania w kierunku stwierdzenia, jaką rolę w metalolizmie ustroju ludzkiego odgrywa kwas erukowy, jako główny składnik oleju rzepakowego oraz jakie jest fizjologiczne działanie omawianego kwasu, zwłaszcza na układ nerwowy.

Jakkolwiek najogólniejsze kryteria¹²⁾ dotyczące przyswajalności tłuszczów orzekają, że decydującym czynnikiem jest tutaj prawie zupełna płynność przyswajanego tłuszczu w temperaturze ciała ludzkiego (36—37 $^\circ \text{C}$), nie mamy zupełnej pewności, czy organizm ludzki może przyswoić takie kwasy tłuszczowe, które dotychczas przez niego nie były spożywane i w organizmie ludzkim nie występują. Powyższe zastrzeżenia można mieć także w stosunku do glicerydów takich kwasów, nawet gdyby udało się je otrzymać o dostatecznie niskiej temperaturze topnienia.

Wprawdzie w tkance tłuszczowej psów i szczurów karmionych olejem rzepakowym znaleziono kwas erukowy, jednakże w normalnych warunkach nie występuje on u nich wcale. Stwierdzono wprawdzie, że przyswajanie kwasu erukowego przez organizmy zwierzęce odbywa się bez wyraźnych zaburzeń, nie wiadomo jednak, czy daje się to pogodzić z ich normalnym metabolizmem.

Wyjaśnienie tej kwestii należy do kompetencji fizjologów, którzy jak najprędzej powinni tę sprawę wysświetlić.

Z kolei nasuwa się pytanie, czy i w jakim stopniu można będzie wykorzystać olej rzepakowy, a zwłaszcza zawarty w nim kwas erukowy do przerobu chemicznego na artykuły o zastosowaniu technicznym. Mam tu na myśli zużytkowanie oleju rzepakowego oraz samego kwasu erukowego do produkcji oraz syntezy środków szeroko dziś używanych do celów włókienniczych¹³⁾, jak np.:

1. sulfonowane pochodne oleju rzepakowego (produkty zastępcze dla oleju tureckiego),
2. mydła monopolowe różnych typów w rodzaju typu Humectol CX i Avirol AH,
3. sulfonowane alkohole erucylowe typów: Gardinol CA, Sapomerane A, Sapomerane ST,
4. produkty kondensacji chlorobezwodników kwasu erukowego z hydroksyetasanosulfonianem sodowym (typ Igeponu A), z N-metylotauryną (typ Igeponu T), z sarkozyną (typ Medialanu A),
5. produkty kondensacji alkoholu erucylowego z pirydyną (typ Velanu),
6. mydła kationowe otrzymywane w drodze kondensacji np.: niesymetrycznej dwuetylenodwuaminy z chlorobezwodnikiem kwasu erukowego.

Z-inicjatywy prof. J. S. Turckiego opracowaniem niniejszych tematów zajął się Dział Tłuszczowy G-IPR i S.

Jeżeli we wszystkich wymienionych wyżej produktach udało się całkowicie lub częściowo zastąpić kwasem erukowym znajdujący się w niedostatecznych ilościach na naszym rynku kwas olejowy, byłoby to niewątpliwie dużym sukcesem tym więcej, że kwasu erukowego wobec wzmożonej uprawy rzepaku będziemy mieli pod dostatkiem.

Dalsze prace mogą wykazać, jak dalece słuszne są powyższe przewidywania. W każdym razie dotychczasową pracę należy uważać za wstępny etap do dalszych badań.

¹²⁾ Food Manufacture 25,23 (1950).

¹³⁾ Dr J. Hetzer — Chem. Grundlagen der Schaum-, Wasch-, Netz-Dispergiermittel-Fette u. Seifen, 1942(364).

1. *Fileti, Ponzio* — Journal f. Prakt. Chemie (2) 48, 323
2. *Baruch* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 26, 1867
3. *Darby* — Liebigs Annalen der Chemie 69, 1
4. *Webbsky* — Journal f. Prakt. Chemie (1) 58, 449
5. *Fitz* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, 4, 442
6. *Bull* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 39, 3575
7. *D. Holde i C. Wilke* — Zeitschrift angew. Chem. 35, 289 (1922)
8. *K. Taufel i C. Bauschinger* — Zeitschrift angew. Chem. 41, 157 (1928)
9. *N. Saizew* — Journal f. Prakt. Chem. (2) 50, 67
10. *Holt* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 24, 4127
11. *Reimer, Will* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 19, 3320
12. *Hausknecht* — Liebigs Annalen der Chemie 143, 41
13. *Otto* — Liebigs Annalen der Chemie 127, 184
14. *Kraft, Nördlinger* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 22, 819
15. *K. Weilandt* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 29, 1325
16. *Eijkman* — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 12, 163
17. *Webbsky* — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1853, 443
18. *Timofejew* — Chemisches Zentralblatt 1905, II, 436
19. *Eijkman* — Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 12, 163—165
20. *Stohmann, Langbein* — Journal f. Prakt. Chemie (2) 42, 368
21. *Reimer, Will* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 19, 3321
22. *M. Saizew, C. Saizew, A. Saizew* — Żurnal russkawy fiziko-chimiczeskawo obszczestwa 24, 482
23. *Fileti, Ponzio* — Gazzetta Chimica Italiana 23, II, 395
24. *Urwanzow* — Journal f. Prakt. Chemie (2) 39, 335
25. *Albiski* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 33, 2910
26. *Holt* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 24, 4124
27. *Goldschmidt* — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1876, 579
28. *Vavon* — Chemisches Zentralblatt 149, 999
29. *Böhringer u. Söhne* — Patent niemiecki 187788, Chem. Zentralblatt 1907, II, 1287
30. *Otto* — Liebigs Annalen der Chemie 135, 226
31. *Luginin, Kablukow* — Chemisches Zentralblatt 1907, II, 133
32. *Ponzio* — Gazzetta Chimica Italiana — 35, II, 396
33. *Bayer u. Co* — Patent niemiecki 186214 — Chemisches Zentralblatt 1907, II, 956
34. *Bayer u. Co* — Patent niemiecki 180087 — Chemisches Zentralblatt 1907, I, 434
35. *Aleksandrow, N. Saizew* — Żurnal russkogo fiziko-chimiczeskogo obszczestwa 24, 490
36. *Fileti, Ponzio* — Gazzetta Chimica Italiana 23, II, 392 27, II, 298
37. *Warmbrunn, Stutzer* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 36, 3605
38. *Shukow, Schestakow* — Żurnal russkogo fiziko-chimiczeskogo obszczestwa 40, 836
39. *Schaal* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 40, 4787
40. *Mai* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 22, 2435
41. *Sudborough, Gittings* — Journal of the Chemical Society of London 95, 319
42. *Webbsky* — Journal f. Prakt. Chemie 58, 456
43. *Kraft* — Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 32, 1599

СОДЕРЖАНИЕ

В результате проведенных исследований выделено из сырого рапсового масла чистую эруковую кислоту с выходом 33,5% при перенесении на исходные жирные кислоты.

Этот выход ввиду высокого содержания жирных кислот в рапсовом масле (более 90%) позволяет на получение по описанному методу эруковой кислоты в промышленном масштабе.

Следует отметить, что литература описывающая методы получения эруковой кислоты ограничивается самыми описаниями отдельных действий, не указывая получаемых выходов. Ввиду сравнительно простоты метода получения эруковой кислоты с хорошим выходом, является вопрос исполь-

зования ее для производства вспомогательных средств для текстильной промышленности вместо применяемой до сих пор олеиновой кислоты.

Олеиновая кислота появляется у нас в недостаточных количествах, в то время как эруковую кислоту, ввиду усиленной культуры рапса, можем иметь в достаточном количестве.

Дальнейшие исследования касающиеся замещения олеиновой кислоты эруковой кислотой, при производстве вспомогательных средств для текстильной промышленности покажут на сколько правильны выше указанные предположения. Настоящая работа является предварительным этапом дальнейших исследований.

R É S U M É

À l'effet des recherches réalisées, on a isolé de l'huile de colza crue — l'acide érucique pur, avec rendement de 33,5% en conversion aux acides gras de base.

Vu un contenu élevé des acides gras dans l'huile de colza (au-dessus de 90%), ce rendement permet d'obtenir l'acide érucique pour l'usage industriel d'après la méthode décrite.

Il faut constater, que la littérature présentant les méthodes d'obtenir l'acide érucique, se borne aux descriptions des procédés particuliers, et n'informe pas sur les rendements obtenus.

Vu une relative facilité d'obtenir l'acide érucique d'un bon rendement, il se pose la question de son utilisation pour la production des mati-

res auxiliaires à l'usage dans l'industrie textile, au lieu de l'acide oléique, employé jusqu'à présent. L'acide oléique est produit en Pologne dans des quantités insuffisantes, tandis que, grâce à la culture accrue du colza, on peut obtenir l'acide érucique en abondance.

Les travaux prochains pour remplacer l'acide oléique par l'acide érucique pour la production des matières auxiliaires pour l'industrie textile montreront, dans quelle mesure ces prévisions sont justes.

Le travail précédent n'est que la première étape d'introduction aux travaux qui vont suivre.

B. WIĘCŁAWEK

Uwagi nad stosowaniem barwników syntetycznych i naturalnych do barwienia produktów spożywczych

STRESZCZENIE

Na podstawie zebranych materiałów nasuwają się wątpliwości w możliwościach używania w dotychczasowych rozmiarach barwników syntetycznych dla celów spożywczych.

Silną rzecz obserwuje się nawrót do barwienia artykułów spożywczych barwnikami roślinnymi.

Ostrożne jednak podchodzenie do rozwiązania zagadnienia doboru barwników nie pozwala na przyjęcie za absolutnie pewne barwników pochodzenia roślinnego z układem antrachinonowym, benzopirenowym, katechinowym itp.

Zagadnienie barwienia żywności wymaga przede wszystkim z punktu widzenia fizjologii wnikliwego i mozolnego rozpracowania.

*

Część I

BARWNIKI SYNTETYCZNE

Syntetyczne związki chemiczne, jako środki pomocnicze do wykańczania produktów użytkowych i artykułów żywnościowych, od dawna wprowadzono do różnych gałęzi przemysłu spożywczego. W miarę rozwoju tego przemysłu zagadnienie właściwego stosowania tych związków w artykułach żywnościowych wymaga oceny ich przydatności przede wszystkim pod względem zdrowotnym. Taka ocena powstać może tylko dzięki wysiłkom i wspólnej pracy w dziedzinie chemii, fizjologii i higieny.

Stosowanie odpowiednich barwników w przemyśle spożywczym jest jednym z trudniejszych zagadnień do rozwiązania. Tego rodzaju środki pomocnicze do wykańczania artykułów żywnościowych sprawiają wiele kłopotu nie tylko instytucjom kontrolującym jakość badanego produktu i zawartych w nim domieszek barwnika, ale i tym, którzy usiłują określić wpływ używanego barwnika na żywy organizm, przyjmujący syntetyczne związki chemiczne.

Początkowo konsument z niedowierzaniem odnosił się do barwionych artykułów żywnościowych i unikał używania tych produktów. Rozwój przemysłu spowodował jednak wprowadzenie co raz to innych artykułów i przyciągnął uwagę i ostrożność spożywcy. Na straży jego zdrowia stanęły specjalne instytucje higieny. Wydają one zarządzenia pozwalające używania tylko pewnych barwników lub zabraniające barwienia niektórych produktów. Opinia wydana przez instytut higieny często zostaje złagodzona twierdzeniem, że barwniki syntetyczne wprowadzone do ustroju w stosunkowo drobnych ilościach nie oddziałują na organizm ludzki. Wątpliwości te powinny być rozwiązane wspólnie przez fizjologa, patologa i chemika.

Przeglądając spis barwników spożywczych dopuszczonych rozporządzeniami władz należy przede wszystkim wyjaśnić przypadkowość zgrupowania tych związków małym zarzeczem historycznym.

Szybki rozwój chemii związków węgla, a barwników syntetycznych w szczególności przyczynił się w znacznej mierze do wprowadzenia tego rodzaju związków chemicznych do przemysłu spożywczego. Otrzymane produkty

z destylacji smoły węgla kamiennego umożliwiły opracowanie pierwszych barwników, które bezkrytycznie wprowadzono do barwienia artykułów spożywczych. Dzięki pracom *Hofmanna* nad destylacją smoły z węgla kamiennego, do których krytycznie odnosił się *J. Liebig*, *Mene* otrzymał aminoazobenzen, powszechnie potem używany jako żółcień do masła. *Witt* i *Caro* opracowali syntezę chryzoidyny, którą pod sekretem fabrycznym produkowano do czasu, aż *Hofmann* zanalizował i ogłosił jej skład i sposób otrzymywania. *Roussin* otrzymał pierwsze barwniki azowe w odcieniu pomarańczowym. Zaraz zastosowano je do barwienia produktów spożywczych. *Caro* przez sulfonowanie barwników trójfenylometanowych opracował nowy barwnik fuksynę kwasową. Równocześnie w związku z podróżami do krajów zamorskich, a szczególnie Ameryki Południowej, zbadano cały szereg napotkanych tam roślin, których soki stosowano do barwienia produktów spożywczych. Chęć imitowania tych barwników skierowała prace chemików Europy do dalszych poszukiwań i w ten sposób powstały nowe barwniki o nazwach egzotycznych, jak roccelina, kokceina itp.

Tak więc autorytet *Kekulego*, prace *Hofmanna*, *Caro* *Witta* i innych przyczyniły się do bezkrytycznego wprowadzenia tych barwników do przemysłu spożywczego.

Dopiero współdziałanie medycyny z chemią w badaniach nad skutkami stałego dawkowania związków chemicznych do organizmu żywego dały szereg uwag i ostrzeżeń, w wielu wypadkach jeszcze do dziś nie sprecyzowanych, jednak przekonujących i o znaczeniu zasadniczym dla zdrowia ludzkiego.

Aby wprowadzić w poruszone zagadnienie zainteresowanego tym tematem konsumenta, chemika, producenta, higienistę lub lekarza, należy przede wszystkim zapoznać ich z syntetycznym barwnikiem, potrzebami klasyfikacji tych barwników, teorią o grupach chromoforowych i auksochromach. Następnie należy zestawzić obecnie dopuszczone barwniki spożywcze według grup charakterystycznych i poddać je krytycznemu rozważaniu.

Sztucznym lub syntetycznym barwnikiem nazywa się produkt wytworzony drogą reakcji chemicznych z destylatów smoły węgla kamiennego, posiadający własności barwienia lub nadawania zabarwienia substancji stanowiącej przedmiot użytkowy. Barwnik musi odpowiadać wymaganiom stawianym przedmiotowi użytkowemu.

Barwnik stosowany praktycznie w wykończalnictwie nosi nazwę barwnika technicznego lub rynkowego. Barwny związek organiczny, który nie znalazł zastosowania w praktyce, jest barwnikiem o znaczeniu teoretycznym.

Ilość i rodzaj barwników praktycznych stale się zmienia. Barwniki o lepszych cechach użytkowych, wyprodukowane z mniejszą stratą materii i energii, wypierają z użycia barwniki stosowane uprzednio. W zależności od własności barwnika, postępu wiedzy i uświadamienia konsumenta okres praktycznego użytkowania barwnika może być długotrwały lub szybko przemijający.

Barwniki posiadają charakterystyczne własności farbiarskie i w zależności od tych cech specjalnych dzielą się na barwniki włókiennicze, fotograficzne, spożywcze, do badań mikroskopowych itp. Oczywiście z wymagań życia

istnieją grupy niesprężone, których obecność, jak na przykład aminowej lub wodorotlenowej, wzmacnia działanie obecnych w cząsteczce chromoforów. Te grupy nazwano auksochromami.

Grupy chromoforowe, chromogenowe i auksochromy, bez uwzględnienia teorii elektronowej budowy materii, znane były i praktycznie stosowane przy klasyfikacji opracowanej przez O. N. Witta w roku 1876, na podstawie obserwacji nad barwnikami azowymi.

Witt sporządził klasyfikację specjalnych grup lub wiązań atomowych charakteryzujących barwniki, którym to grupom przypisywał decydujące znaczenie w powstawaniu barwnika, względnie jego rodzaju lub typu. Grupę taką nazywał Witt barwotwórczą to jest chromoforową. Przez połączenie grupą chromoforową dwóch lub więcej rodników aromatycznych otrzymuje się układy atomowe, które Witt nazywa chromogenami, czyli rodzajami barwy. Barwniki syntetyczne zatem dadzą się podzielić na następujące grupy chromoforowe zobrazowane w chromogenach:

Nowoczesne ujęcie wyjaśnienia zjawiska powstawania barw związków chemicznych uzależnione jest od układu elektronów i ich zachowania się w cząsteczce barwnika. Związek chemiczny absorbuje pewien zakres promieni z widma światła białego i dla oka sprawia wrażenie w barwie dopełniającej. Światło składa się z promieni o różnych długościach fal, z których widoczne dla oka ludzkiego mieszczą się w granicach 4 000 do 8 000 Ångströma, a złożone z wybranych fal światło w granicach określonych długości daje wrażenie odpowiedniej barwy. Tak na przykład fale świetne o długości 4 000 do 4 250 Å posiadają barwę fioletową, 5 100 do 5 300 Å — zieloną, od 6 400 do 7 300 Å — czerwoną itd. Związki chemiczne absorbują światło w różnym stopniu, lecz większość nie wykazuje absorpcji selektywnej w zakresie fal widzialnych. Są to substancje bezbarwne, posiadające smugi absorpcyjne tylko w ultrafiolecie, tj. w zakresie widma poniżej 4 000 Å.

Zjawisko absorpcji jest związane z drganiem elektronów w częstocie substancji organicznej, stosownie do pobudzania wywołanego przez promienie świetlne o specyficznej częstotliwości drgań. Jeżeli elektrony są mocno powiązane, jak to ma miejsce dla związków alifatycznych, będą one mogły jedynie reagować i absorbować światło o krótkich długościach fal i wysokiej częstotliwości. Jeżeli jednak elektrony stają się bardziej ruchliwe, tj. luźniej związane, a zwykle występuje to przy zgrupowaniu kilku wiązań nienasyconych w częstocie, drgania ich odpowiadają światłu o falach dłuższych, w wyniku czego będzie zużytkowanie części energii promieniowania i powstanie zjawisko absorpcji w zasięgu widma widzialnego. Zgodnie z powyższym barwne związki posiadają wiązania nienasycone, a przez redukcję tracą swą barwę zmieniając własności elektronów, które znów mocniej są powiązane.

Prosty związek nienasycony absorbuje światło raczej w pobliżu granicy widma widzialnego. Związki posiadające wiele wiązań nienasyconych wywołują złożoną absorpcję i gdy zachodzi zjawisko pochłonięcia wszystkich widzialnych promieni z wyjątkiem tego, który odpowiada na przykład fioletowi, to będzie dla oka wyglądać jak oddzielna barwa. Wywołanie wrażenia barwy fioletu dla oka nastąpi również i w tym wypadku, gdy związek zaabsorbuje fale świetlne dopełniające do fioletu, a mianowicie żółto-zielone i przeto prześle pozostałe odbite światło.

O związkach barwnych mówi się, że ich barwa potęguje się, jeśli smugi absorpcyjne przesunięte są w kierunku dłuższych fal świetlnych. Tak na przykład dwie grupy fenylowe powiązane różnymi grupami nienasyconymi dadzą związki chemiczne o różnym zabarwieniu. W zależności od stopnia przesunięcia absorpcji światła do coraz to dłuższych fal można ułożyć dla tych związków, a raczej ich wiązań podwójnych zgodnie z ich ruchliwością elektronową, następujący szereg:



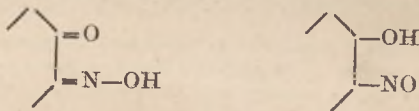
Grupy nienasycone, sprawiające powstawanie smug absorpcyjnych w pobliżu światła widzialnego, nazwano grupami chromoforowymi, a cząsteczki zawierające chromofory — chromogenami.

Zwykle więcej niż jedna grupa chromoforowa musi występować w związku chemicznym, aby wywołać barwę. Występowanie barwy jest więc uzależnione od sprzężenia luźnych elektronów, kilku poszczególnych grup. Jednak

1. *Barwniki azowe.*



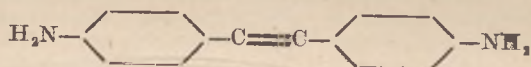
2. Barwniki chinonooksynowe (nitrozowe).



chinooksyn

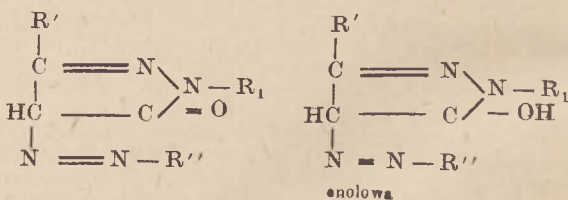
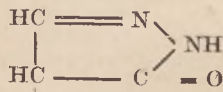
nitrozowy

3. Barwniki stylbenowe.



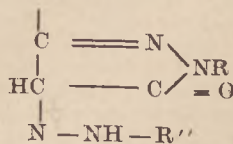
lub ogólnie $\text{Rar}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{Rar}$

W osobną grupę wydzielono barwniki, zawierające pierścień heterocykliczny pyrazolonowy. Są to głównie barwniki azowe

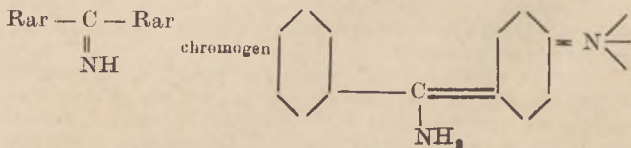


●nolowa

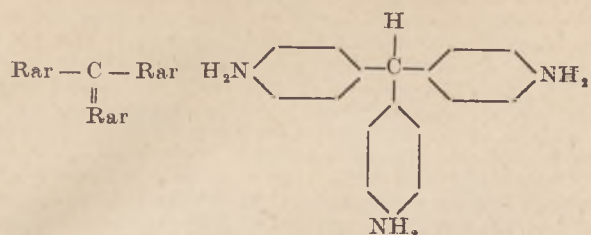
i związki hydrazo



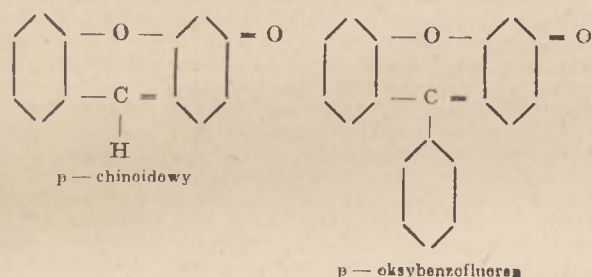
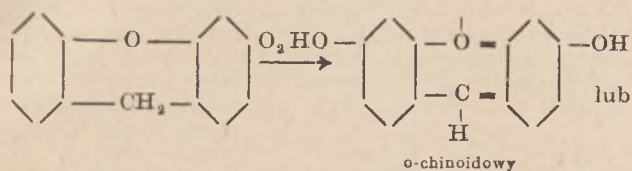
4. Barwniki ketominowe.



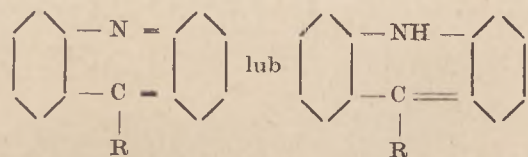
5. Barwniki trójfenylometanowe, gdzie Rar oznacza grupę fenyłową jak i naftylową lub bardziej skomplikowane.



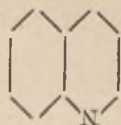
6. Barwniki ksantenowe.



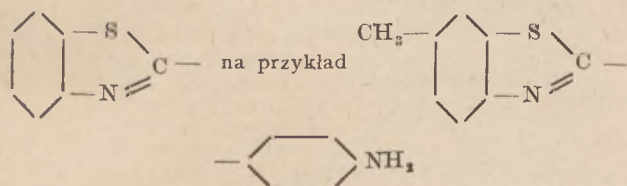
7. Barwniki akrydynowe.



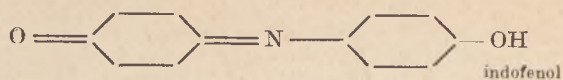
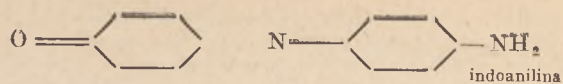
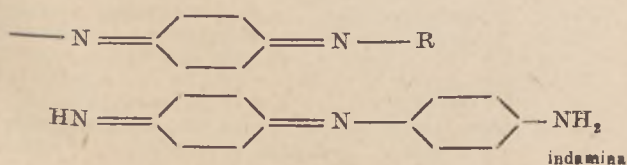
8. Barwniki chinolinowe zawierające chinolinę lub związania chinaldynowe jako chromogen.



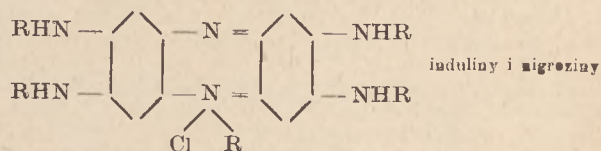
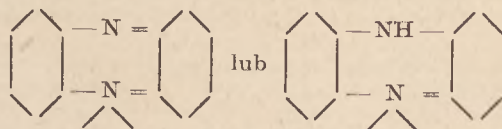
9. Barwniki tiazolowe lub tiobenzenylowe.



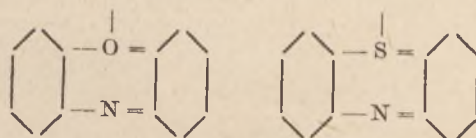
10. Barwniki indaminowe (chinonoiminowe) indoaniliny, indofenole.



11. Barwniki azynowe.



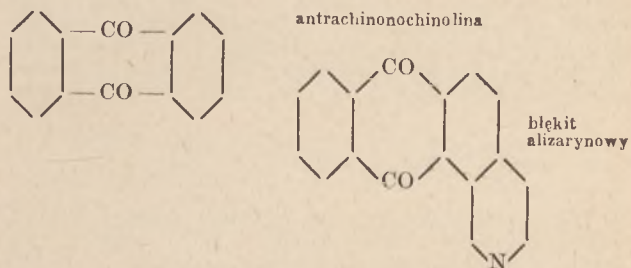
12. Barwniki oksazynowe i tiazynowe.



13. Barwniki siarkowe, zawierające w cząsteczce siarkę, ułatwiającą rozpuszczanie tych związków w siarczku sodowym. Siarka może tworzyć grupy tiofenolowe, siarczki alkilowe i aryłowe, pierścienie tiazolowe, tiazynowe i azynowe siarkowane, piazotiolowe, azotiolowe itp. utworzone przez bezpośrednie siarkowanie. W niektórych barwnikach siarkowych można dopatrywać się grupy tionaftenowej.

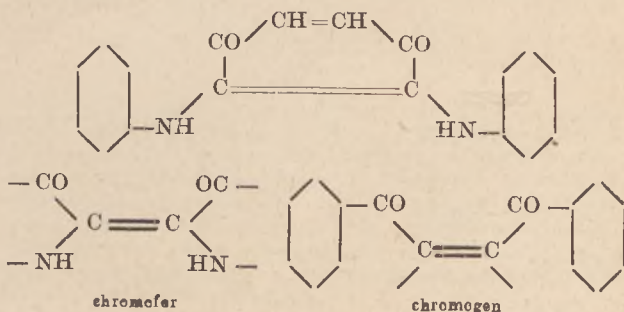
14. Barwniki hydroksyketononowe lub hydroksychinony i hydroksylaktony utworzone z benzofenonowych pochodnych oksynaftochinonów, kumaryny itp.

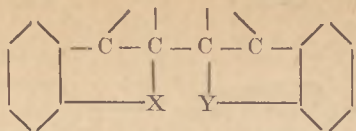
15. Barwniki antrachinonowe.



16. Kadziowe barwniki antrachinonowe, zawierające tę samą grupę chromogenową antrachinonu.

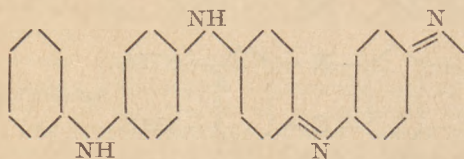
17. Barwniki indygoidowe — indygo, tioindygo.





Ogólnie grupę tę charakteryzują cztery atomy węgla powiązane w łańcuch, do którego w środkowych ogniwach mogą być dołączone jeszcze inne grupy zamykające z węglem pierścienie heterocykliczne.

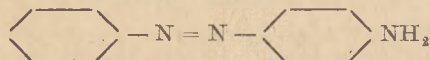
18. Czerń anilinowa, czerń dwufenylowa i inne utleniane barwniki.



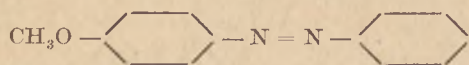
Układy chromogenowe tłumaczą dobrze własności wszelkich dotychczas znanych barwników syntetycznych. Niektóre z nich są ściśle wzorowane na barwnikach spotykanych w przyrodzie i jako naturalne barwniki roślinne stosowane były od dawna. Te więc barwniki roślinne stały się zasadniczymi wzorami i drogowskazami, którymi kierowała się w swoim rozwoju chemia organiczna, szczególnie związków aromatycznych.

Witt stwierdził, że przez przyłączenie lub wprowadzenie do chromogenu barwnikowego grup, które nazwał ujawniającymi barwę lub auksochromowymi, powstaje dopiero barwnik. Dla barwników azowych i trójsfenylometa-nowych ta teoria doskonale się nadaje, gdyż powstawanie tych barwników jest związane z grupami auksochromowymi, jak grupą NH_2 i OH na przykład w barwnikach azowych.

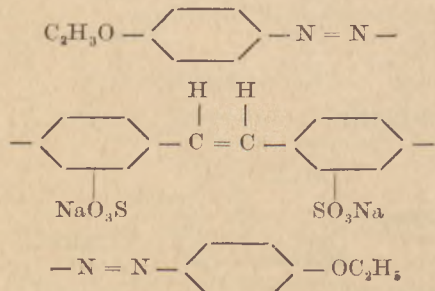
Według Witta zatem w najprostszym barwniku azowym aminoazobenzenu, odkrytym w 1861 r. przez Kekulego, o budowie:



widać trzy elementy barwotwórcze Witta: grupa azowa — chromofor, grupa azobenzenu — chromogen i grupa aminowa-auksochrom, analogicznie jak w odpowiednim oksyazobenzenu. Wydawałoby się, że tak ugruntowana teoria ma mocne podstawy. Witt początkowo wszystkim innym grupom odmawiał charakteru auksochromowego, np. grupom eterowym. Metoksyazobenzenu nie był według Witta barwnikiem, gdyż nie miał grupy auksochromowej.



Ponieważ jednakże grupy te wpływały w mniejszym lub większym stopniu na powstawanie barwy związków, powstała potrzeba zrobienia pewnego ustępstwa i grupom takim, jak SO_3H , Cl , Br , NO_2 , grupom metoksy i etoksy zaczęto przypisywać charakter chromowpływowy, tj. jedne z nich nazywano „podnoszącymi barwność” — „hypsochromy”, inne obniżającymi, tj. „bathochromy”. Jednak opracowano barwnik chryzofeninę, zawierający dwa chromofory i żadnego auksochromu typu Witta, a mianowicie:



Zachwianą teorię zaczęto ratować różnymi uzupełnieniami o pewnych barwotwórczych własnościach różnych pierwiastków, na przykład przypisywano azotowi wyłączną zdolność tworzenia barwy niebieskiej.

Z drugiej strony K. Graebe podał, że większość ciał chemicznych barwnych jest chinonami lub posiada chinoidową budowę. Zwrócono uwagę na wcześniej od Witta wygłoszony pogląd Graebego i Liebermana o wpływie budowy chinoidowej na zabarwienie związku organicznego. Tak powstała teoria chinoidowa barwników, która w wielu wypadkach jest łączona z teorią Witta.

Barwniki syntetyczne, otrzymywane w oparciu o produkty ze smoły węgla kamiennego, uzyskały nazwę barwników anilinowych, której to nazwy niektórzy chemicy unikają dla zrozumiałych powodów nieścisłości, chociaż ma ona swoje uzasadnienie historyczne.

Za twórcę barwników anilinowych uważany jest Anglik William Perkin, uczeń Hofmanna. Interesował się on środkami leczniczymi i między innymi pracował nad syntezą chininy. Przypuszczał, na podstawie empirycznego wzoru chininy, że przez utlenianie allylotoluidyny otrzyma chininę według równania:



Przez utlenianie dwuchromianem potasowym allylotoluidyny otrzymał czerwonobrunatną substancję. To samo doświadczenie powtórzył w roku 1856 z siarczanem aniliny i z czarnego osadu ekstrahował patentowany barwnik fiołkowy, który nazwał purpurą tyryjską, a następnie morewiną. Wydajność barwnika nie przekraczała 1,5% teorii. Jednocześnie, w roku 1854 profesor Warszawskiej Szkoły Głównej, Jakób Natanson, otrzymał czerwoną substancję przez ogrzewanie chlorku winylowego z aniliną.

Anilina zawierająca toluidyny została nazwana „aniliną dla czerwieni”. W roku 1860 Medleck i Nicholson znajdują sposób otrzymywania barwników z aniliny dla czerwieni przez utlenianie kwasem arsenowym. Stąd zapewne uwarło się rozpowszechnione pojęcie o trujących własnościach barwników anilinowych.

Do celów spożywczych dopuszczone obecnie barwniki posegregowano według układu Witta w następujące grupy:

I. Monoazowe:

1. Żółcień kwaśna
2. Chryzoidyna
3. Sudan I
4. Sudan G
5. Tropeolina
6. Oranż I
7. Rocealina
8. Ponceau 2R
9. Czerwień bordeaux
10. Cocceina nowa
11. Ponceau 3R
12. Amarant
13. Czerwień lakowa
14. Antozyna
15. Czerwień litolowa R

II. Azowe z grupą pyrazolonową:

1. Tartrazyna
2. Żółcień ksylonowa

III. Ketonoiminowe:

1. Auramina

IV. Trójsfenylometa-nowe:

1. Fuksyna
2. Błękit anilinowy
3. Błękit czysty wodny
4. Fiolet metylowy
5. Zieleń światłotrwala SF
6. Zieleń malachitowa

V. Ksantenowe:

- Erytrozyna, Eozyna wodna, Eozyna alkoholowa
Flokksyna P, Rodamina B

VI. Azynowe:

Indulina (nigrozyna wodna)

VII. Alizarynowe (chinonowe i ketonowe):

1. Błękit alizarynowy
2. Alizaryna

VIII. Indygoide:

1. Karmin indygo.

Przeglądając wyżej podane grupy barwników syntetycznych, aby wybrać je pod kątem widzenia użyteczności dla celów przemysłu spożywczego, należy oprzeć się na wynikach badań i spostrzeżeń zebranych mozolnie w ciągu prawie pięćdziesięciu lat przez chemików, lekarzy, specjalistów fizjologów i toksykologów.

Powzięcie ostatecznej decyzji, czy barwnik nie jest trujący, jest często trudne i uzależnione od wielu czynników, jak stężenie wprowadzonego barwnika do organizmu, stałość dawkowania, czas jego używania, środowisko w jakim jest wprowadzany itp.

Wiadomo, że amino- i nitro-związki są trujące, poczynając od aniliny i mononitrobenzenu (olej mirbanowy). Podstawiając w tych związkach atomy wodoru różnymi grupami lub atomami, toksyczność nowych w ten sposób otrzymanych związków zmienia się w mniejszym lub większym stopniu. Są one rozpuszczalne w organicznych rozpuszczalnikach takich, jak alkohol, eter, chloroform, tłuszcze. Przy stosowaniu ich w kosmetyce zachodzi ewentualność łatwego przenikania przez pory skóry, co grozi zatruciem.

Amino- i nitro-związki rozpuszczalne w wodzie wprowadzane doustnie lub parenteralnie wywołują zatrucie w znacznie większym stopniu od poprzednich.

Przyjmowanie do organizmu ludzkiego tych związków wywołuje upośledzenie procesów utleniania, następnie methemoglobinemię, a przy specjalnych warunkach powoduje wewnętrzną asfiksję (uduszenie).

Występowanie methemoglobinemii często nie jest symptomatyczne, gdyż towarzyszy jej euforia (stan błogiego, radosnego nastroju) zdarzająca się szczególnie w groźnych stanach choroby. Podobne symptomy są typowe dla acetonilidu, do którego anilina jest farmakologicznie zbliżona.

Prace Heubnera, a ostatnio Clarka wyjaśniły, że w organizmie nitrobenzen przez redukcję, a anilina przez utlenianie dają p-aminofenol. Możliwe jest, że w pośredniej reakcji występuje czynnik fenylhydroksylamina. Chociaż i p-aminofenol posiada właściwości tworzenia methemoglobin, w organizmie jednak jest on w stosunku do aniliny detoksyfikatorem, ponieważ może łatwo zostać wydany pod postacią kwasu sulfonowego z moczem.

Jak już wspomniano wyżej, zmiana pierścienia benzenu na naftalenowy lub podstawienie w nich różnych rodników, zmienia właściwości toksyczne związków nowopowstałych, wywołując methemoglobinemię w mniejszym lub większym stopniu. Tak np. dwunitrobenzen jest toksycznie silniejszy od nitrobenzenu. Wywołuje on znacznie silniejszą methemoglobinemię, o charakterze bardziej nieodwracalnym aniżeli dla związku jednonitro. Lipschitz wyjaśnia działanie dwunitrobenzenu in vitro, udowadniając, że krew może zredukować ten związek do nitrozo-fenylhydroksylaminy, a dalej do nitroaniliny. Ta zaś jest wysoce toksyczna i w wyniku długotrwałego działania spowodować może hepatitis. Natomiast dwunitrofenol oddziałuje szkodliwie na system nerwowy. Sygnalizowano o uszkodzeniach wątroby i nerek przez ten związek, jak również, że powoduje destrukcyjne zmiany w tarczycy. Od roku 1933 stosowano w Ameryce dwunitrofenol jako środek odchudzający. Zannotowano wiele zatruc i śmiertelnych przypadków, a w mniej szkodliwych wypadkach przewlekły efekt formowania się katarakty.

Toluenodwuamina i m-fenylodwuamina, produkty redukcji dwunitrotoluenu i dwunitrobenzenu, używane doustnie lub parenteralnie są silnie toksyczne. Toluylodwuamina wywołuje żółtaczkę, a fenylodwuamina podrażnia dotkliwie skórę oraz powoduje alergiczną astmę oskrzelową. Podobnie zachowuje się p-aminofenol, stosowany jak i poprzedni związek przede wszystkim do farbowania futer.

Wyżej podana charakterystyka kilku amino- i nitro-związków wyjaśnia całkowicie powody, dla których uległy skreśleniu z listy barwników spożywczych barwniki nitrowe i nitrozowe.

Wieloletnie studia chemików i patologów nad grupami barwników dotychczas używanych w przemyśle spożywczym, jak azowe, stilbenowe, trójfenylometanowe, rozjaśniają horyzonty przemian biochemicznych tych barwników w ustroju żywym oraz ostrzegają przed zbyt pośpieszną decyzją wprowadzania każdego nowego barwnika syntetycznego do celów spożywczych.

W roku 1775 Percivall Pott pierwszy opisuje szczególną postać wrzodów występującą u kominarzy. W 1875 r. Volkman spostrzega guzy na skórze robotników zatrudnionych w przemyśle destylacji smoły w Halle. Następnie podano wypadki powstawania raka parafinowego przy eksploatacji łupków bitumicznych oraz występowanie guzów na skórze u tkaczy stykających się ciągle z olejami smarnymi.

Pierwsze próby eksperymentalne, jednak bez rezultatów, wykonał w tym zakresie Volkman w 1889 roku, nacierając skórę psów i szczurów smolą węgla brunatnego. Dopiero w roku 1915 udało się ostatecznie Japończykom Yamagiwa i Ichikawa wywołać takie schorzenie na uszach królików.

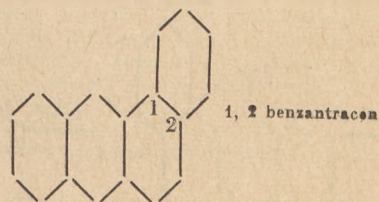
Trudności w uzyskaniu potwierdzających wyników polegały na nieskoordynowaniu badań uczonych patologów z pracami chemików, co słusznie zauważył Lebert, wypowiadając zdanie: „Należy do całokształtu prac nad nowotworami zespolić wysiłki anatomo-patologa z chemikiem, który korzysta z postępu tej nowej gałęzi wiedzy”. Był to rok 1851.

Pierwsze wyniki takiego współdziałania — to prace Blocha z Zürichu (1921—26), który stwierdza, że czynną substancją kancerogeniczną w smole węglowej jest frakcja o wysokiej temperaturze wrzenia. Produkt ten jest obojętny, nie zawiera w swym składzie azotu, arsenu lub siarki. Łatwo tworzy kompleksy, połączenia z kwasem pikrynowym i zaliczany jest do grupy węglowodorów cyklicznych.

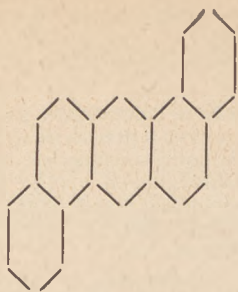
W tym czasie udało się Kennawayowi sztucznie otrzymać smolę rakotwórczą przez pyrolizę ropy, skóry, włosów, drożdży lub cholesterolu. Przepuszczając mieszaninę acetyleny i izoprenu z wodorem przez silnie ogrzane rury otrzymał on smolę, której właściwości potwierdzały pierwsze przypuszczenia. Różne rodzaje smół otrzymanych w szerokich granicach temperatur (450 do 1250°C) wykazywały wzrastający stopień mocy rakotwórczej nieznanego składnika smoły. Te badania dały potwierdzenie, że tym czynnikiem rakotwórczym w smole jest kompleks węglowodorów o budowie aromatycznej.

Smoły rakotwórcze zwykle wykazują właściwości fluorescencyjne. Mayneord (1927) wykonał szereg doświadczeń i stwierdził, że smoły te posiadają charakterystyczne widmo, składające się z trzech prążków przy niskich dyspersjach.

Opierając się na poprzednich pracach Hieger przeprowadził szereg badań nad węglowodorami policyklicznymi, szczególnie zaś pochodnymi antracenu. Ustalił on, że 1,2 benzantracen posiada podobne widmo, jak dla mieszaniny związków w smole rakotwórczej.

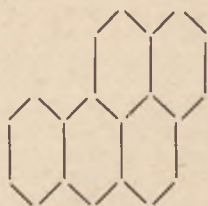


Benzantracen stał się podstawą do dalszych badań Cooka, Hiegera, Kennaway i Clara. Studia te posłużyły jako fundamenty do obecnej znajomości warunków i budowy czynników rakotwórczych. Kennaway i Hieger wykazali czynne właściwości kancerogeniczne niektórych węglowodorów benzantracenowych, otrzymanych na drodze syntezy przez Clara. Pierwszym związkiem chemicznym tego rodzaju, otrzymanym syntetycznie, był 1, 2, 5, 6, -dwubenzantracen.



1, 2, 5, 6. dwubenzantracen

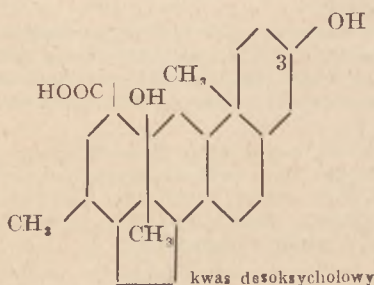
Podstawą tych badań było porównanie widma fluorescencyjnego dla szeregu smół i ich destylatów z paku smoły węglowej. Związki chemiczne trudne do identyfikacji porównywano z otrzymanymi syntetycznie. Cook i Howell otrzymali syntetycznie jeden z benzpyrenów, który zdawał się być identycznym z 3,4 benzpirenem otrzymanym z paku.



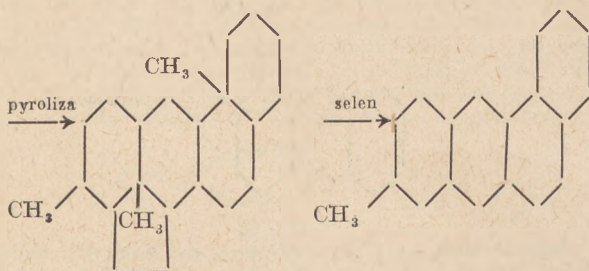
3,4 benzpiren

Tak więc prace nad ustaleniem czynnika kancerogenicznego były skierowane do badań nad identyfikacją nieznanymi związków chemicznych występujących w smołe lub paku oraz do wykrycia dalszych węglowodorów pokrewnych benzantraceniowi.

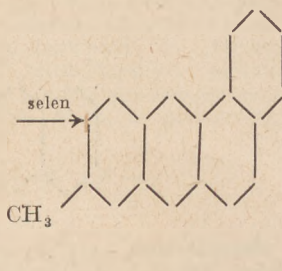
Dociekanie Rosenheima i Klinga (1932) nad powstawaniem cholesterolu i kwasów żółciowych w organizmach zwierzęcych wyjaśniły możliwości tworzenia się pochodnych sterolu w organizmach żywych przez podobną kondensację, jak to ma miejsce dla związków policyklicznych w smołe węglowej. Z takich węglowodorów dehydronorcholen, węglowódor otrzymany przez Wielanda i Schlichtinga z kwasu dezoksycholowego jest pochodną 1,2 benzantracenu. W roku 1933 Cook, Wieland i Dane (Z. physiol. Chem. 219, 240) otrzymali z niego przez dehydrogenację w obecności selenu związek aromatyczny metylocholantren.



kwas dezoksycholowy



dehydronorcholen



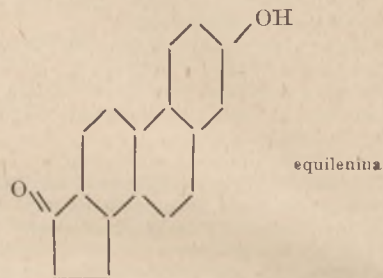
metylocholantren

Stwierdzono następnie, że związek ten posiada znaczne własności kancerogeniczne. Jednak nie poczyniono prób in vivo.

Zarówno kwas cholowy jak i dezoksycholowy posiadają grupę hydroksylową w takiej pozycji, że wymaga ona cy-

klizacji bocznego łańcucha. Rossner (1937) otrzymał metylocholantren przez dehydrogenację kompleksu pochodnych hydrocarbazu, utworzonego działaniem cholesterolu lub cholestanonu na fenylhydrazynę. W żadnym z tych przypadków nie ma ani jednej sprzyjającej okoliczności dla zamknięcia pierścienia. Cook, przeglądając wyniki prac Rossnera twierdzi, że cząsteczka sterolu posiada wrodzoną tendencję do przechodzenia w odmianę metylocholantrenową. Nie znaleziono jednak własności rakotwórczych dla związków, posiadających uwodornione pierścienie, chociaż Ghiron, zastrzykując myszkom kwas dezoksycholowy stwierdził tworzenie się łącznej tkanki narośli. Nie ustalono jednak do jakiego stopnia kwas dezoksycholowy jest aktywny, wytwarzając ślady czynnego produktu.

Drugim przykładem uwodornionego systemu pierścieniowego jest wytwarzanie hormonu equileniny posiadają-

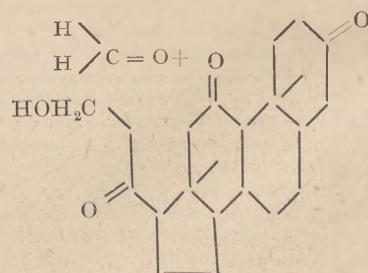


equilenina

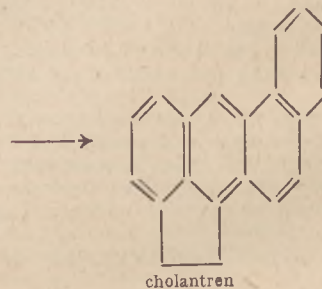
cego dwa aromatyczne pierścienie i jak przypuszczał Girard i Fieser prawdopodobnie powstające z niearomatycznego steroidu jako prekursora. Fieser i Robinson ogłaszając ostatnie prace o powinowactwie steroidów podają schemat biosyntezy steroidów i tyrezy.

Hipoteza Reichsteina, powstawania kwasów żółciowych i cholesterolu, wprowadza dalej w interesujące zagadnienie, opierając się na syntezie tych związków z węglowodanów o trzech atomach węgla. W końcowym procesie kondensacji 7 cząsteczek triozy stwarza rodzaj kanwy dla steroidu (C_{11}) i może postępować dalej przez przyłączenie następnych trzech cukrów, prowadząc do kwasów żółciowych o C_{24} , a dalej do cholesterolu C_{27} . Tworzenie się estrogenu (C_{18}) i androgenu (C_{19}) wyjaśniono metaboliczną degradacją steroidów (C_{21}). Fieser przeprowadzając analogię pomiędzy equileniną a metylocholantrenem sugeruje równoległe tworzenie się w organizmie żywym w procesach nienormalnego metabolizmu związków cholantrenu, a w normalnym układzie estrogenicznych hormonów.

Reasumując powyższe należy stwierdzić, że proces kondensacji w kierunku tworzenia się hormonów sprawia jednocześnie powstawanie substancji rakotwórczych w korze nadnercza, co wyjaśniono przez kondensację dehydrokortikosteronu z formaldehydem do cholantrenu.

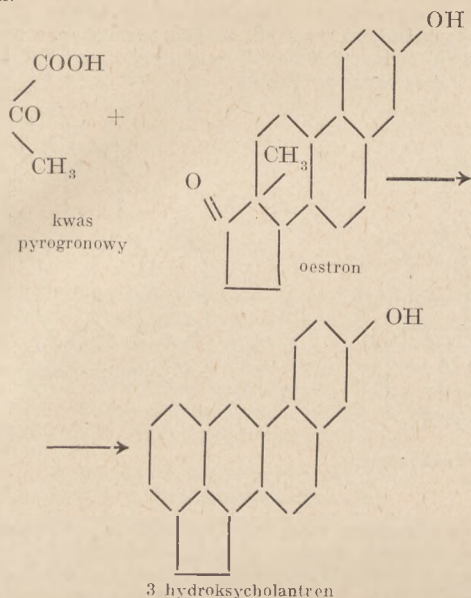


dehydrokortikosteron

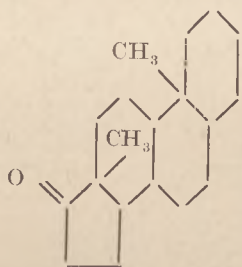


cholantren

Usiłowano znaleźć inną drogę do cholantrenu przez kondensację estronu lub equileniny z kwasem pyrogro-nowym.



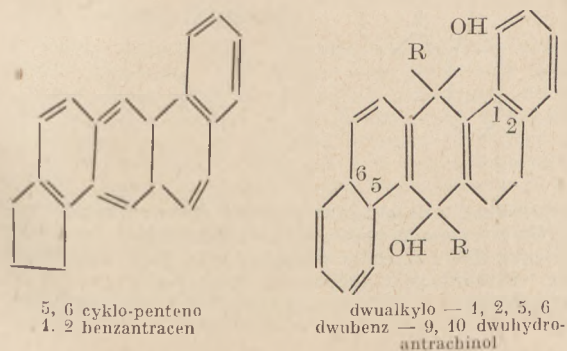
Występowanie grupy hydroksy w pozycji 3 podało w wątpliwość kancerogeniczność takiego związku, jednak badania *Burrowsa, Cooka, Boo i Warrena*, którzy wyizolowali z moczu samców substancję narośli nadnercza nie posiadającą grupy hydroksylowej w pozycji 3, potwierdziło poprzednie założenie. Był to Δ 3,5 androstadien.



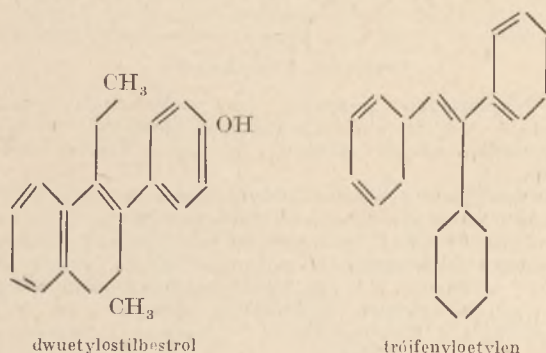
W związku tym nie występuje grupa OH, ponieważ w pewnych okolicznościach może być ona wyeliminowana, a wtedy właśnie system pierścieniowy nie jest jeszcze aromatyczny. Identyczny związek otrzymał *Wolf* w pracowni *Fiesera* z moczu żeńskiego pochodzącego z guzów nadnercza.

Lacassaque w roku 1932 dowodzi eksperymentalnie, że zastrzyk żeńskiego seks-hormonu płciowego w dogodnych warunkach wywołuje narośl na piersi samca myszy. To był pierwszy eksperyment, w którym narośl wywołano przez świadomie wybrany związek.

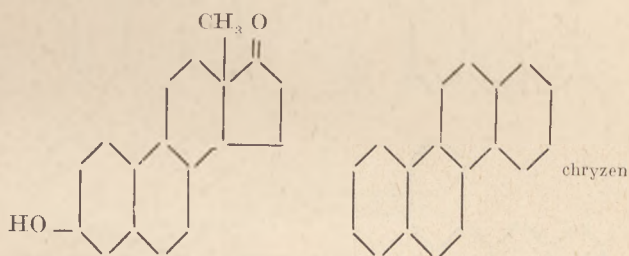
Jednocześnie *Cook* i *Dodds* wykazali, że pojedyncze syntetyczne związki jak 5, 6 cyklopenteno — 1, 2, benzantracen i 3, 4 benzpyren posiadają oestrogeniczne i kancerogeniczne własności. Do związku o podobnych własnościach należy dwualkylowa pochodna 1, 2, 5, 6 dwubenz — 9, 10 dwuhydroantrachinolu.



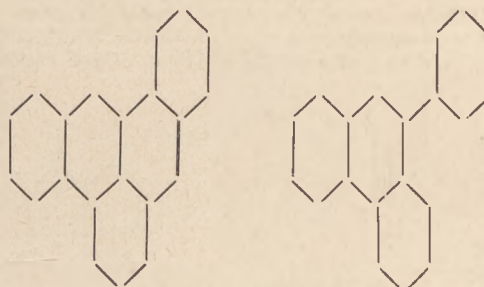
Następnie prace *Dodds* i *Robinsona* doprowadziły do syntezy oestrogenu o specjalnej zdolności kancerogenicznej. Spośród zbadanych różnych związków na specjalną uwagę zasługują dwuetylostilbestrol i trójfenyloetylen (*Schönberg*) związki, które mogą tworzyć ślady narośli na piersiach myszy, ras podatnych do tego rodzaju zjawiska.



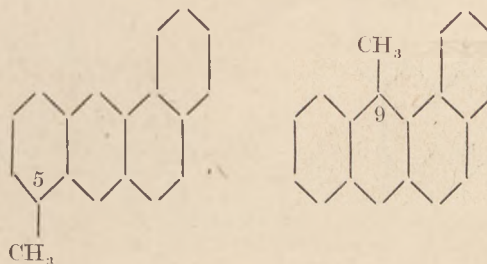
Związki te są ciekawe dla chemika syntetyka, gdyż w przybliżeniu podobne są do oestronu i chryzenu, a mo-

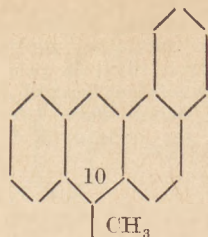


żliwym jest, że przez rozzerwanie jednego pierścienia w fenantrenie lub dwu pierścieni w benzantracenie można otrzymać trójfenyloetylen.



Zebrano obszerny materiał, który pozwolił zorientować się, w jakim środowisku mogą występować związki kancerogeniczne w zależności od ich budowy i udziału biologicznego w ustroju żywym. Badanie *Cooka* nad pochodnymi benzantracenu wyjaśniły znaczenie pozycji umieszczenia grup w tych węglowodorach. A mianowicie zwykły węglowódor jest stosunkowo mało aktywny, wprowadzenie grupy aktywnej w pozycji 5, 9 lub 10 prowadzi do związków silnie rakotwórczych, a 10 metylo-1, 2 benzantracen jest najaktywniejszym ze wszystkich jednometylowych pochodnych.

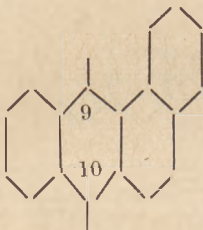
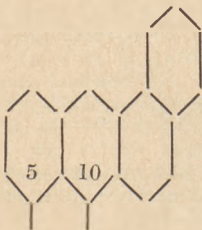
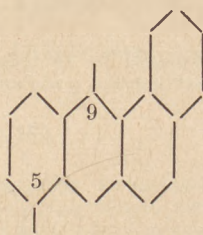
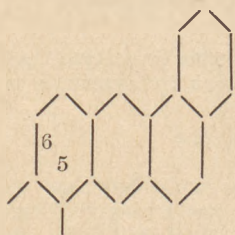




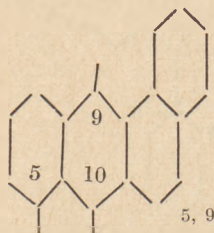
10 metylo-1, 2 benzantracen

Z pozostałych izomerów jednometylowych jeszcze pozycja 6 - metylo- wykazuje znaczną aktywność, inne albo nie posiadają takich własności, lub też w bardzo małym stopniu.

Dwumetylowe pochodne benzantracenu posiadają zwiększoną aktywność w stosunku do jednometylowych. Tak więc 5, 6 - dwumetylo-1, 2 benzantracen jest bardziej aktywny od związku jednometylo w pozycji 5 lub 6; wysoką aktywność wykazują 5, 9 i 5, 10 dwumetylo-benzantraceny, a z tych wszystkich najbardziej aktywny jest 9, 10 dwumetylo - 1, 2 benzantracen (*Bachman, Kennway*).

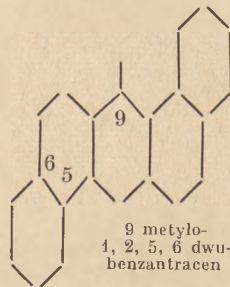


Jeszcze większy wzrost aktywności uzyskano przez podstawienie w benzantracenie trzech wodorów grupami metylowymi lub dwa benzenem, a jeden grupą metylową.



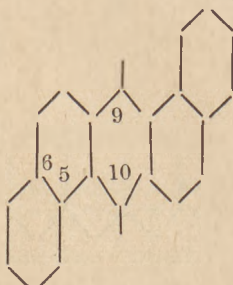
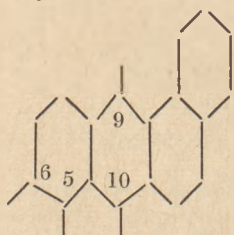
5, 9, 10 trójmetylo-1, 2 benzantracen

i

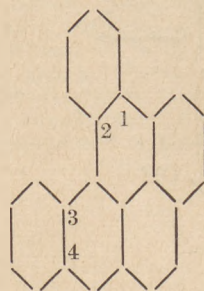


9 metylo-1, 2, 5, 6 dwubenzantracen

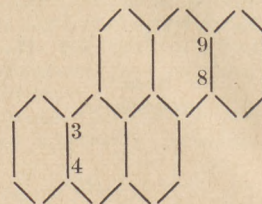
Jest to jednak optimum aktywności dotychczas eksperymentalnie oznaczonej, ponieważ dalsze kombinowane wprowadzenie metylo- lub benzeno — grup, wykazały już spadek aktywności. Związek 5, 6, 9, 10 czterometylowe 1, 2 benzantracen oraz 9, 10 dwumetylo — 1, 2, 5, 6 dwubenzantracen wykazują spadek aktywności w porównaniu do trójmetylo lub dwu-benz-metylo-antracenu. Stąd wniosek,



że stopień aktywności kancerogenicznej jest zależny od optymalnego podstawienia grup w danym kompleksie. Wniosek zgodny zresztą z konkluzją *Cooka*, którą ten specjalnie zaakcentował na początku swych badań. Granicę takiej optymalnej aktywności można przedstawić na przykładzie dwu-heksacyklicznych węglowodorów, 1, 2, 3, 4 — i 3, 4, 8, 9 dwubenzypyrenów

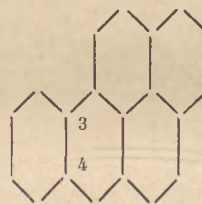


1, 2, 3, 4 dwubenzpyren

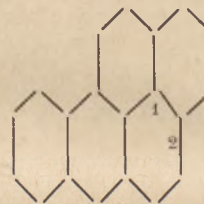


3, 4, 8, 9 dwubenzpyren

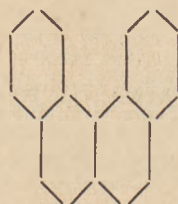
Powyżej podane przykłady pozwalają na przeprowadzenie w pewnym stopniu analogii pomiędzy pochodnymi 3, 4 benzfenantrenu a chryzenem. *Cook* uważał 3, 4 benzpyren jako bardzo zbliżony do 1, 2 benzantracenu, gdy *Fieser* sugerował, że raczej winien on być uważany jako pochodna chryzenu.



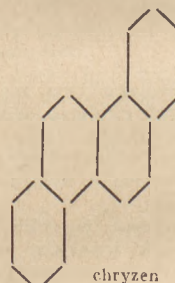
3,4 benzpyren



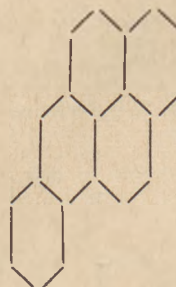
1,2 benzantracen



3, 4 benzfenantren

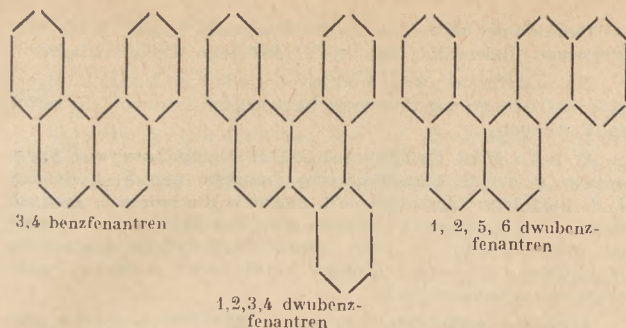


chryzen



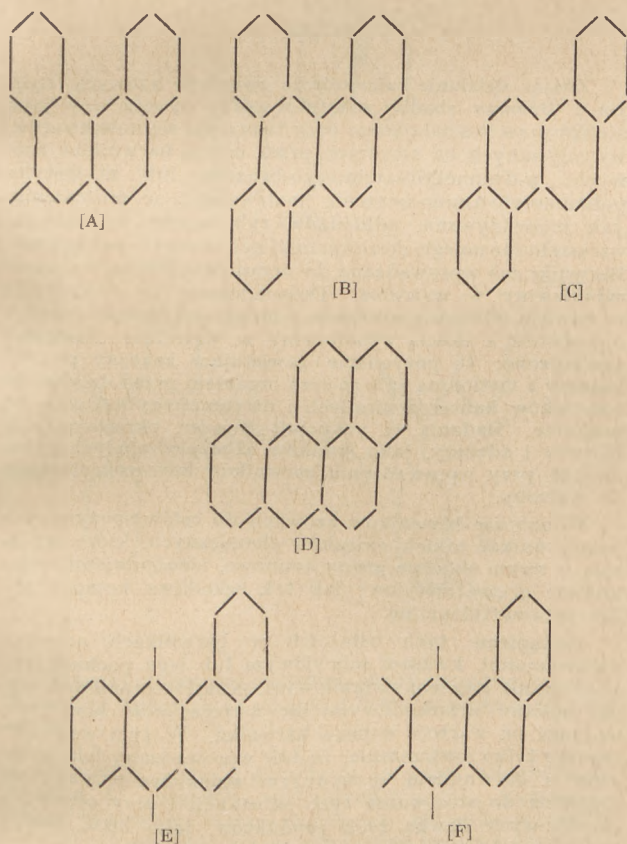
3, 4 benzpyren
analogia do chryzenu

Prowadząc dalsze badania skontrolowano sześć węglowodorów o czterech połączonych pierścieniach aromatycznych oraz 15 związków posiadających pięć takich pierścieni. Stwierdzono aktywność kancerogeniczną w 3, 4 benzfenantrenie 1, 2, 3, 4 oraz 1, 2, 5, 6 dwubenzfenantrenie.



Rezultatem tych żmudnych prac było upewnienie się, że podstawowymi rodnikami związków o własnościach kanцерогенicznych jest chryzen, 1, 2 benzantracen oraz 3, 4 benzfenantren. Każdy z tych węglowodorów jest odmianą fenantrenu, w którym podstawiono jedną z dwu pozycji 1, 2, 3 i 4. Dalsze podstawienie w pozostałe pozycje w węglowodorach daje wzrost rakotwórczy, to jest:

- 2 metylo- 3, 4 benzfenantren [A]
- 1, 2, 3, 4 dwubenzfenantren [B]
- 1, 2 dwumetylochryzen [C]
- 3, 4 benzpyren [D]
- 9, 10 dwumetylo- 1, 2 benzantracen [E]

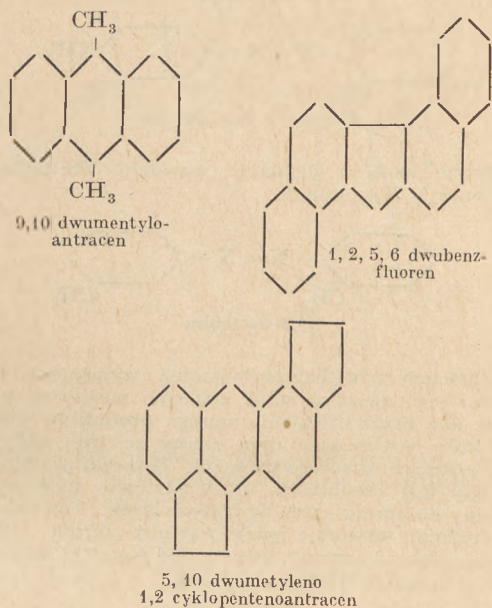


Należy jeszcze raz podkreślić, że podstawienie grup zostało wykonane albo przez dwa pierścienie benzeny, lub przez jeden pierścień i jedną lub dwie grupy metylowe. To skłoniło *Hewetta* i *Martina* do syntezy 1, 2, 3, 4 cztero-metylofenantrenu (F) związku kluczowego, który łączy metylowe własności pochodnych 1, 2 benzantracenu, 3, 4 benzfenantrenu i chryzenu i może być uważany za prototyp wszystkich tych związków. Posiada on ostatnio zbędne i dokładnie wyprowadzone własności kanцерогенiczne.

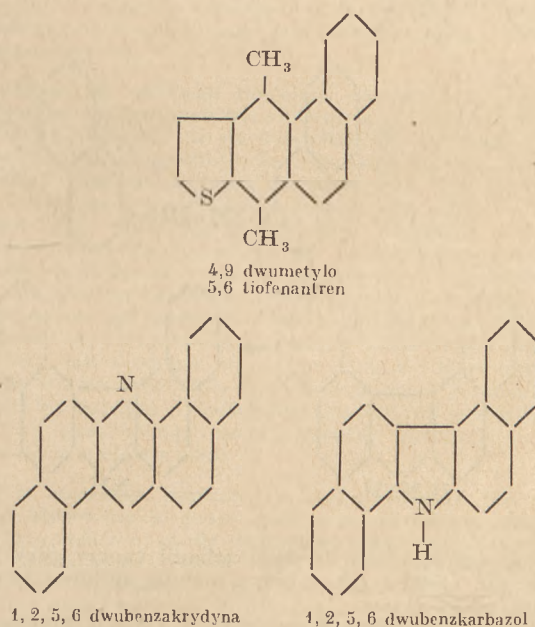
W tym miejscu ze szczególną uwagą należy podkreślić prace *J. S. Turskiego* i *Pragerowej* z roku 1934 nad niektórymi barwnikami antrachinowymi, które z łatwością dają się wyprowadzić z fenantrenu. Prace te o znaczeniu praw-

dzie przemysłowym wykazały jednak, że węglowodory wysokopięścieniowe jak chryzen, pyren, sylwestren raczej należy uważać za pochodną fenantrenu, a nie antracenu, co wobec kanцерогенiczności pochodnych fenantrenu wyklucza zastosowanie tych produktów do produkcji barwników spożywczych.

Jednak nie tylko fenantren jest podstawą do biosyntezy związków rakotwórczych. *Waeren* wykazał aktywność i innych związków, jak na przykład 9, 10 dwumetyloantracenu, 1, 2, 5, 6 dwubenzfluorenu lub 5, 10 dwumetylo-

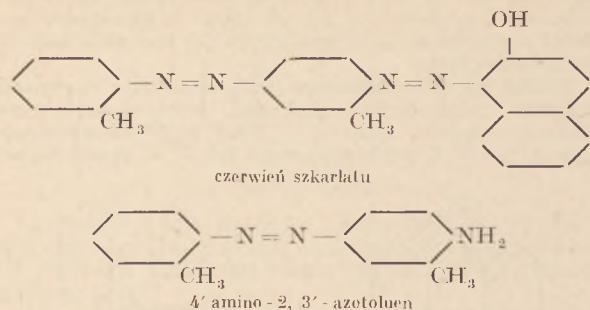


1, 2 cyklopentenoantracenu. Aktywność rakotwórczą posiadają również związki cykliczne, zawierające w swej cząsteczce siarkę lub azot. *Landin* i *Fieser* wykazali te własności dla 4, 9 dwumetylo- 5, 6 tiofenantrenu i dwubenzakrydyny, *Beyland* dla 3, 4, 5, 6 dwubenzkarbazolu.

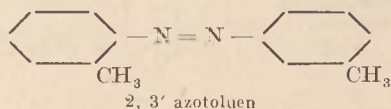


B. Fischer w roku 1906 opisał rozwój nabłoniaka, wywołanego przez zastrzyknięcie do organizmu żywego roztworu barwnika szkarłatu bibrichskiego. *Hayward* stwierdził, że czynną częścią barwnika jest 4'-amino-2, 3'-azotoluen. Dalsze badania nad pochodnymi azobenzenu doprowadziły do stwierdzenia wysokiej aktywności kanцерогенicznej

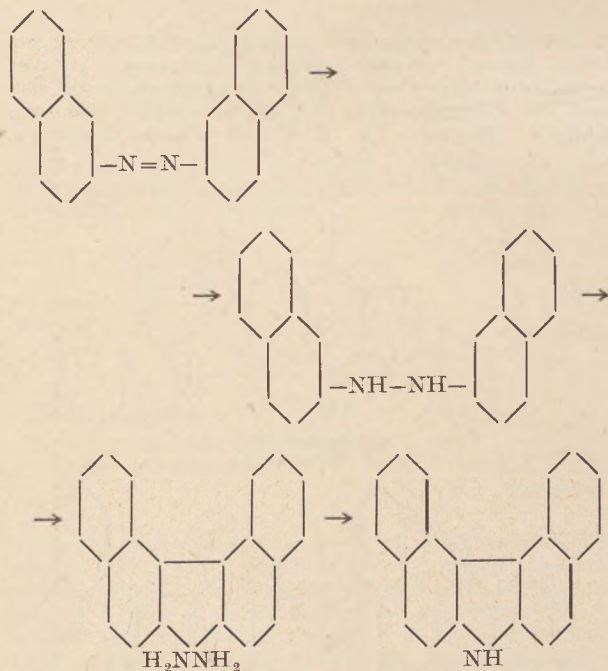
para-dwu-metylo-amino-azobenzenu powodującego tworzenie się guzów wątroby (żółcieln masłowa).



Podobne złośliwe działanie wywołuje orto-amino-azotoluen oraz 2,3' azotoluen.



W pracach nad betanaftyłaminą wyjaśniono trujące własności tego związku, gdyż zachodzi możliwość powstawania z niej przez utlenienie szeregu produktów przejściowych, które ostatecznie dają znany ze swej aktywności kancerogenicznej dwubenzkarbazol. Beta-naftyłamina utleniona daje 2,2' azonaftalen, który następnie może być zredukowany do aminy przez hydrazozwiązek. Ten już znacznie wyraźniej wywołuje guzy wątroby aniżeli 2,2' azonaftalen. Tak utworzony dwuaminodwu-naftył łatwo przechodzi w 3,4,5,6 dwubenzkarbazol.



Jak podano wyżej dwubenzkarbazol tworzy guzy wątroby, jak również raka skóry i narośle złośliwej tkanki łącznej, np. u myszy.

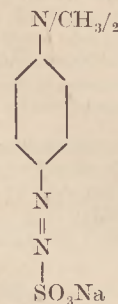
Powstawanie guzów w organizmach żywych tłumaczone jest działaniem związków chemicznych, sprzyjających tworzeniu się nowych komórek, wzrostowi i nadmiernemu ich rozmnażaniu. Główną cechą nowego typu komórek tak powstałych jest wzrastająca ich niezależność, która przejawia się przez ich stałość i zabobrość. Są one jeszcze niezróżnicowane nowotworowo. Mogą jednak utworzyć guz nowotworowy lub też zostać na stopniu pożytecznym dla ustroju.

Omówione wyżej związki występują bądź w formie gotowego barwnika, lub też jako jego część składowa.

Na podstawie wyżej podanych badań zachodzi konieczność ostrożnego użytkowania barwników azowych do celów spożywczych.

W roku 1916 Dr *Magnickij* łącznie z *Spizarnym* i *Różanowem* stosowali traumaktiwinę, benzeno azo 2, hydroksy 4,8 naftaleno dwusulfonian sodowy do leczenia zgorzeli miejscowej. Zastrzyki z tego związku lub wprowadzenie go bezpośrednio do rany powodowało silnie wzmożoną fagocytozę. Powstałe objawy tłumaczono wówczas reakcjami fotochemicznymi.

Dwuazonosulfonian para-dwumetylo-aminobenzenu, inaczej zwany rapidazolem, stosuje się w Niemczech jako truciźnie w walce ze szczurami.



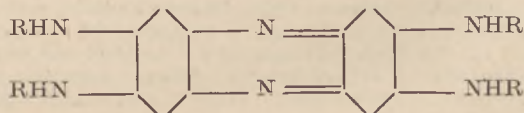
Znając działanie rakotwórcze związków azowych *Griffin* i *Bauman* zbadali ostatnio wpływ ryboflawiny jako środka przeciwdziałającego przy tworzeniu się nowotworów, wywoływanych na szczurach przez użycie barwników azowych: p-dwumetylo-amino-azo-benzenu lub m'-metylo-p-dwumetylo-amino-benzenu, podawanych w pożywieniu. Jak przewidywano, odkładanie ryboflawiny w wątrobie wzrastało równolegle do zawartości podawanej w pożywieniu. Barwniki zaś wprowadzane do organizmu obniżyły poziom ryboflawiny w wątrobie. Doświadczenia te stwierdziły, że istnieje odwrotny stosunek pomiędzy stopniem rozwoju nowotworu a ilością ryboflawiny w wątrobie. Następnie stwierdzono, że pożywienie zawierające znaczny procent kazeiny z metioniną zabezpiecza organizm przed działaniem barwników kancerogenicznych i utrzymuje ryboflawinę na poziomie. Badania te uzupełnił *Kensler*, określając rolę biotyny i adeniny, jako środków zabezpieczających ryboflawinę przy wprowadzeniu barwników kancerogenicznych do wątroby.

W doborze barwników azowych do celów spożywczych należy unikać takich związków chemicznych, które zawierają w swym składzie grupy aminowe, nieodpowiednio ułożone grupy metylowe lub tak szkodliwe komponenty jak beta-naftyloaminę.

Zastąpienie tych ostatnich w barwnikach azowych pyrazolonami, kwasem salicylowym lub jego pochodnymi, ewentualnie kwasem sulfanilowym, acetyloacetanilidem itp. składnikami nieszkodliwymi dla ustroju, może korzystnie wpłynąć na wartość danego barwnika. W tym względzie istnieją tylko zastrzeżenia, że tak wprowadzany lek, związany z barwnikiem spożywczym, stopniowo przyzwyczai organizm do stosowania tych substancji i przy objawach chorobowych dawkę tych produktów, jako leku, trzeba będzie zwiększyć.

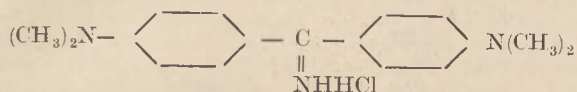
Przeglądając pozostałe grupy barwników stosowanych dotychczas w przemyśle spożywczym, nasuwają się wątpliwości odnośnie barwników azynowych, ketonoimino-wych i trójfenylometanowych.

Dopuszczona w użytkowaniu indulina jest barwnikiem, jak wiadomo, o pierścieniu pyrazynowym. Wytwarzana jest ona przez ogrzewanie aminoazobenzenu z aminami i ich chlorowcopochodnymi.

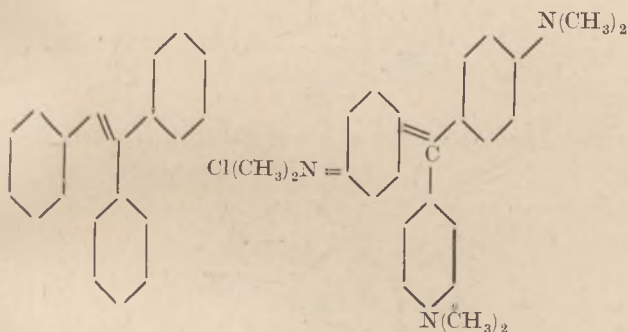
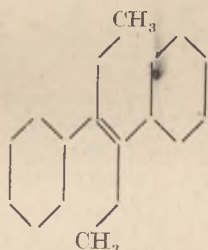


Wprawdzie grupy aminowe są w indulinie zabezpieczone rodnikami, jednak według powyżej przytoczonych powodów nie powinny być stosowane do użytku wewnętrznego.

Aktywność rakotwórczą również posiadają związki cykliczne, zawierające w swym składzie siarkę lub azot. A więc odpadają tutaj barwniki akrydynowe, tiazolowe, tioindygoidy oraz siarkowe. Te same zastrzeżenia budzą barwniki ketoimidowe jak auramina z jej grupami — iminową i aminami zmetylowanymi.



Barwniki trójfenylometanowe, stosowane raczej ze względu na ich jaskrawość, nie zostały dotychczas zbadane w swym oddziaływaniu na organizm ludzki. Mogą one przez analogię wzbudzać podejrzenia podobnego zachowania się jak dwuetylostilbestrol i trójfenyloetylen, których szkodliwe oddziaływanie udowodnił *Schönberg*.

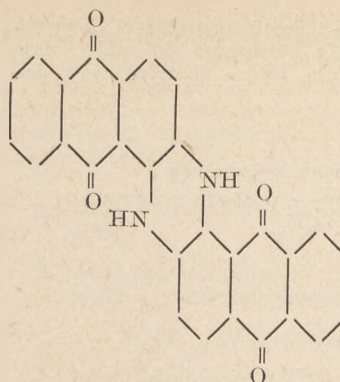


Barwniki stilbenowe posiadają grupy aminowe i azoksy, co również wyklucza te związki z listy barwników spożywczych.

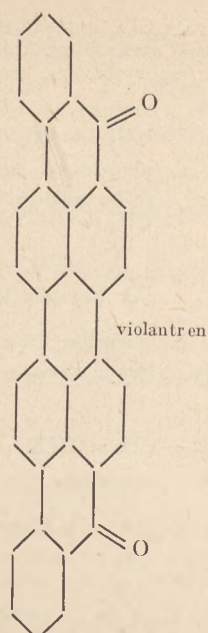
Szczególne zaufanie wzbudzają barwniki indantrenowe, należące do związków wielopierścieniowych, nierozpuszczalne i odporne na reakcje chemiczne. Barwniki te, według fizjologów, zachowują się w organizmie ludzkim obojętnie, podobnie jak węgiel. Wyjątek stanowi grupa violantrenów. Barwniki te w reakcjach biosyntezy w organizmie żywym mogą dawać pochodne fenantrenu, które jak wiadomo posiadają własności rakotwórcze.

Dla wyjaśnienia podaję, że korzystanie z barwników typu indantren RSN i GCDX do celów spożywczych może być uważane za zupełnie nieszkodliwe dla organizmu ludzkiego, natomiast błękity, wywodzące się od violantrenów, tego bezpieczeństwa już nie dają.

Uwagi te oparte są na spostrzeżeniach wynikających z prac *J. S. Turskiego*. Przez degradację indantrenu otrzymuje się antrachinon, a dla violantrenu benzantron, a tym samym fenantron.



indantren RSN



violantren

Pozostałe grupy ksantenowe, antrachinonowe oraz indygo wydają się odpowiednie do celów barwienia produktów spożywczych.

Część II

BARWNIKI ROŚLINNE

Stosowanie barwników syntetycznych do celów spożywczych w dotychczasowych rozmiarach nasuwa szereg poważnych wątpliwości. Jak wiadomo, jedne z nich powodują stałe zmiany w składzie krwi, prowadząc do objawów cyjanozy, inne znów, jak ustalono, posiadają własności kancerogeniczne.

Zrozumiała jest więc tendencja nawrotu do barwienia artykułów spożywczych barwnikami naturalnymi. Należy tu jednak podkreślić, że nie wszystkie barwniki pochodzenia roślinnego są nieszkodliwe dla organizmu żywego. Tak na przykład „herbatki zdrowia” przygotowywane z liści czernic i borówek, w których zawartość hydrochinonu przewyższa 1%, wywołują podrażnienie śluzówki, a systematyczne zatrucia objawiają się hemolityczną żółtaczką (icterus hemoliticus), anemią, leukocytozą, hypoglykemią itp. Metabolizm chinonów i hydrochinonów w organizmie ludzkim nie jest dokładnie znany. Związki te częściowo wydalone są z organizmu z kwasem siarkowym i innymi. Chinony, jak wiadomo, są bardzo trujące i stałe wprowadzanie ich do organizmu doprowadzić może do martwicy tkanki lub narządu. Według *Sternera* chinony w organizmie ludzkim pozostawiają osad pigmentu, występujący warstwowo w spojówce oka.

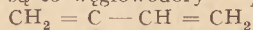
Nie wszystkie naturalne produkty roślinne lub zwierzęce, stosowane w pożywieniu jako domieszki umyślnie lub przypadkowe, są dla organizmu korzystne. Znalezione dotychczas kilka tysięcy roślin, wywołujących zatrucia, z których kilkadziesiąt posiada własności silnie toksyczne. Wiele z tych szkodliwych roślin zawiera związki chemiczne doraźnie oddziałujące na organizm ludzki i nie posiadające własności powolnego pobudzania pewnych objawów patologicznych. Wyjątek stanowią substancje związane z układem benzpyrenowym, antrachinowym i katechinowym. Powszechnie do celów spożywczych używane barwniki roślinne nie budzą specjalnych obaw odnośnie swego składu chemicznego, co przemawia za rozszerzeniem ich skali stosowania, a nawet za wprowadzeniem nowych, dotychczas nieznanych.

Zgodnie z systematyką chemii organicznej barwniki roślinne obecnie praktycznie stosowane do celów przemysłu spożywczego, mieszczą się w następujących grupach:

A. Związki izocykliczne

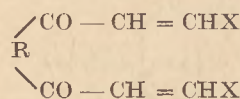
a. pigmenty o łańcuchu polienowym:

są to węglowodory — pochodne izoprenu



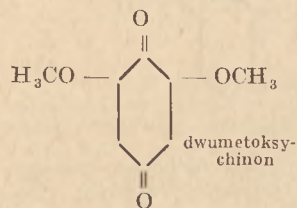
jak karoten, krocetyna, biksyna

b. barwniki dwuaroylometanowe



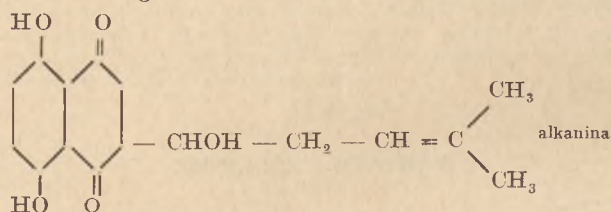
kurkuma

c. barwniki chinonowe (benz-, nafto- i antrachinon)

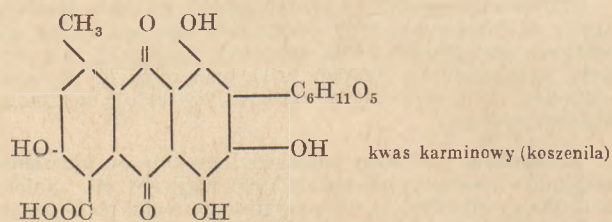


dwumetoksy-
chinon

w Herba adonis vernalis



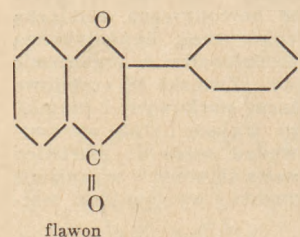
alkanina



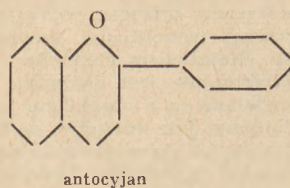
kwas karminowy (koszenila)

B. Związki heterocykliczne

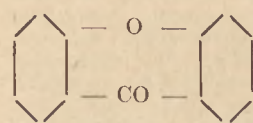
a. barwniki z atomem tlenu



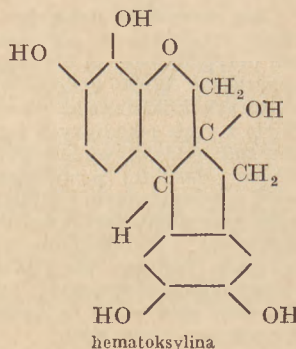
flawon



antocyjan

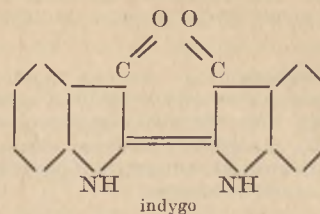


ksantenowe



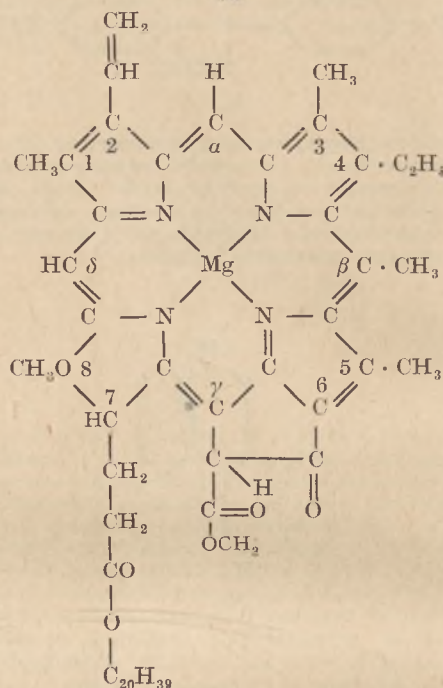
hematoksylina

b. barwniki z atomem azotu

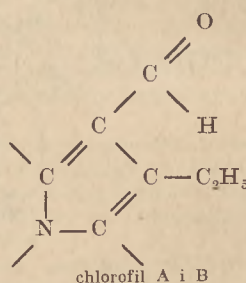


indygo

A



B



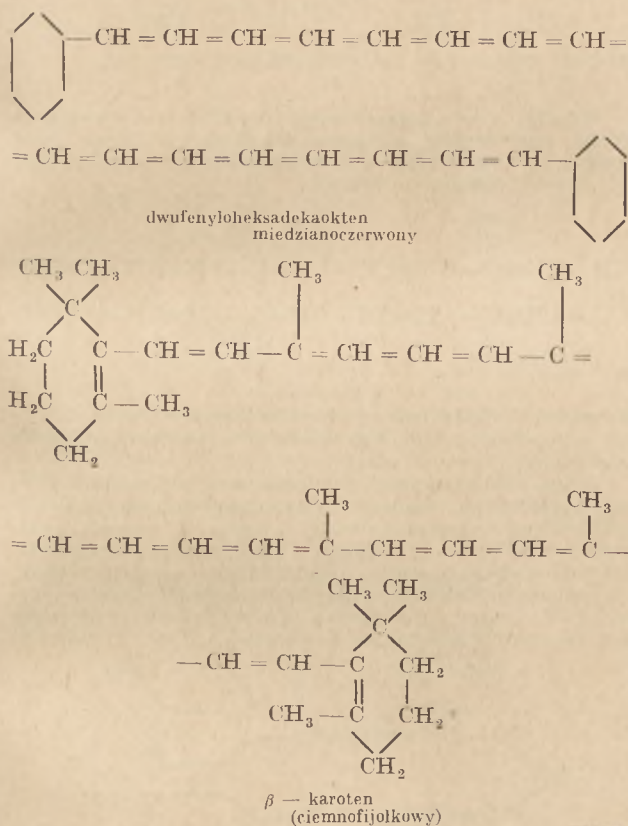
chlorofil A i B

Karoteny. W czasach tak zdawałoby się niedawnych, bo jeszcze na początku obecnego stulecia, władze karały gospodynie wiejskie siedmiodniowym aresztem w drodze administracyjnej za barwienie marchwi masła przeznaczonego do sprzedaży. Dzisiaj proces ten nazywa się wzbogacaniem masła w witaminę. Utarta marchewka, którą matki podają dzieciom, jest niczym innym jak źródłem prowitaminy A.

Kompleks witaminowy, a raczej prowitamin znajdujący się w marchwi, sałacie, kapuście, szpinaku, kukurydzy, morelach lub oleju palmowym należy do grupy barwników roślinnych zwanych karotenoidami, chemicznie zaliczanych do klasy polienów. Są to barwniki o kolorze czerwonym lub żółtym, rozpuszczalne w tłuszczach, współtowarzysze chlorofilu w roślinie. Nie występują w przyrodzie w stanie wolnym, lecz przeważnie pod postacią sympleksów z proteinami.

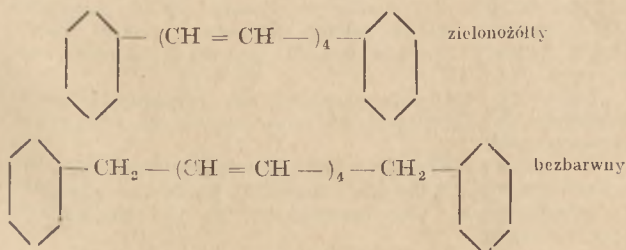
Karotenoidy, ważne biologicznie dla organizmu ssaków, nazywano dawniej lipochromami, to jest substancjami barwnymi rozpuszczalnymi w tłuszczach, w odróżnieniu od lychromów—barwników rozpuszczalnych w wodzie (witaminy B). Dawniej nazywano grupę tych barwników luteinami, chromolipoidami i lipoksantynami.

Botanicy i chemicy od czasów *Berzeliusa* badali grupę związków karotenu i nagromadzili obszerną literaturę o ich rozpoznawaniu, zachowaniu i właściwościach fizycznych. Pierwszy *Willstätter* wyodrębnił te związki z surowców roślinnych w formie czystej i podał w wątpliwość dotychczasowe twierdzenie, jakoby te preparaty były substancjami jednorodnymi. Metody opracowane przez niego stworzyły podstawę do obecnych badań. Dalsze postępy w tej dziedzinie zostały poczynione przez *Zechmeistera*. Badacz ten prowadząc reakcje katalicznego uwodornienia stwierdził, że karoten zasadniczo posiada budowę alifatyczną o charakterze nienasyconym. Podobne wnioski wyprowadza *Karrer* z krocetyną. *Kuhn* dalej stwierdził istnienie reszt aromatycznych na obu końcach łańcucha karotenu. Syntezy prowadzone przez niego wykazały, że polieny zakończone grupą aromatyczną na obu końcach łańcucha posiadają wspólne właściwości z karotenem. Naturalne karoteny występujące w roślinach posiadają jednak zamiast grup fenolowych na końcach łańcucha pierścienie terpenowe. Niżej podane zestawienie dwu związków: dwufenyloheksadekaoktenu i karotenu wyjaśnia różnicę w ich budowie:



Karoteny należy uważać za pochodne izoprenu [z powtarzającą się grupą metylową w pozycji 1:5 $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$]

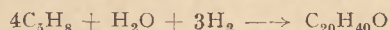
Stwierdzono, że kolor karotenoidów jest zależny od długości łańcucha, a także od ilości wiązań podwójnych w tym łańcuchu. To twierdzenie poparto syntezą związków dwufenylooktatetrenu i dwubenzoyloktatetrenu.



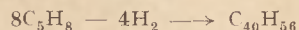
W innych karotenach, jak na przykład w biksynie przeprowadzonej w dwuhydrobiksynie, przez uwodornienie otrzymano rozjaśnienie koloru od czerwonego do żółtego.

Proces powstawania karotenoidów w przyrodzie nie jest dotychczas dokładnie wyjaśniony. Na podstawie składu i budowy ich cząsteczek jako pochodnych izoprenu można sugerować następująco:

1. przez bezpośrednie łączenie się grup izoprenowych C_5H_8
2. przez łączenie się grup izoprenu z jedną cząsteczką wody i redukcję uzyskano fitol



3. przez łączenie cząsteczek izoprenu i dehydrogenację (karoten)



Nie zostało wyjaśnione, w jakich warunkach tworzą się karotenoidy. Zmiana koloru dojrzewającego owocu z zielonego do żółtego lub czerwonego jest wyjaśniona zanikaniem chlorofilu, który maskował obecność karotenoidu. Światło, tlen powietrza, odpowiednia temperatura i enzymy są ważnymi czynnikami w naturalnych procesach powstawania tych związków, aczkolwiek każdy z tych czynników prowadzi prawdopodobnie reakcję w innym kierunku. Stwierdzono udział tlenu w dojrzewaniu pomidorów, a przez odpowiednie dobranie temperatury ich dojrzewania uzyskano odmianę żółtą zamiast czerwonej.

Jak z tego wynika, rola metabolizmu karotenoidów w roślinie pozostaje niewyjaśniona. Może związane jest to z ochroną rośliny przed światłem?

Karotenoidy występują w roślinach jako składniki chromatoforowe umieszczone w plazmie. Występują one tam pod postacią roztworów koloidalnych, towarzysząc kwasom tłuszczowym i tworzą z nimi roztwory barwne. Niekiedy występują pod postacią krystaliczną, jak na przykład w marchwi. Ich widma absorpcyjne są charakterystyczne i korzystają z nich przy oznaczaniu zawartości tych barwników w badanych roztworach, przy czym stężenia oznacza się kolorymetrycznie. Związki te są wrażliwe na utlenianie i światło oraz na działanie kwasów.

Dzięki pracom *Willstättera* wyodrębnienie karotenoidów zostało opanowane i obecnie otrzymuje się je w skali technicznej. Metoda polega na ekstrakcji nie mieszającymi się ze sobą rozpuszczalnikami, jak alkohol i eter naftowy. Upřednio należy oddzielić karoteny od białek, z którymi są związane. Osiąga się to przez zmydlenie w roztworach lekko alkalicznych. Technicznie nie wydziela się czystych indywidualów, poprzestając na mieszaninie koncentratów tłuszczowych.

Karoten otrzymany z marchwi zawiera przeciętnie 15% α karotenu, 85% β — i 0,1% γ , co oznaczono chromatograficznie.

W jelitach i wątrobie ssaków karoten ulega hydrolizie, w wyniku której powstaje witamina A. Nie wszystkie zwierzęta posiadają zdolność przemiany prowitaminy w witaminę A.

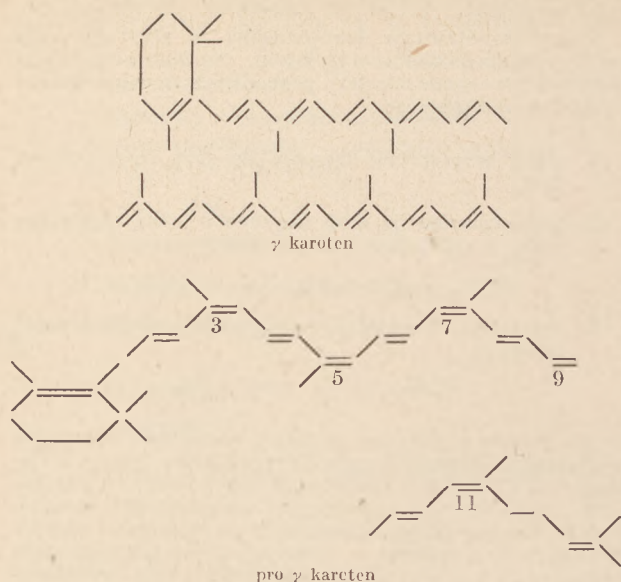
Karotenoidy na skutek swych wielokrotnych wiązań podwójnych w cząsteczce są substancjami labilnymi (nie trwałymi). Nie tylko łatwo utleniają się, ale podlegają w myśl najnowszych badań również izomeryzacji cis i trans.

Z naturalnych α i β karotenów, w których wiązania podwójne stoją w położeniu trans, powstają izomeryczne neo-karoteny. W naturze spotyka się również izomer progama karotenu (3, 5, 7, 9, 11 penta-cis-gamma-karoten).

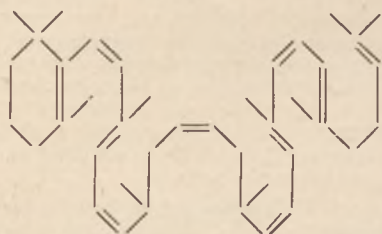
Przyjmując aktywność odżywczą naturalnego β karotenu jako prowitaminy A za 100, otrzymano dla progama-karotenu — 44, dla neo-beta-karotenu U (— 9 lub 3-mono-cis-alfa-karoten) — 38, dla alfa-karotenu — 53 i dla neo-alfa-karotenu U — 13, co ilustruje następująca tabela:

β karoten	100
α karoten	53
pro γ karoten	44
neo β karoten U	38
neo α karoten U	13

Poniżej podane są dla przykładu wzory dla γ karotenu i pro γ karotenu.



Długi łańcuch alifatyczny karotenu można ułożyć w formie otwartych pierścieni opierając się na podanych wzorach γ i pro γ karotenu, co pozwala na dalej idące przypuszczenia możliwości powstawania z nich układów hormonalnych korzystnych dla organizmu jak i kancerogenicznych szkodliwych dla ustroju, jak podano w nie ogłoszonej dotąd pracy J. S. Turzkiego.



Poczyniono ciekawe spostrzeżenia, że niektóre zwierzęta, jak np. koń, z przyjmowanego pokarmu zatrzymują się z faktem niezupełnej jego resorpcji. Zaledwie 2 do 5% według Virttanena i M. Krezuli resorbuje się w organizmie; natomiast karoten rozpuszczony w maśle resorbuje się ilościowo prawie całkowicie.

Ostatnio otrzymano syntetycznie cały szereg związków chemicznych zawierających w swym składzie pierścien beta-jononu i nienasycony łańcuch alifatyczny z końcową grupą alkoholową, zdolną do estryfikacji. Wytworzone produkty posiadają działanie typowe dla witaminy A, jednak słabsze od witamin naturalnych i są mieszaniną cis- i trans-izomerów.

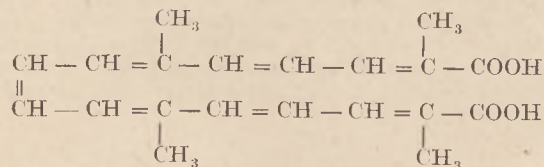
Przy ocenie działania biologicznego karotenu z jarzyn wprowadzanego w formie preparatu doustnie należy liczyć się z faktem niezupełnej jego resorpcji. Zaletwie 2 do 5% według Virttanena i M. Krezuli resorbuje się w organizmie; natomiast karoten rozpuszczony w maśle resorbuje się ilościowo prawie całkowicie.

Sztucznie uwodnione tłuszcze (margaryna) nie zawierają, jak wiadomo, wcale witaminy A, ponieważ ta przez uwodnienie przekształca się w substancję biologicznie obojętą. Z tego też powodu w czasie wojny w Niemczech dodawano wg obowiązujących przepisów karoten do uwodnionych tłuszczów roślinnych.

Brak witaminy A w organizmie prowadzi do tzw. kurzej ślepoty. W doświadczeniach nad adaptacją do ciemności u dzieci w 24 do 30% stwierdzono brak witaminy A. U dorosłych awitaminioza objawia się chorobowymi zmianami wątroby na skutek niedostatecznej resorpcji karotenu odkładanego w jelitach.

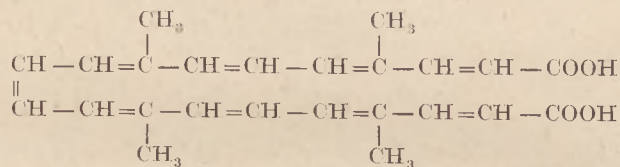
Do grupy karotenoidów należy krocyna znajdująca się w suszonych znamionach kwiatów rośliny *Crocus sativus*. Roślina ta pochodzenia wschodniego jest uprawiana również w Hiszpanii, Francji, Szwajcarii i Austrii. Jest to barwnik w postaci glikozydu krocyny, jedyny dotąd znany karotenoid występujący w przyrodzie pod postacią glikozydu.

Badania Kuhna, Moevusa i współpracowników nad substancjami wpływającymi na proces zapładniania zielonej algi morskiej *Chlamydomonas eugametos* stwierdziły obecność związków pochodnych krocyny, które są żółtym barwnikiem szafranu z rodziny karotenoidów. Krocyna posiada zdolności poruszania męskich i żeńskich gamet algi. Przez naświetlanie alg powstają właściwe substancje zapładniające — gamony. W naświetlonym roztworze tworzą się gamony i mogą się łączyć. Gamony męskie są cis — a żeńskie trans-dwumetylowymi estrami krocetyny.



Badania te posiadają raczej znaczenie teoretyczne.

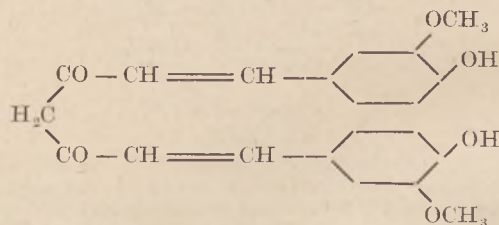
Biksyna — pomarańczowy pigment o konsystencji wosku wytwarzany z nasion tropikalnych drzew *Bixa orellana*, znany również pod nazwą *orlean*, *annatto*, *orenetto* lub *terra orellana* o wzorze:



Stosują go do barwienia przetworów mlecznych i jako barwnik bezpośredni na jedwab o odcieniu czerwono-pomarańczowym.

Ze związków izocyklicznych należy w tym miejscu omówić kurkuminę, barwnik występujący w korzeniu i kielkach rośliny *Curcuma tinctoria*, *C. longa*, *C. rotunda*, uprawianej w Chinach i Indiach. Żółte korzenie (turmeric, indyjski szafran) posiadają zapach imbiru i ściągający smak.

Budowę barwnika oznaczył S. Kostanecki, a syntezę wykonał W. Lampe. Kurkumina pod względem chemicznym jest dwuferuloylometanem o wzorze $C_{21}H_{20}O_6$ i budowie:



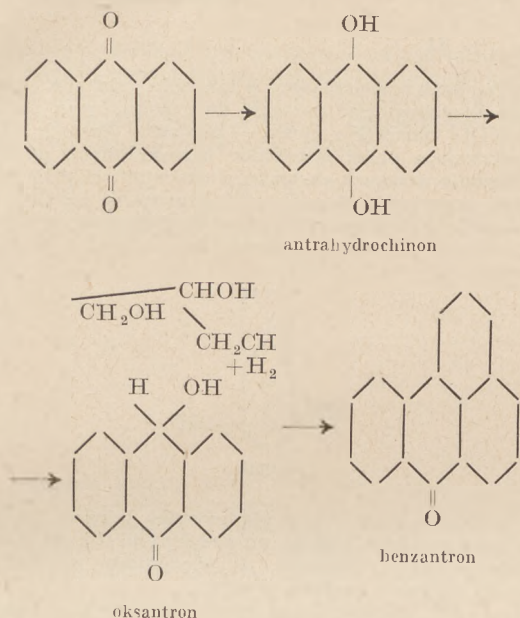
Kurkumina jest jedynym dotąd znanym barwnikiem naturalnym, który barwi bawełnę bezpośrednio. Właściwość tę przypisywał Kostanecki jej symetrycznej budowie z jednoczesnym ugrupowaniem atomów — CO — C = C —.

Pomimo nieznacznej trwałości na światło, mydło i alkalia kurkumina jeszcze do niedawna znajdowała zastosowanie w farbiarstwie bawełny dla podcieniowania barwników czerwonych, jak np. szafraniny. Nadaje się do barwienia mydeł, papieru, drzewa, lakieru, pokostów, wosków, masła, olejów, serów. Używana jest również jako wskaźnik analityczny.

Chinony. Oddzielnego omówienia wymagają barwniki chinonowe, nie rozpatrywane przy omawianiu barwników syntetycznych.

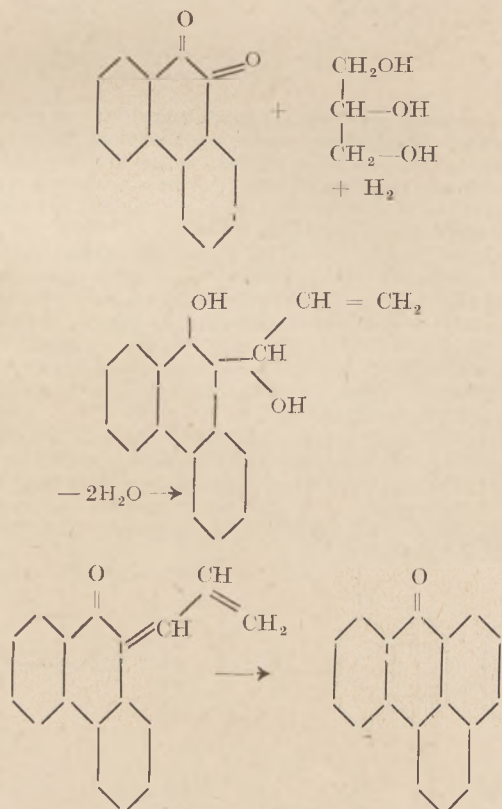
Dla celów spożywczych, jak już wspomniano, mogą być brane w rachubę tylko takie barwniki, które nie są skłonne do przegrupowań tautomerycznych, to jest desmotropii fenatremowej.

Charakterystyczne jest, że antracen ulega reakcjom przyłączenia w pozycjach mezo (9, 10). Ruchliwość tych pozycji w antrachinonie przejawia się powstawaniem izomeru oksantronu, który występuje w desmotropowej równowadze z antrachinonem. Występowanie takiej formy pochodnych antrachinonu w barwniku może w dogodnych warunkach w obecności np. gliceryny prowadzić do kondensacji na benzantron. Zwrócił na to uwagę J. S. Turcki, przedstawiając w pracy nad mechanizmem powstawania benzantronu przebieg następujących reakcji:



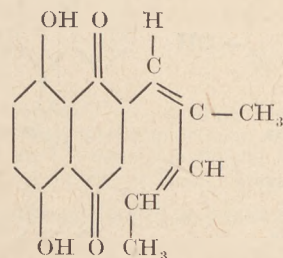
Następnie postawił on założenie, że jeżeli uważać wzór fenantrenu lub fenantrochinonu za słuszny, to z budowy benzantracenu wynikałoby, że również powinna zachodzić nadbudowa pierścienia w fenantrenie lub fenantrochinonie, co istotnie zostało udowodnione syntezą w pracach J. S. Turckiego i J. Pragerowej.

Schemat przebiegu reakcji przedstawia się następująco:



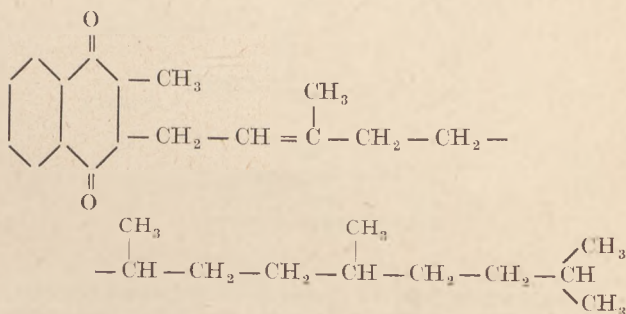
Do grupy barwników chinonowych zalicza się alkaninę. Występuje ona w korzeniach rośliny *Alcanna tinctoria* z rodziny *Boraginaceae*, uprawianej na Cyprze, Peloponezie, w Hiszpanii, Italii i na Węgrzech. Alkaninę, jeden z najstarszych barwników naturalnych, wydzielają z korzenia rośliny, która zawiera 5—6% barwnika, przez ekstrakcję eterem naftowym lub siarczkiem węgla. Otrzymany produkt zmydla 2-procentowym ługiem sodowym i następnie wytrącają barwnik kwasem solnym lub octowym.

Związek ten jest dotychczas obiektem badań chemicznych. Redlich i Fiedler ustalili wzór dla alkaniny na 5,8-dwuhydroksy, 2-betametylo-— Δ —alfa-delta-pentadienilo-1,4-naftochinon.



Alkaninę jako barwnik stosuje się do szminek, pasty do zębów i kosmetyków. Jest ona odporna na alkalia i światło, przeto chętnie stosowano ją do druku kretonów i jedwabi.

W grupie naftochinonów należy wspomnieć o żółtym barwniku roślinnym obecnie uważanym za witaminę K, występującym w lucernie, szpinaku, kapuście. Związek ten o budowie 2-metylo-3-fitylo-p-naftochinon posiada własności czynnika przeciwkrwiotocznego.



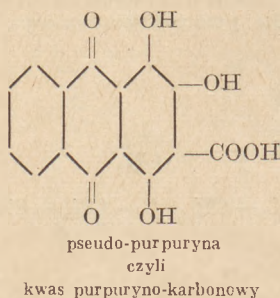
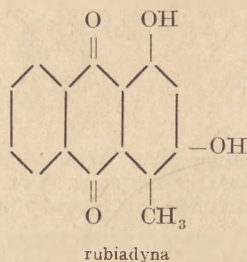
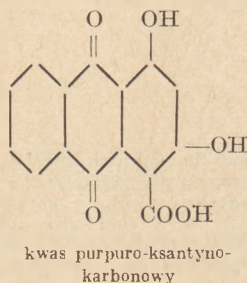
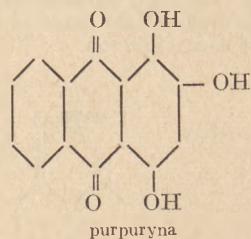
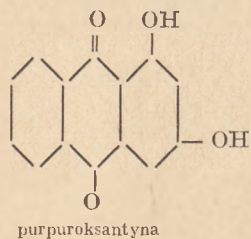
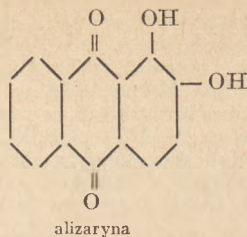
Dalsze prace nad własnościami witaminy K wykazały, że działanie przeciwkrwiotoczne nie jest specyficzne tylko dla związku naturalnego, czego dowodem jest, że syntetycznie otrzymany 2-metylo-p-naftochinon znany pod marką medadion lub metinon wykazuje większe własności przeciwkrwiotoczne niż produkty naturalne.

Barwniki typu antracenenowego znaleziono w roślinach *Rubiaceae*, a szczególnie w *Rubia tinctorum*, pospolicie zwanej Krapp, madder, marzanna farbiarska, kumacz. Barwnik ten używany jest od najdawniejszych czasów. Słowiańska bogini śmierci Marzanna wyobrażana była z chustką w rękę farbowaną tym barwnikiem (marzanną). Grecja, Rzym prowadziły na dużą skalę uprawę rośliny zwanej *Rubia varanina*, stąd francuskie Garance.

Arabowie nazywali korzeń marzanny i tkaniny nią farbowane — al-Lizari, co wyjaśnia pochodzenie nazwy alizaryna.

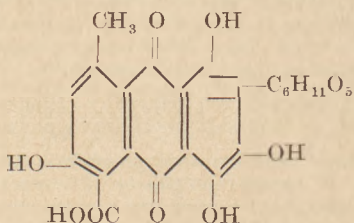
Jeszcze w roku 1868 światowa produkcja krappu wynosiła 70 000 ton. W tymże roku Graebe i Lieberman otrzymali syntetycznie alizarynę i purpurynę z antracenu. Obecnie hoduje się nieznaczna ilość krappu dla potrzeb przemysłu artystycznego (kraplaki) i niektórych artykułów wełnianych.

Z marzanny izolowano następujące barwniki: alizarynę, purpuro-ksantynę, purpurynę, kwas purpuro-ksantyno-karbonowy, rubiadyne i kwas purpuryno-karbonowy.



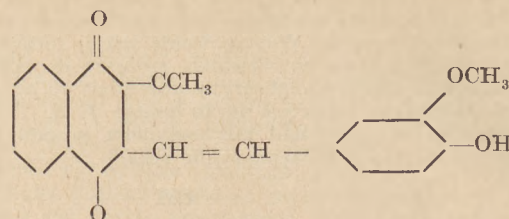
Z pasorzytów kaktusa *Coccus cacti* otrzymano barwnik, który ma zastosowanie do barwienia artykułów żywnościowych i nazywa się karminem, koszenilą lub czerwienią koszenilową. Produkcja tego barwnika jest zbyt kosztowna, o czym świadczy następujący przykład. Mianowicie zbiór 140 000 owadów waży 1 kg, a z plantacji o powierzchni 100 m² otrzymuje się około 300 kg koszenili surowej, z czego przy dalszej przeróbce pozostaje zaledwie 10% barwnika.

Z barwnika tego otrzymują kwas karminowy w formie soli ołowiu, a karmin stosowany do barwienia produktów spożywczych — przez ekstrakcję z koszenili wodą i wytrącanie soli glinowych kwasu karminowego. Wzór kwasu karminowego jest następujący:



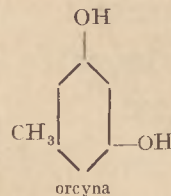
W drzewie sandałowym z rodziny *Leguminosae ptero carpus santalimus* lub *indicus* (Indie, Cejlon) występuje inny barwnik czerwony — santalina.

Budowa santaliny nie jest jeszcze dostatecznie ustalona. Przypuszczalnie budowa tego związku jest następująca:



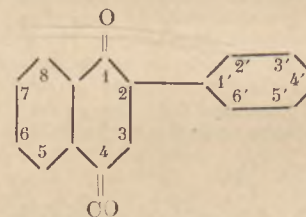
Jest to barwnik rozpuszczalny w alkoholu, acetonie i według *Perkina* występuje pod postacią dwu izomerów A i B.

Orseille barwnik z mchu — porostów *Rocella* i *Lecanora* otrzymują przez gotowanie oczyszczonych porostów i traktowanie wodnych ekstraktów amoniakiem przy jednoczesnym przepływie powietrza. Otrzymany surowy produkt orseille jest mieszaniną różnych związków, z których podstawowym jest orcyna znana jako metylowa pochodna rezorcyny.



Z porostów tych otrzymują również lakmus, barwnik znany jako wskaźnik, metodami podobnymi jak dla barwników spożywczych, poddając je fermentacji w obecności amoniaku, wapna i węgla potasu.

Flawony. Najlicniejsza grupa barwników roślinnych wywodzi się od flawonu, związku o typie

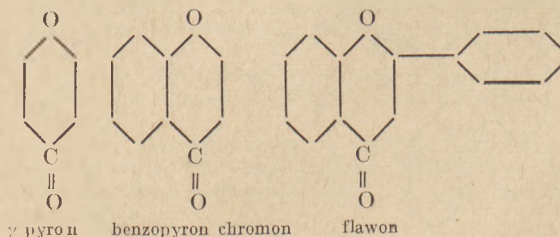


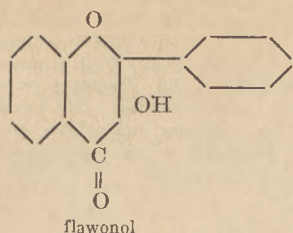
Nazwa flawonów pochodzi od łacińskiego flavum — żółty. Te barwniki roślinne były zapewne pierwszymi, które ludzie stosowali do farbowania ze względu na ich szerokie rozpowszechnienie w przyrodzie. Występują one w połączeniu z ramnozą i glukozą jako glikozydy, niekiedy łącznie z substancjami o charakterze garbnika.

Niektóre flawony posiadają i obecnie zastosowanie na skalę przemysłową jak luteolina, kwebracho, kwercytron.

Stanisław Kostantechi chemik polski, jako pracę swego życia pozostawił wnikiwe badania nad związkami pochodnymi pyronu, a mianowicie flawonami i antocyjanami. Prace jego wyróżniają się konsekwencją, wnikiwością i stanowią jeden z poważniejszych punktów zwrotnych w historii syntezy związków organicznych.

Najprostszą aromatyczną pochodną γ pyronu jest benzo-pyron ogólnie zwany chromonem. W tym związku umieszczenie reszty benzenowej w pozycji 2 powoduje powstanie 2-fenylbenzopyronu czyli flawonu. Jeżeli w położeniu 3 podstawy się grupę hydroksylową powstanie 3 hydroksy-flawon lub flawonol.



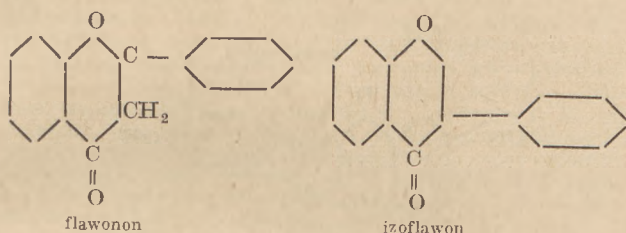


Flawony są przeważnie żółtymi krystalicznymi substancjami o wysokiej temperaturze topnienia, rozpuszczalnymi w wodzie, alkoholu, rozcieńczonych kwasach i alkaliach. Swą rozpuszczalność w kwasach zawdzięczają one zasadowemu charakterowi atomu tlenu w pierścieniu pyronu:



Pod wpływem kwasów atom tlenu staje się czterowartościowy i tworzy sole oksoniowe. Sole te są znacznie silniej zabarwione niż zasady, z których się wywodzą. W roztworach wodnych jednak są one nietrwałe. Tym różnią się zasadniczo flawony od antocyjanów, których sole oksoniowe, jako związki trwałe, występują w soku roślinnym.

Reakcjami charakterystycznymi dla flawonów są osady żółte, pomarańczowe i czerwone z octanem ołowiu, zielone z chlorkiem żelazowym oraz reakcja z kwasem bornym w odróżnieniu od flawonów i izoflawonów.

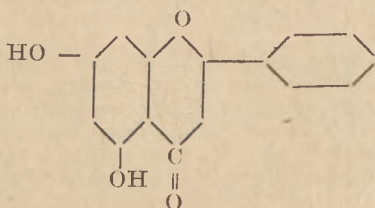


Flawon występuje w pyłku kwiatowym, liściach i nasionach różnych prymulek, zwanym przez ogrodników „farina”.

Widma absorpcyjne flawonów i flawonoli dają charakterystyczne krzywe w ultrafiolecie; położenie pasm absorpcji jest związane z pozycjami grup hydroksylowych, którymi różnią się poszczególne związki rodziny flawonów.

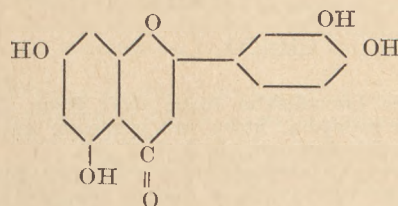
Występowanie tych związków w świecie roślinnym jest powszechne i stanowi tak obszerny i interesujący dla różnych dziedzin życia praktycznego oraz dociekań teoretycznych materiał, że trudno jest w tym krótkim opisie wymienić i scharakteryzować większość tych związków. Tutaj zostaną podane tylko ciekawsze indywidualne z punktu widzenia użytkowania ich w przemyśle farbiarskim, farmaceutycznym i spożywczym.

I tak w pączkach różnych odmian topoli (*Populus nigra*) znajduje się chryzyna — barwnik żółty o składzie 5,7-dihydroksyflawonu.



W pietruszce lub dali żółtej znaleziono apigeninę — trójhydroksyflawon, różniący się od poprzedniego tym, że w pozycji 4' posiada trzecią grupę hydroksy.

W rezedzie (*Rezeda luteola*) i janowcu występują 5, 7, 3', 4' czterohydroksyflawon luteolina posiadający o jedną grupę OH więcej od poprzedniej w pozycji 3'.

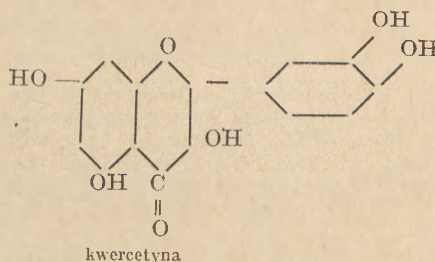
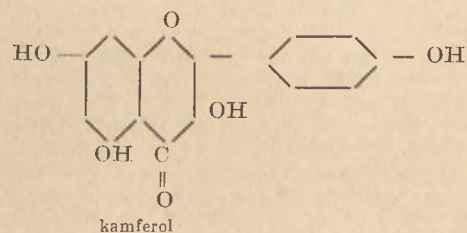
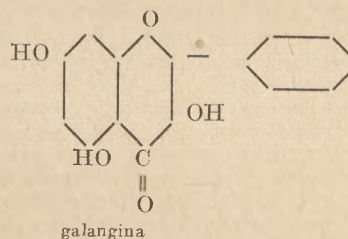


Ekstrakt rezedowy był dawniej ogólnie stosowany w farbiarstwie i żółtą rezedę hodowano w Europie centralnej, szczególnie na Ukrainie i w Polsce. We Francji nazywano ją Gaude, w Anglii — Wald extract.

Wyżej wymienionym flawonom odpowiadają następujące flawonole:

galangina	flawonol	chryzyny,
kamferol	„	apigeniny,
kwercetyna	„	luteoliny.

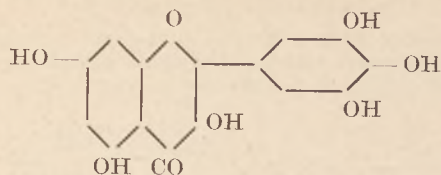
Grupy hydroksy tych flawonoli stoją w pozycji 3, jak niżej.



Galangina występuje w korzeniach rośliny galanga (*Alpinia officinalis*), kamferol w *delphinium*, kwercetyna w korze dębu, liściach dzikiego kasztanu, łuskach cebuli.

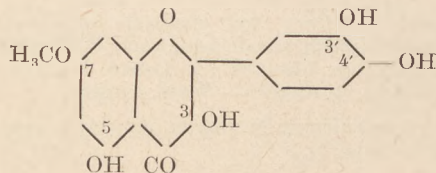
Zmetylowana kwercetyna w pozycji 3' nosi nazwę izo-ramnetyny i stanowi składową część substancji barwiącej zwanej asbarg, występującej w liściach i łodygach kwiatów *Delphinium* z Afganistanu. Występuje również ona w koniczynie *Trifolium pretense*. Ramnetyna posiada dwie grupy metoksy w pozycji 7 i 3' i spotykana jest łącznie z poprzednią.

Myricetyna sześciohydroksyflawon (3, 5, 7, 3', 4', 5') pochodzi z orientalnej rośliny *Myricaceae*.



W drzewie brazylijskim fustic (*bois jeune, Cuba Wood*) występuje moryna, która jest izomerem kwercetyny, tj. pięciohydroksyflawonem (3, 5, 7, 2', 4').

Ramnetyna znajduje się w suszonych jagodach krzaków koźłego ciernia rodziny *Ramnus amygdalinus* (Smyrna, Aleppo). Jest to 7 metoksy- 5, 3, 3', 4' czterohydroksyflawon.



W koniczynie *Trifolium pratense, incarnatum i repense* znajdują się izoramnetyna, glukozyd kwercetyny-pratol o budowie prawdopodobnie 7 hydroksy 4' metoksyflawon; trifolina o nieznanym budowie będąca raczej pochodną fenylonaftochinonu (tetrahydroksy) oraz inkarnatyna. Wszystkie te związki nie są jeszcze dokładnie zbadane, chociaż ich własności farbiarskie znane są od dawna.

Rutyna ostatnio wprowadzona w Ameryce jako lek (witamina P przepuszczalności) stosowana przy zaburzeniach w przepuszczalności kapilarów (krwotoki, wysięki, rumienie, wysypki), a dawno stosowana w lecznictwie ludowym — jest glukozydem flawonolowym, który przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarkowym rozpada się na kwercetynę i dwie cząsteczki ramnozy. Rutynę otrzymuje się z drzewa bukowego, gryki, ruty, bratków.

Wydobywanie tych związków w stanie surowym stanowi cały dział techniki otrzymywania ekstraktów farbiarskich. Surowiec przeważnie rozdrabniają i ekstrahują wodą na gorąco. Ze stężonych ekstraktów osiada osad barwnika, który w stanie wysuszonym jest gotowym produktem sprzedaży. Tak np. kotynyna — ekstrakt z drzewa fioletowego — jest 60-krotnie silniejszą substancją w swej zdolności barwienia od drzewa fioletowego.

Qwercitron — miąższ obfitujący w barwniki z dębu *Quercus tonctoria* lub *nigra* poddają ekstrakcji, a otrzymany ząteżony roztwór 20—30°Be lub też stała substancja o zawartości 15—17% wody jest produktem sprzedażnym.

Fabryki farbiarskie dalej oczyszczają te produkty nadając im specjalne marki handlowe, jak np. dla quercitronu firma Geigy podaje nazwę — Flawina, Anthracine, Xanthaurine.

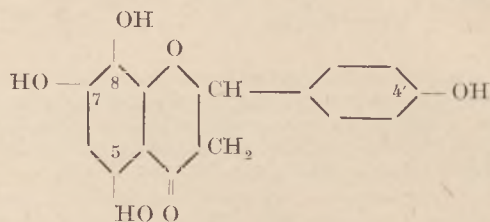
Z powszechnie znanych surowców do otrzymania barwników flawonowych poza drzewem fioletowym i quercitronem stosują również Wau farbiarski hodowany w Europie środkowej, odmianę rezedy, jagody perskie, suszone jagody różnych gatunków *Rhamnus* oraz drzewo brazylijskie (*Old fustic, Bois jeune, Cuba Wood, Morus tinctoria*).

Wau farbiarski jest surowcem, z którego wydzielają luteolinę, z jagód perskich otrzymuje się ramnetynę, a z fusticu — morynę.

Są to głównie stosowane flawony w farbiarstwie.

W grupie tych surowców roślinnych umyślnie nie umieszczono popularnego szafranu dzikiego zwanego również safran batard, safflor, ponieważ zawiera on barwnik flawonon. Barwnik ten spotykany jest w handlu pod postacią płatków kwiatowych *Carthamus tinctorius*. Szafran dziki hodowany jest wszędzie, a szczególnie w Hiszpanii, Włoszech, Węgrzech, Rosji, Persji i Meksyku. Dzikie safrany zawierają trzy barwniki. Najdokładniej zbadany z nich jest barwnik flawononowy, kartamina, trudno rozpuszczalna w wodzie oraz żółcień safflorowy łatwo rozpuszczalny. Kartamina

stosowana dawniej do farbowania jedwabi, ze względu na bardzo żywe wybarwienie, straciła swe znaczenie w konkurencji z barwnikami syntetycznymi jako nietrzymała na pranie, światło oraz nieodporna na kwasy i powietrze (pogodę). Obecnie znajduje zastosowanie do barwienia szminek, sztucznych kwiatów, likierów, cukierków, tłuszczów i wykończania różnych produktów drogistycznych. Kartaminie odpowiada wzór strukturalny:

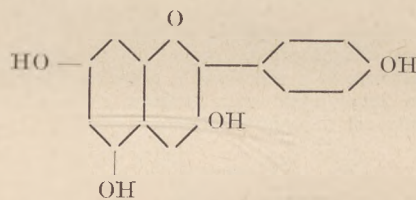


Jest ona 5, 7, 8, 4' - czterohydroksy - flavanonem.

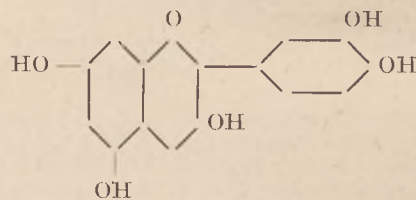
Antocyjany. Willstätter w r. 1914 redukując kwercetynę otrzymał nieznaczne ilości barwnika cyjanidyny odmiennego od dotąd rozpatrywanych flawonów.

Asahima i Inabuse w 1928 r. stwierdzili, że przez redukcję flawonoli powstają antocyjanidyny. Związki te pokrewne flawonom są pochodnymi soli 2 fenylbenzenopiryliowych. Występują one w roślinach jako antocyjanypigmenty kwiatów, owoców a niekiedy i innych tkanek roślin pod postacią aglukonów.

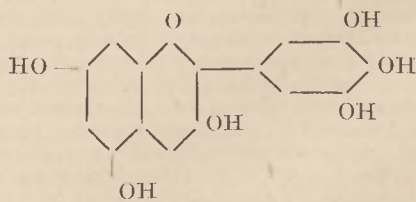
Wszystkie antocyjany znalezione w roślinach, przez reakcję degradacji, można sprowadzić do trzech podstawowych typów antocyjanidyn: pelargonidyny, cyjanidyny i delfinidyny.



pelargonidyna



cyjanidyna



delfinidyna

Dla związków tego rodzaju charakterystyczne jest występowanie grupy hydroksylowej przy węglu w pozycji 3. Znalezione jednak antocyjan-gesnerynę, w której brak tej grupy. Do wyjątków wśród omawianych barwników należy również betanina, antocyjanina, zawierająca azot, o wzorze $C_{21}H_{25}O_{10}N_2Cl$ występująca w czerwonym buraku *Beta vulgaris*.

Otrzymywanie wyżej wymienionych indywiduów opracowali szczegółowo na drodze syntezy oraz otrzymali ze źródeł naturalnych Willstätter ze współpracownikami, Karrer, Weber, Robinson i inni. Niezwykle pomocna w tych badaniach okazała się, opracowana przez rosyjskiego uczonego M. Cwieta, chromatograficzna metoda rozdziału poszczególnych indywiduów z mieszanin. Metoda ta po-

lega na wywołaniu charakterystycznych warstw barwnych w specjalnie dobranym adsorbencie, przy użyciu selektywnych rozpuszczalników. Rozdzielone warstwy poddane wylugowaniu, a z lęgów przez krystalizację i powtórnią lub wielokrotną chromatografię, uzyskano czyste barwniki antocyjanowe.

Antocyjany występują w roślinach w kolorze czerwonym fiołkowym lub niebieskim. Postać czerwona uważana jest za sól oksoniową. Większa część antocyjanów i antocyjanidyn przechodzi w roztworach słabych kwasów, roztworach obojętnych, a szczególnie zasadowych w odmianę bezbarwną, co pozwala na przypuszczenie tworzenia się pseudozasady, podobnie jak dla barwników trójenfilylometanowych. Pod wpływem minerałów następuje znów regeneracja soli oksoniowych.

Sole oksoniowe działaniem zasad tworzą związki o zabarwieniu niebieskim lub fiołkowym.

Pratt i Robinson udowodnili, że dla uzyskania niebieskiego koloru w kwiatach roślin konieczne jest, aby występujące związki pyryliowe posiadały w cząsteczce przynajmniej cztery grupy hydroksylowe, jak to ma miejsce w pelargonidynie. Dalsze rozważania nad galanginidyną (z kłaczy galanga — *Alpinia officinalis*), która posiada tylko trzy grupy hydroksy potwierdziły wyżej podane twierdzenia. Galanginidyna w roztworach kwasów posiada zabarwienie szkarłatno-żółte, a nie intensywnie czerwone; wyraźnie różni się ona od innych antocyjanidyn swą niezdolnością do tworzenia niebieskich lub fiołkowych soli alkalicznych.

Szerokie rozpowszechnienie pochodnych flawonów w świecie roślinnym prowadzi do ciekawego poglądu, że flawony są poprzednikami antocyjanów i występują na przykład w liściach winorośli jako związki bezbarwne. Bez dostępu tlenu tworzą one z kwasem solnym substancje barwne, uważane za glukozidy leukozwiązków samych antocyjanów.

Rośliny przeważnie zawierają mieszaninę antocyjanów, a zabarwienie ich kwiatów jest uzależnione od szeregu czynników chemicznych i biologicznych. Wpływ kwasowości i zasadowości soku komórkowego na odcień i barwę kwiatów był oddawna rozważany w problematyce chemicznej budowy antocyjanów. Ustalenie pH roztworu soku komórkowego nie rozwiązuje jednak tego zagadnienia. Surowy ekstrakt kwiatowy zawiera ciała współtowarzyszące barwnikom — kopigmenty takie, jak tanina, kwas galusowy i inne substancje garbnikowe. Podkreślono specjalną zdolność kopigmentów do intensyfikacji i modyfikacji koloru kwiatów. Jako przykład podano występowanie glikozydu 2-hydroksyksantonu czynnego kopigmentu dla cyjaniny w kielichach fuksji i wyjaśniono, że w zależności od stężenia tego kopigmentu wewnętrzna część kwiatu jest fiołkowa, w odróżnieniu od zewnętrznej, mocno czerwonej.

Tworzenie na przykład kompleksów organicznych z żelaza posiada duży wpływ na zabarwienie, a zmiany wywołane tym kopigmentem są znacznie rozleglejsze, aniżeli to można osiągnąć przy różnych roztworach pH soku komórkowego. Kopigmenty posiadają poza tym własności stabilizowania antocyjanów przeciw rozkładowi fotochemicznemu.

Zawartość pigmentów w kwiatach waha się w dość szerokich granicach. Dla ciemnoniebieskich bratków ilość antocyjaniny-violaminy wynosi około 3,3%, podczas gdy w bławatkach oznaczono cyjaniny zaledwie 0,75% części wagowych, licząc na suchy surowiec. Do ekstrakcji należy wybrać odpowiednio przygotowany materiał do przerobu w formie wysuszonych płatków kwiatowych. Praktyka wykazała, że świeży kwiat osiągalny jest tylko w czasie krótkiego okresu zbioru i w pewnej określonej miejscowości. Tak więc wybór ekstrakcji świeżych kwiatów jest związany z koniecznością wydobycia pigmentu w wyznaczonym czasie i miejscu, gdzie przy tym trzeba zebrać i przerobić dużą ilość surowca. Następnie w świeżych kwiatach znajdują się jeszcze czynne enzymy, których ujemny wpływ na wydobycie antocyjanów stwierdzono w czasie ekstrakcji. Używanie do ekstrakcji suchych płatków zamiast świeżych usuwa wyżej podane trudności, jednak istnieje możliwość strat antocyjanin przez rozkład częściowy w czasie ich suszenia.

Wymienione trudności przemawiają za ekstrakcją suszonego surowca. Ostatnio wchodzi w użycie stosowanie

ochronnej metody suszenia przez zamrażanie i następnie sublimację lodu w próżni.

Wybór rozpuszczalnika do ekstrakcji pigmentu z płatków kwiatowych lub ze skórek różnych jagód zależy od własności zawartych w nich antocyjanin.

Woda jest wystarczającym rozpuszczalnikiem dla wydobycia barwnika z bławatki; roztworu alkoholu metyloвого z kwasem solnym używa się do ekstrakcji płatków róży, malwy, peonii i skórek u borówek, rozcieńczonego alkoholu do ekstrakcji szkarłatnej pelargonii, a kwas octowy okazał się dobrym rozpuszczalnikiem barwnika z winogron i czarnej jagody.

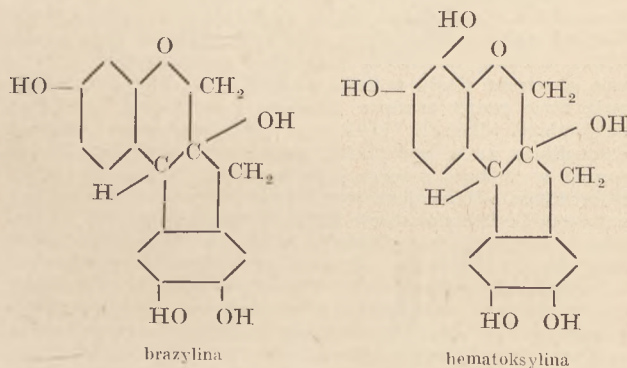
Wyekstrahowane pigmenty oczyszczają się przez strącanie i krystalizację ich chlorków, przez oczyszczanie selektywnymi rozpuszczalnikami i krystalizację chlorków lub przez wytrącanie pikrynianów i następną zniżanie na chlorki.

Tak uzyskane z roślin barwniki mają charakter barwników zaprawowych na wełnę i zasadowych dla bawełny. Od dawna usiłowano antocyjanami barwić produkty farmaceutyczne, jak i niektóre produkty spożywcze. Stosowano również te barwniki, jako wskaźniki dla celów ustalania pH w kąpielach farbiarskich.

Brazylina i hematoksyлина. Do tych barwników roślinnych, będących związkami heterocyklicznymi z zawartym atomem tlenu w cząsteczce, należą pigmenty występujące w czerwonym drzewie brazylijskim — brazylina i hematoksyлина w kampezu. Produkty wydobycie z drzewa czerwonego z rodziny *Leguminosae*, rosnącego w Indiach i Południowej Ameryce posiadają barwnik o jaskrawoczerwonym zabarwieniu — brazylinę. Drzewo kampezowe (*Haematoxylon campechianum*) z rodziny *Cesalpiniaceae*, o ciemnej barwie, zawiera hematoksylinę. Surowce te sprowadzono do Europy po odkryciu Ameryki.

Już dość dawno stwierdzono, że brazylina i hematoksyлина posiadają podobną budowę, a tylko hematoksyлина posiada dodatkową grupę hydroksy.

Praca Pfeiffera i Perkinsa potwierdziła budowę tych związków, co widoczne jest na wzorach podanych poniżej:

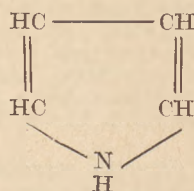


Zachowanie się tych związków przy przepuszczaniu powietrza w amoniakalnym roztworze i otrzymanie w ten sposób brazyleiny i hemateiny podkreśla ściśle podobieństwo tych dwu barwników. Ekstrakty z drzewa czerwonego (brazyliny) i niebieskiego (hematoksyliny) poddaje się fermentacji, celem otrzymania odpowiednich barwników. Otrzymane barwniki znajdują dotąd zastosowanie przy druku bawełny; kampezu pod nazwą calico stosowano przy druku perkalu i do farbowania jedwabiu, hematoksyлина natomiast posiada specjalne własności wyrównywania wyfarbowań. Są to barwniki zaprawowe dawniej powszechnie używane, obecnie zostały wyparte przez barwniki syntetyczne. Kampezu utrzymał się jeszcze jako barwnik do jedwabiu i do farbowania skór i futer. Na przykład na zaprawie z żelazem daje niezastąpione jedwabne czarne nici chirurgiczne używane przy operacjach ocznych, a przez to nie wprowadza się do organizmu nie sprawdzonych lub trujących barwników syntetycznych.

Ekstrakty z kampezu — drzewa niebieskiego przygotowane jako laki służą do druku tapet, a suche, roztarte z pokostami — jako farba graficzna i artystyczna malarska (Blauschwarz — czerń niebieska), natomiast w połączeniu z chromianem potasowym stosowano je do wyrobu naj-

lepszych atramentów. Zakwaszone ekstrakty karmiszu o czerwonym zabarwieniu stosowano również do podfarbowania win.

Barwniki pyrolowe. Te barwniki, jako podstawowy składnik, zawierają pierścień pyrolowy. Występują



one w świecie roślinnym i zwierzęcym w postaci połączeń z białkami. Do barwników pyrolowych należy hemoglobina, występująca we krwi i heminy — w komórkach zwierzęcych, obydwa wymienione barwniki zawierają w swym składzie żelazo. W roślinach występuje zielony barwnik pyrolowy — chlorofil, zawierający magnez. Do wyjaśnienia budowy tych barwników przyczyniły się w znacznej mierze badania *M. Nenckiego* i *L. Marchlewskiego*. Została zbadana budowa chlorofilu, przy czym chlorofil *B* jest produktem utleniania formy *A*. W zależności od budowy, odmienny jest odcień barwy — chlorofil *A* jest niebiesko-zielony, *B* — żółtawo-zielony. Stosunek obu przedstawia się $A : B = 3 : 1$.

Chlorofil składa się z dwu części: barwnego chlorofilidu i alkoholu dwudziestowęglowego — fitolu ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{OH}$).

Wielu chemików pracuje nad syntezą chlorofilu. W wyniku dotychczasowych prac zdołano dotąd zamknąć pierścień izocykliczny pomiędzy węglem δ a węglem γ (feoforfiryna) — następnie otrzymano protochlorofil, wprowadzając fitol i magnez do winylo-feoporfiryny, jednak nie zdołano dotychczas przeprowadzić protachlorofilu w chlorofil.

W roślinach chlorofil występuje w postaci chloroplastyny, sympleksu, złożonego z białek, lipidów i chlorofilu.

Chlorofil nie rozpuszcza się w większości znanych rozpuszczalników organicznych, co utrudnia jego oczyszczanie. Stwierdzono, że ekstrakcje chlorofilu eterem dają amorficzną substancję, której przyczyną powstawania przypisują obecności fitolu w ilości do 30%. W chlorofilu występują dwie grupy estrowe, fitolowa i metylowa. Pierwsza działająca alkoholi etylowego pod wpływem enzymu chlorofilazy może być podstawiona grupą etylową. W ten sposób w dłuższej maceracji rośliny z alkoholem etylowym chlorofilaza zdolna jest wymienić fitol na etyl, czego rezultatem będzie powstanie krystalicznego chlorofilu. Chlorofil otrzymują w technice z pokrzyw lub siana przez ekstrakcję mieszaniną alkoholu etylowego z metylowym w aparatach miedzianych. Miedź w pewnych ilościach przechodzi do ekstraktu chlorofilowego. Po ekstrakcji i odpędzeniu alkoholu surowy chlorofil zawiera prócz wody woski roślinne, węglowodany i inne domieszki. Z surowego chlorofilu otrzymują czysty chlorofil przez ekstrakcję benzenem. Chlorofil jako produkt handlowy jest pastą tłuszczową, przygotowaną na smalcu lub tłuszczu z ziaren palmowych, o zabarwieniu niebieskim i zawartości 30—40% barwnika. Ten ostatni jako produkt handlowy rozpuszcza się w benzenie, tłuszczach, wosku, terpentynie, stearynie, mydle itp., natomiast nie jest rozpuszczalny w wodzie. Produkt ten stosuje się do farbowania wosków cerkiewnych, wazeliny, kosmetyków, barwienia i bielenia mydeł, barwienia skóry, pożywek, leków i artykułów spożywczych. Należy zwrócić uwagę, że produkt handlowy zawiera miedź w ilości do 1%.

Chlorofil rozpuszczalny otrzymuje się z chlorofilu handlowego przez zmydlenie. Tak otrzymany chlorofil w roztworze wodnym lub spirytusowym posiada zabarwienie zielone. Do celów spożywczych i farmaceutycznych powinno się używać chlorofilu wolnego od miedzi.

Leki z chlorofilem pod nazwą „Chlorosan“, „Nemosan“ stosowano w wypadkach anemii, podnoszenia działalności serca oraz jako środek pobudzający w perystaltyce. Ostatnio wprowadzono za granicą pastę do zębów z chlorofilem jako środkiem wzmacniającym dziąsła.

Pozostaje jeszcze do omówienia indygo, którego przemowny wpływ na rozwój chemii organicznej, a szczególnie

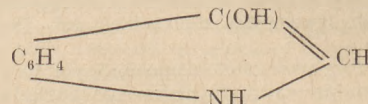
chemii barwników skończył się z dokonaniem syntezy tego związku przez znakomitego chemika *Adolfa v. Baeyera*.

Pochodną sulfonowaną indyga używa się do barwienia produktów spożywczych.

Indygo (błękit indygowy, indygotyna) jest proszkiem ciemnobłękitnym nierozpuszczalnym w większości organicznych rozpuszczalników. Do farbowania nie nadaje się bezpośrednio, trzeba go najpierw przeprowadzić w formę rozpuszczalną, za pomocą „kadzi“. Indygo przez redukcję, np. podsiarczynem sodu, przechodzi w biel indygową, która skutkiem swego fenolowego charakteru jest rozpuszczalna w alkaliach (kadź). Dla barwienia artykułów spożywczych stosują sól sodową kwasu indygodwusulfonowego pod nazwą karmin indygo, łatwo rozpuszczalnego w wodzie.

W roku 1887 *Schnuch* stwierdził występowanie w moczu ludzi i zwierząt nieznacznych ilości substancji, która po dodaniu kwasu solnego z chlorkiem żelaza wydziela błękit indygowy.

Substancją tą według badań *M. Jaffe*, *Baumana* i *Briega* jest indol, który w obecności kwasu solnego i żelaza przemienia się na indygo. *Bauman* i *Tieman* w traktacie swym o konstytucji indyga w 1879 roku zakomunikowali, że przy usiłowaniu wydzielenia względnie izolowania indoksyłu otrzymywali tylko oleiste cuchnące fekaliami krople, które szybko zmieniały się na substancję bezzapachową. Przyjęli oni, że indoksył jest indolem. Jednak *Baeyer* podał budowę indoksyłu o typie



i otrzymał mimo nietrwałości czysty indoksył, który przeprowadził w sól potasową kwasu indoksylosiarkowego, czyli indykanu moczowego.

Indygo rozpuszczalne w wodzie nie budzi obaw odnośnie oddziaływania na organizm ludzki, jakkolwiek nie jest ono dla organizmu w tej mierze użyteczne jak karotenoidy i grupa chlorofilu.

Wprowadzenie do organizmu kompleksów barwnikowych występujących w produktach roślinnych w takich proporcjach naturalnych, jak na przykład karoten i chlorofil łącznie w marchwi, ułatwia proces biologiczny i pozwala na wytwarzanie związków wysokocząsteczkowych niezbędnych przy budowie materii.

Badania jednak prowadzone nad tymi przemianami są dotąd nieskrystalizowane.

Dla organizmu nie jest obojętne wprowadzanie ze związkami kompleksowymi metali takich jak kobalt, żelazo czy miedź. Efekty biologiczne uzależnione będą od reakcji chemicznych w ustroju w zależności od potrzeb, wieku i okoliczności, w jakich zajdzie reakcja chemiczna.

Znane jest trujące działanie dwuwartościowego węgla jak kwasu cyjanowodorowego lub tlenku węgla, z drugiej strony wiadomo, że bezpiecznie można wprowadzać do organizmu substancje o azocie pięciowartościowym, siarce i tlenie czterowartościowym.

Reasumując treść niniejszej pracy należy podkreślić, że:

1. Barwniki nitrozowe i nitrowe nie nadają się dla przemysłu spożywczego.
2. Barwniki azowe wg badań podanych w niniejszej pracy wymagają wyjątkowej ostrożności w użytkowaniu dla przemysłu spożywczego i to jedynie przy zastosowaniu w nich składnika biernego nietrującego, na przykład grup pyrazolonowych, pochodnych kwasu salicylowego itp.
3. Barwniki stilbenowe wymagają bardzo gruntownych badań, z wyborem nielicznych, które mogłyby odpowiadać celom spożywczym.
4. Stosowanie auramin i ketoimidów wzbudza poważne zastrzeżenia.
5. Barwniki trójfenylometanowe należy traktować z ogromną ostrożnością, gdyż nie zostały zbadane w swym oddziaływaniu na organizm ludzki i stosuje się je prawem jaskrawości.
6. Barwniki ksantenowe, jako najbardziej zbliżone do roślinnych, należy bliżej rozpatrzeć i wybrać odpowiednie dla produktów spożywczych.

7. Barwniki akrydynowe, chinolinowe, indocyjaninowe, tiazolowe są w użyciu fizjologicznie nieusprawiedliwione tak jak barwniki azinowe, siarkowe, które do produktów spożywczych nie nadają się.
8. Barwniki chinonoiminowe, te, które nie są skłonne do przegrupowań tautomerycznych, to jest do dymotropii fenantrenowej, a we wszystkich wypadkach, jeżeli będą zachowywały konstytucję antrachinonową, powinny być z punktu widzenia ich przydatności dla przemysłu spożywczego dokładnie rozpatrzone (obawy co do pozycji mezo).
9. Indygo, jak i szereg indygooidów, wydaje się barwnikiem nadającym się do celów barwienia produktów spożywczych.

Ostatnio obserwuje się nawrót do barwienia środków spożywczych barwnikami roślinnymi. W drugiej części niniejszej pracy autor podaje przegląd barwników roślinnych. Jednak ostrożne podchodzenie do rozwiązania zagadnienia doboru barwników dla przemysłu spożywczego nie pozwala na przyjęcie za absolutnie pewne stosowanie barwników pochodzenia roślinnego z układem antrachinonowym, benzopyrenowym itp. Następnie rozpatrując układy karotenoidów nie wyklucza się możliwości powstawania z nich układów hormonalnych i kancerogenicznych.

Zagadnienie barwienia żywności wymaga według autora z punktu widzenia fizjologii i patologii wnikliwego i mozolnego dalszego opracowania.

PIŚMIENNICTWO

1. J. S. Turski: Historia chemii (nie wydane).
2. C. Schultz: Farbstofftabellen. 1938.
3. S. Krauze: Artykuły żywnościowe, tom II. 1947.
4. F. A. Patty: Industrial Hygiene and Toxicology I. P. inc. 1948.
5. Cancer Research. 1943—1945.
6. J. S. Turski i Pragerowa: Przem. Chem. 1934.
7. A. C. Griffin and Baumann: Cancer Research. 1948—1949.
8. C. J. Kenster: J. Biol. Chem. 179, 1949.
9. F. Mayer: The Chemistry of Natural Coloring Matters Rein. Publ. Co. 1943.
10. J. S. Turski: Barwniki roślinne i zwierzęce (nie wydane).
11. L. Zechmeister, H. Tuszon: Ber. D. Chem. Ges. 72, 1340 (1939).
12. L. Carter, A. Gillan: Biochem. J. 33, 1325 (1939).
13. L. Zechmeister, A. Polgar: J. am. Chem. Soc. 67, 108 (1945).
14. H. Denel, E. Sumner, E. Johnston; A. Polgar, L. Zechmeister: Arch. Biochem. 6, 157 (1945).
15. A. Virtanen, M. Krezula: Zschft. Physiol. Chem. 270, 141 (1941).
16. K. Dickman, M. Kaley, P. Harris: J. Biol. Chem. 152 (1944).
17. L. Harris, M. Abbasy: Lancet. 1939, II, 1299.
18. L. Harris: Ann. Rap. Chem. Soc. 37, 384, 1940.
19. R. Kuhn, F. Moewns: Zschft. angew. Chem. 53, 1, (1940).
20. R. Kuhn, F. Moewns, I. Low: Ber. D. Chem. Ges. 77, 219 (1944).
21. R. Brockmann: Naturwiss. 23, 246 (1935).
22. Mc. Kee, Binkley: J. Am. Chem. Soc. 61 (1939).
23. Mc. Kee, Thayer, Doisy: J. Biol. Chem. 133, 721 (1940).
24. M. Richter: J. Chem. Soc. 1701, 1936.
25. A. G. Perkin: J. Chem. Soc. (1918).
26. Emilewicz, Kostanecki, Tambor: Ber. 32, (1899).
27. Klein: „Handbuch der Pflanzenanalyse“.
28. Kalff, Robinson: J. Chem. Soc. 127, 181 (1925).
29. Ullmann: „Encyklopädie der technischen Chemie“, tom 5.
30. Willstätter, Schmidt: Ber. 57, 1946 (1924).
31. R. Robinson: Nature. 135, 732 (1935).
32. P. Karrer, Widmer: Helv. Chim. Acta. 10, 72 (1927).
33. Pratt, Robinson: J. Chem. Soc. 129, 188 (1924).
34. G. M. Robinson, R. J. Robinson: J. Chem. Soc. 61, 1605 (1939).
35. E. Florsdorf, F. Stokes: U. S. patent. 2, 414, 1947.
36. W. H. Perkin, Pollard, Robinson: J. Chem. Soc. 49 (1937).
37. G. Schaefer, Ciba: Rundschau. 326 (1937).
38. H. Fischer, A. Stern: Die Chemie des Pyrrols, tom II, 1940.

СОДЕРЖАНИЕ

Автор обсуждает в рефератной работе химические и биологические свойства синтетических и естественных красящих веществ, обращая особое внимание на применение их в пищевой промышленности.

В первой части работы автор поддает критической оценке стельеи группы синтетических красящих веществ. И так:

1. Нитрозовые и нитровые красящие вещества не пригодны в пищевой промышленности.
2. Азовые красящие вещества по исследованиям поданным в настоящей работе требуют необыкновенной осторожности при употреблении их в пищевой промышленности и то исключительно при применении в них пассивных актив неядовитых групп: например — групп пиразолоновых, дериватов салициловой кислоты, и др.
3. Стильбеновые красящие вещества требуют основательных исследований, с исключением немногих, которые могли бы отвечать продовольственным целям.
4. Употребление аурамин и кетимидов возбуждает серьезные опасения.
5. К трифенилметановым красящим веществам следует относиться с большой осторожностью, так как не было исследовано влияние их на человеческий организм, а употребляют их правом яркости.
6. Ксантиновые красящие вещества как наиболее сближенные к растительным следует рассмотреть ближе и выбрать из них соответствующие для пищевых продуктов.

7. Употребление акридиновых, хинолиновых, индоциановых, тиазолиновых красящих веществ с физиологической точки зрения не оправдывается, так же как азиновых и серных красящих веществ, которые не пригодны для пищевых продуктов.
8. Хиноиноминовые красящие вещества, которые не обладают склонностью к тавтомерическим перегруппировкам, то есть к феноантроновой десмотропии, а во всех случаях если будут сохранять конституцию антрахиноновую, должны быть с точки зрения пригодности для пищевой промышленности старательно рассмотрены (опасение касающееся позиции мезо).
9. Следует предполагать, что индиго и ряд индигоидов могут быть использованы для окраски пищевых продуктов. В последнее время наблюдается возвращение к окрашиванию пищевых продуктов растительными красящими веществами. Во второй части работы автор подает обзор растительных красящих веществ. Однако осторожный подход к выбору красящих веществ для пищевой промышленности не позволяет принять за абсолютно верное употребление красящих веществ растительного происхождения с системой антрахиноновой, бензолироновой и т. п. Далее рассматривая системы каретоноидов не исключается возможность образования из них систем гормональных и канцерогенических. Проблема окрашивания пищевых продуктов требует по словам автора внимательной и старательной дальнейшей разработки с физиологической и патологической точки зрения.

R É S U M É

L'auteur a étudié les propriétés chimiques et-biologiques de colorants synthétiques et spécialement leur application dans l'industrie alimentaire.

Dans la première partie de ce travail l'auteur expose critiquement l'application des groupes particuliers des colorants et notamment:

1. Les colorants nitrosiques et nitriques ne peuvent pas être appliqués dans l'industrie alimentaire.
2. L'application des colorants aziques, d'après les travaux de nombreux auteurs, cités dans le rapport, exige une précaution excep-

- tionelle et même, s'ils contiennent des groupes non toxiques, par exemple: les groupes pyrazoloniques, dérivés d'acide salicylique etc.
3. Les colorants stilbeniques exigent des études fondamentales, pour en choisir quelques-uns à l'usage des aliments.
 4. L'application des auramines et des ketoimides provoquent des objections sérieuses.
 5. On doit traiter les colorants triphenylomethaniques avec une grande précaution, car leur réaction sur le corps humain n'est pas suffisamment étudiée. On les applique en raison de leurs vifs couleurs.
 6. Les colorants xanthéniques se rapprochent le plus des colorants naturels (végétaux). Il faut les étudier exactement et choisir d'entre eux les plus convenables pour les aliments.
 7. L'application des colorants acridiniques, chinoliniques, indocyaniques, tiazoliques, de même que des colorants aziniques et sulphuriques n'est pas justifiée au point de vue physiologique.
 8. Les colorants chinonoïmiques, ceux-ci, qui n'ont pas d'inclination à tautomerie, c'est à dire à desmotropie phénantrenique et gardent toujours la constitution anthraquinonique, doivent être examinés exactement (les doutes concernent la position mezo).
 9. L'indigo et les indigoides sont les colorants, dont l'application pour les aliments semble la plus convenable.

Depuis quelques années on observe un retour à la coloration des aliments avec les colorants végétaux. Dans la deuxième partie du rapport l'auteur explique les colorants végétaux et suppose que ces colorants avec le système anthraquinonique et benzopyronique ne doivent être appliqués pour les aliments. En ce qui concerne des carothénoides il est possible, que divers d'entre eux créent les systèmes hormonales et cancerogéniques.

D'après l'auteur la question de coloration des aliments exige des profondes études physiologiques et pathologiques.

B. CHECHELSKA, T. URBĄŃSKI

Badanie wywarów po fermentacji acetonowo-butanolowej na zawartość riboflawiny i możliwość jej otrzymywania

STRESZCZENIE

Przeanalizowano wywar otrzymany po oddestylowaniu zacierów z fermentacji acetonowo-butanolowej na zawartość riboflawiny, w którym nie stwierdzono obecności riboflawiny.

Celem stwierdzenia, czy przyczyną nieobecności riboflawiny jest zawartość żelaza w zacierach mączkowych, przygotowano wywar otrzymany z fermentacji zacierów z mąki jęczmieńnej, który nie zawierał żelaza. I w tych warunkach nie stwierdzono obecności riboflawiny. Wyprowadzono wniosek, że przyczyną nieobecności riboflawiny w wywarach jest szczep *Clostridium acetobutylicum* stosowany w wytwórni, który nie jest zdolny do biosyntezy riboflawiny.

*

Riboflawina — laktoflawina — witamina B₂ ma duże znaczenie dla celów leczniczych i odżywczych. Ponieważ synteza jej na drodze chemicznej nastręcza sporo trudności i jest kosztowna, poszukiwano od dawna naturalnych źródeł w świecie roślinnym. Wiadome było, że riboflawina występuje w tkankach roślinnych i zwierzęcych^{12, 13, 25, 26, 27, 30}. Znaczenie przemysłowe uzyskało jednak dopiero odkrycie, że przy fermentacji acetonowo-butanolowej tworzy się w odpowiednich warunkach witamina B₂. Znaleźnieniu najkorzystniejszych warunków pozwoliło zwiększyć wydajność riboflawiny tak znacznie, że uczyniło to wydobywanie jej opłacalnym. Literatura tematu obejmuje prawie wyłącznie patenty, dostępne tylko w lakonicznych skrótach, kryjących zapewne wiele ważnych szczegółów.

Fermentację prowadzi mikroorganizmy, a więc bakterie: *Clostridium acetobutylicum*^{38, 42, 49}, drożdże: *Emmenthoecium ashbyi*^{6, 10, 11, 17, 36}, *Ashbya gossypii*^{10, 48}, *Candida flareri*^{29, 47}, *Candida Guilliermondia*^{29, 47}. Fermentację prowadziło na różnego typu pożywkach i starano się przez dodawanie pewnych substancji względnie usuwanie wpłynąć korzystnie na produkcję riboflawiny. Jako pożywkę stosowano: ryż⁴⁹, zboże, kukurydzę, melasę⁴⁰, kartofle¹¹, zbierane mleko, serwatkę^{32, 33, 34, 35}. Do pożywek dodawano: soli nieorganicznych np. siarczan amonu, magnezu^{2, 46, 29}; materiały bogate w proteiny⁴⁰ jak: pepton, albumina, jajka, mąka rybna, skrawki mięsa, skóry⁶; lipoidy: oleje roślinne, fasy olejowe, lecytyna^{6, 42} cukry (syrop zbożowy⁴⁰); aminokwasy⁴², asparagina, mocznik; biotyna^{2, 29}. Najkorzystniejsze pH waha się dość znacznie, przeważnie w granicach 5—7,5^{10, 11, 45, 46}, niektórzy podają niższe jednak (pH — 3—3,5)²⁹ i wyższe (pH — 9)^{6, 42}.

Metale jak Fe, Ni, Co, Cu, Pb i Zn hamują biosyntezę riboflawiny^{1, 3, 11, 43}. Stwierdzono decydujący wpływ żelaza na wydajność riboflawiny. Nawet minimalna zawartość żelaza w pożywce redukuje wydajność riboflawiny. Kadzie fermentacyjne żelazne obniżają zawartość riboflawiny, również naczynia i przewody żelazne, z którymi zacier się stykał wywierają wyraźny ujemny wpływ¹¹. Maksymalna dopuszczalna zawartość żelaza w pożywce nie może przekraczać 40—60 μ /1²⁹.

Wytłumaczenie wpływu żelaza na biosyntezę riboflawiny było przedmiotem badań. A. Leviton stwierdził³⁰ że riboflawina, która w czystych roztworach jest nadzwyczaj

czaj trwała wobec działania nadtlenu wodoru, rozkłada się szybko w rozcieńczonych roztworach nadtlenu wodoru w obecności śladów jonów żelazowych. Szybkość rozkładu wzrasta gwałtownie w granicach tych stężeń, przy których zachodzi gwałtowna redukcja wydajności ryboflawiny w syntezie mikrobiologicznej. Opatentowano dodawanie różnych związków inaktywujących jon żelazowy jak np. 2,2' — dwupirydyli^{18, 19}, hydrosulfit sodowy, katalaza³¹.

Aby uniknąć żelaza w aparaturze stosuje się kadzie z mas plastycznych²⁹, wykładane aluminium^{1, 29} lub szkłem²⁹.

Ważne jest dobre napowietrzenie cieczy podczas fermentacji^{29, 45, 46}. Optymalne wydajności riboflawiny w procesach fermentacyjnych prowadzonych na skalę techniczną wynoszą 300—400 μ /ml pożywkii^{14, 29, 45}.

Wyodrębnienie riboflawiny z wywarów nastręczało немало trudności. Riboflawina jest na ogół źle rozpuszczalna. Najlepiej rozpuszcza się w wodzie, ale tylko w ilości 12 mg w 100 g wody w 27,5° C. Rozpuszczalność wzrasta po dodaniu do wody mocznika lub kwasu bornego, z którymi riboflawina tworzy kompleks. Rozpuszczalność riboflawiny w alkoholu metylowym wynosi 4,5 mg w 27,5°. Nie rozpuszcza się w typowych rozpuszczalnikach organicznych jak: aceton, eter, benzen, chloroform. Dobrze rozpuszcza się w roztworach alkalicznych, ale zachodzi równocześnie szybki jej rozkład. Z innych utrudniających wyodrębnienie i oczyszczenie riboflawiny należy wymienić dużą wrażliwość riboflawiny na światło; pod wpływem światła riboflawina rozkłada się nieodwracalnie, tracąc aktywność witaminy. Riboflawina posiada względnie dużą odporność na temperaturę: ogrzewając riboflawinę w 120° w ciągu 6 godzin stwierdzono tylko minimalny rozkład.

Z materiałów roślinnych ekstrahuje się riboflawinę wodnymi roztworami kwasów lub mieszaninami wodno-alkoholowymi, z wywarów pofermentacyjnych wodnych — alkoholem butylowym (nasyconym wodą)^{24, 26}. Po ekstrakcji następuje kombinacja różnych metod wytrącania i adsorbacji.

Do wytrącania stosowano: octan ołowiu, kwas fosfortungstenowy w 1 n H₂SO₄, następnie ekstrakcję osadu alkoholem amylovym. Azotan srebra i siarczan rtęci nie wytrąca witaminy w roztworze kwaśnym, azotan srebra wytrąca riboflawinę tylko w roztworze neutralnym.

Do adsorbacji riboflawiny stosowano: ziemię Fullera w roztworze kwaśnym^{12, 23} (HCl)^{25, 26}, Supersorb (w specjalny sposób preparowana ziemia Fullera)⁷ (frankonit 26A) w roztworze neutralnym (rodzaj ziemi odbarwiającej) florisil⁴¹ — uwodniony żel krzemionkowy, askanit⁸, węgiel aktywny (noryt)¹⁵. Ostatnio zastosowano do adsorbacji riboflawiny syntetyczne żywice, jak żywica do wymiany kationów KH 9, amberlit IR 100¹⁶. Lepiej niż wolna riboflawina adsorbują się jej estry: octan, fosforan, jednobursztynian⁴¹, tak np. tlenek glinu nie adsorbuje riboflawiny, ale acetylowane flawiny adsorbują się na tlenku glinu²⁷. Do wymywania zaadsorbowanej riboflawiny używano: mieszaniny metanolowo-wodnej, pirydynowo-wodnej^{25, 26}, rozcieńczony amoniak²⁵, kwas octowy, mieszaniny pirydyny z kwasem octowym^{12, 13, 16}. Stosowano także niższe wielowodorowe alkohole i ich estry, jak gli-

ceryna, glikol, jedno-metylowy i jedno-etylowy, eter glikolu etylenowego⁸⁾. Przy wycinaniu stosuje się zwykłą temperaturę pokojową, niekiedy wyższą, do 100°⁸⁾. Interesującą metodą oczyszczania riboflawiny jest wytrącanie z roztworów zawierających riboflawinę związku o nieustalonej budowie zwanego prekursorem riboflawiny. Wytrącanie przeprowadza się za pomocą środków redukujących jak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, TiCl_3 , SnCl_2 , VSO_4 , CrCl_2 i CrSO_4 ^{5, 9, 21, 37)}. Zamiast chemicznych środków redukujących można również wykorzystać bakterie redukujące, zdolne do wytworzenia w roztworze odpowiedniego potencjału redukcyjnego. Stosowano w tym celu z powodzeniem kilkanaście gatunków bakterii jak np. *Streptococcus zymogenes*, *Streptococcus faecalis*, *Streptococcus liquefaciens*^{4, 22)}. Prekursor łatwo przekształca się w riboflawinę.

Celem niniejszej pracy była próba otrzymania riboflawiny z wywarów po fermentacji acetonobutanolowej z fabryki w Raciborzu, otrzymywanych jako produkt odpadkowy przy fabrykacji acetonu i butanolu.

Przed przystąpieniem do opracowania metody wydobycia riboflawiny z wywarów pofermentacyjnych należało zbadać zawartość w nich riboflawiny.

W tym celu ustalono na podstawie literatury następującą metodykę badań: 3—4 l wywaru wytrąsano z 1—2 l butanolu przez 24—28 godzin. Otrzymano po oddzieleniu od gęstej warstwy wodnej roztwór butanolowy koloru żółto-czerwonego, z którym przeprowadzono następujące próby:

1. Roztwór butanolowy zagęszczono pod próżnią, pozostałość rozpuszczono w wodzie, zakwaszono HCl i wytrąsano z ziemią Fullera. Ziemię Fullera odsączono i wmywano przez kilkunastogodzinne wytrąsanie z roztworem pirydyny i kwasu octowego w wodzie. Ziemię Fullera odsączono, roztwór zagęszczono pod próżnią, pozostałość rozpuszczono w wodzie, roztwór wodny ekstrahowano kilkakrotnie eterem (dopóki eter się barwi), zagęszczono pod próżnią, rozpuszczono w wodzie, zadano acetonem, pozostawiono do drugiego dnia, przesączono, aceton oddestylowano i roztwór odparowano w próżni.
2. Roztwór butanolowy zagęszczono pod próżnią do $\frac{1}{10}$ objętości, wiano 10 objętości wrzącego acetonu, wytrącony osad odsączono, aceton oddestylowano, ciecz steżono pod próżnią $\frac{1}{80}$ objętości pierwotnego roztworu acetonowego do pozostałości dodano równą objętość acetonu i wstawiono do lodówki. Po kilku dniach wytrącony osad odsączono i próbowano przekrystalizować z gorącej wody.
3. Roztwór butanolowy przepuszczono przez kolumnę chromatograficzną z tlenkiem glinu. Roztwór butanolowy po adsorpcji jest koloru jasno-żółtego, butanol oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem i postępowano dalej, jak w p. 1. Rurę chromatograficzną przemyto mieszaniną wody, metanolu i pirydyny. Zaadsorbowany na tlenku glinu brązowy pigment prawie się nie wmywa. Eluat odparowano w próżni.
4. Roztwór butanolowy gotowano z węglem aktywowanym. Węgiel aktywowany odsączono i wyekstrahowano roztworem metanolu i pirydyny w wodzie. Ekstrakt odparowano w próżni, pozostały po odsączeniu węgla roztwór butanolowy zagęszczono w próżni pod zmniejszonym ciśnieniem i postępowano dalej, jak w p. 1.

5. Roztwór butanolowy przepuszczono przez kolumnę chromatograficzną z uwodnioną krzemionką. Krzemionkę wymyto roztworem wodnym pirydyny i kwasu octowego. Eluat oddestylowano pod próżnią.
6. Roztwór butanolowy wyklócono kilkakrotnie wodą. Jasny, żółtawy (prawie bezbarwny) roztwór zagęszczono pod próżnią.
7. Roztwór butanolowy zagęszczono pod próżnią, pozostałość rozpuszczono i wytrąsano przez parę godzin z żywicą wymieniającą kationy (f-my ang. Light). Żywicę odsączono i wypłukiwano przez wytrąsanie z roztworem wodnym pirydyny i kwasu octowego. Eluat zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozcieńczono wodą i gotowano z węglem aktywnym, węgiel przemyto i eluat zagęszczono pod próżnią.
8. Roztwór butanolowy zagęszczono pod zmniejszonym ciśnieniem do $\frac{1}{10}$ objętości, dodano równą objętość eteru naftowego, pozostawiono do następnego dnia. Osad odsączono, rozpuszczono na gorąco w wodzie, dodano 10 obj. wrzącego acetonu, ciecz zdekantowano, zagęszczono do $\frac{1}{80}$ obj. roztworu acetonowego dodano równą objętość acetonu i wstawiono do lodówki. Po kilku dniach osad odsączono.

Otrzymane według powyższych metod (od 1 do 8) osady badano na zawartość riboflawiny. Żadna ze zbadanych prób nie dała pozytywnego wyniku, tj. nie stwierdzono w nich obecności riboflawiny. Otrzymane osady były lepkie, maziste, bądź rozpliwające się w powietrzu, zaś roztwory wodne nie dawały barwnych reakcji, charakterystycznych dla riboflawiny.

Wobec otrzymania ujemnych wyników z wywarem raciborskim, przypuszczaliśmy, że rezultat ten jest spowodowany zbyt dużą zawartością żelaza w zacierach melasowych, poddawanych fermentacji. Dla potwierdzenia tego przypuszczenia przygotowano próbne wywary po fermentacji butanolowej zacierów sporządzonych:

- a. z mąki jęczmiennej (6% zacier) w naczyniach miedzianych, pocynowanych; zagęszczenie wywaru przeprowadzono w naczyniach wyłożonych ołowiem;
- b. z mąki jęczmiennej w kolbach szklanych zagęszczenie wywaru przeprowadzono w parownicach porcelanowych.

Wywary te (a i b) poddano analogicznym badaniom na zawartość riboflawiny, jak i wywar raciborski. I w tym wypadku otrzymano wyniki ujemne. Żaden z próbnych wywarów, w których obecność żelaza była wykluczona, nie wykazał obecności riboflawiny.

Z powyższych badań nasuwa się wniosek, że przyczyną nieobecności riboflawiny w badanych wywarach jest stosowany w fabryce raciborskiej szczep *Clostridium acetobutylicum*, który jest niezdolny do biosyntezy riboflawiny.

Ponieważ jednak głównym celem fabryki raciborskiej jest produkcja acetonu i butanolu, zaś różne szczepy *Clostridium acetobutylicum* w stosunku do przeprowadzonej fermentacji są bardzo kapryśne, należy do zagadnienia otrzymywania riboflawiny z wywarów pobutanolowych podchodzić bardzo ostrożnie. Dopiero wyczerpujące badania laboratoryjne nad wyhodowaniem szczepu syntezującego riboflawinę i dającego dobre wydajności acetonu i alkoholu butylowego mogłyby upoważnić do zmiany procesu w kierunku otrzymywania wywarów nadających się do otrzymywania z nich riboflawiny.

LITERATURA

Monografie ogólne:

1. H. R. Rosenberg: Chemistry and physiology of the vitamins Interscience, New York 1945.
2. F. Bicknell, F. Prescott: The vitamins in medicine — W. Heinemann, London, 1947.
3. H. Vogel: Chemie und Technik der Vitamine. Stuttgart 1940.
4. W. A. Dewiatnin: Vitaminy. Moskwa, Piszczepromizdat 1948.
5. B. A. Kudriaszow: Biologičeskie osnovy uczenia o vitaminach. Moskwa, Swietskaja nauka 1948.

Prace:

1. Arzberger C.: U. S. 2326425. Chem. Abstr. 38, 617 (1944).
2. Burkholder P.: U. S. 2363227. Chem. Abstr. 39, 3416 (1945).
3. Comm. Solv. Corp. Brit. 553904. Chem. Abstr. 38, 6044 (1944).
4. Comm. Solv. Corp. Brit. 621469. Chem. Abstr. 43, 7190 (1949).
5. Comm. Solv. Corp. Brit. 621552. Chem. Abstr. 43, 7190 (1949).
6. Comm. Solv. Corp. Brit. 623082. Chem. Abstr. 43, 6782 (1949).
7. Conner R. T., Straub G. J.: Ind. Eng. Chem. Anal. 13, 385 (1940).
8. Dale J. K.: U. S. 2343254. Chem. Abstr. 38, 3093 (1944).

9. Dale J. K.: U. S. 2421142. Chem. Abstr. **41**, 5692 (1947). Brit. 621468.
10. Deseive E.: Chem. Abstr. **42**, 2310 (1948).
11. Dyr. J. Bramboravstvi a Průmysl: **1**, 1950.
12. Ellinger P., Koschara W.: Ber. **66**, 315 (1933).
13. Ellinger P., Koschara W.: Ber. **66**, 811 (1933).
14. Forster J.: Brit. 593027. Chem. Abstr. **42**, 1710 (1949).
15. Frieden E., Mitchell H., Williams P.: J. Am. Chem. Soc. **66**, 269 (1944).
16. Fujiwara M., Shimizu H.: Ind. Eng. Chem. Anal. **21**, 1009 (1949).
17. Grob E. C.: Chem. Abstr. **43**, 1457 (1949).
18. Hickey R.: Chem. Abstr. **40**, 3495 (1946).
19. Hickey R.: U. S. 2425280. Chem. Abstr. **41**, 6668 (1947).
20. Hildebrandt F. M.: Advances in Enzymology **7**, 557 (1947).
21. Hines G.: U. S. 2367644. Chem. Abstr. **39**, 3399 (1945).
22. Hines G.: U. S. 2387023. Chem. Abstr. **40**, 428 (1946).
23. Keenan L. G.: Chem. Abstr. **38**, 1005 (1944).
24. Kereshtes J. C., Riches: U. S. 2355220. Chem. Abstr. **38**, 6488 (1944).
25. Kuhn R.: Ber. **66**, 317 (1933).
26. Kuhn R.: Ber. **66**, 579 (1933) 26A) R. Kuhn: Ber. **66**, 1034 (1933).
27. Kuhn R., Kalschmitt H.: Ber. **68**, 128 (1935).
28. Legg D., Beesch S.: U. S. 2370177. Chem. Abstr. **39**, 4430 (1945).
29. Levine H., Oyaas J., Wasserman L.: Hoogerheide J. Stern J. Ind. Eng. Chem. **41**, 1665 (1949).
30. Leviton A.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 835 (1946).
31. Leviton: U. S. 2447812. Chem. Abstr. **43**, 8106 (1949).
32. Meade R., Rodgers N.: U. S. 2369680. Chem. Abstr. **39**, 4716 (1945).
33. Meade R., Rodgers N.: U. S. 2433063,4. Chem. Abstr. **42**, 3906 (1948).
34. Meade R., Rodgers N.: U. S. 2433232. Chem. Abstr. **42**, 3906 (1948).
35. Meade R., Rodgers N.: U. S. 2449140, 1, 2, 3. Chem. Abstr. **42**, 9071 (1948).
36. Merck Co.: Brit 621401. Chem. Abstr. **43**, 7189 (1949).
37. Millan Mc.: U. S. 2367646. Chem. Abstr. **39**, 3400 (1945).
38. Miner C.: U. S. 2202161. Chem. Abstr. **34**, 6776 (1940).
39. Pasternak R., Brown C.: U. S. 2324800. Chem. Abstr. **38**, 221 (1944).
40. Piersma H.: U. S. 2400710. Chem. Abstr. **40**, 4484 (1946).
41. Rubin S., De Ritter E.: Chem. Abstr. **39**, 3803 (1945).
42. Rudert F. J.: U. S. 2374503. Chem. Abstr. **39**, 3116 (1945).
43. Sebek O.: Chem. listy **41**, 238 (1947).
44. Silcox H. E.: Ind. Eng. Chem. **40**, 1603 (1948) **41**, 1872 (1949).
45. Stiles H.: U. S. 2483, 855. Chem. Abstr. **44**, 2698 (1950).
46. Tabekin B.: U. S. 2493274. Chem. Abstr. **44**, 2698 (1950).
47. Tanner F., van Lanen: U. S. 2424003. Chem. Abstr. **41**, 6368 (1947).
48. Tanner F., van Lanen: U. S. 2445128. Chem. Abstr. **42**, 6496 (1948).
49. Walton M.: U. S. 2368074. Chem. Abstr. **39**, 3878 (1945).
50. Warburg O., Chirstian W.: Chem. Zentr. 1934, I. 401.

СОДЕРЖАНИЕ

По данным литературы во время ацетоно-бутилового брожения происходит биохимический синтез витамина В₂ (рибофлавина).

В настоящей работе исследовано барду после ацетоно-бутилового брожения, полученную из фабрики, производящей ацетон и бутиловый спирт методом брожения наточных затороз, на содержание рибофлавина.

Барду экстрагировано бутиловым спиртом. Полученный раствор в бутиловом спирте, после отделения густого водяного слоя, подвергнуто исследованию на содержание рибофлавина, применяя 8 разных методов. Ни в одном случае рибофлавина не обнаружено.

Для подтверждения, что причиной отсутствия рибофлавина может быть присутствие железа в наточных заторах, приготовлено барду после брожения затороз из ячменной муки. Затор был приготовлен в луженных или стеклянных посудах. И в этих бардах не обнаружено присутствие рибофлавина.

Авторы пришли к заключению, что причиной отсутствия рибофлавина в бардах является применяемый на заводе штамм. *Clostridium acetobutylicum*, который не способен к биосинтезу рибофлавина.

SUMMARY

According to the literature, acetone — butanol fermentation produces a certain amount of vitamin В₂ (riboflavin).

The authors examined the vinass from a factory producing acetone and butanol from beet molasses, as to the presence of riboflavin.

The vinass was shaken with butanol. The butanol layer was separated and was examined. Eight different methods were tried, but none discovered the presence of riboflavin.

Following these results, an attempt was made to find whether the presence of iron in the mash was responsible for the absence of riboflavin. Therefore the mash was prepared of oats meal in tinned or glass vessels. The fermental material did not contain riboflavin either.

A conclusion was drawn that the strain of *Clostridium acetobutylicum*, used by the factory, is incapable of bio-synthesising riboflavin.

S. MALINOWSKI

Analiza fuzli otrzymywanych przy rektyfikacji spirytusu z ługów posulfitowych

STRESZCZENIE

Przeprowadzono szczegółową analizę fuzli otrzymywanych przy rektyfikacji spirytusu z ługów posulfitowych. Analiza wykazała, że skład ich nie różni się zasadniczo od składu normalnych fuzli gorzelnicznych. Zawartość borneolu i wyższych (niż amyłowy) alkoholi jest zbyt mała, ażeby wyodrębnianie ich było opłacalne.

*

CEL PRACY

Przy rektyfikacji spirytusu otrzymywanego przez fermentację ługów posulfitowych, otrzymujemy, jak i przy każdej rektyfikacji, pewną ilość tzw. fuzli, tj. składników wrzących wyżej niż alkohol etylowy.

Fuzle te posiadają odmienny od innych fuzli wygląd zewnętrzny oraz bardziej cuchnący zapach. Wstępna analiza tych fuzli wykazała obecność borneolu. Powstało więc zagadnienie, czy skład chemiczny tych fuzli nie będzie na tyle odmienny, że opłaca się je przerabiać oddzielnie dla otrzymania bardziej cennych składników jak borneolu i wyższych alkoholi.

W tym celu poddano je szczegółowej analizie na zawartość wszystkich głównych składników.

METODYKA BADAŃ

Analizowane fuzle poddawano parokrotnej rektyfikacji pod zmniejszonym i normalnym ciśnieniem.

Poza tym ługi estyfikowano bezwodnikiem octowym, benzoesowym, ftalowym i otrzymane estry rozdzielono na drodze rektyfikacji. Otrzymane wyniki konfrontowano ze sobą.

1. Oznaczanie wody

a. 1 kg surowego produktu zadano 282 g bezwodnego siarczanu miedzi i całość zostawiono na 2 dni — co jakiś czas wytrząsając. Następnie odsączono siarczan, przemyto go bezwodnym eterem i po wysuszeniu w eksykatorze próżniowym (pół godz.) zważono. Z różnicy wagi określono ilość wody 158 g, co stanowi 15,8% wody w surowym produkcie.

b. 1175 g surowego produktu zadano 300 g bezwodnego siarczanu miedzi. Mieszaninę puszczono na przeciąg 1 doby na beltarkę. Po odsączeniu, przemyciu eterem i odpędzeniu eteru z różnicy ciężarów osadu określono ilość wody 172 g, co stanowi 16% zawartości wody. Wynik ten przyjęto za miarodajny.

2. Rektyfikacja surowego produktu

1125 g surowego produktu poddano rektyfikacji.

Rektyfikację prowadzono na półmetrowej kolumnie Widmera, przedłużonej 20 cm deflegmatorem Vigreux z kolby pojemności 2 l.

Pierwsza destylacja próżniowa miała za zadanie rozdzielenie na zasadnicze frakcje. Poszczególne frakcje

poddane zostały destylacjom szczegółowym pod zwyczajnym ciśnieniem, a wyższe — pod próżnią. W wyniku tych destylacji otrzymano następujące frakcje:

temp. °C	ciężar w g
75—77	6,6
78—79	6,1
80—81	49,5
82—83	48,9
84—85	91,4
86—87	87,5
87—90	8,5
88—90	17,1
woda wydzielona z powyższych frakcji	37,0
91—93	11,3
94—99	3,7
100—102	9,5
102—105	19,1
103—105	5,0
106—108	8,9
107—110	16,7
109—111	13,6
111—114	23,2
115—116	13,0
116—119	18,5
117—119	15,0
119—120	12,1
117—123	23,4
124—125	12,1
125—128	46,0
126—128	26,7
129	110,0
130	192,3
131—133	20,4
134—137	25,3
136—140	4,1
140—144	5,8
150—153	15,4
155—156	23,7
157—159	7,4
160—169	9,0
180—190	7,0
93—97/17—18 mm Hg	22,4
105—112/15—17 „ „	74,0
116—123/17—19 „ „	16,3
128—134/17 „ „	17,7
135—142/17 „ „	9,0
spolimeryzowana pozostałość podestylacyjna	49,0

3. Estyfikacja ługów w celu oznaczenia I i II rzędowych alkoholi.

a. Bezwodnikiem octowym.

Wysuszony produkt wyjściowy (500 g) zadano bezwodnikiem octowym (200 g) i dodano 2 cm stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewano przez 10 godzin pod chłodnicą zwrotną do wrzenia.

Następnie wylano całość do 1 litra nasyconego roztworu soli kuchennej, aby zmniejszyć rozpuszczalność estrów w wodzie. Po wyklóceniu i oddzieleniu warstwę organiczną przemyto jeszcze raz nasyconym roztworem soli kuchennej, a następnie zobojętniono roztworem sodu. Po wysuszeniu rektyfikowano otrzymane estry początkowo na główne frakcje, które następnie poddano oddzielnemu rozdestylowaniu.

temp. °C	ciężar w g
76—78	77,5 i 4,3 wody
80—110	56,5 i 8,7 wody
110—130	59,0
130—132	69,8
42/15—20 mm Hg	75,7
42—48/15 „ „	117,8
48—52/15 „ „	72,5
55—75/15 „ „	32,1
80—100/15 „ „	17,5
100—110/15 „ „	48,0
130/20 „ „	8,0

Po poddaniu szczegółowej rektyfikacji II—VIII frakcji otrzymano:

temp. °C	ciężar w g
90—104	23,1
108—112	20,2
108—115	22,7
117—122	27,3
122—130	27,8
130	10,7
130—132	69,8
134—137	31,0
135—137	48,0
138—140	18,7
138—140	55,4
141—143	31,4
144—146	26,0
147—149	7,9
150—152	5,1
157—160	5,3
161—163	7,0
164—167	8,2
167—169	9,2
ponad 170 — pogon	5,9

b. Estryfikacja bezwodnikiem benzoesowym.

Wzięto do reakcji 150 g wysuszonych ługów, 100 g bezwodnika benzoesowego i 3 g stężonego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewano przez 10 godzin pod chłodnicą zwrotną do wrzenia. Po przemyciu wodą, zobojętnieniu sodą i wysuszeniu poddano całość destylacji próżniowej.

Interesującymi frakcjami są:

Wyodrębniono główne frakcje:

mm	g
140—150/40	25,0
137—143/15	66,6
147—154/16	15,3

Zidentyfikowano jako: benzoesany propylu, butylu i amylu.

c. Estryfikacja bezwodnikiem itałowym.

Użyto 150 g bezwodnika itałowego i 150 g suchych ługów. Ponieważ estryfikacja ta prowadzi do otrzymania mono- i dwuestrów, nie przerabiano dalej tych produktów.

4. Badanie poszczególnych frakcji.

Mając porozdzielany na frakcje produkt przystąpiono do jakościowego badania poszczególnych frakcji.

Frakcje 75—85 ługów pierwotnych zawierają oprócz wody alkohol etylowy zidentyfikowany przez zestryfikowanie go do octanu etylu oraz utlenienie do aldehydu octowego.

We frakcjach 83—87 stwierdzono ślady alkoholu allylowego przy pomocy reakcji Denigèsa.

We frakcjach 85—99 stwierdzono obecność alkoholu n-propylowego z małą domieszką izo-propylowego.

Sprawdzono to przy pomocy estru octowego i utleniania do aldehydu propionowego przy pomocy trójtlenku chromu w kwasie octowym. Powstało przy tym trochę acetonu.

We frakcjach 99—125 znaleziono alkohole: n-, izo i II rzęd. butylowy.

We frakcji 99—106 przeważał alkohol butylowy II rzęd. w 106—111—alkohol izo-butylowy, a w 111—125—n—butylowy.

Identyfikowano je przy pomocy utleniania trójtlenkiem chromu oraz nadmanganianem potasu do odpowiednich aldehydów i ketonu oraz do kwasu n- i izo-masłowego. Poddawano też estryfikacji bezwodnikiem octowym.

We frakcjach 125—149 znaleziono alkohole amyłowe, w tym głównie izo-amyłowy (125—133° C).

Tutaj też sprawdzono to przy pomocy estryfikacji bezwodnikiem octowym i utleniania do kwasu n- i izo-walerianowego.

We frakcji 150—153 znaleziono pinen, który wykryto za pomocą barwnej reakcji z waniliną i kwasem solnym.

Frakcja 155—159 składa się z alkoholu n-heksylowego, dającego charakterystyczny octan o temp. wrzenia 167—168. Utleniany dał kwas kapronowy.

W granicach 160—169 przechodzi alkohol n-heptylowy. Zrobiono z niego charakterystyczny octan.

Przy identyfikowaniu poszczególnych alkoholi alifatycznych posługiwano się równocześnie odpowiednimi frakcjami otrzymanymi z ogólnej estryfikacji.

Frakcja 180—190 składa się z wyższych alkoholi alifatycznych, które poddawane utlenianiu przechodzą w odpowiednie kwasy.

Frakcja 93—97/17 mm Hg składa się głównie z alkoholu fenchylowego, który utleniany trójtlenkiem chromu dał fenchon o temperaturze wrzenia 190—192.

Prócz niego występują jeszcze inne terpeny i alkohole terpenowe w bardzo małych ilościach.

Frakcja 105—112 jest dwufazowa. Przy destylacji próżniowej w chłodnicy została się borneol. Wraz z nim destyluje cyneol. Po wymrożeniu odsączono borneol, który po przekrystalizowaniu z alkoholu był biały, krystaliczny o temp. topnienia 201—202. Utleniany stężonym kwasem azotowym dał po wylaniu na wodę i przekrystalizowaniu kamforę. Po zestryfikowaniu bezwodnikiem octowym wobec bezwodnego octanu sodu otrzymano octan bornylu o charakterystycznym zapachu.

Z przesączu wydzielono przez destylację cyneol, wrzący w 180° C, o charakterystycznym zapachu eukaliptusowym. Zidentyfikowano go w ten sposób, iż jest odporny na utlenianie stężonym kwasem azotowym i nie odbarwia wody bromowej. Przesącz poddany estryfikacji bezwodnikiem octowym dał 0,3 g octanu terpenylu.

Frakcje 116—142/17 mm Hg posiadały charakterystyczny zapach seskwiterpenów.

Przy wyklóceniu ze stężonym roztworem ługu sodowego częściowo rozpuszczają się.

Część rozpuszczalna w stężonym ługu po wydzieleniu dawała następujące ogólne reakcje:

- nie rozpuszczała się w 5% ługu sodowym, co wskazuje na brak grup fenolowych. Rozpuszczanie w ługu stężonym wobec braku grup karboksylowych wskazuje na obecność grup alkoholowych.
- przyłączenie bromu i bromowodoru mówi o obecności podwójnych wiązań.

Opierając się na tych danych i na temperaturze wrzenia określono część rozpuszczalną, jako alkohole seskwiterpenowe.

Część nierozpuszczalna w stężonym ługu reagowała z bromem i bromowodorem, czyli posiadała podwójne wiązania.

Opierając się na temp. wrzenia, zapachu, obecności podwójnych wiązań i dużej łatwości polimeryzacji na gorąco przy destylacji określono tę część jako seskwiterpeny.

Wyników prób negatywnych nie podano.

WYNIKI ANALIZY

Fuzle otrzymane z rektyfikacji spirytusu z ługów posulfitytowych mają wygląd brunatno-czarnej cieczy nieprzezroczystej, o zapachu drażniąco-nieprzyjemnym związków siarkowych, pH roztworu 6.

Analiza wykazała następujący skład procentowy:

	%,
woda	16,0
alkohol etylowy	8,6
alkohole propylowe	7,0
„ butylowe	16,6
w tym ok. 30% n-butylowego	
60 „ izo-butylowego	
10 „ II rzęd. butylowego	
alkohole amyłowe	35,1
w tym ok. 87% izo-amyłowego	
13 „ n-amyłowego	
alkohol n-heksylowy	1,8
„ n-heptyłowy	1,3
wyższe alkohole alifatyczne	0,8
pinen	0,3
alkohol fenchylowy	1,5
borneol	2,6
cyneol	1,1
alkohole seskwiterpenowe	1,4
seskwiterpeny	0,7
spolimeryzowana pozostałość destyla- cyjna	3,9
razem	98,7

Jakościowo stwierdzono obecność:
alkoholu allyłowego,
związków siarki.

sylweterpineolu,
1,4 terpinu,
terpineolu,
kwasów terpenowych.

STRESZCZENIE WYNIKÓW PRACY

Stwierdzono zawartość alkoholi od etylowego do amyłowego w ilości 67,3%, wody 16%, wyższych alkoholi alifatycznych 3,9%, rozmaitych produktów o charakterze terpenów i seskwiterpenów 8,6%.

Destylacja tak fuzli surowych jak i ich estrów prowadzi do powstania pewnych ilości spolimeryzowanych żywic.

Wnioski

Biorąc pod uwagę dużą ilość składników zawartych w fuzlach oraz to, że są to główne alkohole, zbliżone do alkoholi zawartych w fuzlach normalnych gorzelnicznych, natomiast zawartość terpenów jest zbyt mała do tego, aby wyodrębnienie ich było wskazane, proponuje się zużycie tych fuzli jako:

- dotatku do skażania spirytusu do palenia,
- surowca do wyrobu rozpuszczalników.

LITERATURA

1. *Struszyński*: Analiza jakościowa. Warszawa, 1935.
2. *Cheronis, Eutrikis*: Semimicro Qualitative Organic Analysis. Londyn, 1947 r.
3. *Simonsen*: The terpenes. Cambridge, 1947 r.
4. *Gildemeister*: Die athenischen Öle, Schimmel 1928.
5. *Wild*: Organic Compounds. Caractenzation of organic Compounds. Cambridge, 1948 r.
6. *Hunger*: Der Parfümeur nr 37, 38. 1940.
7. *Sondermann*: Der Parfümeur nr 4, 5. 1940.

СОДЕРЖАНИЕ

Проведено подробный анализ сивушных масел, полученных при ректификации спирта из сульфитных шелоков. Предварительный анализ обнаружил присутствие в них borneola.

Дальнейший анализ обнаружил, что эти сивушные масла содержат: 16% воды, 67,3% спиртов: этилового, пропилового, бутилового, амилового, 3,9% высших спиртов и 8,6% терпеновых и seskwiterpenовых соединений.

По результатам анализа авторы пришли к заключению, что содержание высших спиртов и терпенов недостаточно для того, чтобы выделить их было экономично.

Сивушные масла, вследствие неприятного запаха, могут быть применены для денатурации этилового спирта и для получения растворителей.

SUMMARY

A detailed analysis of the fusel oil obtained by rectifying alcohol from sulphite cellulose liquor was carried out. A particular attention was paid to the presence of borneol.

The following are the results of the analysis: 16% water, 67,3% ethyl, propyl- and amyl-alcohols, 3,9% higher alcohols and 8,6% of terpene and sesquiterpene derivatives.

The contents of higher alcohols and terpene derivatives are too small to justify their recovery.

It was being suggested that the fusel oil can be used to denaturate ethyl alcohol or to produce solvents.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Książki z dziedziny przemysłu rolnego, spożywczego i tłuszczowego

- BULHAKOW N., ZUBIENKO A.: Techniczno-chemiczna kontrola wytwarzania napojów bezalkoholowych, tłum. z ros. Z. Wasilewski, str. 199, zł 38,40
- CLAASSEN H.: Fabrykacja cukru, tłum. z niem. T. Pietrzykowski i I. Dąbrowski, str. 383, zł 40,—
- CLAASSEN H.: Krystalizacja cukru i tworzenie się melasu, tłum. z niem. A. Byrzykowski, str. 188, zł 35,—
- FABRE H. I.: Analiza wina, tłum. z franc. Z. Wasilewski, str. 152, zł 25,—
- KIRYCZEK P., LURIE I.: Słodownik w browarze, tłum. z ros. S. Eliaz, str. 74, zł 10,—
- KIRYCZEK P.: Warzelany w browarze, tłum. z ros. S. Eliaz, str. 70, zł 7,50
- KORAL B.: Tablice do analizy piwa, str. 40, zł 18,—
- KUŹNIECOW B.: Towaroznawstwo ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego, tłum. z ros. T. Rostkowski, str. 378, zł 36,—
- LECH W.: Soki owocowe surowe, str. 85, zł 10,—
- LICZNERSKI J.: Praktyczne serowarstwo, wyd. II, str. 420, zł 35,—
- LINTNER C. J.: Technologia browarnictwa, tłum. z niem. P. Wojcieszak, str. 189, zł 30,—
- MOSKAL S.: Rafinowanie tłuszczów, str. 82, zł 9,50.
- NIEWIADOMSKI S.: Stężanie roztworów i aparaty wyparne, str. 105, zł 21,60
- OSIŃSKA J.: Ogórki kiszzone, str. 63, zł 5,50
- PERETJATKOWICZ B.: Burak cukrowy, jego składowanie i przechowywanie, str. 37, zł 3,—
- PIJANOWSKI E.: Zarys technologii winiarstwa, str. 176, zł 30,—
- SCHANDERL H.: Produkcja win owocowych, tłum. z niem. P. Wojcieszak, str. 80, zł 5,—
- SCHILLAK R.: Półprzetwory owocowe utrwalone dwutlenkiem siarki, str. 144, zł 13,—
- SILIN P.: Praca aparatów dyfuzyjnych, tłum. z ros. J. Lewon, str. 65, zł 14,—
- SZMIDTGAL E.: Chemia tłuszczów str. 165, zł 28,—
- TROJAN J., ŚLIFIRSKI J.: Technologia fermentacji tytoniu, str. 170, zł 22,—
- USPIEŃSKI A., PODLEGAJEW M., TONHUR W.: Technologia produktów spożywczych drobiu, tłum. z ros. J. Osiński, str. 420, zł 52,—
- ZALESKI J.: Suszenie, pakowanie i magazynowanie cukru białego, str. 94, zł 5,50

Książki popularnonaukowe

- CHMIELEWSKI H.: Logarytmiczny suwak rachunkowy, wyd. II, str. 46, zł 3,60
- MIERZANOWSKI W.: Jak walczyć z pożarami, str. 48, zł 0,80
- PIOTROWSKI P.: Ślusarstwo, str. 136, zł 7,50
- PERELMAN J.: Mechanika w kalejdoskopie, tłum. z ros. J. Smolak, str. 149, zł 4,
- SAWASZYŃSKI J.: Przeciwpowozarowe zaopatrzenie wodne, wyd. II, część I, str. 152, zł 9,—, część II, str. 336, zł 16,50, część III i IV, str. 203, zł 12,50
- Śladem inżyniera Kowalowa (sprawozdanie z narady inżynierów i techników w Katowicach), str. 68, zł 4,—
- TROSKOLAŃSKI J.: Matematyka w zarysie w zakresie szkół średnich, str. 276, zł 18,50
- WEAVER E. C.: FOSTER L. S.: Chemia otaczającego nas świata, tłum. z ang. H. i T. Zamoyscy, str. 158, zł 10,50

SKIBICKI W.: Słownik techniczny rosyjsko-polski, str. 450, zł 41,—

Biblioteka Planu Sześcioletniego

- BRYJAK E., ZACHARZEWSKI B.: Metalurgia proszków w Planie Sześcioletnim, str. 109, zł 8,—
- FROMER R.: Leśnictwo w Planie Sześcioletnim, str. 72, zł 6,—
- KAMIENNY M.: Przemysł rybny w Planie Sześcioletnim, str. 72, zł 10,—
- KRZYWICKI E.: Przemysł skórzaný w Planie Sześcioletnim, str. 80, zł 4,50
- MINORSKI S.: Komunikacja lotnicza w Planie Sześcioletnim, str. 44, zł 3,—
- RABSZTYN J.: Przemysł węglowy w Planie Sześcioletnim, str. 95, zł 6,50
- SCHABIŃSKI S.: Przemysł drzewny w Planie Sześcioletnim, str. 80, zł 7,50
- SECOMSKI K.: Inwestycje w Planie Sześcioletnim, str. 78, zł 4,—

Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki