

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (29) VI

NR 5

MAJ 1950 R



TRZĘŚĆ:

	Str.		Str.
A. Żmaczyński — Pierwszy Kongres Nauki Polskiej	221	BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ	
H. Niewiadomski — Procesy ciągłe w technologii tłuszczów	223	W. Kemula i M. Michalski — Schematy urządzeń „łuku przerywanego“ jako źródła emisji w analizie spektralnej	282
E. Szmidtgál — Problemy techniczne procesu wytwarzania mydeł	229	I. Chmielewska i B. Jurecka — Zależność między budową a działaniem biologicznym typu dikumarolu	288
St. Namysłowski — Drogi rozwoju aparatury przemysłu olejarskiego	236	Z. Błaszowska i H. Tatur — Metoda szybkiego oznaczania sodu i potasu na zasadzie rozpuszczalności w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	297
B. Zyss — O harmonogramach pracy dla procesu dyfuzyjnego w klejowni kostnej	243	S. Hempel i T. Kozerski — Aparatura laboratoryjna i półtechniczna do uwodorniania olejów tłuszczowych pod ciśnieniem atmosferycznym	299
M. Mysona i K. Ryłko — Wpływ dodatku kalfonii na stopień pienienia się mydła	254		
W. Szybalski — Niektóre problemy związane ze zjawiskiem tranowacenia tłuszczów rybnych	262	ZE ŚWIATA	
E. Raabe — Rzut oka na związki powierzchniowo czynne	277	Synteza gliceryny	302
St. Ciborowski — Nowe substancje przeciwstukowe	277	Nowe surowce do syntezy sulfanilamidu i jego pochodnych	303
PRZEGŁĄD PIŚMIENICTWA	280	O przyczynach nieaktywności miedzi i żelaza w reakcji uwodornienia	305
		Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ	

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W POLSCE I CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

NAKŁADEM NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
А. Змачинский — Первый конгресс польской науки	221
Х. Невядомский — Непрерывные процессы в технологии жиров	223
Е. Шмитгаль — Технические проблемы производства мыла	229
С. Намысловский — Пути развития аппаратуры масляной промышленности	236
Б. Зыс — Гармонограммы для диффузионного процесса в производстве костного клея	243
М. Мысона и К. Рылко — Влияние прибавки канифоли на пенение мыла	254
В. Шибальский — Некоторые проблемы связанные с явлением окисления рыбьих жиров	262
Э. Раабе — Краткий обзор поверхностно активных соединений	272
Ст. Циборовский — Новые антидетонаторы	277
БИБЛИОГРАФИЯ	280

БЮЛЛЕТЕНЬ ГЛАВНОГО ИНСТИТУТА ПРОМЫШЛЕННОЙ ХИМИИ

В. Кемуля и М. Михальский — Схемы устройства перерывной электродуги, как источника эмиссии в спектральном анализе	282
И. Хмелевская и Б. Юрецкая — Зависимость между структурой и биологическим действием типа дикумароля	288
З. Блашковская и Х. Татур — Скоростной метод определения натрия и калия на основе растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	297
С. Гемпель и Т. Козерский — Лабораторная и техническая аппаратура гидрогенизации жидких жиров под атмосферным давлением	299

ЗА РУБЕЖОМ

С. Ш. А.
С. С. С. Р.

ИЗ НОВЫХ КНИГ

CONTENTS

	P.
The First Congress Of Polish Science — by A. Zmaczyński	221
Continuos Processes in Oil - Technology — by H. Niewiadomski	223
Technical Problems of Soap Production — by E. Szmidtgal	229
Developments in Oil-mills Equipment — by S. Namysłowski	236
The Work Harmonograms in Glue Production — by B. Zyss	243
The Influence of Resin on Foaming of Soaps — by M. Mysona and K. Ryłko	254
Some Problems of Fish Fat Rancidity — by W. Szybalski	262
A. Survey of Surface Active Agents — by E. Raabe	272
New Anti-knocking Substances — by S. Ciborowski	277
BIBLIOGRAPHY	280

BULLETIN OF THE CENTRAL INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRIAL RESEARCH

The Arrangements of the „Interrupted Arc“ as a Source of Light in the spectral Analysis — by W. Kemula and M. Michalski	282
Relation between Structure and biological Activity of Dicoumarol Type. A new Group of Compounds possesing Antiprothrombin Activity — by I. Chmielewska and B. Jurecka	288
Determination of Potassium and Sodium in the Mixture of their Sulfates — by Z. Blaszkowska and H. Tatur	297
Apparatus for Hydrogenation of Fatty Oils — by S. Hempel and T. Kozerski	299

FROM THE WORLD

USA
USSR

BOOK REVIEW

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
W POLSCE I CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK (29) VI

MAJ 1950

M. im. 6.

Nr 5

I Kongres Nauki Polskiej

A. Zmaczyński



Szybka, rewolucyjna przebudowa Polski Ludowej nie we wszystkich dziedzinach życia narodowego przebiega z jednakową intensywnością.

Do dziedzin, których rozwój należałoby ocenić jako niedość zadawalający, zwłaszcza w porównaniu z osiągnięciami gospodarczymi, należy nauka. Szereg przyczyn złożyło się na to, w pierwszym zaś rzędzie fakt, że nauka polska w dobie przełomowej nie była oparta o masy proletariackie, to też nie mogła wykazać się tą żywiołowością i dynamizmem jaki obserwujemy wszędzie tam, gdzie czynnikiem decydującym są masy robotnicze.

To pewne zapóźnienie nauki polskiej musi być szybko nadrobione ofiarnym wysiłkiem zbiorowym w sposób planowy, gwarantujący oszczędną gospodarkę ludzką i materialną oraz wybór kierunków rozwojowych zharmonizowanych z potrzebami i zadaniami Polski jako Państwa dyktatury proletariatu.

Z tych względów pierwszy kongres Nauki Polskiej, mimo to stanowi programową realizację postanowień dekretu o organizacji nauki i szkolnictwa wyższego, będzie miał dla życia naukowego Polski znaczenie, jeśli nie historyczne, to conajmniej przełomowe.

Kongres będzie odbywał się pod hasłem powiązania nauki z Państwem Ludowym i życiem narodu.

Ten zasadniczy cel Kongresu będzie osiągnięty tylko wówczas, jeśli zostaną zawczasu wypełnione wszystkie te warunki, które zapewnią pracom Kongresu solidną podbudowę w postaci trafnej i głębokiej oceny obecnego stanu naszej nauki, jej najbliższych możliwości rozwojowych i jej potrzeb oraz w należyтым przeprowadzeniu zasadniczych założeń politycznych

i ideologicznych, o które oprze się odrodzona nauka polska.

Jednym więc z głównych zadań przygotowawczych do Kongresu jest krytyczna analiza aktualnego stanu nauki polskiej wg poszczególnych dyscyplin. Musi być sporządzony swojego rodzaju „bilans otwarcia“. Każda pozycja tego bilansu musi być przestudiowana i oszacowana wg kryteriów naszej nowej rzeczywistości. Należy uwypuklić to wszystko, co tu stanowi nasz aktyw na drodze postępu, jak i to co jest objawem skostnienia lub zacofania, a wobec tego winno być odrzucone i wykorzenione; należy przeanalizować nie tylko fakty, lecz zgłębić przyczyny, które działały dodatnio bądź ujemnie.

Ocena ta jest tym bardziej konieczna, że nauka nasza ma już za sobą pięć lat pracy w warunkach nowych wyjątkowo korzystnych dla jej rozwoju; ważne jest ustalić, gdzie i w jakim rozmiarze (stopnia zakresie) możliwości te zostały wykorzystane, względnie dlaczego możliwości te zostały zmarnowane.

Prace analityczne przedkongresowe winny przeorać umysły postępowych odłamów naukowców polskich oraz doprowadzić do gruntownego poznania i opanowania przez nich poglądów i metod materializmu dialektycznego.

Dyskusje, referaty, narady, wszelkiego rodzaju wymiana myśli i poglądów, która już przebiega i która w miarę zbliżania się terminu Kongresu będzie zataczała coraz to szersze kręgi, przyczyni się do podniesienia poziomu nauki polskiej. Te prace z natury rzeczy nie będą mogły się obejść bez zaznajamiania się z dorobkiem naukowym tych narodów, których uczeni w swych pracach naukowo-badawczych opierają się w całości na założeniach teorii materializmu dialektycznego i potwierdzili jej

śluszość w praktyce, a więc z dorobkiem nauki radzieckiej, a to z kolei przysporzy naszym instytucjom, katedrom i zakładom naukowym wiele trwałych wartości.

Wielkie i piękne zadania planu sześciolatniego porywają umysły twórcze robotników i inżynierów; zryw nauki polskiej do pracy twórczej dla zadań i celów planu winien nastąpić jako naturalna konsekwencja atmosfery „patosu tworzenia” ogarniającego masy pracujące.

I to właśnie będzie najoczywistszą oznaką, że nastąpiło powiązanie nauki z Państwem Ludowym i życiem narodu, powiązanie nauki z praktyką.

Nauka polska nie może sprawić zawodu tym, którzy w pewnej mierze wyprzedzili ją w marszu ku Socjalizmowi, Kongres winien więc ustalić najkonieczniejsze, węzłowe i najpilniejsze problemy stojące przed nauką polską oraz wskazać drogi planowej ich realizacji.

Aby ten zbiorowy wysiłek uczonych polskich był jak najbardziej owocny, aby nauka nasza naprawdę stała się ludową i narodową, aby szerokim frontem wiązała się z praktyką, konieczne jest aktywne współdziałanie w pracach Kon-

gresu ze strony tych, którzy oczekują od uczonych rozwiązań owocnych i nowych.

Muszą więc być postawione przed nauką konkretne problemy ze strony wykonawców planu budowy Socjalizmu, przede wszystkim przez inżynierów i techników.

Jeśli pragniemy, aby prace Kongresu Nauki stały się jednym z jasnych drogowskazów w naszym marszu ku Socjalizmowi, to już teraz winny one znaleźć swój wyraźny oddźwięk na każdym odcinku życia narodowego, a zwłaszcza wśród inżynierów i techników wszystkich gałęzi przemysłu chemicznego.

Zadania bowiem, które stają w planie 6-letnim przed przemysłem chemicznym są nie tylko wyjątkowo ważne, ale i wyjątkowo trudne, to też i pomoc nauki jest tu wyjątkowo potrzebna.

Szybkie i wszechstronne wytyczenie linii rozwojowych dla prac naukowo-badawczych w zakresie różnych dyscyplin chemii oraz konsekwentna ich realizacja jest jednym z warunków nieodzownych, od spełnienia których zależy, czy w r. 1955 będziemy mogli twierdzić, że nasz przemysł chemiczny zasłużył na miano przemysłu narodowego.

Sprawozdanie z prac przygotowawczych Sekcji Chemicznej Kongresu Nauki Polskiej

Wstępne posiedzenie organizacyjne przewodniczących Sekcji i Podsekcji odbyło się dn. 14 stycznia br. Nie był jeszcze wówczas ustalony ostateczny skład Prezydium Sekcji i Podsekcji, wysunięto jednak pewne postulaty organizacyjne.

W międzyczasie skład Prezydium Sekcji został ustalony i dn. 31 stycznia br. odbyło się pierwsze zebranie Prezydium z udziałem 3 osób: przewodniczący — prof. dr T. Urbański zast. przewodn. — prof. dr A. Zmaczyński referent — dyr. dr I. Bursztyn.

Podczas drugiego zebrania Prezydium Sekcji dn. 28 lutego br. opracowano program zjazdu przewodniczących i referentów Podsekcji, który odbył się dn. 14 marca br. w Warszawie z udziałem 16 osób. Na konferencji tej Podsekcje złożyły sprawozdania z dotychczasowej działalności oraz omówiono zakres i metody dalszego postępowania, w szczególności pewne wytyczne dla referenta Sekcji.

Działalność Podsekcji polegała dotychczas głównie na opracowaniu szeregu referatów pomocniczych, z których wyłoni się referat głów-

ny Podsekcji wygłoszony na Kongresie w ramach posiedzenia Podsekcji.

Na plenum Kongresu referowane będzie natomiast zagadnienie Chemii w ujęciu syntetycznym, jako wypadkowa poszczególnych referatów podsekcyjnych. Pomocnicze referaty posiadają charakter historyczny, bądź informacyjny. Uwypukla się w nich dorobek nauki polskiej i jej wkład do historii światowej, nawiązując do tradycji narodowych. Mieliśmy bowiem tej miary uczonych co Marceli Nencki i Kostanecki, którzy żyjąc na emigracji nie mogli stworzyć w Polsce szkół, mogących kontynuować ich dzieło. To zrywanie ciągłości w naszej nauce jest m. in. powodem niedostatecznie wysokiego obecnie poziomu chemii w Polsce.

Informacje co do aktualnego stanu ośrodków naukowych postanowiono zbierać w drodze kontaktów osobistych, a więc wyjazdów w teren.

Duża liczba członków grup organizacyjnych Podsekcji wyjeżdża w teren, aby zebrać materiał informacyjny. Praca ta jest w chwili obecnej na ukończeniu.

Procesy ciągłe w technologii tłuszczów

H. Niewiadomski

Zagadnienie tłuszczów posiada szeroki wachlarz problemów teoretycznych, technologicznych i ekonomicznych. Do takich problemów należy rozpatrzenie linii po jakiej ma iść nasza tłuszczowa polityka technologiczna. Stoiśmy u progu planu 6-letniego; w okresie jego realizacji będziemy mieli szanse odpowiedniego postawienia zagadnienia tłuszczowego w Polsce na okres wielu przyszłych lat. Plan rozbudowy przewiduje uruchomienie szeregu olejarni ekstrakcyjnych, rafinerii, utwardzalni, margarynowni, mydlarni, rozszczepialni tłuszczów, destylacji kwasów tłuszczowych, destylacji gliceryny, stearynowni, gotowalni pokostu itd.

O ile potężna rozbudowa tej gałęzi przemysłu została definitywnie zatwierdzona, o tyle decyzja odnośnie doboru najracjonalniejszego procesu technologicznego i związanej z nim aparatury, nie jest dotychczas podjęta.

Przy wyborze najwłaściwszej metody fabrykacyjnej należy brać pod uwagę różne względy, mianowicie:

Koszty eksploatacji, straty produkcyjne, łatwość obsługi, wielkość dziennego przerobu, gatunek surowca, koszt inwestycji, możliwość użycia części zamiennych, czasokres dostawy, politykę importową. Wypadkowa tych czynników decyduje o wyborze.

Pozostawiając poza ramami niniejszego artykułu zagadnienia handlowe, pragnąłbym rozpatrzyć pokrótce wytyczne technologiczne mające dominujący wpływ w tej sprawie.

Ogólnie można powiedzieć, że dzisiejsza technologia dąży ku procesom ciągłym i, że w konsekwencji coraz więcej dziedzin zostaje opanowanych przez te właśnie metody. Proces ciągły w technologii chemicznej daje bowiem następujące korzyści:

Doskonałe wykorzystanie surowców wzgl. materiałów pomocniczych, zwiększenie szybkości przerobu, zmniejszenie obsługi aparatury, zwiększenie ekonomii cieplnej, polepszenie jakości produktu, zmniejszenie kosztów przerobu.

Na tle tych zalet, należałoby pokrótce rozpatrzyć główne metody ciągłe, zastosowane praktycznie w przemyśle tłuszczowym i tam gdzie to będzie możliwe, porównać je ze znanymi metodami periodycznymi. Z drugiej stro-

ny, należy wziąć pod uwagę warunki mogące obalić celowość zastosowania aparatur ciągłych, a mianowicie dolną granicę wielkości przerobu dobowego, która gwarantuje opłacalność, oraz konieczność utrzymania stałości surowca pod względem gatunkowym, ze względu na mniejszą elastyczność ruchu.

Prasy ślimakowe, które dawniej stosowano jedynie jako wstępne i po których wytlók szedł na prasy hydrauliczne lub do ekstrakcji, używa się dziś w coraz większej mierze dla zupełnego odolejenia surowca. Ciśnienie uzyskiwane w trakcie ciągłej pracy dochodzi do 1400 kg/cm^2 . To ciśnienie jednak nie jest stosowane od razu. Najpierw surowiec przechodzi segment pionowy, w którym traci połowę zawartości oleju, a następnie część poziomą w której ciśnienie dochodzi do maksimum, a wytlók oddaje resztę tłuszczu. Wychozący olej przekazuje w wymienniku swe ciepło wodzie, a następnie, w stanie oziębionym, przepływa zewnętrzną stroną kosza prasy jako płyn chłodzący. Dla umożliwienia dokładnej regulacji pracy obu części prasy, wyposaża się je w niezależne od siebie napędy.

W innym rozwiązaniu konstrukcyjnym stosuje się tylko jeden kosz. Jest on podzielony na 2 sekcje, a w każdej z nich ślimak porusza się z inną szybkością. W pierwszej części obroty są większe, a skok ślimaka szerszy. Druga część o wolniejszych obrotach daje większe ciśnienie. Kosze chłodzi się wodą.

Podobny efekt uzyskuje się w prasach stopniowych przez zwięzienie przekroju przez jaki surowiec przechodzi w trakcie posuwania się ku wylotowi. Szlam zawarty w odprasowanym oleju, po odcedzeniu go, zawraca się z powrotem do przerobu, ostateczne odcedzenie następuje na prasach filtracyjnych. Wytlók opuszczający prasę posiada zaledwie 2% wilgoci; chcąc go ochłodzić i nawilgocić podwyższa się w nim zawartość wody do ca 10%. W tym stanie posiada on 4—5% tłuszczu, w zależności od przerabianego surowca. Otrzymujemy tu więc rezultat lepszy niż przy pomocy periodycznie działających pras hydraulicznych. Zato zapotrzebowanie mocy przez prasy ślimakowe jest znacznie większe, a obsługa i konserwacja wymaga dokładnie szkolonego personelu. Przy przerwach

w ruchu występują trudności w postaci twarżnienia wytłoku — co może nawet powodować uszkodzenia maszyny.

Prasy ślimakowe dają więc, w swej obecnej konstrukcji, możliwość wyeliminowania pras hydraulicznych. Wymagają one wprawdzie poważnych wkładów inwestycyjnych, ale korzyści płynące z ciągłości ich pracy, uniknięcie kosztów tkanin technicznych, a wreszcie niska zawartość tłuszczu w pozostałości, pozwalają przejść do porządku nad ich wadami.

Wydobywanie tłuszczów metodą ciągłą ekstrakcyjną zostało już dawno wprowadzone do techniki. Obecnie stosuje się kilka systemów, z których w roku 1941 były w użyciu:

S y s t e m	Zdolność przerobowa aparatur pracujących w tonach na dobę.
Bollmann	3 100
Hildebrandt	3 200
De Smet	1 985
Fauth	800
Allis-Chalmers	170
French	130
Ford	75

Ekstraktor Bollmanna przedstawia podnośnik kubelkowy o 38 czerpakach z sitowymi dnami. W najwyższym punkcie otrzymują one zasyp rozdrobnionego surowca, a następnie natrysk miscelli, pochodzącej z drugiej połowy podnośnika. Miscella spływa z jednego kubelka na drugi poprzez dziurkowane dna.

W najniższym miejscu jest ona odprowadzana na zewnątrz, a kubły idą dalej i stopniowo podnoszą się do góry w drugiej połowie aparatu. W jego górnej części wyługowany już śrut otrzymuje natrysk czystej benzyny, która również spływa w dół poprzez kubły, by na dole zostać uchwyconą i przepompowaną jako miscella do natrysku świeżego surowca. Zupełnie odolejony śrut wylatuje przez przewrót kubelków w głowicy aparatu do ślimaków wyprowadzających go na zewnątrz.

Aparat Hildebrandta składa się z 2 pionowych rur połączonych na dole trzecią. We wszystkich rurach poruszają się ślimaki przesuwające surowiec. Skrzydła ich są perforowane dla przepuszczenia rozpuszczalnika. Całe wnętrze wypełnione jest benzyną. Wchodzi ona w miejscu gdzie śrut opuszcza aparat i prze-

plywa w przeciwnym kierunku do miejsca doprowadzania surowca.

System De Smet jest podobny do pierwszej konstrukcji Bollmanna, która rozwiązywała posuw surowca w linii poziomej, z tym, że rozpuszczalnik był szeregiem pomp przepuszczany w przeciwnym kierunku do ruchu transportera, przechodząc natryskami poprzez poszczególne kubły zawierające surowiec. De Smet stosuje jednak transporter taśmowy.

W Polsce przy wyborze aparatury kierować się musimy doświadczeniem innych oraz gwarancjami dostawców. Przy porównaniu opisanych 3 systemów, najprostszym w konstrukcji jest Hildebrandt, najbardziej wypróbowanym Bollmann, a najprecyzyjniejszym w regulacji De Smet. Porównanie tych 3 systemów w naszych warunkach pracy da nam wytyczne na przyszłość odnośnie drogi, po której trzeba będzie pójść w olejarstwie.

Aczkolwiek ekstraktor jest integralną częścią olejarni, to jednak prócz niego wchodzi w jej skład cały szereg innych urządzeń. Miscella opuszczająca ekstraktor winna być poddana operacjom zmierzającym do wydzielenia z niej fosfatydów. Jeżeli olejarnia nastawiona jest na odzyskanie lecytyny, to nasiona ekstrahuje się benzyną z dodatkiem spirytusu. Miscella przechodzi przez szereg aparatów, w których zostaje pozbawiona rozpuszczalnika i wody. Resztę odpędza się bezpośrednio parą, dzięki czemu fosfatydy pęcznieją. Przez dalsze dopuszczenie pary wytrąca się całą ilość lecytyny, a następnie wodę oddziela przez odwirowanie.

Pozostałość wprowadza się do aparatu destylacyjnego, pracującego pod próżnią, i oddestylowuje zanieczyszczenia z parą przy temperaturze 60°C. Surową lecytynę można oczyszczać przez przemywanie spirytusem i suszenie w próżni. Można też lecytynę otrzymać po oddestylowaniu rozpuszczalnika.

Destylację przeprowadza się obecnie w sposób ciągły przy zastawianiu kolumn wyposażonych w denka czapkowe z rurami przelewowymi i półki ogrzewane węzownikami parowymi. Pary rozpuszczalnika idą do kondensatora, a następnie do rozdzielacza.

Dalszym ważnym elementem aparatury — dotychczas u nas nie stosowanym — jest instalacja dla odzyskiwania rozpuszczalnika zawartego w parach powietrza wychodzących z urządzeń ekstrakcyjnych. Zadanie to rozwiązuje

adsorpcja przy pomocy węgla aktywnego. Powietrze z parami rozpuszczalnika wchodzi dołem do jednego z dwóch adsorberów, a po jego wysyceniu przetłaczane jest na drugi aparat, podczas gdy pierwszy zostaje poddany działaniu pary wodnej, która wypędza rozpuszczalnik i przechodzi wraz z nim do kondensatora, a następnie rozdzielacza.

Cały więc bieg produkcji w olejarni ekstrakcyjnej może przechodzić w sposób ciągły, począwszy od oczyszczenia nasion poprzez ich suszenie, rozdrabnianie, prasowanie wstępne, ekstrakcję, destylację, odzyskiwanie rozpuszczalnika i suszenie śrutu, dając znikomą pozostałość tłuszczu w śrucie (ca 0,5—1,0%) przy niższych stratach rozpuszczalnika (benzyna 0,7—1,0%) i pary. Produktem ubocznym może przy tym być lecytyna.

Wszystkie pracujące w kraju rafinerie oparte są na metodzie periodycznej, a nawet oddzielanie soapstocków od oleju neutralnego przeprowadza się sposobem dekantacyjnym. Należałoby więc obecnie przemysleć, jakiego typu rafinerie trzeba stawiać w okresie planu 6-letniego. W Ameryce neutralizację przeprowadza się przeważnie w separatorach, co daje podwójną korzyść. Olej styka się bowiem z ługiem przez czas bardzo krótki i dzięki temu strata na zmydłaniu jest minimalna; poza tym oddzielanie od soapstocku jest bardzo dobre. W konsekwencji straty oleju są o ca 30% mniejsze niż przy metodzie periodycznej. Przy systemie ciągłym nieprzerwany strumień oleju surowego i ługu sodowego wpada do podwójnie działającej pompy zwanej proporcjonometrem, która wyposażona jest we wskaźnik sygnalizujący procent dodawanego ługu.

Pompa ta rozdziela mieszaninę do 2 lub 3 mieszalników, w których powstaje emulsja. Ta przechodzi z kolei przez podgrzewacz, w którym przez szybkie ogrzanie do 60°C zostaje rozbita. Następnie mieszanina idzie do szybkobieżnych separatorów, oddzielających soapstock od oleju. W ciągu 3 minut od chwili wejścia tłuszczu surowego jest on już zneutralizowany. W dalszej drodze olej dochodzi do zbiornika, gdzie celem wymycia resztek mydeł otrzymuje dodatek 10% wody. Mieszanina oleju z wodą o temperaturze 65° — 82° zostaje rozdzielona w drugiej baterii separatorów, po czym olej przechodzi próżniową suszarkę działającą na zasa-

dzie rozbryzgowej, w której traci resztę wilgoci aż do zawartości poniżej 0,12%.

Zastanawiając się nad aparaturą dla przeprowadzenia neutralizacji należałoby zdecydować jakie alkalia byłyby najodpowiedniejsze w tym procesie. O ile dla olejów krajowych stosowanie ługu sodowego ma tę wyższość, że odbarwianie następuje częściowo już podczas zobojętniania, o tyle przy przeróbce oleju kokosowego względ ten przestaje być istotny. Użycie wapna czy węglanu sodu może dać duże oszczędności. Przy wypróbowanym już kombinowanym systemie neutralizacji za pomocą wodorotlenku i węglanu sodu, można również stosować metodę ciągłą, nieco zmienioną w porównaniu z poprzednio opisaną. Straty oleju są w tym wypadku o 25% mniejsze niż przy użyciu samego ługu sodowego. Porównanie tych strat przy przeróbce oleju bawełnianego daje np. następujące cyfry: metoda periodyczna 8,0%, metoda ciągła sodą kaustyczną 6,0%, metoda ciągła kombinowana 4,5%. Przy rocznym przerobie naszych rafinerii mającym wynieść ca 50.000 ton, dałoby to oszczędność 1.750 ton oleju jadalnego. Oprócz metody ciągłej, powyżej omówionej, możnaby też zastosować sposób odkwaszania przez oddestylowanie wolnych kwasów tłuszczowych. Straty oleju neutralnego powstają przy jej stosowaniu przez porywanie jego cząstek podczas przepuszczania pary wodnej o temperaturze ca 250°. Straty te wynoszą np. przy oleju o zawartości 5% WKT — 1%. Stosowanie tej metody pociąga za sobą ciemnienie niektórych olejów np. bawełnianego; w innych jednak wypadkach, jak przy oleju palmowym, powoduje ona wyjaśnienie barwy. Wypróbowano też metodę kombinowaną destylacyjno-neutralizacyjną.

Straty oleju neutralnego we wszystkich opisanych metodach są bez porównania niższe niż przy neutralizacji periodycznej sodą kaustyczną.

B i e l e n i e olejów dotychczas przeprowadzano wyłącznie w sposób periodyczny. Ostatnio jednak wprowadzono w kilku rafineriach ciągły sposób odbarwiania za pomocą adsorpcji. Jednak wobec braku bliższych danych technologicznych, nie można rozpatrywać przydatności tej metody.

O d w a n i a n i e tłuszczów zostało już rozwiązane w sposób ciągły. Przy zastosowaniu go, olej podgrzany w wymienniku ciepła olejem

odwonionym, spływa w wysokiej kolumnie poprzez denka zaopatrzone w czapki, którymi z dołu do góry przechodzi przegrzana para. Strumień jej porywa części lotne, a następnie sam jest usuwany trójstopniowym smoczkiem wyposażonym w barometryczny kondensator. W górze kolumny panuje ciśnienie około 6 mm słupa rtęci, wzrasta ono ku dołowi do 18 mm na skutek oporu stawianego przez warstwy cieczy na denkach.

Ważność odwaniania, na zasadzie opisanej metody, polega przede wszystkim na daleko lepszym wykorzystaniu pary przegrzanej. W aparacie o działaniu ciągłym jest ona stale w tym samym stopniu nasycana parami substancji lotnych, podczas gdy w aparacie periodycznym wykorzystanie jej jest coraz gorsze, w miarę zbliżania się procesu ku końcowi.

U t w a r d z a n i e sposobem ciągłym nie znalazło, jak dotąd, szerszego zastosowania. Proces postępuje powoli, a przebieg jest „nieselektywny“. Przy olejach o znacznej zawartości wiązań nienasyconych, które należy uwodornić, metoda ta wogóle nie daje się zastosować.

Przy wyrobie m a r g a r y n y szczególnie występują zalety produkcji w sposób ciągły. Do omówionych na wstępie ogólnych zalet tej metody przerobu, należałoby, w odniesieniu do margaryny, podkreślić wpływ skróconego, zamkniętego procesu na jej trwałość. Margaryna ulega bowiem psuciu się na skutek działania czynników chemicznych lub mikroorganizmów. Jednym z głównych czynników chemicznych jest powietrze. Zmniejszenie okresu stykania się z nim oraz możliwe uniknięcie zakażenia bakteryjnego jest bardzo cenne dla przedłużenia trwałości margaryny. Zastosowanie nowoczesnych urządzeń emulsyjnych o działaniu ciągłym, przynosi jeszcze jedną korzyść, w postaci znacznie lepszego rozproszenia cząstek wody wemulgowanej w olej, niż to ma miejsce przy pracy kierzni.

Dzięki maszynom emulsyjnym, wielkość cząstek spada bowiem przeciętnie do 20 mikronów podczas gdy, przy zastosowaniu kierzni, wynosi 30 mikronów. Im dalej posunięta jest dyspersja, tym trwalsza jest emulsja, a ta z kolei jest jednym z czynników decydujących o odporności margaryny na szkodliwe wpływy na jej smak i zapach. Cykl produkcyjny margarynowni, przy stosowaniu metody ciągłej, można ukształtować dwojako.

W jednym rozwiązaniu wpuszcza się mieszaninę wszystkich ciał, wchodzących w skład margaryny, wymieszaną w 2 kolejno napełnionych zbiornikach temperacyjnych, do maszyny emulgującej, a dalej w sposób ciągły na bębny chłodniczy, skąd płyty zamrożonej emulsji spadają do pracującego pod próżnią kompletora. Gotowa margaryna idzie z tej wygniataarki na pakowaczki automatyczne. W nowoczesnej margarynowni tego typu, pomieszczenia produkcyjne są szczelnie zamykane i znajdują się pod pewnym nieznacznym nadciśnieniem. Powietrze wdmuchiwane jest po dokładnym oczyszczeniu na filtrach, a cała obsługa w troskliwy sposób poddawana zabiegom higienicznym. W drugim rozwiązaniu cykl jest bardziej skrócony, a surowiec dokładniej zabezpieczony od zakażenia, automatyzacja obejmuje bowiem cały proces wyrobu od zmieszania składników, aż do pakowaczek. Wobec tego, że dodatek soli do mleka wstrzymuje rozwój bakterii, nie mogłoby ono uzyskać pożądanego aromatu przy zetknięciu się z tłuszczem. Chcąc uniknąć tej trudności, podaje się 5-stopniową pompą mieszaninę całego tłuszczu i wszystkich dodatków pod ciśnieniem do aparatu zwanego votatorem. Mleka wprowadza się równocześnie tylko 25%, nie dodając na razie soli. Mieszanina przechodzi 2 bliźniacze cylindry votatora i następnie idzie do mieszańca, do którego dopływa też reszta tj. 75% mleka i pełna ilość soli. Mleko jest ochładzane do -4° w specjalnej chłodnicy, a następnie mieszane z tłuszczem, bez tworzenia szczególnie dokładnej emulsji. Powstaje podwójna dyspersja. Jedna, zawiera wysoce rozdrobnioną fazę mleka niesolonego, druga zaś mleko solone w grubej zawieszynie. Pierwsza daje warunki utrwalenia zapachu masła, druga zaś smak soli i uczucie wilgoci, poszukiwane w margarynie. Z mieszańca masa wędruje do aparatu, który zawiera szereg przegród homogenizujących. W nim margaryna zastyga do konsystencji, pozwalającej na pakowanie. Formierka pracuje pod ciśnieniem hydraulicznym i daje kostki $\frac{1}{2}$ kg—gotowe do zawijania w papier.

Wymieniony aparat votator, składa się z cylindra, oziębianego z zewnątrz, przez który pompuje się emulsję pod ciśnieniem 21 atm. Wewnątrz wiruje drugi cylinder, wyposażony na powierzchni w ostre skrobaczki. Skrobaczki te zdrapują tworzący się na chłodzonej powierzchni film tłuszczu. Emulsja musi przechodzić

przez szczelinę szerokości ca 12 mm między dwoma cylindrami. Chłodzenie ścian odbywa się za pomocą amoniaku. Opisana metoda nie wymaga uciążliwego filtrowania powietrza fabrycznego, gdyż cały proces odbywa się w szczelnie zamkniętych aparatach, które można wypełnić np. azotem.

Rozszczepianie tłuszczów i otrzymywanie z nich mydeł metodą ciągłą zostało już konstrukcyjnie rozwiązane. Woda i tłuszcz przechodzą najpierw przez aparaty odpowietrzające dla pozbycia się rozpuszczonego w nich tlenu. Następnie pompy wysokiego ciśnienia tłoczą oba płyny, w dokładnie kontrolowanych ilościach, przez podgrzewacze, które podnoszą ich temperaturę do ca 250°C. Oczywiście ciśnienie pomp musi być dobrane do temperatury. W dalszym ciągu wtłacza się do oleju odmierzoną ilość katalizatora, a następnie tłuszcz wchodzi do wieży reakcyjnej od dołu, a woda od góry. Wieża ma około 15 m wysokości i ca 70 cm średnicy. W wyniku rozszczepienia, które w niej następuje w 98 — 99% w temperaturze 250° i przy ciśnieniu 42 atm. otrzymuje się w ciągu jednej godziny 24%-owy glicerol na dnie oraz kwasy, uchodzące górą, a zawierające ca 0,1% glicerolu. Wobec 85 — 90%-owego rozszczepiania metodą autoklawową, wyniki powyższe są niewątpliwie lepsze.

Można rozszczepiać tłuszcze metodą ciągłą bez użycia katalizatora. Stosuje się wówczas np. dla oleju kokosowego temperaturę 287°. Faza glicerolu opuszczając aparat i wychodząc z pod panującego w nim ciśnienia, traci część wody i zagęszcza się do 32%.

Kwasy tłuszczowe, otrzymane drogą rozszczepiania, wymagają destylacji przed dalszym użyciem, o ile chodzi o produkty czyste. Destylację prowadzi się obecnie pod próżnią, w sposób ciągły. Jako sposoby wypróbowane można wymienić metody Hellera oraz Weckera. Ostatnio wchodzi w życie frakcjonowana destylacja metodą Potta, oparta na zasadzie aparatu rektyfikacyjnego, używanego w przemyśle spirytusowym. Celem jej jest rozfrakcjonowanie mieszanin kwasów. Aparatura składa się z podgrzewacza rurkowego, kolumny głównej wyposażonej w denka czapkowe, kolumny pomocniczej, rozdzielacza, kondensatora i smoczka parowego. W górze kolumny głównej panuje ciśnienie 5 mm. Kwasy wchodzi do kolumny podgrzanej do 290°. Najniżej wrzące kwasy wycho-

dzą górą kolumny głównej i zostają zdeflugmowane w kondensatorze w temperaturze 65°. Pary nieskroplone idą do kondensatora barometrycznego. Frakcje średniowrzące przechodzą do kolumny pomocniczej i tam ulegają deflegmacji, zaś najwyżej wrzące kwasy, ciała spolimeryzowane i tłuszcz neutralny opuszczają główną kolumnę w dole. Dla jak najostrzejszego rozdzielenia frakcji, proponuje Pott w ostatnim swym patencie wyeliminowanie pary wodnej z obu kolumn i ograniczenie jej użycia do podgrzewacza wstępnego.

Prócz tych metod, stosuje się w przemyśle destylację z rozpylaniem polegającą na rozpylaniu podgrzanych kwasów w ogrzanej i będącej pod próżnią przestrzeni. Pary ich porywane są następnie przez strumień przegrzanej pary wodnej i skraplane w kondensatorach, w których oddają swe ciepło kwasom płynącym do przerobu. Jeżeli destylacja ma dawać oddzielne frakcje, stosuje się kolumny wyposażone w denka z czapkami.

Porównywanie wyników destylacji kwasów tłuszczowych przedstawia się w sposób następujący:

	% wydajności
metoda periodyczna	85 — 90
„ ciągła	95 — 97
„ rozpyłowa	powyżej 97

Mydło. Kwasy tłuszczowe, otrzymane metodą ciągłą, po wyjściu z pod ciśnienia, spotykają odmierzony strumień chłodnego roztworu sody kaustycznej. Temperatura kwasów spada, a gorące jeszcze mydło zostaje ochłodzone i rozpylone przez strumień powietrza, zatrzymując 15 — 25% wody.

Zmydlanie sposobem ciągłym można przeprowadzać też łącznie z przemycaniem roztworem soli, dla usunięcia gliceryny i zanieczyszczeń, oraz z następującym po nim przemyciem ługiem sodowym. Resztki ługu neutralizuje się dodatkiem kwasów tłuszczowych. Cały proces technologiczny przebiega w sposób ciągły, przy czym urządzenia kontrolne wskazują ilość tłuszczu niezmydlonego i wolnych alkali w gotowym mydle.

Jeżeli surowcem dla wyrobu mydła są tłuszcze neutralne, to proces przebiega inaczej. Tłuszcz i ług sodowy pompuje się w stanie podgrzanym pod wysokim ciśnieniem do saponifi-

katora, w którym następuje podgrzanie mieszaniny do 288°.

Płynne mydło wraz z gliceryną wtryskuje się do aparatu próżniowego, gdzie następuje rozpylenie. Para gliceryny zostaje wyssana do kondensatora przy pomocy smoczka parowego i kondensatora barometrycznego. Mydło o zawartości ca 0,5 — 1,0% glicerolu przenosi się ślimakiem do nawodnienia przy pomocy wtrysku parowego, a następnie ochładza się do 94° i w tej postaci transportuje do dalszej obróbki. Cały przebieg produkcji tą metodą trwa około 3 minut. Przeróbka płynnego mydła może odbywać się też w inny sposób. Mydło pompuje się pod ciśnieniem do podgrzewacza podnoszącego temperaturę do 200°, a następnie pod ciśnieniem 17 atm. rozpyla się je w aparacie, przy czym zawartość wody spada do 20%. Czyste mydło zbiera się na dnie i zostaje przepompowane do pracującej w sposób ciągły mieszarki, do której wpuszcza się substancje zapachowe i wdmuchuje powietrze, celem obniżenia ciężaru właściwego do 0,8. Stąd mydło o temperaturze 105° przechodzi do mieszarki rotator chłodzonej wodą. Tutaj następuje nagłe schłodzenie i nadawanie konsystencji, w rezultacie czego,

mydło opuszcza aparat jako sprasowany ciągły blok, który jest natychmiast automatycznie cięty na kawałki, w dalszym ciągu ochładzane do 38° i zaopatrywane w znaki fabryczne.

Otrzymywanie proszku do prania może się odbywać metodą ciągłą przy zastosowaniu systemu wieżowego. Mydło, sodę i wodę miesza się w stale pracującym mieszadle przy czym poszczególne składniki podawane są pompami dozującymi. Mieszanina przechodzi kociołek temperacyjny, a następnie zostaje rozpylona u szczytu wieży krystalizacyjnej. Proszek mydlany opada na jej dno, skąd transporterem przechodzi na sito, a następnie do magazynu.

Cały proces możnaby nazwać krystalizacją rozpyłową, gdyż woda zostaje w nim związana z sodą jako woda krystalizacyjna. Wyparowanie odbywa się jedynie w nieznacznym stopniu.

Z tego pobieżnego opisu zastosowanych już w przemyśle tłuszczowym ciągłych metod produkcji możemy wywnioskować, że prawie we wszystkich gałęziach tej technologii procesy takie dadzą się wprowadzić, i że naogół są one korzystniejsze niż metody periodyczne.

Porównanie ciągłej metody produkcyjnej z metodą periodyczną wygląda następująco:

Rodzaj przerobu	Koszt przerobu	Wydajność produktu	Szybkość przerobu	Ekonomia cieplna	Jakość produktu
Olejarnie tłoczniowe	mniejszy	wyższa	większa	—	—
olejarnie ekstrakcyjne	mniejszy	wyższa	większa	lepsz	—
odkwaszanie	mniejszy	wyższa	większa	—	—
odwanianie	mniejszy	—	większa	lepsz	—
utwardzanie	mniejszy	—	—	—	gorsza
wyrób margaryny	mniejszy	—	większa	—	lepsz
rozszczepianie tłuszczów	mniejszy	wyższa	większa	lepsz	lepsz
destylacja kwas. tłuszcz.	mniejszy	—	większa	lepsz	—
wyrób mydła	mniejszy	—	większa	lepsz	—
wyrób proszku do prania	mniejszy	—	większa	—	—

Ponieważ metody ciągłe wypracowano w ostatnich czasach trudno znaleźć w literaturze dane umożliwiające kalkulacyjną ich ocenę. Praktycznym wskaźnikiem dla nas przy wprowadzaniu tych metod może być fakt coraz szerszego ich stosowania w światowym przemyśle tłuszczowym. Gospodarcze korzyści są w wielu wypadkach niewątpliwie i dlatego też nasz przemysł, idący wielkimi krokami ku rozbudowie i

unowocześnieniu, winien wniknąć możliwie dokładnie w te nowoczesne metody produkcji i wybrać z nich takie, które w naszych warunkach będą opłacalne. Wielkość sum jakie zamierzamy zainwestować w przemyśle tłuszczowym uzasadnia wystarczająco konieczność wszechstronnej oceny wszystkich stosowanych obecnie w technice metod ciągłych.

Summary

Processes used in oil technology are discussed to choose the best one for the developing Polish fat industry.

A continuous process is believed to be the best, considering the yield, quality of the product, the production cost and the possibility of utilization of by-products.

Literatura

1. N. Aleksiejew „Oborudowania żywodobywajuszczych proizvodstv” — 1943.
2. Dr. H. Schönfeld „Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte” — 1937.
3. A. E. Bailey „Industrial Oil and Fat Products” — 1945.
4. Roger's „Industrial Chemistry” — 1946.
5. H. G. Kirschenbauer „Fats and Oils” — 1944.
6. „Fats and Oils Detergens” 1944—1949.

Problemy techniczne procesu wytwarzania mydeł

E. Szmidtgal

Produkcja użytkowych mydeł alkalicznych polega na przeprowadzeniu kwasów tłuszczowych wolnych, albo też związanych pod postacią estrów w sole alkaliczne — głównie sodowe. Proces ten pod względem chemicznym jest dość prosty, wszelako komplikują go w pewnej mierze zjawiska koloidalne.

Mydło w ścisłym tego słowa znaczeniu, a więc sól sodowa kwasu tłuszczowego lub mieszaniny kwasów tłuszczowych, w obecności wody i elektrolitu może tworzyć różne formy koloidalne. Jako najważniejsze formy koloidalne mydeł alkalicznych należy wymienić:

1) wysół płynny (ang. neat soap, ros. jadro, niem. Kern)

2) klej spodni (ang. niger, ros. podmylny, niem. Leimniederschlag)

3) mydło zgęstniałe (ang. middle soap, niem. Klumpseife).

Poszczególne formy istnieją dla każdego gatunku mydła w określonych granicach temperatur i przy określonych zawartościach elektrolitu i wody w układzie. Dla temperatury najpowszechniej stosowanej w procesie warzelniczym, tzn. 100°C i dla mydła o dość typowym składzie osnowy ($\frac{3}{4}$ mydła łojowego + $\frac{1}{4}$ kokosowego), zależności powyższe ilustruje załączony wykres Nr 1*).

Na osi rzędnych tego wykresu podane są zawartości 100% mydła (bezwodnej soli sodowej), a na osi odciętych zawartości soli, które z kolei po zastosowaniu odpowiedniego mnożnika mogą też być procentami sody żrącej w masie mydlanej.

Pole A oznacza wysół płynny — produkt końcowy, przeznaczony po ochłodzeniu i wy-

kończeniu do sprzedaży. Pole F oznacza klej spodni—izotropowy roztwór wodny mydła. Pole D oznacza mydło zgęstniałe o konsystencji uniemożliwiającej mieszanie masy przy pomocy urządzeń normalnie stosowanych w przemyśle mydlarskim; przypadkowe powstanie tej formy koloidalnej w warniku stanowi z reguły poważne zaburzenie produkcyjne.

Pola B, C, E, G i K oznaczają składy masy mydlanej, w obrębie których istnieją obok siebie 2 wzgl. 3 różne formy koloidalne. Pole B oznacza mieszaninę wysółu płynnego i mydła zgęstniałego. Pole E oznacza mieszaninę mydła zgęstniałego i kleju. Pole G oznacza mieszaninę płynnego wysółu i kleju. Pole K oznacza mieszaninę płynnego wysółu i ługu spodniego — skrajnej formy kleju spodniego szczególnie bogatej w elektrolit i ubogiej w mydło.

Pole C oznacza mieszaninę równocześnie istniejących obok siebie płynnego wysółu, mydła zgęstniałego i kleju.

Ze zmianą temperatury zmieniają się granice zawartości wody wzgl. mydła, a także elektrolitu, w jakich istnieją poszczególne koloidalne formy mydła. Zależności powyższe dla mydła o składzie osnowy zbliżonym do przedstawionego na wykresie Nr 1 i dla układów nie zawierających elektrolitu, ilustruje wykres Nr 2*).

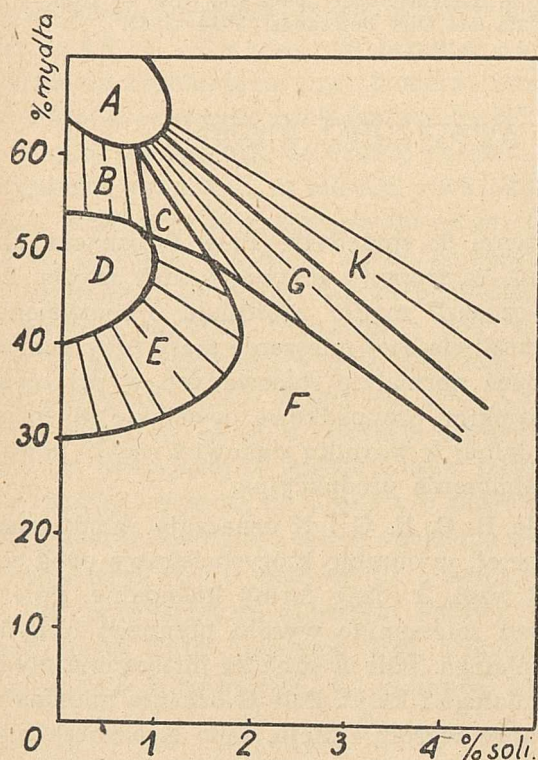
Na osi odciętych tego wykresu podane są zawartości 100% mydła (względnie wody), a na osi rzędnych temperatury. Jak widzimy, w miarę wzrostu temperatury stopniowo zwążają się granice, w jakich istnieją mydło zgęstniałe i wysół. Dzieje się to na rzecz izotropowego wodnego roztworu mydła (kleju), którego zasięg odwrotnie, rozszerza się. Przy 170°C znika zupełnie mydło zgęstniałe, a przy 280°C znika tak-

*) R.H. Ferguson, A.S. Richardson, Ind. Eng. Chem., 24, 1329—1336 (1932).

*) J.W. Mc Bain, W.W. Lee, Oil and Soap, 20, 17—25 (1943).

że wysół jako oddzielna forma koloidalna i cała masa staje się izotropowym roztworem mydła.

Masy mydlane, odpowiadające składem polu całkowitego zgęstnienia D, a w pewnej mierze także polom zgęstnienia częściowego B, C i E



Wykres 1

mają mocno zawieszistą konsystencję i w normalnym cyklu produkcyjnym są traktowane jako formy niepożądane.

Dopiero masy odpowiadające polom A, F, G i K mają dogodną płynną konsystencję i dlatego do nich właśnie ogranicza się z reguły praca w najczęściej stosowanych metodach wytwarzania mydła.

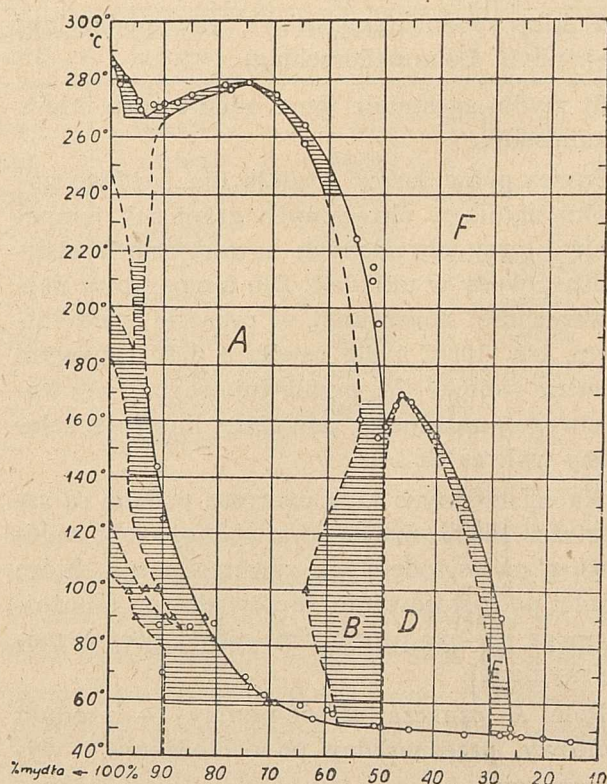
Stan rzeczy w temperaturze 100°C, zilustrowany wykresem Nr 1, w porównaniu z wyższymi temperaturami, charakteryzuje się tedy przede wszystkim znaczną rozciągłością pól zgęstnienia; należy zaznaczyć, że przy wyższych zawartościach oleju kokosowego w osnowie te same pola zgęstnienia sięgają do jeszcze wyższych zawartości elektrolitu w masie.

Już z wykresu Nr 1 widać, że ilości elektrolitu, jakie możemy dopuścić w mydle, jako gotowym produkcie, są znacznie niższe od tych któ-

re są niezbędne w toku zmydlenia przy 100°C jako ochrona przed zgęstnieniem. To właśnie stanowi główną trudność procesu warzelniczego prowadzonego pod ciśnieniem atmosferycznym i jest teoretycznym uzasadnieniem dość skomplikowanych manipulacji stosowanych w klasycznej bezciśnieniowej metodzie produkcji mydła, empirycznie wypracowanej w ciągu wieków.

W tej klasycznej bezciśnieniowej metodzie, do dziś jeszcze najpowszechniej stosowanej, najważniejsze operacje, m. in. końcowy etap zmydlenia osnowy, odbywa się w obrębie pola G. Formę sprzedażną mydła — wysół płynny, uzyskuje się w efekcie rozwarstwienia masy mydlanej o zawartości około 50% kwasów tłuszczowych, przy czym jako produkt uboczny pozostaje na dnie warnika klej spodni. Rozwarstwianie odbywa się wzdłuż konod — cienko narzuconych linii prostych, widocznych na polu G wykresu Nr 1. Klej spodni służy głównie do tego by z gotowego mydła (wysółu), zabrać zbędne dlań nadmiary wody i soli, które jednak były konieczne w toku zmydlenia osnowy.

Zadania tego klej nie może należycie wykonać w temperaturze wrzenia, gdyż, jak się okazuje, wysół pozostający w tej temperaturze



Wykres 2

w równowadze z klejem, zawsze zawiera jeszcze tak dużo elektrolitu, że po szybkim ostudzeniu jest kruchy. Jednak przy powolnym ostygnięciu już oddzielnego wysołu w warniku do temperatury 80 — 85°C następuje przesunięcie całego pola A wraz z przylegającymi polami G i K w lewo i cokolwiek ku dołowi wykresu, na skutek czego z wysołu wydziela się dodatkowy klej wzgl. ług spodni. Ten dodatkowy klej wzgl. ług spodni nadal odbiera z wysołu elektrolit i również opada na dno warnika, przynajmniej tak długo, jak na to pozwala wzrastająca przy ostygnięciu zawiesistość wysołu. W ten sposób dopiero uzyskuje się wysół plastyczny o dostatecznie niskiej zawartości elektrolitu.

Opadanie dodatkowego kleju wzgl. ługu przebiega dostatecznie sprawnie tylko przy niektórych osnovach — głównie opartych na kwasie olejowym i palmitynowym. Przy mniej odpowiednich osnovach głównie opartych na oleju kokosowym oraz na kwasach nasyconych, zawierających powyżej 18 atomów węgla w drobinie, dodatkowe kleje oddzielają się bardzo opornie i w nieznacznym tylko procencie, toteż uzyskuje się w efekcie mydła kruche i ze skłonnością do tworzenia nalotów.

Z uwagi na stopniowe ustawianie procesu oddzielania dodatkowych klejów w miarę ostygnięcia i gęstnienia wysołu, skład chemiczny mydła odstanego w różnych miejscach warnika z reguły jest różny. I tak w górnej części warnika wysół zawsze zawiera najwięcej bezwodnego mydła i najmniej elektrolitu. W miarę zbliżania się do warstwy dolnej — kleju wzgl. ługu spodniego, mydło zawiera coraz więcej wody i elektrolitu.

Przy sposobności oddzielania się klejów, przechodzi do nich też dość znaczna część nierozpuszczalnych zanieczyszczeń z mydła o ciężarze gatunkowym nieco tylko wyższym od wysołu, które to zanieczyszczenia przy wysalaniu na ług oddzielić się nie dają. Ponieważ jednak kleje spodnie po wysoleniu na ostro z reguły wracają do następnych warów, korzyść z takiego oczyszczenia jest dość problematyczna.

Wtórny zadaniem technicznym i ekonomicznym procesu wytwarzania mydła jest też wykorzystanie gliceryny, powstającej przy zmydleniu estru. W klasycznej metodzie pracy po zmydleniu osnowy w obrębie pola G, przeprowadza się masę w skład odpowiadający polu K,

odpuszcza ług spodni zawierający większą lub mniejszą część gliceryny, a następnie obniża się w wysole zawartość elektrolitu przez szlifowanie — przeprowadzane z powrotem na pole G dodatkiem wody lub słabej solanki.

Glicerynowe ługi spodnie oddzielają się od wysołu szybko i dokładnie, natomiast spólczynnik podziału gliceryny pomiędzy obie warstwy jest dość niekorzystny. Mianowicie gliceryna dzieli się pomiędzy wodę wysołu i wodę ługu spodniego w stosunku stężeń 11:10.

Ogólny procent wykorzystania gliceryny zawartej w surowcu tłuszczowym można doprowadzić do 80%, uzyskując ługi o zawartości 4 — 5% gliceryny. W praktyce zazwyczaj odglicerynowuje się osnowę w mniejszym procencie i wykorzystuje się tylko 55 — 60% gliceryny; uzyskuje się zato ługi bardziej stężone, o zawartości 6 — 7% gliceryny.

Klasyczna bezciśnieniowa metoda pracy w wypadku alkalicznego zmydlenia tłuszczów neutralnych, daje w efekcie bardzo wysokie gatunki mydeł, nawet przy użyciu dość brudnych surowców. Metoda wymaga jedynie bardzo skromnego wyposażenia aparaturowego — zwykłych warników z blachy żelaznej z armaturą i doprowadzeniem pary bezpośredniej, przy czym para ogrzewa składniki masy i miesza je zarazem.

Zużycie pary wynosi około 0,8 kg na 1 kg mydła, z tego mniejwięcej połowa na sam proces warzelniczy, a reszta na operacje pomocnicze. Biorąc pod uwagę wysoki efekt cieplny reakcji zmydlenia — około 65 kal. na 1 kg stopionego tłuszczu neutralnego, zużycie pary na ogrzanie masy mydlanej w procesie warzelniczym wynosi około 0,1 — 0,15 kg na 1 kg mydła. Reszta tj. 0,25 — 0,30 kg pary na kilogram mydła zużywa się na mieszanie, powodując w niektórych fazach procesu bardzo wysoki pobór pary szczytowy, do 50 kg na godzinę na każdy metr sześcienny kubatury warnika.

W klasycznej metodzie pracy należyte zmydlenie osnowy wymaga dość dużo czasu — przy wysokokwalifikowanym personelu 8 — 10 godz. a przy wadliwym prowadzeniu procesu nawet kilku dni. Ocena stanu koloidalnego masy mydlanej odbywa się wyłącznie tylko na zasadzie dość zawodnych danych subiektywnych, gdyż kryteriów bezwzględnych, któreby się tu dały zastosować, dotychczas nauka nie stworzyła. Toteż uzyskanie dobrych wyników w metodzie

klasycznej uzależnione jest od kwalifikacji personelu majstrowskiego, a także od sprzyjających warunków obiektywnych — korzystnego zestawu osnowy i dość znacznego rozwodnienia masy mydlanej. Ten ostatni warunek w efekcie powoduje niski stopień wykorzystania pojemności aparatury, gdyż duże ilości klejów przechodzą do następnych warów, zwiększając jednocześnie zużycie robocizny, energii itp. Również konieczność długotrwałego pozostawiania masy w spokoju celem rozwarstwienia, w dużej mierze obniża przelotność aparatury i wykorzystanie jej objętości. Orientacyjnie można przyjąć, że 1 m³ pojemności wurnika przy przerobie tłuszczów neutralnych daje na dobę do 100 kg mydła i nawet wielozmianowa praca w niewielkim tylko stopniu zwiększa przelotność aparatury. Cykl pracy, włączając operację chłodzenia jest średnio czterodniowy.

Prócz klasycznej metody produkcji mydeł przez bezciśnieniowe zmydlenie alkaliczne tłuszczów neutralnych w polu rozsolenia G, znalazły zastosowanie także różne metody pracy, mające na celu głównie:

1) sprawniejsze odglicerynowanie surowca tłuszczowego.

2) szybsze i bardziej ilościowe zmydlenie

3) sprawniejsze wykończenie na poprawną zawartość elektrolitu.

Z pośród metod służących do sprawnego odglicerynowania, najważniejsze są metody:

a) rozszczepiania tłuszczów przed zmydleniem,

b) metoda Krebitza, oraz

c) metody oddestylowania gliceryny po zmydleniu osnowy.

Rozszczepianie tłuszczów może być ciśnieniowe w autoklawach, lub bezciśnieniowe, tzw. kontaktowe w kadziach.

Rozszczepianie tłuszczu przed zmydleniem daje niewątpliwe korzyści w bilansie glicerynowym dzięki znacznie dogodniejszemu spójcznikowi podziału, aniżeli w wypadku alkalicznego zmydlenia tłuszczu neutralnego.

Wody glicerynowe uzyskane przy rozszczepianiu zawierają średnio 8 — 10% gliceryny i przy przerobie na destylat dają mniejsze straty, aniżeli ługi pomydlane. Procent wykorzystania gliceryny średnio 85 — 90%.

Wadą wszystkich procesów rozszczepiania jest dość znaczna zależność wyników od czystości przerabianego tłuszczu. Im bardziej zanieczy-

szczone jest tłuszcz, tym ciemniejsze uzyskuje się kwasy tłuszczowe i mydło i to w progresji. Również procent wykorzystania gliceryny przy stosowaniu bardziej zanieczyszczonych surowców spada. Powoduje to potrzebę wstępnego oczyszczania większości surowców tłuszczowych przed rozszczepianiem celem usunięcia substancji śluzowych i białkowych.

Metody rozszczepiania ciśnieniowe wymagają ponadto kosztownych autoklawów kwasoodpornych. Metody bezciśnieniowe — rozszczepianie kontaktami typu Twitchella, Pietrowa itp., wprawdzie posługują się znacznie tańszą aparaturą — zwykłymi wyolówiowanymi kadziami, ale zato mają dość długotrwały cykl produkcyjny i są wrażliwe na czystość surowca tłuszczowego w jeszcze większym stopniu, niż metody ciśnieniowe.

Zużycie pary przy wstępnym rozszczepianiu autoklawowym w przeliczeniu na kilogram gotowego mydła jest około 0,4 kg wyższe, niż przy alkalicznym zmydleniu tłuszczu.

Ostatnie dziesięciolecie przyniosły szereg innowacji w zakresie rozszczepiania tłuszczów. Należy tu w pierwszym rzędzie wypracowanie metod wysokociśnieniowych — operujących ciśnieniem 25 — 30 atm. w odróżnieniu od dawniej stosowanych ciśnień średnich 8 — 12 atm., a także wypracowanie metod rozszczepiania ciągłego. W tym miejscu należy wspomnieć też o znacznych udoskonaleniach w budowie aparatów do destylacji kwasów tłuszczowych, co pozwala na uzyskiwanie z ciemnych surowców całkiem jasnych destylatów.

Nowoczesne procesy rozszczepiania, szczególnie łącznie z destylacją kwasów, pozwalają przy konkurencyjnej cenie uzyskiwać mydła równie jasne, jak przy alkalicznym zmydleniu. Samo zmydlenie kwasów tłuszczowych metodą klasyczną, przynajmniej przy pomocy sody żrącej, jest łatwiejsze, aniżeli zmydlenie tłuszczów neutralnych; kwasy tłuszczowe zmydlają się gładko nawet przy znacznych nadmiarach elektrolitu. Natomiast wykańczanie mydeł na poprawną zawartość elektrolitu jest takie samo przy przerobie kwasów tłuszczowych, jak i przy tłuszczach neutralnych.

Przy wyrobie mydła z kwasów tłuszczowych cykl produkcyjny warzelnii jest o jeden dzień krótszy niż przy przerobie tłuszczów neutralnych i wynosi średnio 3 dni.

Wydajność mydła gotowego z 1 m³ pojemności wurników w razie zmydlenia sodą żrącą wzra-

sta średnio do 160 kg na dobę. Poza tym kwasy tłuszczowe dają się pod ciśnieniem atmosferycznym prawie całkowicie zmydlić węglanem sodowym, tańszym od sody żrącej, co też stanowi ekonomiczny atut metody pracy opartej na kwasach tłuszczowych. Natomiast główną wadą cyklu pracy opartego na kwasach tłuszczowych jest kosztowność kwasoodpornej aparatury rozszczepieniowej i ewentualnie destylacyjnej, a także wewnętrznych zbiorników, rurociągów, oraz cystern względnie beczek transportowych.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że kwasy tłuszczowe w temperaturach pokojowych na żelazo praktycznie nie działają, ale już w temperaturze 100°C, np. przy wytapianiu żywą parą, kwasy tłuszczowe nagryzają żelazo w stopniu dostatecznym dla spowodowania katalitycznego utleniania i ciemnienia samych kwasów, czy też mydeł z nich utworzonych.

Istotą metody Krebitza jest zmydlenie tłuszczu wapnem na nierozpuszczalne mydło wapniowe, wypłukanie gliceryny czystą wodą a następnie przeprowadzenie mydła wapniowego w sodowe działaniem węglanu sodowego, oraz wykończenie w warniku jak przy metodzie klasycznej. Metoda Krebitza pozwala na wykorzystanie około 85% gliceryny oraz daje w efekcie szczególnie jasne mydła. Metoda ta jednak ma też cały szereg wad: długotrwały, przeszło tygodniowy cykl produkcyjny, przy tym dość żmudny w wykonaniu, skomplikowana aparatura, a także straty surowca tłuszczowego około 1% wyższe aniżeli w metodzie klasycznej, spowodowane trudnościami ilościowego wypłukania mydła ze szlamu kredowego. Wady te zdecydowały o zarzuceniu metody Krebitza.

Metody oddestylowania gliceryny polegają na poddaniu masy mydlanej w wyższych temperaturach działaniu próżni. Postępowanie to stosuje się najczęściej jako dalszy ciąg zmydiania ciśnieniowego, przy którym masa reakcyjna po skończonym zmydłaniu ma temperaturę powyżej 200°C. Wadą tych metod jest znaczny koszt skomplikowanych aparatów, a zwykle także niezbyt wysoka jakość uzyskiwanych mydeł. Wydajność gliceryny jest niższa, aniżeli w wypadku autoklawowego rozszczepienia tłuszczu, głównie z powodu niecałkowitego oddestylowania, a także z powodu częściowego rozkładu gliceryny pod działaniem alkaliów w wysokich temperaturach zmydłania.*)

*) M. Mattikow, B. Cohen, Oil and Soap, 20, 135—136 (1943).

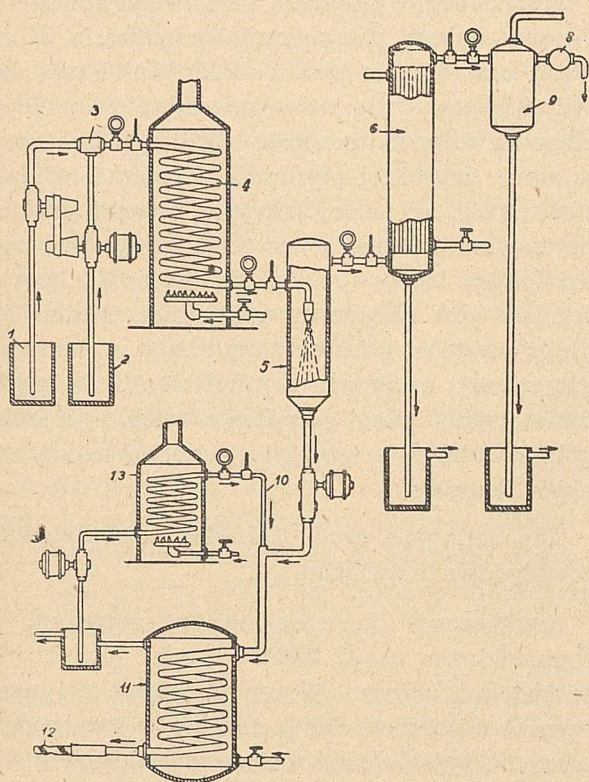
Jeśli chodzi o problem ilościowego zmydlenia osnowy, jak to już podano, w metodzie klasycznej nastęcza to pewne trudności. Istotą metody klasycznej jest mieszanie żywą parą, co pociąga za sobą konieczność utrzymywania masy w stanie wysokiej płynności. Tymczasem płynność masy mydlanej powyżej pewnej granicznej zawartości mydła jest ściśle związana z rozdzieleniem masy (pole G wykresu Nr 1), i to właśnie jest przyczyną względnej trudności i długotrwałości procesu zmydłania w metodzie klasycznej. I tak np. w odniesieniu do mydeł toaletowych, gdzie zmydlenie musi być szczególnie dokładne, przyjmuje się sześciodniowy obrót warnika.

Dla ominięcia tych trudności zaproponowane zostały dwa rozwiązania.

Rozwiązanie pierwsze stanowi zmydlenie w temperaturze około 280°C, a więc pod ciśnieniem około 65 atm. W temperaturze tej, jak to wynika z wykresu Nr 2, znika zupełnie podział masy na wysół i klej, masa uzyskuje pełną jednorodność, co sprzyja szybkiemu i ilościowemu zmydleniu. Okoliczność powyższa, łącznie z wzrostem szybkości reakcji spowodowanym wysoką temperaturą, skracają czas zmydlenia tłuszczu do niecałej minuty. Możliwość gęstnienia masy, któreby ten proces komplikowało, wogóle nie istnieje, gdyż pole zgęstnienia D znika już około 170°C.

Jako przykład takiej nowoczesnej metody ciągłego zmydłania tłuszczów neutralnych pod ciśnieniem, opartej na powyższej zasadzie, może być rozpatrywana metoda Claytona, będąca przedmiotem szeregu patentów.*) Schemat odnośnego urządzenia przedstawiony jest na rys. 3. Zasada działania jest następująca: podgrzane tłuszcze i mocny ług ze zbiorników 1 i 2 ulegają wymieszaniu w mieszalniku 3 i reagują w czasie przepływu przez podgrzewacz 4. W komorze 5 następuje rozpylanie masy pod zmniejszonym ciśnieniem dzięki działaniu pompy próżniowej 8 i kondensatora barometrycznego. Mydło spadające na dno komory 5 zostaje odpowiednio nawilżone parą z podgrzewacza 13, po czym masa mydlana zostaje częściowo ochłodzona w chłodnicy 11 i opuszcza aparaturę otworem 12.

*) Pat. A. m1968526 (1934), 2019775 (1935), 2037006 (1936), 2123647 (1938), 2283776 (1942).



Rys. 3

Prócz metod ciśnieniowych, zaproponowano też bezciśnieniowe metody szybkiego zmydlenia. (Bergele, Schaal).*)

Istotą tych metod jest celowe ominięcie pola G z uwagi na rozdzielanie się masy i wykorzystanie pól częściowego zgęstnienia B wzgl. C, a także pola jednorodnego A, w obrębie których z powodu niemożności rozdzielania się masy zmydlenie przebiega wielokrotnie prędzej, aniżeli w polu G. Praktycznie cała osnowa daje się ilościowo zmydląć w 3 — 4 godz.

Jak widzimy, bezciśnieniowe metody szybkiego zmydlenia dają również bardzo dobre rezultaty, ale w odróżnieniu od klasycznej metody wymagają one instalowania w warnikach sprawnych mieszadeł mechanicznych. Ponieważ jednak częściowe wykorzystanie trójskładnikowego pola G może mieć miejsce nawet w klasycznej metodzie pracy, operującej mieszaniem parowym, bezciśnieniowe metody szybkiego zmydlenia należy rozpatrywać jako rozsądną modyfikację podstawowej metody klasycznej.

*) Pat. Ang. 313019, Pat. Am. 1799496 (1931); Seifens Ztg. 65, 143 (1938); Fette u. Seifen, 44, 55 (1937); Öle, Fette u. Wachse Nr 1936, 13, 7.

Oczywiście w wypadku przerabiania kwasów tłuszczowych destylowanych, problem ilościowego czy też szybkiego zmydlenia wogóle nie istnieje, gdyż jakiejkolwiek trudności może nastręczać wyłącznie tylko ilościowe zmydlenie estru.

Jako metody mające na celu wykończenie mydła na poprawną zawartość elektrolitu, poza metodą klasyczną, w niektórych wypadkach zresztą, jak to już podano, dość zawodną, należy wymienić znowu metody ciśnieniowe, a także bezklejowe wykańczanie warów przez szlifowanie alkalicznych wysołów kwasami tłuszczowymi.

Przy ciśnieniowych metodach zmydlenia, wobec braku możliwości zgęstnień, dodatek soli wogóle nie jest potrzebny. Toteż w efekcie uzyskuje się mydło albo całkiem bez soli, albo co najwyżej tylko z minimalną ilością soli celowo wprowadzoną np. dla podniesienia twardości mydła. Dobór osnowy jest tu bez znaczenia. Kleje, jako produkt wtórny nie tworzą się wcale, ale za to surowce wymagają wstępnego oczyszczenia, gdyż wszystkie zanieczyszczenia surowca pozostają w mydle.

Szlifowanie alkalicznych wysołów kwasami tłuszczowymi jest odmianą klasycznej metody bezciśnieniowej. Zasada jest następująca: w wysole uzyskanym na ługu spodnim zastępuje się pewną ilość, mniej więcej połowę koloidalnie związanej soli, przy pomocy sody żrącej przez dodanie roztworu sody żrącej i ponowne odpuszczenie ługu spodniego. War wykańcza się przez zneutralizowanie w drugim (alkalicznym) wysole zbędnego nadmiaru alkaliów kwasami tłuszczowymi względnie tłuszczem neutralnym. Zmydlenie końcowe przebiega szybko i dokładnie, gdyż odbywa się w jednorodnym polu A. Aparaturę stanowi otwarty warnik z mieszałem i krytą parą.

Korzyści tego sposobu wykańczania stanowią: oparcie wyników na obiektywnych oznaczeniach laboratoryjnych, niezależność od doboru osnowy, skrócony cykl produkcyjny, a także zupełny brak klejów spodnich. Ponieważ jednak w procesie ma miejsce wysolenie na ług spodni, mydło uzyskuje się czyste, nawet w przypadku użycia dość brudnych surowców. Skład mydła gotowego w obrębie całego waru jest zupełnie jednolity, i w ogólności, przy stałej osnowie, z łatwością daje się utrzymać standart produkcji w ciasnych granicach.

W naszych warunkach do 95% kosztów wytwarzania mydła gospodarskiego stanowi koszt surowca, głównie tłuszczowego. Tym samym pozostałe składniki w ogólnych kosztach wytwarzania odgrywają rolę drugorzędną. M. in. koszt pary stanowi około 0,8% kosztów, odpis amortyzacyjny na budynki i aparaturę łącznie około 0,6%.

Straty surowca tłuszczowego mogą powstawać przy każdej metodzie pracy, i wysokość ich zależy na ogół nie tyle od doboru metody, ile od szczegółów wykonania. Łączna wysokość tych strat przy większości omówionych metod waha się w granicach od paru dziesiątych do 2 — 2,5% i ma większy wpływ na rentowność produkcji, aniżeli ewentualne oszczędności na parze, robociznie i amortyzacji, jakieby się dały uzyskać jakimś udoskonaleniem technologicznym.

Powyższe ogranicza w pewnej mierze znaczenie właściwego doboru metody technologicznej w produkcji mydła, ale pomimo to w naszych warunkach niektóre metody dadzą się wytyłpować jako bardziej względnie mniej odpowiednie, przy czym w razie jednakowych kosztów wytwarzania o wyższości metody powinny decydować:

- a) łatwość prowadzenia procesu i wyeliminowanie możliwości błędów,
- b) możliwość wykonania aparatury w kraju,
- c) jakość uzyskiwanego produktu.

I tak, przede wszystkim, jako przeżytki, należy odrzucić metodę Krebitza i rozszczepienie kontaktowe. Metody te, oparte na aparaturze pozornie taniej, ale w rzeczywistości dość kosztownej z powodu niskiej przelotności, placą za korzystny bilans glicerynowy zbyt wysokim nakładem robocizny i wysiłku fachowego oraz zużyciem pary najwyższym ze wszystkich metod wytwarzania mydła. Ponadto przy metodzie Krebitza występują nadmierne straty na skutek adsorbowania mydła przez szlam wapienny.

Najnowocześniejsze metody ciśnieniowe zmydlania, szczególnie ciągłego, również nie wydają się najwłaściwszym rozwiązaniem sprawy.

System ciągły oddaje nieocenione usługi wszędzie tam, gdzie substraty niezużyte w reakcji, po skończonym procesie łatwo dają się oddzielić albo nie wpływają na jakość gotowego produktu. Tymczasem proces produkcji mydła jest w najwyższym stopniu uczulony na dokład-

ne dawkowanie alkaliów, a wydzielenie z mieszaniny niezużytych substratów — nadmiaru alkaliów wzgl. tłuszczów, a także zanieczyszczeń, w procesie ciągłym na razie nie jest możliwe. Toteż reakcja zmydlania wyjątkowo mało kwalifikuje się do rozwiązania ciągłego.

Wyrób mydła sposobem ciągłym jest stosowany w krajach przyzwyczajonych do dość niskich jakości mydła, głównie w Stanach Zjednoczonych, ale i tam jest daleki od zdobycia wyłączności. Tymbardziej w krajach Europy Środkowej, przyzwyczajonych do naprawdę wysokich gatunków mydeł, przedstawienie produkcji na system ciągły, wymagający kosztownych aparatów, wydaje się przedwczesne, co najmniej do czasu dalszego udoskonalenia odnośnych metod. Jednak wobec niewątpliwiej nowoczesności metod ciągłych, powinny one stać się przedmiotem prac naszych Instytutów Badawczych, szczególnie metody ciągłego konfekcjonowania mydeł gospodarskich.

Przy obecnym stanie technicznej wiedzy, z uwzględnieniem specyficznych warunków lokalnych, na razie wydają się jeszcze najbardziej właściwymi metody zmydlania periodyczne i bezciśnieniowe, głównie z uwagi na niski koszt aparaturowy i wysoką jakość uzyskiwanych mydeł.

Nawet klasyczna metoda zmydlania w swej obecnie stosowanej formie, jest jeszcze względnie racjonalna, ale jej modyfikacje dotyczące szybkiego zmydlania oraz bezklejowego wykańczania warów mają wyraźną wyższość, i dlatego powinny być u nas wprowadzone.

W efekcie powinno to dać, poza korzyściami omówionymi dla każdej modyfikacji oddzielnie, zrównanie poboru pary maksymalnego ze średnim, a także wydadne skrócenie cyklu produkcyjnego warzelnii, co najmniej dwukrotnie. Dobowa wydajność mydła uzyskiwanego z 1 m³ pojemności warników powinna skutkiem tego wzrosć do ca 200 kg mydła przy przerobie tłuszczów neutralnych, wzgl. do 250 kg mydła przy przerobie kwasów tłuszczowych. W wypadku posiadania przez fabrykę dodatkowych zbiorników na gotowe ale niewychłodzone mydło, cykl produkcyjny warzelnii zostaje skrócony o 1 dzień; przy bezklejowym wykańczaniu warów stanowi ten dzień aż 50% cyklu, i w ten sposób wydajność samej warzelnii wzrasta jeszcze dwukrotnie. Natomiast znaczniejszych oszczędności bezwzględnych w gospodarce ener-

tycznej oczekiwać tu nie należy, gdyż przy mniejszym poborze pary musi nastąpić zwiększony pobór energii mechanicznej na mieszanie.

Jeśli chodzi o dwie istniejące alternatywy, zmydlania tłuszczów neutralnych z jednej strony, oraz wstępnego rozszczepiania tłuszczów w autoklawach z drugiej strony, pewną, aczkolwiek niezbyt znaczną wyższość ekonomiczną, przyznać należy rozszczepianiu autoklawowemu. Korzyści tego postępowania polegają na lepszej wydajności gliceryny, oraz na możliwości zastosowania sody amoniakalnej w miejsce żrącej. W sumie po odliczeniu kosztów zwiększonego zużycia pary i robocizny, przedłużenia cyklu produkcyjnego i zwiększonych nakładów inwestycyjnych, koszty wytwarzania mydła przy wstępnym rozszczepianiu i węglanowym zmydłaniu kształtują się około 1,2 — 1,3% niżej, aniżeli przy alkalicznym zmydłaniu tłuszczów neutralnych. Oszczędność ta jednak, zwykle okupiona pewnym pogorszeniem wyglądu, jest tego rzędu, że w razie niedość starannego pro-

wadzenia procesu w zupełności mogą ją pochłoniąć straty surowca tłuszczowego, a już w razie zmydlania kwasów tłuszczowych sodą żrącą cała oszczędność staje się pozorną.

Destylacja kwasów tłuszczowych daje w najlepszym wypadku około 1% straty na surowcu tłuszczowym, toteż w odniesieniu do mydeł gospodarskich nie opłaca się. Właściwą drogą do uzyskania jasnej barwy mydeł produkowanych z kwasów tłuszczowych jest tylko wstępne oczyszczanie surowca tłuszczowego przed rozszczepieniem oraz prowadzenie dalszych operacji w takich warunkach, któreby uniemożliwiały rozpuszczanie się żelaza, a także utlenianie kwasów tłuszczowych.

Summary

Different methods of production of hard, alkaline soaps are discussed. Rapid saponification of fats or fatty acids or neutral fats without using the glue is believed to be the best method. Preliminary splitting of fats in autoclave is thought more economical than alkaline saponification of neutral fats.

Drogi rozwoju aparatury przemysłu olejarskiego

S. Namysłowski

Rozwój nowoczesnej aparatury przemysłu olejarskiego przypada na ostatnie dziesiątki lat. Zaczęło się od wynalazku uwodorniania olejów. Czynnikiem decydującym była różnica ceny tłuszczów roślinnych i zwierzęcych oraz uszlachetniania takiego uszlachetnienia olejów roślinnych, aby można nimi zastąpić tłuszcze zwierzęce.

Podczas gdy aparatura w przemyśle tłuszczów zwierzęcych pozostaje bez zmian, technologia i aparatura przerobu nasion oleistych i tłuszczów roślinnych uległa radykalnym zmianom. W tłuszczach zwierzęcych obserwujemy ten sam pierwotny sposób wygotowania lub wytapiania tłuszczu. Jest on i dzisiaj wystarczający. Postęp zaznaczył się tutaj w powiększeniu wymiarów aparatury, lepszym wyzyskaniu odpadkowego tłuszczu.

W dziedzinie tłuszczów roślinnych zmiany są bardzo istotne. Wyhodowano nasiona o wyższej zawartości tłuszczu. Znalezione odmiany plenniejsze i bardziej dostosowane do różnych warunków klimatycznych. Przez uprawę roślin w różnych klimatach zdołano wpłynąć nawet na skład chemiczny oleju w nasionach. Tak np. olej

lniany argentyński i bałtycki mają inne właściwości. Pierwszy cenią mydlarze, drugi — lakiernicy.

W miarę zyskiwania coraz rozleglejszych rynków zbytu, oleje roślinne musiały się dostosowywać do wymagań odbiorców. Rozwijała się technika przerobu, rozwija aparatura. Doskonalała coraz bardziej metody uszlachetniania. Oto przykład. Tran rybie mają wstrętny zapach. Nie są przeto cenionym surowcem mydlarskim. Stosowano je prawie wyłącznie tylko do gorszego gatunku mydeł szarych, a więc najtańszych. Przez utwardzenie, z tranów otrzymano cenny surowiec mydlarski. Rywalizuje on doskonale i zastępuje tłuszcze zwierzęce, nie zdradzając zupełnie swego pochodzenia.

Podobnie ma się sprawa i w innych przemysłach. Rozreklamowane w czasie wojny środki dla wyrobu lakierów nie dorównały olejom. Skoro tylko pojawiły się na rynku oleje lniany i tungowy (chiński), zniknęły namiastki. A przecież marszczenie się tunga po wyschnięciu było poważnym brakiem, który usunięto dzięki umiejętnemu uszlachetnieniu oleju. Jako wspomnie-

nie okresu wojennego pozostała metoda rozdzielania glicerydów kwasów nasyconych i nienasyconych. Dzięki tej metodzie możemy otrzymać np. z soi oleje o liczbie jodowej 144, a z tranu sardyńkowego nawet o liczbie 200 i wyżej (1). Otworzyły się przeto dodatkowe możliwości selekcjonowania właściwości olejów dla celów technicznych, głównie lakierniczych.

Zagadnienie aparatury zaczyna się z chwilą sprzętu nasion. Zdanie to wygląda na żart, choć odzwierciadla jedynie wieloletnie doświadczenia. Zebranie nasion niedojrzałych lub przejrzałych, złe wysuszenie, niewłaściwe magazynowanie — wszystko to powoduje zmianę składu nasion. Zmiany te są nieraz tak głębokie, że otrzymanie dobrego produktu nawet przy nowocze-

snej aparaturze jest niemożliwe. Z tego względu na przykład podsuszanie nasion jest konieczne.

Rozwój drobnoustrojów i rozkład tłuszczu i białka są najczęstszą przyczyną psucia nasion. Rozkład ten można zahamować przez podsuszanie nasion krajowych poniżej 10% wilgoci, natomiast egzotycznych do 5% wilgoci. Nie wystarczy podsuszanie o ile nasiona będą przechowywane niewłaściwie.

Nasiona oddają, zachowują bądź przyciągają wilgoć z powietrza w zależności od jego wilgotności względnej. Dla temperatur od 15° do 50° warunki przedstawiają się w sposób następujący (2):

Nasiona	Wilgotność względna powietrza				
	40 %	60 %	80 %	90 %	93 %
Len	5,1 do 5,3 %	6,9 do 7,2 %	9,2 do 9,1 %	12,1 %	13,5
Słonecznik	5,0 4,7	6,9 7,0	9,1 8,8	11,4 „	12,5
Rycyna	— 5,2	5,5 5,3	7,1 7,0		
Soja	—	7,7	11,2	13,1	18,7
Konopie	4,8 5,3	6,6 7,1	9,0 8,9		
Bawełna	— 7,0 %	8,2 8,0 %	10,8 10,6 %	11,80 %	17,1 %

Jak widać wilgotność nasion szybko wzrasta ze wzrostem wilgotności względnej powietrza. Przy około 90% wilgotności względnej wszystkie prawie nasiona zawierają powyżej 10% wilgoci, a ilość ta zwrasta do 18% przy dalszym wzroście wilgotności powietrza. Suszenie przeto na powietrzu niezawsze jest możliwe, a przede wszystkim niedość szybkie i wymaga robociz-

ny ręcznej. Z tego względu suszenie sztuczne przyjęło się powszechnie.

Suszarki podgrzewane są gazami spalinowymi lub parą.

Do pierwszych należą dość rozpowszechnione suszarki Randolpha w Ameryce i Masłotrestu w ZSRR. Podajemy dla porównania ich dane techniczne (2):

Przerabiane nasiona:		Suszarki:	
		Randolpha	Masłotrestu
		słonecznik	
Nośnik ciepła:		powietrze, ogrzane spalinami	spaliny
Zużycie ciepła na 1 kg odparowanej wilgoci	kcal	1252	955
Zużycie ciepła w %:			
na wyparowanie wody	%	47,3	62,6
„ podgrzanie nasion	%	20,5	24,4
Straty ciepła w %:			
z odchodzącymi podgrzanyimi gazami	%	30,7	12,4
oddane otoczeniu	%	1,5	0,6
Przerób nasion na dobę	ton	84	120
Odparowano wilgoci, % wagi nasion	%	6,0	8,8
Waga nasion w suszarce	kg	4800	800
Czas przebywania w suszarce	minut	36	8—10
Grubość warstwy	mm	300	100
Opór warstwy nasion dla przepływu gazów, w mm słupa wody	mm	3,5	7,0
Szybkość przepływu gazów	m/sek	0,13	0,17

W Europie większość olejarni stosuje suszarki podgrzewane parą. W nowoczesnych typach, powietrze opuszczające suszarkę wykazuje zwykle około 95% wilgotności względnej i temperaturę o kilkadziesiąt stopni ponad temperaturę otoczenia. W tych warunkach sprawność suszarki daje się utrzymać w racjonalnych granicach, zapobiegając równocześnie zaparzeniu nasion.

Suszarki podgrzewane parą pozwalają na bardziej precyzyjne regulowanie temperatury i zapobieganie lokalnym przegrzewaniom, szkodliwym dla oleju i paszy.

Maszyny do oczyszczania zostały całkowicie zapożyczone z działu młynarskiego. Z nowości spotyka się sita wibracyjne oraz transport pneumatyczny.

Urządzenia transportowe są nieustanną zawadą dla większości zakładów, pracujących metodą ciągłą. Tak np. w olejarniach około 60% postojów zostało spowodowane usterkami urządzeń transportowych(4). Z tego względu staranny dobór przenośników i podnośników jest konieczny. Należy uwzględniać ich niezawodność pracy i możliwości szybkiego remontowania.

Rozdrabnianie nasion odbywa się wyłącznie przy pomocy dwu i wielowalcówek. Pierwsze stanowią typ uniwersalny, drugie nadają się dla nasion suchych. Zdolność rozdrabniania jest dobra. Nowoczesne maszyny dają płatki o grubości nawet poniżej 0,1 mm, przy czym około 70% komórek otwiera się i ułatwia wypływanie oleju z nasion. Ze względu na łamliwość płatków i tworzenie pyłu, w praktyce poprzestaje się na grubości płatków 0,1 do 0,2 mm, zależnie od metody odolejania nasion. Dla pras tłocznych hydraulicznych stosuje się możliwie najdokładniejsze rozdrabnianie.

Prasy tłoczne w przemyśle olejarskim są bądź hydrauliczne, bądź śrubowe (ślimakowe).

Prasy hydrauliczne nie ulegają już poważniejszym zmianom. W użyciu spotykamy głównie otwarte prasy amerykańskiego typu, bądź też prasy cedzidłowe. Oba typy nie są w stanie dorównać nowoczesnym wymaganiom. Wymagają zbyt wiele robocizny ręcznej, nie nadają się do zmechanizowania i pozostawiają zbyt wiele oleju w makuchach.

Prasy śrubowe uległy zasadniczym przekształceniom. Zmieniły się one w automaty, pracujące prawie bez obsługi. W nowoczesnych tłocznich jeden pracownik obsługuje i dozoruje pracę kilkunastu pras ślimakowych.

Spotykane dwa typy pras: amerykański i europejski różnią się od siebie zasadniczo. Amerykanki są przewidziane dla możliwie dokładnego tłoczenia oleju z nasion. Przy 3% wilgotności pozostawiają one do 3 — 4% oleju w makuchu, wymagają jednak niewspółmiernie dużych ilości energii. Z tego względu poprzestaje się na tłoczeniu do 6 — 7% oleju w makuchu.

Konstrukcja przewiduje duże naciski wału ślimakowego, dochodzące do 3000 kg/cm². Z tego względu do wyrobu wałów używa się specjalnych stopów oraz powszechnie stosuje chłodzenie wodne wału. Konstrukcja pozwala na łatwą wymianę, gdyż wały te zużywają się najprędzej.

Prasy ślimakowe europejskie są konstruowane dla zupełnie innych celów. Tłoczenie całkowite oleju jest na nich możliwe, lecz zasadniczo przeznaczone one są dla tłoczenia wstępnego. Tak np. w Europie nigdy nie stosowano tłoczenia oleju z nasion soi. Spójrzmy na poniższe zestawienie:

Procent tłuszczu w nasionach	Ze 100 kg nasion otrzymujemy oleju		
	kg	kg	kg
65 %	63,2	58,8	53,3
45 %	42,1	35,3	26,7
40 %	36,8	29,4	20,0
35 %	31,6	23,5	13,3
30 %	26,3	17,6	6,7
20 %	15,8	5,9	—
Procent tłuszczu w wytlókach	5 %	15 %	25 %

Porównując ilości wytłoczonego oleju łatwo spostrzeżemy, że im mniej oleju w nasionach tym gorszy jest wydatek oleju przy tłoczeniu. W Europie uważano, że tłoczenie nasion o wartości 20 — 25% oleju nie opłaca się. Meto-

dę tłoczenia stosowano w Ameryce dopóty, dopóki tłuszcz był tani i równoważył drogą robocizną. Spójrzmy na dane techniczne tych pras(3).

Typ prasy	Silnik KM od — do	Przerób nasion kg/h od — do		Zużycie mocy średnio kWh/t kWh/t nasion	
Niemieckie:					
OS 100	4 — 6	130 — 160	80 — 100	25,5	41,0
OS 200	8 — 12	350 — 400	180 — 200	19,5	38,5
OS 500	20 — 30	1200 — 1500	400 — 500	13,6	41,0
OS 800	40 — 50	2500 — 3000	600 — 800	12,0	47,0
OS 3000	40 — 50	2800 — 3200	—	11,0	—
OS 4000	60 — 80	4000 — 4500	—	12,1	—
Amerykańskie:					
F. O. M. M.	40 — 50	1250 — 1650	570 — 830	22,8	47,2
R. L.	12 — 15	165 — 290	125 — 165	43,5	68,5
% oleju, pozostawiany w makuchach		15 — 20 %	6 — 7 %	15 — 20 %	6 — 7 %

Jak z powyższego zestawienia wynika, silniki amerykańskie są prawdopodobnie przedymensjonowane, gdyż zużycie mocy wydaje się nieprawdopodobnie wysokie. Dane te są przeliczone w analogiczny sposób i oparte na oryginalnych danych ofertowych firm amerykańskich.

Zużycie mocy na podgrzewacz nasion nie jest uwzględnione w powyższym zestawieniu. Obok tego podgrzewacze zużywają średnio: europejskie około 12 kg pary na 100 kg nasion, amerykańskie nieco więcej.

Zużycie mocy i wydajność pras ślimakowych wahają się w szerokich granicach, zależnie od rodzaju przerabianych nasion. Z tego względu cyfry powyższe należy traktować jako orientacyjne i charakteryzujące jedynie rząd wielkości obliczeniowych.

Przy tłoczeniu wstępnym zużywa się średnio około 12 kWh/t nasion. Minimalnym przeto kosztem możemy uzyskać poważne ilości oleju, jak to widać z przytoczonej powyżej tabeli. Z rzepaku o zawartości 45% oleju otrzymać można 35,3 kg oleju/q nasion, a więc około 78% zawartej w nasionach ilości.

Tłoczenie nasion bogatych w tłuszcz jest wskazane i z innych względów. Tak np. kopra bez tłoczenia nie nadaje się do ekstrakcji. Po wylugowaniu tłuszczu pozostaje z niej krucha, pusta, łamliwa otoczka, rozpadająca się na pył. Z tego względu ekstrakcji wprost kopry nie spotykamy. Ekstrakcja natomiast wytlóków po tłoczeniu wstępnym jest możliwa i nie nasuwa specjalnych trudności. Wytloki bowiem są odporniejsze mechanicznie, a równocześnie łatwo poddają się ekstrakcji.

Najtańszy sposób odolejania nasion polega przeto na kombinacji tłoczenia prasami ślimakowymi i ekstrakcji rozpuszczalnikami. Dla rzepaku znaleziono, że należy tłoczyć olej, pozostawiając wytloki z 15% oleju i następnie je ekstrahować (5). Przy lnieniu analogicznie wytloki powinny zawierać 12% oleju.

Z zagadnieniem tym łączy się jeszcze ekonomia samego procesu tłoczenia. Do dziś dnia nie wyjaśniono, co bardziej się opłaca: tłoczenie jednokrotne, czy dwukrotne. Przy tłoczeniu dwukrotnym rozkładamy pracę na raty i włączamy dodatkowe rozdrabnianie. Po pierwszym tłoczeniu wytloki zawierają 25% oleju. Wytloki te rozdrabnia się i tłoczy ponownie, uzyskując wytloki, zawierające 15% oleju. Dotychczas twierdzi się, że przy dwukrotnym tłoczeniu zużycie pras jest znacznie mniejsze niż przy tłoczeniu jednokrotnym. Twierdzenie to jednak pochodzi z kół, produkujących prasy i wymagałoby jeszcze potwierdzenia doświadczeniami praktyków.

Wały pras ślimakowych europejskich wytrzymują do 2000 h pracy. Cyfra ta jest raczej optymalna. Normalnie wytrzymują one bez remontu 2 miesiące nieprzerwanej pracy. W tym zakresie jest jeszcze możliwy postęp przez znalezienie tworzywa, zapewniającego dłuższe używanie wałów. Mamy tutaj wzory amerykańskie, gdzie ze względu na wielkie ciśnienia od razu zastosowano stopy bardzo odporne na ścieranie.

Ekstrakcja oleju przy pomocy rozpuszczalników znajduje duże zastosowanie. Wydaje się, że rywalizacja metody tłoczenia i ekstrakcji została już zakończona. Świadczyć o tym może fakt,

że amerykańska firma, wyrabiająca dotychczas prasy andersonowskie przeszła na równoległą fabrykację urządzeń ekstrakcyjnych przy pomocy rozpuszczalników.

Argumentem najpoważniejszym, który przeważał, jest opłacalność. Według Bilbe kosztą przebudowy olejarni tłocznej na ekstrakcyjną pokrywają się z nadwyżką już po dwu latach (6).

Ze względu na mechanizację urządzeń, całą uwagę zwrócono na ekstrakrownie pracujące metodą ciągłą. Ilość projektów konstrukcyjnych jest bardzo duża. Spotykamy tutaj kolumny lub koryta, zaopatrzone w ślimaki, zgrzebaki, taśmy dla przesuwania nasion i paternostry z zawieszonymi kubłami, wreszcie taśmy z warstwą nasion, polewanych rozpuszczalnikiem i miscellą.

Z typów, które znalazły poważniejsze zastosowanie w praktyce, należy wymienić dwa: ekstraktor Hildebrandta i aparat Hansa-Muehle.

Ocena urządzeń jest bardzo trudna. Specjalizacja w przerabianiu jednego tylko gatunku nasion, co jest charakterystyczne dla amerykańskich stosunków, ułatwia dobranie odpowiedniej aparatury. Olejarnie europejskie były w gorszym położeniu. Musiały przerabiać nasiona rozmaitych gatunków. Ekstraktor przeto musiał być typem „omnibusa”. W tych warunkach jedyną realną drogą dla skonstruowania dobrego ekstraktora jest oparcie się na doświadczeniu lub eksperymentowanie na skalę półtechniczną co najmniej.

Rozpuszczalniki, stosowane w ekstraktownikach, uległy dużej ewolucji.

Zdawało się, że niepalność rozpuszczalników w rodzaju „Tri” oraz ich małe ciepło parowania, stworzą możliwości obniżenia kosztów ekstrakcji. Nadzieje te zawiodły całkowicie. Ekstrahowanie przy pomocy „Tri” okazało się droższe o 2 dolary/t. nasion, w porównaniu z kosztami ekstrakcji heksanem (4). „Tri” daje olej bardziej zanieczyszczony, ciemny, trudny do rafinacji.

Nauczono się przeto zmniejszać straty rozpuszczalnika i zabezpieczać przed możliwościami pożaru. Węglowodory okazały się najtańsze, gospodarczo uzasadnione i selektywne. Nie wszystkie jednak typy benzyny zapewniają tę samą rentowność ekstrakcji.

Pierwotnie stosowano benzyny o temperaturach wrzenia około 100°C. Było to spowodowane brakiem urządzeń dla odzyskiwania par benzyny z powietrza. Gdy jednak nauczono się ograniczać straty rozpuszczalnika, zwrócono uwagę na podniesienie jakości oleju. Zaczęto doskonalić metody przerobu miscelli. Wprowadzono destylację próżniową, obniżono temperaturę oleju w trakcie destylacji. Uzyskano wreszcie olej, który gatunkowo przewyższa olej tłoczony.

Osiągnięcia te stały się możliwe dzięki zastosowaniu odpowiednich frakcji węglowodorów. Stosowanie benzyny o temperaturach wrzenia od 60 do 68°C i bardzo, ostrych granicach wrzenia, wynoszących 3—40°C umożliwiło obniżenie temperatury miscelli, która jest znacznie wyższa od temperatury wrzenia czystego rozpuszczalnika, jak to widać z poniższej tabeli:

Benzyna o zakresie wrzenia od — do °C	Temperatura wrzenia miscelli: °C							
	68° 93°	81° 113°	87° 121°	95° 133°	103° 148°	131° 167°	— 180°	162° C —
65 — 78 °C *) 83 — 115 °C *)								
Miscella: % wag. oleju	50%	70%	75%	80%	85%	90%	92,5%	94,5%

*) miscellę otrzymano z krajowej benzyny ekstrakcyjnej 70/100, 83 — 115° to granice temperatur wrzenia tej benzyny.

W miarę wzrostu stężenia oleju, szybkość destylacji stopniowo spada i przy 90—95% zawartości oleju w miscelli praktycznie biorąc ustaje. Ogrzewanie miscelli nawet powyżej 250°C nie daje czystego, wolnego od benzyny oleju. Dla odpędzenia resztek benzyny nie wy-

starcza destylacja zwykła. Stosuje się destylację z parą wodną. Pierwotnie destylowano pod ciśnieniem zwykłym. Ostatnio stosuje się coraz częściej destylację w próżni, regulując o ile możności dobór rozpuszczalnika i ciśnienie tak, aby temperatura miscelli nie przekraczała 100°C.

W wypadku użycia benzyny ciężkiej, dla odpędzenia resztek benzyny z oleju zużywamy znacznie większe ilości pary, bilans cieplny i koszt produkcji są wyższe, a jakość oleju gorsza. Wszystkie te momenty przemawiają za stosowaniem rozpuszczalnika o temperaturze wrzenia około 70°C i o składzie możliwie jednolitym.

Uwzględniając te momenty spostrzegamy, że aparatura amerykańska nie jest dostosowana do naszych warunków pracy. Nie wolno przeto porównywać osiągnięć amerykańskich czy niemieckich z naszymi cyframi zużycia np. pary. Przy benzynie 70/100, której faktyczna rozpiętość temperatury wrzenia wynosi 83° do 115°C, jakość oleju, zużycie pary i gospodarka cieplna nie będą porównywalne. Dla osiągnięcia podobnych wyników, należałoby wprowadzić takie normy dla ekstrakcyjnej benzyny polskiej, aby one odpowiadały potrzebom przemysłu olejarskiego. Benzyna 70/100 nie pozwala na racjonalne zaprojektowanie aparatury destylacyjnej. Konstruktor nawet przy najlepszych chęciach nie jest w stanie obniżyć zużycia pary. Z przykładu tego widać wyraźnie, że dla najwyższych osiągnięć technicznych, niezbędna jest współpraca wielu czynników gospodarczych. Sama technika nie wystarczy.

Aparatura do destylacji miscelli uległa dużej ewolucji. Zagęszczanie miscelli odbywa się przeważnie w kilku stopniach. Stężanie wstępne do 90% oleju w miscelli odbywa się przy ogrzewaniu pośrednim, wyparki wstępne są rozwiązywane możliwie prosto i pozwalają na łatwe oczyszczanie elementów grzejnych z osadów. Amerykanie (7) dla zagęszczenia miscelli od 60 do 90% stosują wyparki typu laminarnego (falling film evaporator). Składa się ona z wiązki rur, ogrzewanych parą wodną. Miscella spływa wewnątrz rurek. Wyparka ta przypomina wyparkę Kestnerowską.

Wyparka filmowa jest próbą rozwiązania trudności napotykaných przy odparowywaniu miscelli. Umożliwia ona w tym samym aparacie podgrzewanie miscelli do coraz wyższej temperatury. Podnoszenie temperatury przebiega równolegle z wzrostem koncentracji miscelli.

Destylacja z parą wodną odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem w ciwu etapach. Pierwsza kolumna ma ciśnienie około 0,3 ata, druga 0,1 ata. Kolumny destylacyjne mają wysokość kilkunastu metrów. Są one wypełnione

np. siołkami Berla, bądź też pracują bez wypełnienia. Olej i para wodna przepływają w przeciwnym kierunku. Olej spływa z wierzchołka kolumny.

Przy tym urządzeniu, stosując rozpuszczalnik „Skellysolve B” o temperaturze wrzenia 65—68°C, uzyskano olej o czystości 99, 95%. Średnio ilość benzyny w oleju nie przekracza 0,1%.

Kraje, nie posiadające benzyny lekkiej, szukają innych rozwiązań. Jedną z prób jest zastosowanie alkoholu (8). Otrzymuje się oleje i śruty bardzo jasne. Aparatura jednak ze względu na rozpuszczalność oleju w uwodnionym alkoholu, będzie prawdopodobnie musiała uwzględniać pracę pod ciśnieniem.

Rafinacja olejów idzie w kierunku zmechanizowania i obniżenia strat rafinacyjnych. Wprowadzenie metody ciągłej (9) szybko postępuje tam, gdzie rozpiętość cen między olejem rafinowanym i odpadowym jest dostatecznie duża.

Straty rafinacyjne przy tej metodzie wynoszą zaledwie 30—50% tych strat, które przypadają przy pracy metodą periodyczną. Składa się na to przede wszystkim niedopuszczanie do zmydlania oleju neutralnego i dokładne oddzielenie oleju i soapstocku. Różnica ta jest specjalnie duża przy stosowaniu sody do neutralizacji olejów. Przy zastosowaniu ługu sodowego, np. w wypadku wyższej kwasowości lub silniejszego zabarwienia oleju, wydajność jest nieco niższa niż przy sodzie.

Aparatura składa się z dozowników, mieszacza-emulgatora, podgrzewacza dla rozbijania emulsji, oraz wirówek dla rozdzielania oleju od soapstocku i wody do mycia. Obsługa składa się z jednego pracownika.

Dezodoryzacja metodą ciągłą okazała się rzekomo mniej przydatna, gdyż daje w europejskich warunkach tłuszcze o gorszym smaku. Jest to spowodowane tym, że wobec przerabiania różnorodnych nasion, specjalizacja aparatu nie jest możliwa. Z tego prawdopodobnie powodu dezodoryzację metodą ciągłą spotykamy głównie w Ameryce, natomiast nie przyjęła się ona w Europie.

Dezodoryzatory ciągłe są budowane w postaci kolumnowych aparatów destylacyjnych. Olej spływa z góry poprzez półki i urządzenia dla barbotażu. Pracują w temperaturze znacznie wyższej niż aparaty periodyczne, gdyż tempe-

ratura oleju dochodzi do 250°C. Natomiast czas przebywania oleju w aparacie wynosi zaledwie kilka do kilkunastu minut, a więc jest krótszy niż w dawnej metodzie.

Utwardzanie tłuszczów stosuje dwa typy aparatury. Aparatura dla celów technicznych, głównie dla utwardzania tranów, składa się z autoklawu z intensywnym mieszadłem. Po podgrzaniu zawartości autoklawu do 180°C wężownicą, ogrzewaną parą z kotła, wtłacza się wodór pod ciśnieniem 20—30 ata. Otrzymywane produkty nadają się dla celów mydlarskich i technicznych.

Dla celów spożywczych stosuje się aparaturę w której obok mieszania mechanicznego i bełkotki wodorowej mamy jeszcze obieg wodoru. Obieg ten ma za zadanie umożliwić oczyszczanie wodoru. Z wodorem bowiem destylują kwasy tłuszczowe i ciała smakowe i zapachowe, które oddziela się przez schładzanie i przemycanie. Utwardzanie przebiega zwykle przy ciśnieniu poniżej 3 ata.

Dla podgrzewania stosuje się co raz częściej wysokoprężną parę kotłową. Jedynie przy rozkładzie katalizatora stosujemy dowtherm bądź podgrzewanie elektryczne.

Katalizator otrzymuje się głównie z mrówczanu niklu. Katalizator na nośniku posiada tę zaletę, że łatwo daje się odsączyć od tłuszczu utwardzonego. Trudno natomiast było otrzymać katalizatory o identycznych właściwościach, a urządzenia dla redukcji tlenu niklu były skomplikowane.

Rozkład katalizatora z mrówczanu niklu przeprowadza się w autoklawie z mieszadłem, w temperaturze 250—280°C. Przebieg rozkładu daje się dobrze regulować i utrzymywać takie warunki, przy których reprodukcja katalizatora o tych samych właściwościach jest zupełnie możliwa. Katalizator po rozłożeniu mrówczanu należy stabilizować, uzyskując materiał o jednolitych właściwościach, które nie ulegają zmianie przez okres wielomiesięczny. Z tego względu wskazane jest przygotowywanie katalizatora w jednym tylko zakładzie i rozsyłanie go w beczkach do zainteresowanych utwardzalni. W stosunkach amerykańskich katalizator jest wyrabiany przez specjalne fabryki, które równocześnie odbierają resztki odpadkowe katalizatora i przerabiają na nowo.

Aparatura utwardzalni jest już dzisiaj prawie ustabilizowana. Trudności w utwardzalni nie są natury aparaturowej, lecz technicznej. Przygotowanie katalizatora, utwardzanie selektywne wymagają doświadczenia i skrupulatnego przestrzegania warunków pracy. Ostatnie przeto patenty w zakresie aparatury utwardzalni zmierzają do uproszczenia sposobu pracy i jej zautomatyzowania, co jednak nie jest łatwe.

Oddzielanie katalizatora od tłuszczu po utwardzeniu jest stałym kłopotem utwardzalni. Zagadnienie to eliminuje aparatura Bolton-Lush do utwardzania olejów metodą ciągłą. Mimo tej zalety metoda ta nie przyjęła się i nie zyskała rozpowszechnienia. Usiłowania do połączenia metody Lusha z metodą ciągłą (Manderstam zastosował naboje, zawierające strużyny niklowe) również nie dały rezultatu. Dotychczas jedynym sposobem jest należyte ukształtowanie ziarna katalizatora, aby ilość niklu koloidalnego sprowadzić do minimum.

W przemyśle olejarskim i tłuszczowym daje się coraz silniej zauważyć tendencja do zmechanizowania pracy i ograniczenia robocizny. Dążenia te są konsekwentnie realizowane. Ostatnio (11) zrealizowano rozszczepianie tłuszczów metodą ciągłą. Odbywa się ono przy 260°C i 50 ata, bez pomocy rozszczepiaczy. Aparatura składa się z kilkunastometrowej wieży, pomp dla wody i oleju, oraz naczyń ekspansyjnych dla produktów hydrolizy, obsługę stanowi jeden pracownik. Woda glicerynowa zawiera 12 do 17% gliceryny. Zagadnieniem w tym dziale są tworzywa, gdyż kwasy tłuszczowe w wysokiej temperaturze i w obecności wody są niezwykle agresywne.

Również otrzymywanie oleiny może ulec radykalnej zmianie. Zamiast wychładzania i oddzielania stearyny i oleiny, wypracowano metodę ciągłą (10), opartą na krystalizacji stałych kwasów z rozcieńczonego roztworu metanolu (alkoholu metylowego).

Aparatura składa się z urządzeń krystalizacyjnych, filtra dla oddzielania kryształów oraz destylatorów dla odparowywania metanolu z roztworów oleiny i stearyny.

Znaczenie tej metody nie ogranicza się do otrzymywania oleiny. Przy jej pomocy udaje się rozdzielić tłuszcze handlowe na składniki i w ten sposób uzyskiwać standaryzowane surowce dla poszczególnych przemysłów.

Najważniejszym atutem tej metody jest jej tania. Źródła amerykańskie podają, że metoda ta jest prawie trzykrotnie tańsza od dotychczasowej metody tłocznej dla otrzymywania oleiny i stearyny.

Summary

Some advances in oil and fat processing are described, and the economic aspects are given.

The most economical method of oil-seeds processing is to expell part of the oil with Anderson expeller, and to extract the rest with the solvent.

Refining and oil-hardening are also discussed.

Literatura

- ¹⁾ Ind. Eng. Chemistry, 39, 129 (Febr. 1947).
- ²⁾ Aleksiejew H. D. Oborudowanie żyrodobawajuszczich proizwodstw, 1943, str. 68.
- ³⁾ Goss, W. H., The German oil-seed Industry, 1947, str. 200.
- ⁴⁾ Chem. Engineering, 54, 140 (May 1947).
- ⁵⁾ jak ³⁾ str. 31.
- ⁶⁾ Bilbe C. W. Oil Gazetteer, July 1946.
- ⁷⁾ Ind. Eng. Chemistry, 40, 186 — 194 (1948).
- ⁸⁾ Journal of Amer. Oil Chemists' Soc. 25, 7 — 11 (1948).
- ⁹⁾ jak ⁸⁾, 25, 200 — 203 (1948).
- ¹⁰⁾ Ind. Eng. Chem. 39, 127 (Febr. 1947).
- ¹¹⁾ jak ⁸⁾, 25, 95 — 99 (1948).

○ harmonogramach pracy dla procesu dyfuzyjnego w klejowni kostnej

B. Zyss

Prowadzenie jakiegokolwiek procesu technologicznego wymaga sporządzenia ściśle określonego planu, zwanego harmonogramem pracy. Harmonogram taki powinien we wszystkich detalach przewidywać czynności robotników, obsługujących aparaturę produkcyjną. Praca bez harmonogramu, to zdanie się na zupełną przypadkowość i uzależnienie wyników od sił mało kwalifikowanych. Pomimo, że stosowanie harmonogramu pracy ma tak doniosłe znaczenie dla racjonalnej gospodarki, związanej z prowadzeniem procesów chemicznych, literatura fachowa nie zajmuje się prawie wcale tym problemem. Artykuł niniejszy ma na celu usunięcie tego mankamentu w dziedzinie klejownictwa i jest w pierwszym rzędzie przeznaczony dla technologów zatrudnionych w przemyśle klejowym. Dla innych zaś gałęzi przemysłu chemicznego może być przykładem sposobu i metod rozwiązania zagadnienia racjonalizacji prowadzenia procesów technologicznych.

Proces dyfuzyjny w fabryce kleju kostnego polega

- 1) na rozszczepieniu substancji kostnej na jej dwa zasadnicze składniki:
część nieorganiczną — przeważnie fosforan wapnia $[Ca_3(PO_4)_2]$,
część organiczną — klejodawczą substancję proteinową „glutynę“;
- 2) na rozтворzeniu substancji klejowej w wodzie.

Pierwszy z tych procesów uskutecznia się przez „parzenie“ śrutu kostnego tj. poddawanie go działaniu pary o ciśnieniu od 1 do $2\frac{1}{2}$ atm., drugi — przez systematyczne ługowanie wrzącą wodą (metoda przeciwpądu) kleju wytwarzanego w rezultacie pierwszego procesu. Zaznaczyć tylko, że proces parzenia należy prowadzić ostrożnie, oszczędzając substancję klejową, gdyż zbyt wysoka temperatura (a więc i ciśnienie pary) oraz zbyt długi czas trwania procesu prowadzi do daleko posuniętej hydrolizy glutyny, a więc do małowartościowego, niskowiskozowego kleju.

Oba procesy prowadzi się na jednej aparaturze, a mianowicie na baterii dyfuzyjnej, składającej się zazwyczaj z 6 — 8 dyfuzorów, dając na przemian na jedne dyfuzory parę o potrzebnym ciśnieniu, na drugie wrzącą wodę, względnie roztwór klejowy z poprzedniego dyfuzora. System ten stwarza zdawałoby się konieczność stosowania jednakowo długich okresów parzenia i ługowania. I rzeczywiście autor w początku swej pracy zawodowej zastał zarówno w polskich jak i w zagranicznych klejowniach taką metodę pracy. Np. w danym okresie czasu, powiedzmy od godz. 6 do 7-ej I, III, V i VII-my dyfuzory stoją pod parą (mają okres „parzenia“), dyfuzory IV, VI i VIII-my stoją pod wodą, względnie pod roztworem klejowym (mają okres „ługowania“), a II-gi dyfuzor jest wyłączony z baterii dla wyładowania i załadowania. Po zakończeniu przepisane go czasu

para zostaje spuszczone z dyfuzorów I, III, V, i VII-go i na nie odpowiednio podane roztwory: z VIII-go dyfuzora na I-szy, z IV-go na V-ty z VI-go na VII oraz na III-ci dyfuzor podaje się świeżą wrzącą wodę. Natychmiast po wykonaniu przepchnięcia roztworów stawia się parę na dyfuzorach IV, VI i VIII.

Następuje nowy okres, nowy odcinek czasu, powiedzmy od 7-ej do 8-ej, podczas którego odwrotnie do poprzedniego okresu, te dyfuzory, które były w „parzeniu“ są w „ługowaniu“ (I, III, V i VII) a te, które były w ługowaniu są w parzeniu (IV, VI i VIII). Ilustrujemy to na harmonogramie:

Czas trwania okresu		Nr d y f u z o r a							
od	do	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
6 ⁰⁰ — 7 ⁰⁰		P		P	W	P	W	P	W
7 ⁰⁰ — 8 ⁰⁰		W		W	P	W	P	W	P

Okresy parzeń..... P, okresy ługów..... W.

Dla uproszczenia harmonogramu nie zaznaczymy w nim czasu spuszczenia pary z dyfuzora i czasu nachodzenia pary na dyfuzor oraz czasu przepompowywania lub jak to ma miejsce w praktyce przepychania parą roztworu z dyfuzora na dyfuzor. Czas potrzebny na te czynności jest w porównaniu do czasu parzenia lub ługowania stosunkowo krótki, a harmonogram jest bardziej przejrzysty, gdy czynności te w nim pominięto. Rozumie się samo przez się, że aby na dyfuzorze przejść od parzenia do ługowania, trzeba parę zeń spuścić i przepompować nań roztwór z poprzedniego dyfuzora lub dać świeżą wrzącą wodę; odwrotnie, aby przejść od ługowania do parzenia, trzeba roztwór z niego przepompować (przepchnąć parą) na następny dyfuzor i dopuścić doń parę do pożądanego ciśnienia.

Zadaniem omawianego procesu jest:

- 1) największy przerób ilościowy śrutu kosztnego na danej instalacji,
- 2) najlepsza wydajność produktu, to znaczy najwyższy stopień odklejenia,
- 3) najlepsza jakość produktu (lepkość kleju),
- 4) najwyższa koncentracja otrzymanego roztworu klejowego (tzw. zup klejowych).

Rezultaty te zależą od wielu czynników — parametrów. Aby zorientować się, jak poszczególne parametry wpływają na rezultat procesu i aby móc każdorazowo dobrać optymalne warunki i spełnić postawione zadania, wyprowadzimy wzajemną zależność parametrów aparatury i przebiegu procesu, układając tę zależność we wzory algebraiczne.

Oznaczenia:

- a ilość dyfuzorów przerabianych na dobę
- b ilość dyfuzorów w baterii
- c średnia ilość gotowych zup, przypadająca na 1 dyfuzor
- t czas trwania jednego parzenia lub ługowania
- n średnia ilość parzeń (lub ługowań), przypadająca na 1 dyfuzor
- kt średni czas wyłączenia dyfuzora z baterii dla wyładowania i załadowania, czyli k średnia ilość okresów wyłączenia dyfuzora.
- b — z natury rzeczy liczba całkowita.
- a — praktycznie również liczba całkowita, gdyż harmonogram pracy najlepiej odnosić do takiej jednostki jak doba (warunek ten nie jest jednak konieczny).

W dalszych rozważaniach będziemy przyjmowali a jako liczbę całkowitą; w ten sposób można ułożyć harmonogram tylko dla 1 doby, a I-szym dyfuzorem nazywać codziennie ten dyfuzor, który zostaje wyłączony do baterii (rozpoczęty) z początkiem I-szej zmiany tj. o godz. 6-ej.

- t — wyrażone w godzinach lub minutach może być oczywiście ułamkiem,
- c, n i k jako liczby średnie mogą oczywiście być uławkami; zaznaczamy jednak, że dla poszczególnych dyfuzorów liczby te są całkowite, a więc

$$C = \frac{c_1 + c_2 + \dots + c_a}{a}$$

$$n = \frac{n_1 + n_2 + \dots + n_a}{a}$$

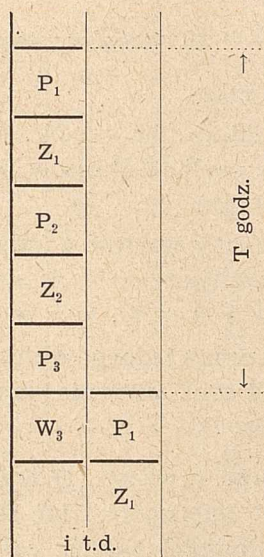
przy czym $c_1, c_2 \dots c_a$ ilość zup odciąganych z I-go, II-go a-go dyfuzora, oraz $n_1, n_2 \dots n_a$ ilość parzeń, którym poddany jest I-szy, II-gi a-ty dyfuzor.

Wartości $c_1, c_2 \dots c_a$ oraz $n_1, n_2 \dots n_a$ muszą być całkowite, gdy ich średnie wartości c i n mogą być uławkami.

Tak samo $k_1, k_2 \dots k_a$ muszą być liczbami całkowitymi. Ponieważ jednak zależy nam, aby

okres wyłączania dyfuzora, jako nieprodukcyjny był jak najkrótszy, wybieramy możliwie najmniejsze k i robimy $k_1 = k_2 = \dots = k_a$, a więc $i k = k_1 = k_2 = \dots = k_a$.

Nazwijmy jeszcze okres czasu od rozpoczęcia jednego dyfuzora do rozpoczęcia następnego przez T . Jeżeli z dyfuzora odciąga się np. 2 zupy, to okres T musi się składać z 3 parzeń i 3 ługowań pierwszego dyfuzora mniej 1 parzenie drugiego dyfuzora. Ilustrujemy to na harmonogramie, na którym okresy ługowań, dające gotowe zupy dla większej przejrzystości i nazwalismy literą Z zamiast W .



Z harmonogramu widać, że przy odciąganych 2 zupach z I-go dyfuzora jego trzecia woda będzie przepompowania na następny dyfuzor, gdzie będzie ona I-szą zupą (Z_1). A ponieważ każde ługowanie musi być poprzedzone parzeniem, więc II-gi dyfuzor musi być rozpoczęty o 1 okres wcześniej, tj. równo z postawieniem W_3 na I-szym dyfuzorze. W danym więc przypadku

$$T = 6t - t = 5t.$$

W ogólnym wypadku, gdy odciągamy C zup z dyfuzora

$$T = \underbrace{(c+1).t}_{\text{parzenia}} + \underbrace{(c+1).t}_{\text{ługowania}} - t = 2(c+1).t - t = (2c + 2 - 1)t = (2c + 1)t$$

Przerabiamy na dobę a dyfuzorów, stąd $a.T = 24$ (godzin).

$$a \cdot (2c + 1) \cdot t = 24, \text{ czyli}$$

$$t = \frac{24}{a(2c + 1)} \quad (1)$$

t wyrażone w godzinach.

Jest to pierwszy wzór, łączący poszczególne parametry.

Bateria składa się z b dyfuzorów, a więc po upływie czasu $(b \times T)$ godzin od rozpoczęcia I-go dyfuzora wrócimy nań ponownie, czyli rozpoczniemy znów I-szy dyfuzor. W tym czasie musi on być całkowicie wykończony, wyładowany i załadowany na nowo, to znaczy przejdzie on n parzeń, n ługowań oraz zostanie wyłączony na k okresów po t godzin dla wyładowania i załadowania, a więc układamy równanie:

$$b \cdot T = nt + nt + kt. \quad \text{Podstawiamy zamiast } T = (2c+1)t$$

$$b \cdot (2c + 1) \cdot t = (2n + k)t, \text{ czyli}$$

$$2n + k = b \cdot (2c + 1) \quad (2)$$

Wzory (1) i (2) są to podstawowe wzory pracy dyfuzji klejowej przy zastosowanych jednakowo długich parzeniach i ługowaniach.

Na ogół z góry zadajemy wartości b i a (uwarunkowane wielkością instalacji i zaplanowaną ilością przerobu) oraz wartość c , którą przyjmuje się tak, aby otrzymać zadowalające (optymalne) wyniki odklejenia i koncentracji. Wreszcie współczynnik k należy przyjąć możliwie najniższy, gdyż jak widać z wzoru (2) obniża on wartość n . Co dotyczy samej wartości współczynnika k , to stosując wzór (2) nie dla średniego dyfuzora, lecz dowolnego, np. I napiszemy

$$2n_1 + k_1 = b \cdot (2c_1 + 1),$$

$$\text{czyli} \quad k_1 = b \cdot (2c_1 + 1) - 2n_1.$$

$$\begin{array}{cc} \text{liczba} & \text{liczba} \\ \text{nieparzysta} & \text{parzysta} \end{array}$$

Stąd przy b parzystym $k_1 = k$ parzyste, a przy b nieparzystym ... $k_1 = k$ nieparzyste.

Więc w wypadku b parzystego przyjmuje się $k = 2, 4$ wzgl. 6, przy b — nieparzystym $k = 1, 3$ lub 5.

Weźmy jakiś konkretny przykład:

Bateria składa się z 8 dyfuzorów: $b = 8$. Prze-
rób na dobę 6 dyfuzorów: $a = 6$.

Powiedzmy, że $c = 1\frac{2}{3}$, to znaczy, że w ciągu
doby z 4 dyfuzorów ciągniemy po 2 zupy, a z 2
dyfuzorów po 1 zupie.

Wówczas z wzoru (1) oznaczmy t :

$$\begin{aligned} t &= \frac{24}{a(2c+1)} = \frac{24}{6 \cdot (2 \cdot 1\frac{2}{3} + 1)} = \\ &= \frac{24}{6 \cdot (\frac{10}{3} + 1)} = \frac{24}{6 \cdot \frac{13}{3}} = \frac{24}{26} = \frac{12}{13} \text{ godz.} = \\ &= \left(\frac{12}{13} \cdot 60\right) \text{ min.} = 55\frac{5}{13} \text{ min.} \end{aligned}$$

Praktycznie niewygodny jest taki okres czasu
pracy, który nie jest liczbą całkowitą oraz
wielokrotnością 5. — Lepiej jest dobę rozbić
w danym razie na okresy po 55 i 60 min. Ogól-
na ilość okresów na dobę $= 24 : t = 24 : \frac{12}{13} = 26$

okresów. Zakładamy x okresów po 55 min. i
(26 — x) okresów po 60 min. x oznaczamy z
równania: $x \cdot 55 + (26 - x) \cdot 60 = 24 \cdot 60$;
 $55x + 1560 - 60x = 1440$; $5x = 120$; $x = 24$.
A więc w ciągu doby zastosujemy 24 okresy po
55 minut i 2 okresy po 60 min.

Mając t decydujemy się na wybór k , które
w danym wypadku ($b = 8$) musi być parzyste.
Przy niezbyt wielkich dyfuzorach zadawalnia-
my się $k = 2$, jeżeli czas $kt = \text{ca } 2 \text{ godz.}$, wy-
starczy na wyładowanie i załadowanie; przy
większych dyfuzorach należy wziąć $k = 4$.
Zakładamy dla naszej baterii $k = 2$.

Następnie oznaczamy n z wzoru (2)

$$\begin{aligned} 2n + k &= b \cdot (2c + 1); \quad 2n + 2 = b \cdot \left(2 \cdot 1\frac{2}{3} + 1\right) \\ 2n &= 8 \cdot \frac{13}{3} - 2; \quad n = \frac{52}{3} - 1 = 16\frac{1}{3} \end{aligned}$$

$n = 16\frac{1}{3}$, to znaczy, że z 6-ciu przerobionych
na dobę dyfuzorów 4 dyfuzory otrzymają po 16
parzeń i 16 ługowań, 2 dyfuzory otrzymają po 17
parzeń i 17 ługowań.

O wyniku pracy, tj. o stopniu odklejenia za-
decyduje ogólny czas trwania parzeń i ługowań

poszczególnych dyfuzorów, który wyniesie
 $16 \times 55 = 880 \text{ min.} = 14 \text{ godz. } 40 \text{ min.}$ parze-
nia i $14 \text{ godz. } 40 \text{ min.}$ ługowania, wzgl.
 $17 \times 55 = 935 \text{ min.} = 15 \text{ godz. } 35 \text{ min.}$ parze-
nia i $15 \text{ godz. } 35 \text{ min.}$ ługowania.

W rzeczywistości czas ten będzie jeszcze nie-
co dłuższy, gdyż 2 okresy w ciągu doby będą
po 60 min., a nie po 55 min. Praktyka fabryczna
wykaże, jakiego stopnia odklejenia można się
spodziewać przy takiej pracy.

Gdybyśmy przy tych samych b i a założyli
 $c = 2$, otrzymalibyśmy $t = \frac{24}{a(2c+1)} = \frac{24}{6 \cdot 5} = \frac{4}{5}$
godz. $= 48 \text{ min.}$; $t = 48 \text{ min.}$ Ilość okresów na
dobę $= 24 : \frac{4}{5} = 30$ okresów, z tego x po 45 min.
i (30- x) po 50 min.

$x \cdot 45 + (30-x) \cdot 50 = 24 \cdot 60$; $x = 12$ i
 $30 - x = 18$, czyli 12 okresów po 45 min. i 18
okresów po 50 min.

Dla k weźmiemy wartość 4 (gdyż $k = 2$ może
być niewystarczające), $k = 4$, stąd $2n + k =$
 $b \cdot (2c + 1)$; $2n + 4 = 8 \cdot 5$; $n = 18$.

Średni czas pracy jednego dyfuzora $= 18 \cdot 48 =$
 $= 14 \text{ godz. } 24 \text{ min.}$ parzenia, oraz $14 \text{ godz. } 24$
min. ługowania.

Ogólnie biorąc, z wzoru (1) wynika, że okres
1 parzenia lub ługowania t nie zależy zupełnie
od b , tj. od długości baterii, zależy natomiast
od a i c . Zwiększenie każdego z tych para-
metrów prowadzi do zmniejszenia t . Z wzoru
(2) wynika natomiast, że n nie zależy zupełnie
od a , tj. ilości przerobionych na dobę dyfuzo-
rów, a zależy od b (długość baterii) i od c , przy
czym ze wzrostem tych parametrów n — wzra-
sta. Praktyka musi się liczyć jeszcze z możli-
wością łatwej obsługi baterii, dlatego zazwyczaj
budujemy baterię o 7 — 9 dyfuzorach ($b = 7$
do 9). Dla dobrego odklejenia należy wziąć a
o 1 do 2 mniejsze od b . Wynika to również z
następującego rozważania: pomnożmy stronami
wzory (1) i (2) przez siebie; $(2n+k) \cdot t =$
 $= \frac{24}{a \cdot (2c+1)} \cdot b(2c+1)$ czyli

$$2nt + kt = 24 \cdot \frac{b}{a} \quad (3).$$

Lewa strona wzoru (3) przedstawia całkowity
czas pracy jednego dyfuzora (suma czasu parzeń
i ługowań $2nt$), plus czas wyłączenia dyfuzora
z baterii (kt). Praktyka wykazuje, że dla dob-
rego odklejenia czas pracy dyfuzora powinien

Czas od do	Nr. d y f u z o r a							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
6.00 — 7.00	P ₁	$\overline{W}_{16}$	P ₁₄	W ₁₁	P ₁₀	W ₇	P ₅	W ₃
7.00 — 7.55	<u>Z₁</u>	P ₁₇	W ₁₄	P ₁₂	W ₁₀	P ₈	W ₅	P ₄
7.55 — 8.50	P ₂	$\overline{W}_{17}$	P ₁₅	W ₁₂	P ₁₁	W ₈	P ₆	W ₄
8.50 — 9.45	<u>Z₂</u>		W ₁₅	P ₁₃	W ₁₁	P ₉	W ₆	P ₅
9.45 — 10.40	P ₃		P ₁₆	W ₁₃	P ₁₂	W ₉	P ₇	W ₅
10.40 — 11.35	W ₃	P ₁	W ₁₆	P ₁₄	W ₁₂	P ₁₀	W ₇	P ₆
11.35 — 12.30	P ₄	<u>Z₁</u>		W ₁₄	P ₁₃	W ₁₀	P ₈	W ₆
12.30 — 13.25	W ₄	P ₂		P ₁₅	W ₁₃	P ₁₁	W ₈	P ₇
13.25 — 14.20	P ₅	W ₂	P ₁	$\overline{W}_{15}$	P ₁₄	W ₁₁	P ₉	W ₇
14.20 — 15.15	W ₅	P ₃	<u>Z₁</u>	P ₁₆	W ₁₄	P ₁₂	W ₉	P ₈
15.15 — 16.10	P ₃	W ₃	P ₂	$\overline{W}_{16}$	P ₁₅	W ₁₂	P ₁₀	W ₈
16.10 — 17.05	W ₆	P ₄	<u>Z₂</u>		W ₁₅	P ₁₃	W ₁₀	P ₉
17.05 — 18.00	P ₇	W ₄	P ₃		P ₁₆	W ₁₃	P ₁₁	W ₉
18.00 — 19.00	W ₇	P ₅	W ₃	P ₁	$\overline{W}_{16}$	P ₁₄	W ₁₁	P ₁₀
19.00 — 19.55	P ₈	W ₅	P ₄	<u>Z₁</u>	P ₁₇	W ₁₄	P ₁₂	W ₁₀
19.55 — 20.50	W ₈	P ₆	W ₄	P ₂	$\overline{W}_{17}$	P ₁₅	W ₁₂	P ₁₁
20.50 — 21.45	P ₉	W ₆	P ₅	<u>Z₂</u>		W ₁₅	P ₁₃	W ₁₁
21.45 — 22.40	W ₉	P ₇	W ₅	P ₃		P ₁₆	W ₁₃	P ₁₂
22.40 — 23.35	P ₁₀	W ₇	P ₆	W ₃	P ₁	$\overline{W}_{16}$	P ₁₄	W ₁₂
23.35 — 0.30	W ₁₀	P ₈	W ₆	P ₄	<u>Z₁</u>		W ₁₄	P ₁₃
0.30 — 1.35	P ₁₁	W ₈	P ₇	W ₄	P ₂		P ₁₅	W ₁₃
1.25 — 2.20	W ₁₁	P ₉	W ₇	P ₅	W ₂	P ₁	$\overline{W}_{15}$	P ₁₄
2.20 — 3.15	P ₁₂	W ₉	P ₈	W ₅	P ₃	<u>Z₁</u>	P ₁₆	W ₁₄
3.15 — 4.10	W ₁₂	P ₁₀	W ₈	P ₆	W ₃	P ₂	$\overline{W}_{16}$	P ₁₅
4.10 — 5.05	P ₁₃	W ₁₀	P ₉	W ₆	P ₄	<u>Z₂</u>		W ₁₅
5.05 — 6.00	W ₁₃	P ₁₁	W ₉	P ₇	W ₄	P ₄		P ₁₆
	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II

Harmonogram pracy 8-miodyfuzyjnej baterii przy przerobieniu 6 dyfuzorów na dobę i odciąganiu 10 zup na dobę.

Okresy parzeń i ługowań jednokowe.

W ciągu doby 26 okresów, z czego 2 okresy po 1 godz. (od 6.00 do 7.00 i od 18.00 do 19.00) i 24 okresy po 55 min.

Gotowe zupy schodzą z baterii:

1) 7.55, 2) 9.45, 3) 12.30, 4) 15.15, 5) 17.05, 6) 19.55, 7) 21.45, 8) 0.30, 9) 3.15, 10) 5.05.

Świeże wody dawane na baterię:

1) 6.00, 2) 7.55, 3) 10.40, 4) 13.25, 5) 15.15, 6) 18.00, 7) 19.55, 8) 22.40, 9) 1.25, 10) 3.15.

Rozpoczęcie dyfuzorów:

1) 6.00, 2) 10.40, 3) 13.25, 4) 18.00, 5) 22.40, 6) 1.25.

Wyładowanie i załadowanie:

1) 8.50 — 10.40, 2) 11.35 — 13.25, 3) 16.10 — 18.00, 4) 20.50 — 22.40, 5) 23.35 — 1.25, 6) 4.10 — 6.00.

wynosić około 30 godz., wymagany czas wyłączenia ca 2 godz., razem $2nt + k = \text{ca } 32 \text{ godz.}$

Stąd obliczamy pożądany stosunek $\frac{b}{a} = \text{ca } 1,33$

Wreszcie c przyjmuje się w granicach $1\frac{1}{2}$ do 2.

Zmniejszenie c prowadzi do zwiększenia t przy jednoczesnym jednak zmniejszeniu n , co nie jest korzystne dla wyników. Tak samo powiększenie c ponad 2 nie jest korzystne, gdyż prowadzi do zbyt krótkich okresów t oraz do zbyt rozcieńczonych zup klejowych.

Pokażemy teraz jak praktycznie, wychodząc z wzorów, ułożyć harmonogram pracy, który jest wytyczną dla prowadzenia pracy przez załogę.

Harmonogram (str. 247) układamy dla wyżej przytoczonego przykładu:

$b = 8$ (8 dyfuzorów w baterii)

$a = 6$ (przerób 6 dyfuzorów na dobę)

$c = 1\frac{2}{3}$ ($c_1=2$ zupy, $c_2=1$, $c_3=2$, $c_4=2$, $c_5=1$, $c_6=2$)

$t = \frac{12}{13}$ godz., na dobę 26 okresów, z czego 24 okresy po 55 min. i 2 okresy po 60 min.

$k = 2$, $n = 16\frac{1}{3}$, tj. dla 4 dyfuzorów $n = 16$,

a dla dwóch $n = 17$.

Najpierw dzielimy dobę na 26 okresów. Wypisujemy czas trwania każdego okresu, przy czym wybieramy 2 okresy po 60 min.: od 6⁰⁰ do 7⁰⁰ i od 18⁰⁰ do 19⁰⁰, pozostałe zaś 24 okresy po

55 min. Następnie wyznaczamy odstępy pomiędzy rozpoczęciem poszczególnych dyfuzorów. Ponieważ $T = (2c + 1) \cdot t$, więc odstęp T wyniesie $(2c + 1)$ okresów; $c = 2$ lub 1, więc kolejne odstępy wyniosą 5 lub 3 okresy. Ponieważ I dyfuzor rozpoczynamy o godz. 6⁰⁰, więc drugi dyfuzor po 5 okresach, tj. o godz. 10⁴⁰, III-ci po 3 okresach (gdyż z II-go dyfuzora ciągniemy 1 zupe), tj. o godz. 13²⁵, IV-ty po 5 okresach, czyli o godz. 18⁰⁰, V-ty po 5 okresach, czyli o 22⁴⁰, V-ty po 3 okresach o 1²⁵, wreszcie VII-my z początkiem następnego dnia o godz. 6-tej.

Dalej $k = 2$, więc na 2 okresy przed rozpoczęciem każdego dyfuzora wyłączamy go dla wyładowania, załadowania i przygotowania do włączenia do baterii; na harmonogramie odnośne 2 okresy zakreskowujemy. Wyłączanie dyfuzorów przypada zatem:

II dyfuzor	od	8 ⁵⁰	do	10 ⁴⁰
III	„	11 ³⁵	„	13 ²⁵
IV	„	16 ¹⁰	„	18 ⁰⁰
V	„	20 ⁵⁰	„	22 ⁴⁰
VI	„	23 ³⁵	„	1 ²⁵
VII	„	4 ¹⁰	„	6 ⁰⁰

Następnie od rozpoczęcia dyfuzora aż do końca doby wpisujemy do odnośnych klatek symbole parzeń i ługowań, tj. P i W z odnośnymi kolejnymi wskaźnikami, przy czym dla większej przejrzystości te ługowania, które przeznaczone są do spuszczenia z baterii, jako gotowe zupy, oznaczamy symbolami Z₁ lub Z₂ i podkreślamy dolną kreską.

W ten sposób I dyfuzor zakończy dobę 13-tym ługowaniem (W₁₃)

II	„	„	„	11-tym parzeniem (P ₁₁)
III	„	„	„	9-tym ługowaniem (W ₉)
IV	„	„	„	7-ym parzeniem (P ₇)
V	„	„	„	4-ym ługowaniem (W ₄)
VI	„	„	„	3-cim parzeniem (P ₃).

Wypełniona została część harmonogramu w dół od przekątnej biegnącej od lewego górnego rogu do prawego dolnego. Następnie bierzemy się do wypełnienia drugiej części harmonogramu, w górę od tej przekątnej. Wychodzimy z za-

łożenia, że w następnym dniu obraz musi się powtórzyć, przy czym dzisiejszy VII-my dyfuzor będzie I-szym, gdyż rozpoczęty będzie o godz. 6-tej. Wobec tego:

dzisiejszy VII-my będzie nazajutrz	I-szym dyfuzorem
„ VIII-my „ „	II-gim „
„ I-szy „ „	III-cim „
„ II-gi „ „	IV-tym „
„ III-ci „ „	V-tym „
„ IV-ty „ „	VI-tym „
„ V-ty „ „	VII-mym „
„ VI-ty „ „	VIII-mym „

Wypiszmy te rzymskie cyfry w kolumnach dyfuzorów po zakończeniu doby. Teraz od razu wynika, że następną dobę rozpoczyna jutrzejszy trzeci dyfuzor (dzisiejszy I-szy) od 14-go pa-

rzęcia (P_{14}). A ponieważ jedna doba niczym się nie ma różnić od drugiej, więc i dzisiejsza doba rozpoczyna się na III-cim dyfuzorze od P_{14} . Tak samo rozumując powiemy:

dzisiejsza doba rozpoczyna się na	IV-tym dyfuzorze od W_{11}
„ „ „ „ „	V-tym „ „ P_{10}
„ „ „ „ „	VI-tym „ „ W_7
„ „ „ „ „	VII-ym „ „ P_5
„ „ „ „ „	VIII-ym „ „ W_3 .

Wypisujemy więc w pierwszej klatce dyfuzorów od III-go do VIII (czas trwania od 6⁰⁰ do 7⁰⁰) symbole P_{14} , W_{11} , P_{10} , W_7 , P_5 i W_3 . Następnie

uzupełniamy resztę klatek kolumn dyfuzorów od III-go do VIII-go, a mianowicie

III-ci dyfuzor symbolami P_{14} , W_{14} , itd. do W_{16} włącznie
IV-ty „ „ „ „ „ W_{11} , P_{12} , W_{12} itd. do W_{16} włącznie
V-ty „ „ „ „ „ P_{10} , W_{10} , P_{11} , W_{11} itd. do W_{17} włącznie
VI-ty „ „ „ „ „ W_7 , P_8 , W_8 , itd. do W_{16} włącznie
VII-my „ „ „ „ „ P_5 , W_5 , P_6 , W_6 , itd. do W_{16} włącznie
VIII-my „ „ „ „ „ W_3 , P_4 , W_4 , itd. do P_{16} włącznie

Pozostały jeszcze do wypełnienia pierwsze klatki kolumny II-go dyfuzora. Rozumujemy tak samo jak poprzednio: dzisiejszy VIII dyfuzor będzie nazajutrz drugim, a ponieważ zakańcza dzisiejszą dobę 16-tym parzeniem (P_{16}), więc rozpocznie następną dobę od W_{16} . Tym samym i dzisiejszy II-gi dyfuzor rozpoczyna dzisiejszą dobę od W_{16} i do momentu wyłączenia z baterii zdąży jeszcze otrzymać P_{17} i W_{17} , co zaznaczymy w odnośnych klatkach.

Dla większej przejrzystości podkreślamy jeszcze kreską zgóry te wody, które dawane są jako świeże wody (ostatnie w kolejności) na poszczególne dyfuzory. Będą to te wody, które nie mogą być podane z poprzedniego dyfuzora i będzie ich oczywiście tyle, ile gotowych zup odciąga się z baterii, tj. przy naszym harmonogramie 10 a mianowicie:

na II dyfuzorze W_{16} i W_{17}
„ III „ „ W_{16}
„ IV „ „ W_{15} i W_{16}
„ V „ „ W_{16} i W_{17}
„ VI „ „ W_{16}
„ VII „ „ W_{15} i W_{16} .

Dla kontroli pracy robotnika, obsługującego baterię, zaopatruje się każdy dyfuzor w drewnianą tabliczkę, na której robotnik obowiązany jest wypisać kredą przeprowadzoną każdorazowo czynność, tj. nastawienie kolejnej pary lub wody. Tabliczki porubrykowane są w sposób podany na str. 250.

Dla przykładu podajemy, jak będą wyglądały napisy na tabliczkach o godz. 9⁴⁵ (po wykonaniu roboty na godz. 9⁴⁵).

L. p.	Czas nastawienia	
	pary	wody
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

16		
17		
18		

Dyfu

L. p.	Czas nastawienia	
	pary	wody
1	6,00	7,00
2	7,55	8,50
3	9,45	
4		
5		

Dyfuzor V

L. p.	Czas nastawienia	
	pary	wody
1	13.25	14.20
2	15.15	16.10
3	17.05	18.00
4	19.00	19.55
5	20.50	21.45
6	22.40	23.35
7	0.30	1.25
8	2.20	3.15
9	4.10	5.05
10	6.00	7.00
11	7.55	8.50
12	9.45	
13		

Dyfuzor IV

L. p.	Czas nastawienia	
	pary	wody
1	10.40	11.35
2	12.30	13.25
3	14.20	15.15
4	16.10	17.05
5	18.00	19.00
6	19.55	20.50
7	21.45	22.40
8	23.35	0.30
9	1.25	2.20
10	3.15	4.10
11	5.05	6.00
12	7.00	7.55
13	8.50	9.45
14		

Dyfuzor VIII

L. p.	Czas nastawienia	
	pary	wody
1	1.25	2.20
2	3.15	4.10
3	5.05	6.00
4	7.00	7.55
5	8.50	9.45
6		

U w a g a: Oczywiście dla dyfuzorów od III do VIII godziny rozpoczęcia pracy odnoszą się do poprzedniego dnia roboczego.

Wszystkie powyższe wywody dotyczą pracy dyfuzji klejowej przy jednakowych okresach parzeń i ługowań. Literatura fachowa w dziedzinie klejownictwa dotychczas zupełnie nie przewiduje możliwości stosowania parzeń i ługowań o różnym czasie trwania. Autor niniejszego artykułu już przed 20 laty postawił kwestię niewłaściwości tej metody. Skoro bowiem proces parzenia ma inne przeznaczenie, niż proces ługowania, to równomierność ich trwania nie wynika z samej natury rzeczy, przeciwnie między tymi parametrami powinien być ustalony jakiś racjonalny stosunek. Okazuje się, że można pracować na baterii przy dłuższych okresach parzeń wzgl. ługowań, tylko należy wówczas trzymać każdorazowo pod parą więcej niż połowę, a pod wodą mniej niż połowę ogólnej ilości dyfuzorów lub odwrotnie. Próby fabryczne wykazały, że zarówno dla osiągnięcia lepszej jakości kleju, jak i większej wydajności celowe jest stosowanie dłuższych okresów ługowań i krótszych okresów parzeń. Praktycznie najlepiej można było rozwiązać to zadanie przy 2-krotnie dłuższych ługowaniach niż parzeniach. Stosunek tych okresów jak 2:1 daje bardzo dobre rezultaty jakościowe i wydajnościowe, a umożliwia jeszcze systematyczną i względnie łatwą pracę obsługi robotniczej. Wieloletnia praktyka fabryczna najdobitniej wykazała słuszność wszystkich założeń autora, w wyniku których uzyskano znaczną poprawę jakości i wydajności otrzymywanego produktu.

W dalszym ciągu podamy tylko wzory (1) i (2) dla powyższego stosunku oraz ułożymy przykładowo harmonogram pracy.

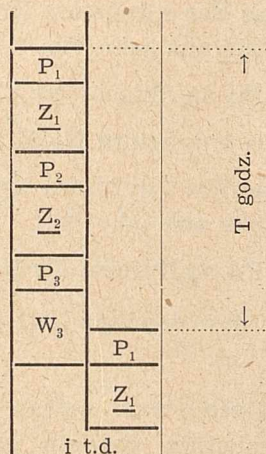
Pozostawiamy oznaczenia te same jak wyżej, tylko t godz. oznaczać będzie czas jednego okresu parzenia, a $2t$ godz. czas okresu ługowania.

Odstęp T godz. od rozpoczęcia jednego do rozpoczęcia następnego dyfuzora składa się z $(c+1)$ parzeń oraz $(c+1)$ ługowań minus jedno parzenie, a więc:

T składa się z c parzeń i $(c+1)$ ługowań, czyli $T = c \cdot t + (c+1) \cdot 2t = (3c+2) \cdot t$.

A ponieważ a odstępów po T godz. daje całą dobę, więc otrzymujemy wzór (1)

$$a \cdot (3c+2) \cdot t = 24 \text{ lub } t = \frac{24}{a(3c+2)} \quad \dots(1).$$



Również tak samo jak i poprzednio wyprowadzamy wzór (2). Po b odstępach po T godz. wracamy znów na pierwszy dyfuzor, który musi być w tym czasie całkowicie wykończony, tj. przejść n parzeń, n ługowań oraz okres wyłączenia dyfuzora z baterii. Stąd:

$$b \cdot T = n \cdot t + n \cdot 2t + kt; \quad b(3c+2)t = (3n+k)t$$

$$3n+k = b \cdot (3c+2) \quad (2).$$

Wyprowadziliśmy więc nowe wzory dla metody pracy przy stosunku okresu ługowania do okresu parzenia jak 2 : 1.

Jeżeli nowe wzory pomnożymy stronami, otrzymamy:

$$(3n+k)t = \frac{24}{a(3c+2)} \cdot b \cdot (3c+2);$$

$$3nt + kt = 24 \cdot \frac{b}{a}$$

$$n \cdot t + n \cdot 2t + kt = 24 \cdot \frac{b}{a} \quad (3)$$

Lewa strona wzoru (3) ($nt+n \cdot 2t+kt$) daje całkowity czas pracy (wszystkie parzenia nt godz. i wszystkie ługowania $n \cdot 2t$ godz.) plus

czas wyłączenia kt godz. jednego dyfuzora. Suma ta równa się $24 \cdot \frac{b}{a}$, zależy więc wyłącznie

od stosunku $\frac{b}{a}$, czyli tak samo, jak i przy jednakowych okresach parzeń i ługowań. Dlatego pozostają w mocy te same rozumowania. Pożądane jest takie zaplanowanie instalacji: przerobu, aby $b - a = 1$ do 2.

Obliczmy teraz parametry t , n i k dla tych samych warunków jak w poprzednim przykładzie.

Dane: $b = 8$ (ilość dyfuzorów w baterii)
 $a = 6$ (ilość dyfuzorów przerabianych na dobę)
 $c = 1 \frac{2}{3}$ (odciaga się 10 zup na dobę,

a mianowicie:

z 4 dyfuzorów po 2 zupy i
z 2 dyfuzorów po 1 zupie).

Stosunek okresu ługowania do okresu parzenia, jak 2 : 1.

Wzory (1) i (2) przedstawiać się będą jak następuje:

$$t = \frac{24}{6 \cdot \left(3 \cdot 1 \frac{2}{3} + 2\right)} = \frac{24}{6 \cdot 7} = \frac{4}{7} \text{ godz.} =$$

$$= 34 \frac{2}{7} \text{ min.}$$

Dobę dzielimy na $24 : t = 24 : \frac{4}{7} = 42$ okresy, w tym x okresów po 30 min. i $(42-x)$ okresów po 35 min.

$$x \cdot 30 + (42-x) \cdot 35 = 24 \cdot 60$$

$$6x + 294 - 7x = 288; \quad x = 6$$

$$42 - x = 36$$

czyli 6 okresów po 30 min. (grupujemy je jako pierwsze okresy na każdej zmianie) i 36 okresów po 35 min. (pozostałe okresy, po 12 na każdej zmianie).

$$3n + k = b \cdot (3c+2);$$

całkowite liczby (to znaczy stosujemy wzór (2) dla któregośkolwiek konkretnego, a nie średniego dyfuzora).

$$\begin{aligned}
 k &= b(3c + 2) - 3n = 3bc + 2b - 3n = \\
 &= 24c - 3n + 16, \\
 16 - k &= 3n - 24c.
 \end{aligned}$$

Ponieważ $(3n - 24c)$ jest wielokrotnością 3, więc wynika stąd, że $(16 - k)$ musi być również wielokrotnością 3, zatem k może być 1, 4, 7 itd. przy $k = 1$ $kt = 30$ wzgl. 35 min., co nie wystarcza na wyładowanie i załadowanie dyfuzora.

Jako minimalne k wybieramy $k = 4$.

Podstawiamy do wzoru (2)

$$3n + 4 = 8 \cdot (3 \cdot 1 \frac{2}{3} + 2)$$

$$3n + 4 = 56; \quad 3n = 52$$

$n = 17 \frac{1}{3}$, czyli 4 dyfuzory otrzymują po 17 parzeń, a 2 dyfuzory po 18 parzeń (harmonogram na str. 253).

Zwróćmy uwagę na zasadnicze różnice, jakie zachodzą w systemie pracy przy jednakowych i niejednakowych okresach parzeń i ługowań.

Przy jednakowych okresach parzeń i ługowań. W każdym okresie pod parą na 8 pracujących dyfuzorów — 4 znajdują się w parzeniu i 4 w ługowaniu, a na 7 pracujących dyfuzorów — 3 w parzeniu i 4 w ługowaniu lub 4 w parzeniu i 3 w ługowaniu.

Przy każdorazowej zmianie okresu następuje zmiana stanu na wszystkich dyfuzorach, to znaczy zamiana parzenia na ługowanie lub ługowania na parzenie następuje na wszystkich, będących w pracy dyfuzorach.

Przy niejednakowych okresach, a mianowicie: przy dłuższych ługowaniach niż parzeniach.

W każdym okresie znajduje się na 8 pracujących dyfuzorów: 3 w parzeniu i 5 w ługowaniu lub 2 w parzeniu i 6 w ługowaniu, a na 7 pracujących dyfuzorów: 3 w parzeniu i 4 w ługowaniu lub 2 w parzeniu i 5 w ługowaniu.

Przy każdorazowej zmianie okresu następuje:

- a) koniecznie zmiana parzeń na ługowania
- b) natomiast zmiana ługowań na parzenia tylko na części dyfuzorów, na niektórych zaś ługowania pozostają na następny okres.

Ilustrujemy to przykładowo z naszego harmonogramu, tabela podana na str. 254.

Dlatego też przy zmianie okresu robotnik obsługujący baterię ma wykonać pracę tylko na części dyfuzorów. Orientacja jest dziś dość

łatwa, jeżeli robotnik rozpoczyna pracę od dyfuzora najmłodszego, tj. najpóźniej włączonego do baterii. Prześledźmy przykładowo czynności robotnika.

Na godz. 6.30 ma on do wykonania:

- 1) spuścić P_1 z dyfuzora Nr I;
- 2) przepchnąć W_3 z dyfuzora Nr VIII na Nr I, gdzie będzie ona jako Z_1 ;
- 3) nastawić P_4 na dyfuzor Nr VIII;
- 4) spuścić P_8 z dyfuzora Nr VI;
- 5) przepchnąć W_{10} z dyfuzora Nr V na Nr VI, gdzie będzie ona jako W_8 ;
- 6) nastawić P_{11} na dyfuzor Nr V;
- 7) spuścić P_{15} z dyfuzora Nr III;
- 8) przepchnąć W_{17} z dyfuzora Nr II na Nr III, gdzie będzie ona jako W_{15} ;
- 9) nastawić P_{18} na dyfuzor Nr II.

Bez zmiany pozostawiono dyfuzory Nr VII (W_5) i Nr IV (W_{12}).

W czynnościach tych osiąga się pewien automatyzm, robotnik bowiem nie ma gdzie przepchnąć W_5 z dyfuzora Nr VII; mógłby tego dokonać tylko na następny dyfuzor Nr VIII, ale tam już po przepchnięciu zeń W_3 nastawił parę P_4 . Tak samo z IV dyfuzora nie może ruszyć W_{12} , gdyż na kolejnym następnym dyfuzorze Nr 4 będzie już nastawiona P_{11} . Dla przyspieszenia wykonania całej pracy na zmianę okresu niektóre z wyszczególnionych 9 czynności wykonuje się jednocześnie, a mianowicie:

jednoczesne wykonanie — czynność 2) i 4)

„ 3), 5) i 7)

„ 6) i 8).

Uwzględniając jednoczesne wykonanie niektórych czynności, podamy np. jak ma robotnik wykonać pracę na następną zmianę okresu tj. na godz. 7⁰⁰:

- 1) spuścić P_4 z dyfuzora Nr VIII;
- 2) Przepchnąć W_5 z dyfuzora Nr VII na Nr VIII (będzie na nim jako W_4) oraz spuścić P_{11} z dyf. Nr V;
- 3) Nastawić P_6 na dyfuzor Nr VII oraz przepchnąć W_{12} z dyfuzora Nr IV na Nr V (będzie na nim jako W_{11}) oraz spuścić P_{18} z dyfuzora Nr II;

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$6^{00} - 6^{30}$	P ₁	W ₁₇	P ₁₅	W ₁₂	W ₁₀	P ₈	W ₅	W ₃
$6^{30} - 7^{00}$	Z ₁	P ₁₈	W ₁₅	W ₁₂	P ₁₁	W ₈	W ₅	P ₄
$7^{00} - 7^{35}$	Z ₁	W ₁₈	W ₁₅	P ₁₃	W ₁₁	W ₈	P ₆	W ₄
$7^{35} - 8^{10}$	P ₂	W ₁₈	P ₁₆	W ₁₃	W ₁₁	P ₉	W ₆	W ₄
$8^{10} - 8^{45}$	Z ₂		W ₁₆	W ₁₃	P ₁₂	W ₉	W ₆	P ₅

i t.d.

- 4) Nastawić P₁₃ na dyfuzor Nr IV oraz dać świeżą wodę W₁₈ na dyfuzor Nr II.

Na wszystkie czynności razem potrzeba przy odpowiednich przewodach rurowych około 15 minut czasu. Dlatego też poleca się robotnikowi rozpoczynanie pracy na każdą zmianę okresu o 15 min. wcześniej, czyli w przytoczonym ostatnio przykładzie o godz. 6⁴⁵, aby na 7⁰⁰ cała zamiana stanu na baterii była ukończona i odnotowana na tabliczkach przy dyfuzorach.

Na zakończenie nadmieniamy, że wykonanie tak skomplikowanego procesu technologiczne-

go, jakim jest dyfuzja w klejowni kostnej jest nie do pomyślenia bez sporządzenia właściwego harmonogramu pracy, a przytoczone w artykule wzory oraz sposób układania harmonogramów niezmiernie ułatwiają ich sporządzanie.

Summary

Equations are given for making work harmonograms and evaluating the results in glue production.

Improvements introduced by the author in glue production are discussed.

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia się mydła

M. Mysona i K. Ryłko

Na temat mydła istnieje obszerna i znana ogólnie literatura. Wartość mydeł i innych środków do prania polega na ich zdolności usuwania brudu i zanieczyszczeń. Oddzielenie brudu ułatwia piana mydlana, która posiada zdolność tworzenia nadzwyczaj dużego napięcia powierzchniowego. Piana otacza cząstki brudu i usuwa je mechanicznie. Wolne alkalia, wydzielone w drodze hydrolizy, dopomagają temu działaniu.

Analiza chemiczna, która nam powie z jakich składników utworzone jest badane mydło, nie obrazuje jeszcze jego użyteczności; ta bowiem będzie zależeć od zdolności mydła do usuwania brudu, od wydajności, a także od nieszkodliwego działania na prane przedmioty.

Dla określenia użyteczności mydeł opracowano szereg metod laboratoryjnych i to zarówno bezpośrednich, jak i pośrednich.

Do takich metod należą między innymi:

- oznaczenie stopnia pienienia się,
- określenie siły pienienia się,
- oznaczenie ilości piany.

W literaturze dotyczącej mydła, aczkolwiek

bogatej, zagadnienie dodatku kalafonii nie zostało postawione zupełnie wyraźnie i dlatego często można spotkać sprzeczne poglądy na temat wartości mydeł z dodatkiem kalafonii.

Celem przeto niniejszej pracy było ustalenie wpływu dodatku kalafonii na wartość użytkową mydeł, przyjmując, że stopień pienienia i ilość piany są, poza normalną analizą chemiczną, ważnymi czynnikami przy wydaniu sądu o wartości użytkowej mydeł do prania.

Chodziło w pierwszym rzędzie o stwierdzenie, jaki wpływ na stopień pienienia się mydeł wywiera wzrastający dodatek mydła żywicznego tzn. czy stopień pienienia rośnie wraz z dodatkiem mydła żywicznego, a więc czy ten dodatek obniża wartość mydła — w drugim wypadku, czy dodatek mydła żywicznego wywiera wpływ i jaki na ilość tworzącej się piany.

Dla uzyskania materiału doświadczalnego sporządziliśmy odpowiednie mydła:

- z czystego tłuszczu kokosowego,
- z czystego łoju wołowego,
- z mieszaniny tłuszczu kokosowego i łoju

- a) w stosunku 50 : 50
- b) w stosunku 75 : 25
- c) w stosunku 25 : 75.

Tłuszcze użyte do wyrobu mydeł zbadaliśmy uprzednio, określając ich czystość i liczbę zmydlenia.

Tłuszcz kokosowy zmydlaliśmy na zimno, łój na gorąco według sposobów podawanych przez literaturę.

Po sporządzeniu tych dwóch mydeł doprowadziliśmy je do identycznej zawartości wody, tak, by procent tłuszczu w obydwóch mydłach był jednakowy.

Osobno zmydliliśmy kalafonię, otrzymując mydło żywiczne, które dodawaliśmy następnie do przygotowanych uprzednio 30% roztworów mydła kokosowego w ten sposób, żeby uzyskać próbki o zawartości 0—18% kalafonii w odniesieniu do tłuszczu, zawartego w mydle.

Podobnie postępowaliśmy z przygotowaniem próbek mydła łojowego z dodatkiem mydła żywicznego. Probki zawierały 0—18% kalafonii w stosunku do tłuszczu, zawartego w mydle łojowym.

Celem uzyskania średniego materiału doświadczalnego, przygotowaliśmy 30% roztwory wodne badanych mydeł. Okazało się, że po oziębieniu roztwory mydła kokosowego, z wyjątkiem roztworu nie zawierającego kalafonii i roztworu mydła z dodatkiem 2% kalafonii, utworzyły bardziej lub mniej spoistą galaretę. Mydło zaś czyste kokosowe i z dodatkiem 2% kalafonii uzyskało konsystencję zupełnie stałą.

Wszystkie 30% wodne roztwory mydła łojowego czystego i z dodatkiem kalafonii zestaliły się w normalnej temperaturze na masę zupełnie stałą.

Z posiadanych próbek przygotowaliśmy następnie roztwory 1%, potrzebne do przeprowadzania badań. Roztwory te, umieszczone w litrowych butelkach, przy mydle kokosowym wykazały zmętnienia, przy mydle łojowym utworzyły galaretę.

Do badań posługiwaliśmy się roztworami przezroczystymi i w celu ich otrzymania ogrzewaliśmy je do 45°C. Przy ogrzewaniu zauważyliśmy, że roztwory mydła łojowego, zawierające większy dodatek kalafonii, stawały się prędzej przezroczyste, niż te, które kalafonii nie zawierały, względnie zawierały jej mniejszą ilość.

Z powyższego faktu nasuwa się wniosek, że kalafonia działa dodatnio na rozpuszczalność mydła w wodzie, — i to nie tylko w gorącej, ale i w zimnej.

Badanie stopnia pienienia się mydła.

Przygotowane 1% roztwory posłużyły do określenia stopnia pienienia się mydła. Badania przeprowadziliśmy wg następującej metody Clarka:

2,287 g CaCO_3 rozpuszcza się w możliwie jak najmniejszej ilości kwasu solnego, gotuje się, zobojętnia amoniakiem i wodą destylowaną dopełnia roztwór do litra. Z tak przygotowanego roztworu wlewa się 10 cm³ do kolby o pojemności 300 cm³, dodaje 90 cm³ wody destylowanej, a następnie wpuszcza się z biurety 1% roztwór mydła dotąd, aż po silnym wstrząśnięciu piana pozostanie na powierzchni płynu przez 5 minut (wstrząsać należy po dodaniu każdego cm³ roztworu mydła).

Liczba zużytych cm³ roztworu mydła podaje „stopień pienienia się“.

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia się mydła kokosowego przedstawia tabela nr 1.

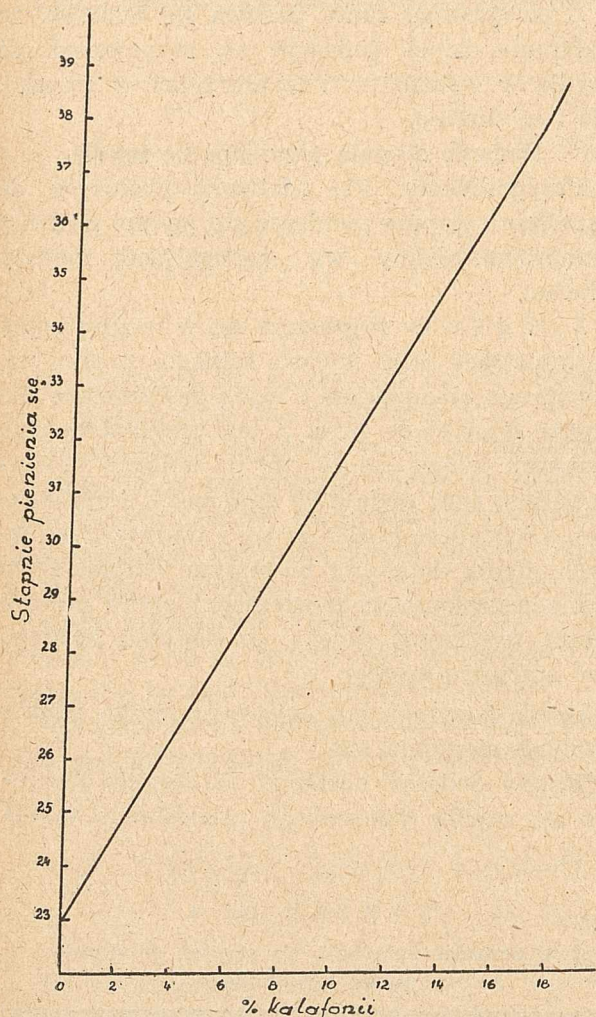
TABELA Nr 1

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia mydła kokosowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	cm ³ zużytego 1% roztworu mydła			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	23	24	24	23,6
2	2	25	25	25	25
3	4	27	27	27	27
4	6	28	28	28	28
5	8	29	31	30	30
6	10	32	32	33	32,3
7	12	33	34	34	33,6
8	14	35	35	36	35,3
9	16	37	38	37	37,3
10	18	39	39	39	39

Obserwując wyniki podane w tabeli nr 1 można zauważyć wzrost stopnia pienienia się mydła, czyli, że w miarę zwiększania dodatku kalafonii należy użyć do wywołania piany coraz większej ilości 1% roztworu mydła.

Zależność powyższa jest jeszcze lepiej uwidoczniona na załączonym wykresie nr 1. Materiał doświadczalny pozwolił uzyskać krzywą w



Wykres 1

postaci prostej, która podaje nam ścisłą zależność między dodatkiem kalafonii, a stopniem pienienia się. Wobec tego zjawiska można więc, ustaliwszy doświadczalnie 2 punkty, przeprowadzić prostą, pozwalającą z góry na przewidywanie jaki stopień pienienia wykaże mydło przy pewnym dodatku kalafonii. Prosta ta może więc być przydatna dla celów analitycznych.

Można również do tego samego celu użyć równania:

$$y = \frac{7}{8}x + \frac{93}{4}$$

wyprowadzonego z zaobserwowanych zależności.

Wyniki badania mydła łojowego z dodatkiem kalafonii przedstawia tabela nr 2.

Również przy mydle łojowym z dodatkiem kalafonii daje się zauważyć ścisłą zależność: ze wzrostem dodatku kalafonii rośnie stopień pienienia się mydła.

TABELA Nr 2

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia się mydła łojowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	cm ³ zużytego 1% roztworu mydła			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	25	25	25	25
2	2	26	26	26	26
3	4	26	27	26	26,3
4	6	27	27	27	27
5	8	27	28	28	27,6
6	10	28	28	28	28
7	12	28	28	28	28
8	14	28	28	28	28
9	16	28	29	29	28,6
10	18	29	30	30	29,6

Zjawisko to jeszcze wyraźniej przedstawia wykres (nr 2).

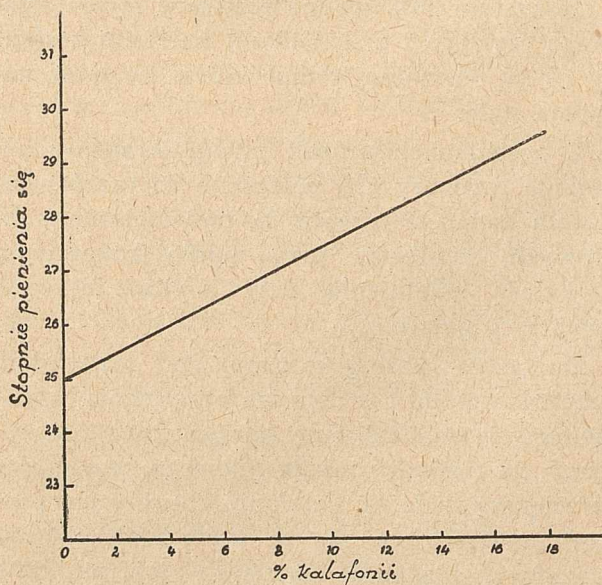
Materiał doświadczalny pozwala na poprowadzenie prostej:

$$y = \frac{1}{4}x + 25$$

Porównując wykresy nr 1 i 2 widzimy, że kąt nachylenia krzywej dla mydła łojowego posiada mniejsze odchylenie od osi odciętych tzn., że dodatek kalafonii do mydła łojowego wywiera mniejszy wpływ na stopień pienienia się.

Rozważając zagadnienie teoretycznie, należało przypuszczać, że roztwory mydeł mieszanych wykażą wyniki pośrednie.

W tym celu przeprowadziliśmy też badania, sporządziliśmy odpowiednie roztwory mydeł



Wykres 2

przez zmieszanie roztworów mydła kokosowego z roztworami mydła łojowego, stosując porcje 50 : 50; 75 : 25; 25 : 75.

Wyniki badania mydeł mieszanych w trzech różnych stosunkach, przedstawiają tabele nr 3, 4 i 5 oraz wykresy nr 3, 4 i 5.

TABELA Nr 3

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia się mydła mieszanego w stosunku 50% mydła kokosowego: 50% mydła łojowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	cm ³ zużytego 1% roztworu mydła			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	24	24	24	24
2	2	25	25	25	25
3	4	26	27	26	26,3
4	6	28	27	27	27,3
5	8	29	28	29	28,6
6	10	31	30	30	30,3
7	12	31	31	31	31
8	14	30	32	32	31,3
9	16	33	32	32	32,3
10	18	33	34	33	33,3

TABELA Nr 4

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia się mydła mieszanego w stosunku 75% mydła kokosowego: 25% mydła łojowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	cm ³ zużytego 1% roztworu mydła			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	24	24	23	23,6
2	2	24	25	24	24,3
3	4	26	26	27	26,3
4	6	28	27	27	27,3
5	8	29	29	29	29
6	10	30	30	30	30
7	12	30	32	31	31
8	14	33	32	31	32
9	16	32	34	33	33
10	18	35	34	36	35

Badanie roztworów mydeł mieszanych potwierdziło w zupełności postawione przez nas przypuszczenie.

Celem lepszego unaocznienia uzyskanych wyników przedstawiamy je na wykresie zbiorczym I.

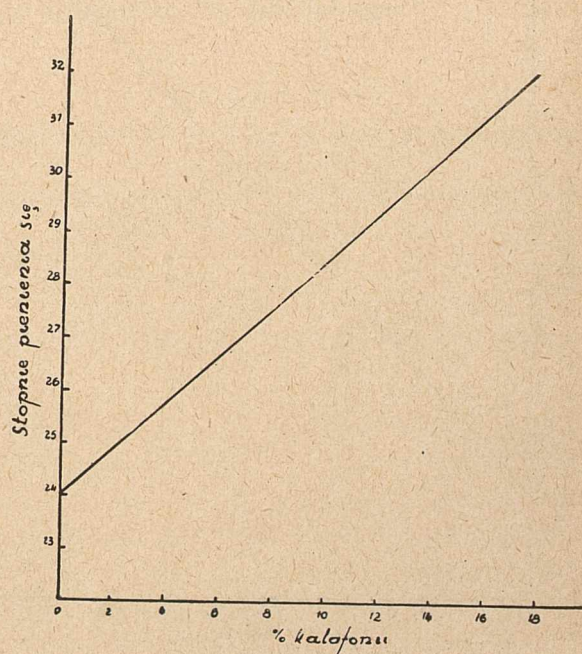
TABELA Nr 5

Wpływ dodatku kalafonii na stopień pienienia się mydła mieszanego w stosunku 25% mydła kokosowego : 75% mydła łojowego

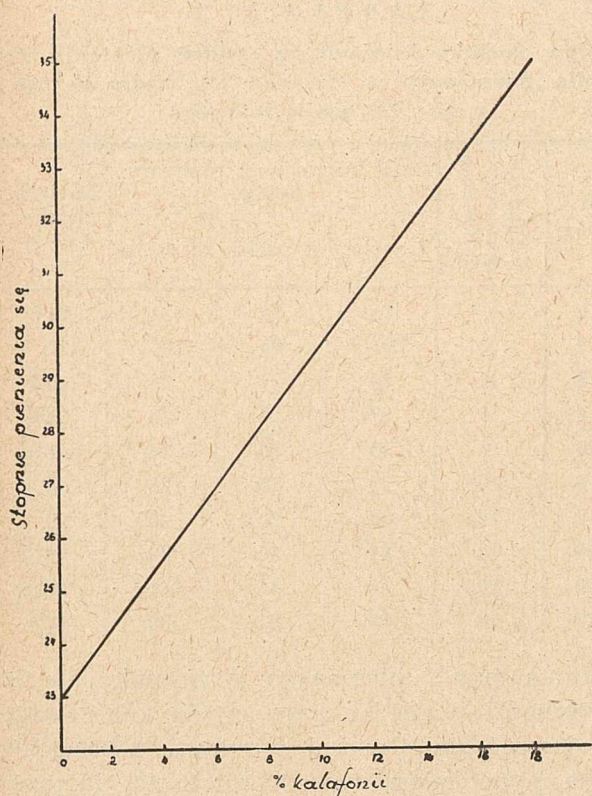
Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	cm ³ zużytego 1% roztworu mydła			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	25	24	24	24,3
2	2	25	25	25	25
3	4	26	27	26	26,3
4	6	27	27	26	26,6
5	8	28	26	28	27,3
6	10	28	28	28	28
7	12	29	29	29	29
8	14	31	30	30	30,3
9	16	30	31	31	30,6
10	18	32	31	32	31,6

Linia mydła mieszanego w stosunku 50 : 50 przechodzi pomiędzy linią mydła kokosowego i łojowego mniej więcej w połowie, a pozostałe linie mydeł mieszanych, w zależności od przewagi ilościowej jednego z mydeł podstawowych: — w jednym wypadku prosta jest bliższa linii mydła kokosowego, a w drugim linii mydła łojowego.

W wykresie zbiorczym widzimy przy dodatku kalafonii od 3 do 4% zagęszczenie się wszystkich linii, co wskazuje, że dodatek kalafonii w tej ilości powoduje jednakowe pienienie się wszystkich badanych mydeł.

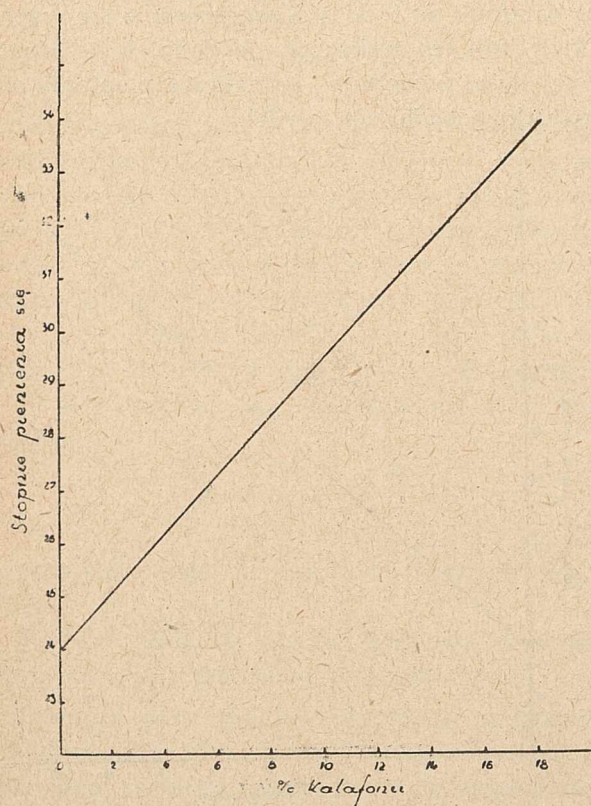


Wykres 3



Wykres 4

Dla porównania zbadaliśmy również stopień pienienia się 1% roztworu czystego mydła żywicznego, który wynosi średnio 53 cm³.

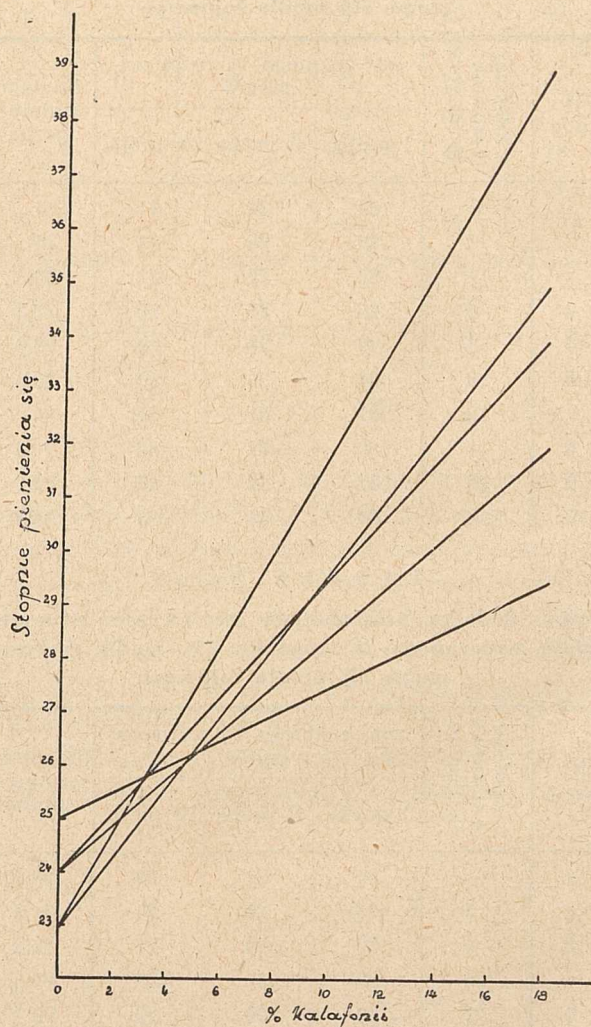


Wykres 5

Jak widzimy mydło żywiczne posiada znacznie mniejszą zdolność pienienia się, aniżeli badane przez nas mydła kokosowe i łojowe i w takim wypadku jasną jest rzeczą, że nie może podnosić zdolności pienienia się mydeł sporządzanych z tłuszczów.

Badanie ilości piany.

Oznaczanie ilości piany, jaką dają 1/2% roztwory mydła, przeprowadziliśmy według następującej metody:



Wykres zbiorczy I

Aparat składa się z kolby 2-litrowej o długiej szyjce i płaskim, doszlifowanym korku. Szyjka kolby posiada podziałkę o odstępach 1/5 cm³, a poniżej korka znajduje się wypukłość o pojemności około 100 cm³.

Z badanego mydła przygotowuje się 1/2% roztwór w wodzie destylowanej (zawierający 0,6% kwasów tłuszczowych względnie 1 g mydła ziarnistego albo 1,5 g mydła mazistego na 100 cm³ wody). Wlewa się 100 cm³ tego roztworu do kolby, unikając w miarę możliwości

pienienia. Do badań w cieple ogrzewa się roztwór od 50—55°, a do badań w zimnie od 17—20°.

Następnie kolbę się zamyka i stawia na korku. Po 1—2 minutach odczytuje się poziom roztworu. Teraz potrząsa się kolbą przez 1/2 minuty, po czym się odstawia kolbę na 3 minuty i ponownie odczytuje.

Różnica dwóch odczytań podaje „ilość piany“.

Ilość piany utworzoną przez roztwory mydła kokosowego z różnym dodatkiem mydła żywicznego obrazuje tabela nr 6 i wykres nr 6.

TABELA Nr 6

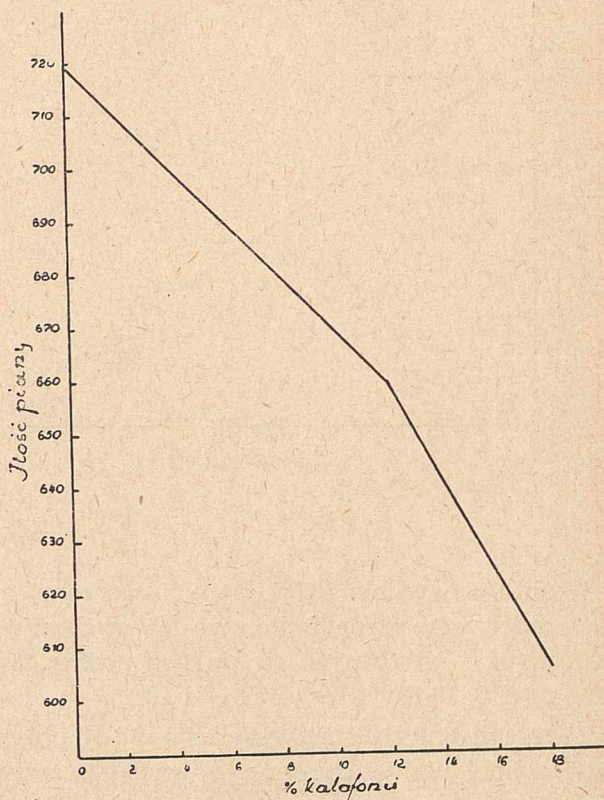
Wpływ dodatku kalafonii na ilość piany wytworzonej z mydła kokosowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	Ilość piany w cm ³			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	720	720	710	718
2	2	710	710	710	710
3	4	700	710	700	703
4	6	700	700	690	696
5	8	690	680	690	686
6	10	670	680	680	676
7	12	660	670	670	666
8	14	650	640	640	643
9	16	620	630	630	626
10	18	600	610	600	603

W tabeli nr 6 można zauważyć, że ze wzrostem dodatku mydła żywicznego maleje ilość piany, czyli, że wartość mydła obniża się.

Krzywa na wykresie nr 6 podaje obraz zaobserwowanego zjawiska. Już po pierwszych doświadczeniach należało się spodziewać uzyskania dokładniejszego przebiegu krzywej tzn., że przyjmie ona kształt prostej. Polecona jednak metoda nie jest dokładna; trudność polega przede wszystkim na odczytaniu ilości piany i dlatego błędy doświadczalne są duże. W każdym jednak wypadku daje się zauważyć znaczne obniżenie wartości mydła wraz ze wzrostem dodatku kalafonii.

Badanie mydła łojowego doprowadziło również do stwierdzenia ujemnego wpływu kalafonii.



Wykres 6

Przedstawia to zarówno załączona tabela nr 7 jak i wykres nr 7.

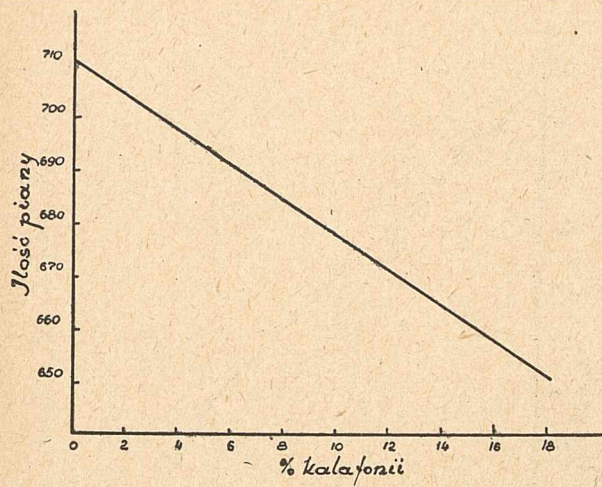
Przebieg zjawiska okazał się tutaj bardziej prawidłowy.

Krzywa dla mydła łojowego wykazała również wydatny spadek, aczkolwiek nie tak ostry jak krzywa mydła kokosowego.

TABELA Nr 7

Wpływ dodatku kalafonii na ilość piany wytworzonej z mydła łojowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	Ilość piany w cm ³			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	710	700	700	703
2	2	700	690	700	696
3	4	700	690	690	693
4	6	680	690	700	690
5	8	700	680	680	686
6	10	680	680	680	680
7	12	670	680	670	673
8	14	660	670	660	663
9	16	660	650	670	660
10	18	660	650	650	653



Wykres 7

Wyniki oznaczenia ilości piany utworzonej z 1/2% roztworów mydeł kokosowo-łojowych mieszanych w 3-ch różnych stosunkach podają tabele nr 8, 9, 10 i wykresy nr 8, 9 i 10.

Tabele nr 8, 9, 10 i wykresy nr 8, 9 i 10 obrazujące ilość piany uzyskanej z mydeł mieszanych kokosowo-łojowych o różnej zawartości kalafonii dały wyniki pośrednie pomiędzy wynikami otrzymanymi przy mydle kokosowym i mydle łojowym.

Dokładniej daje się to zauważyć na wykresie zbiorczym II.

Wykres ten wykazuje największe zagęszczenie linii przy dodatku 6% kalafonii; przy tym dodatku kalafonii wszystkie badane mydła wytwarzają tę samą ilość piany.

TABELA Nr 8

Wpływ dodatku kalafonii na ilość piany utworzonej z mydła mieszanego w stosunku 50% mydła kokosowego: 50% mydła łojowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	Ilość piany w cm ³			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	700	700	700	700
2	2	710	700	700	703
3	4	690	700	700	693
4	6	690	690	690	690
5	8	680	690	700	690
6	10	690	670	680	680
7	12	660	670	690	673
8	14	660	650	650	653
9	16	630	640	640	636
10	18	620	620	630	623

TABELA Nr 9

Wpływ dodatku kalafonii na ilość piany utworzonej z mydła mieszanego w stosunku 75% mydła kokosowego: 25% mydła łojowego

Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	Ilość piany w cm ³			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	710	710	710	710
2	2	700	700	710	703
3	4	690	700	700	696
4	6	690	690	700	693
5	8	690	680	690	686
6	10	680	670	680	676
7	12	670	670	660	666
8	14	650	640	660	650
9	16	640	630	640	636
10	18	610	620	610	613

TABELA Nr 10

Wpływ dodatku kalafonii na ilość piany utworzonej z mydła mieszanego w stosunku 25% mydła kokosowego: 75% mydła łojowego

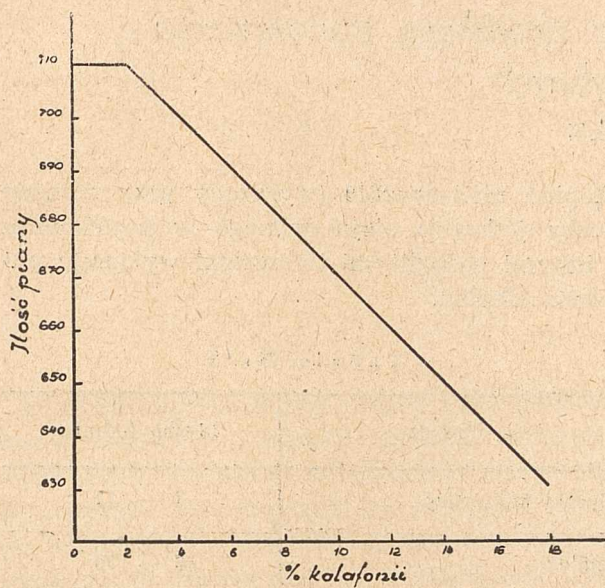
Nr próby	% kalafonii w stosunku do tłuszczu	Ilość piany w cm ³			Średnia arytmetyczna
		I próba	II próba	III próba	
1	—	710	700	690	700
2	2	690	700	700	696
3	4	700	690	690	693
4	6	690	690	690	690
5	8	690	690	680	686
6	10	680	670	680	676
7	12	670	670	660	666
8	14	650	650	660	653
9	16	650	640	660	650
10	18	640	640	630	636

Na zakończenie naszych badań stwierdziliśmy ilość piany jaką daje 1/2% roztwór mydła żywicznego.

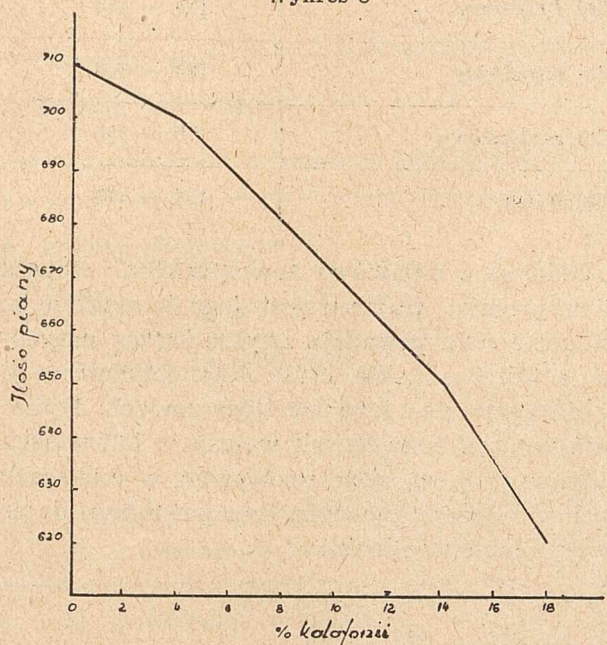
Ilość ta wynosiła średnio 156 cm³.

Jest ona wybitnie niższą od ilości piany otrzymywanej z mydeł sporządzanych z tłuszczu kokosowego i łojowego.

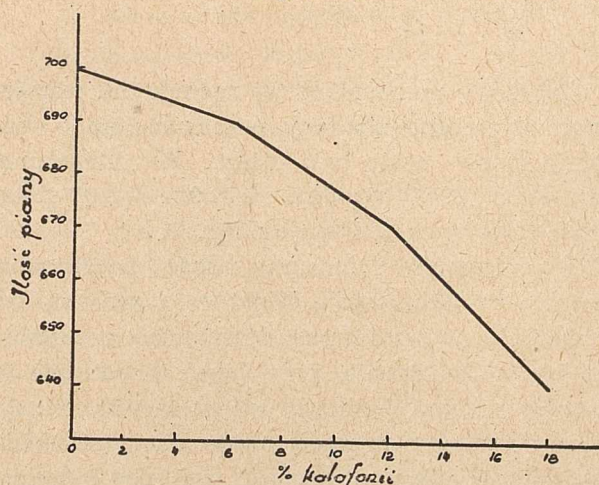
I tutaj, podobnie jak przy stopniu pienienia się, jest jasne, że wobec takiego stanu mydło żywiczne nie może zwiększyć ilości piany w mydle do prania.



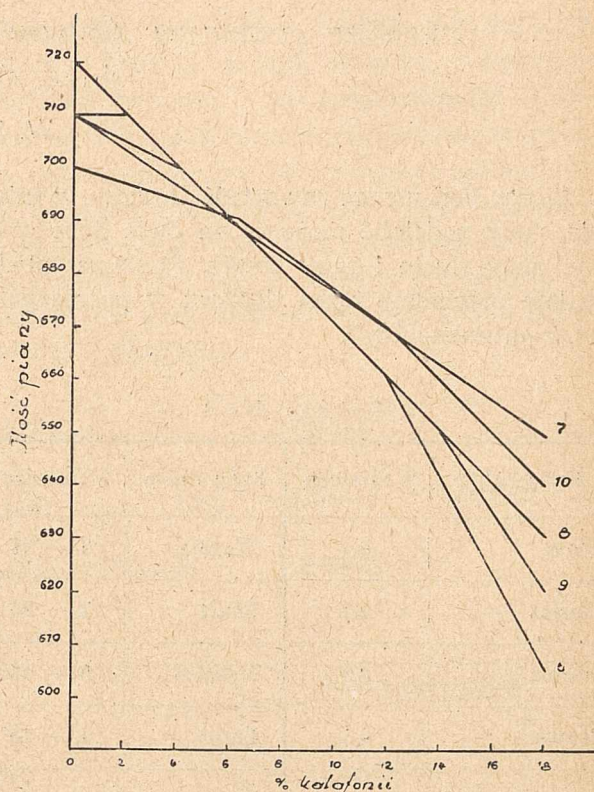
Wykres 8



Wykres 9



Wykres 10



Wykres zbiorczy II

Wnioski.

Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki można zreasumować następująco:

- 1) dodatek kalofoonii (mydła żywicznego) powoduje wzrost pienienia się mydła, czyli obniża zdolność pienienia się mydła kokosowego i łojowego.
- 2) dodatek kalofoonii (mydła żywicznego) wpływa ujemnie na ilość tworzącej się piany.

Ujemne działanie dodatku kalofoonii jest silniejsze przy mydle kokosowym, aniżeli przy mydle łojowym;

- 3) dodatek kalofoonii (mydła żywicznego) wpływa dodatnio na rozpuszczalność mydła w wodzie — zarówno gorącej jak i w zimnej;
- 4) z uwagi na pkt 1) i 2) należy wyciągnąć wniosek, że dodatek kalofoonii do mydeł jest zupełnie zbędny.

Summary

The addition of resin to soaps is not necessary. Resin makes soap more soluble in water and lowers the amount of the foam formed. The addition of resin is more disadvantageous in case of coconut soaps than tallow soaps.

Niektóre problemy związane ze zjawiskiem tranowacenia tłuszczów rybnych

W. Szybalski

Biorąc pod uwagę zawartość tłuszczu w mięsie, ryby podzielić możemy na dwie duże grupy: ryby tłuste i ryby chude. Poniższa tabela podaje przeciętne ilości tłuszczu w poszczególnych gatunkach ryb.

Tabela Nr 1

Ryby chude	% tłuszczu	Ryby tłuste	% tłuszczu
Dorsz	0,4	Węgorz	8 — 31
Łupacz	0,3	Sledź	2 — 20
Stornia	0,6	Makrela	5 — 18
Sandacz	0,8	Łosoś	1 — 18
Szczupak	0,5	Tuńczyk	ca 10

Niektórzy autorzy część ryb o zawartości tłuszczu nie przewyższającej ca 2 — 5% zaliczają do tzw. ryb półtłustych. Te ilości tłuszczu są bardzo zmienne nawet w tej samej rybie i uzależnione od jej okresu rozwojowego. Szczególnie silnie waha się zawartość tłuszczu w zależności od wieku i wielkości ryby (np. węgorze długości 30, 40, 64 cm, zawierają odpowiednio 8,14, 31% tłuszczu) oraz jej dojrzałości płciowej (np. łosoś atlantycki zawiera przed tarłem 18% tłuszczu a wytarty 1% tłuszczu).

Różne gatunki ryb odkładają tłuszcz w różnych miejscach swego ciała, jednak głównie tłuszcz odłożony jest (1) w tkance mięsnej, (2) w podskórnej tkance łącznej, (3) w wtrąbie, (4) na błonach wewnętrznych, (5) w kościach.

Niektóre ryby prawie całkowity tłuszcz odkładają tylko w jednym organie (np. dorsz w wątrobie do 75%) inne znowu rozprawdzają go po różnych tkankach.

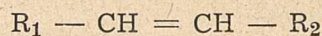
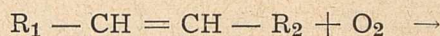
Tłuszcz rybny składa się z glicerydów głównie nienasyconych kwasów tłuszczowych przy czym nienasylenie jest zwykle nie większe niż jedno wiązanie podwójne w kwasach 14-węglowych i dwa wiązania podwójne w kwasach 18-węglowych. W kwasach wyższych C_{20} — C_{24} występować może do 5 wiązań podwójnych.

Stopień nienasylenia (wyrażony przy pomocy liczby jodowej) oleju rybnego w porównaniu z innymi pospolitymi tłuszczami wykazuje poniższa tabelka.

Tabela Nr 2

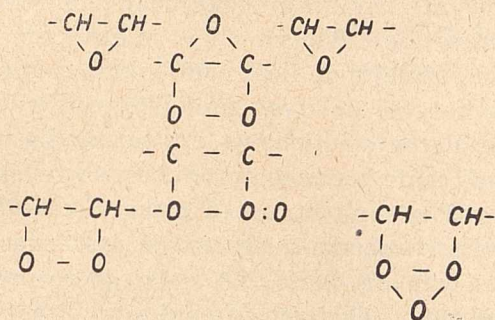
Tłuszcz	Liczba jodowa
Tłuszcz kokosowy	7 — 11
Smalec	46 — 70
Olej śledziowy	115 — 154
Olej łososiowy	133 — 166
Olej sardynkowy	176 — 186
Olej lniany	173 — 185

Jednym z objawów zewnętrznych stopnia nienasylenia tłuszczu jest jego konsystencja. Tłuszcze stałe posiadają zwykle kwasy nasycone, a tłuszcze ciekłe, czyli oleje, zbudowane są z nienasyconych kwasów tłuszczowych. Ponieważ miejsca podwójnych wiązań w łańcuchach tłuszczowych są silnie reaktywne, w miejscach tych przyłączyć się może tlen powietrza, dając w rezultacie nadtlenuki:



Dokładny mechanizm tej reakcji nie jest jeszcze ostatecznie zbadany, ponieważ sposób wiązania tlenu może być różny. W literaturze (Black 1945) spotyka się różne wzory połączeń tlenowych podane na rys. 1.

Wyodrębniono ogromną ilość nadtlenuków kwasów tłuszczowych. Niektóre z nich są tak trwałe, że nawet dają się destylować, a niektóre są bardzo nietrwałe, przy czym te ostatnie są zwykle silnymi środkami utleniającymi. Struktura powstających nadtlenuków zależy od wielu czynników jak np. obecność pewnych katalizatorów, temperatura, wpływ światła itp.



Rys. 1.

Zjawisko autooksydacji olejów czyli powstawanie tlenowych połączeń kwasów tłuszczowych jest o tyle ważne w technologii tłuszczów, że produkty autooksydacji jak nadttlenki i dalsze ich pochodne obdarzone są zwykle niemiłym smakiem, (a czasem nawet i własnościami tok-

sycznymi*) zapachem i kolorem obniżającym znacznie wartość danego tłuszczu. Przemiany tłuszczów związane z ich autooksydacją określamy w technice terminem łożowacenia (zwykle dla stałych tłuszczów zwierzęcych i roślinnych) lub tranowacenia (zwykle dla olejów rybnych). Termin jęlczenia**) tłuszczu zarezerwowany jest zwykle dla innej jego przemiany polegającej na hydrolizie z utworzeniem wolnego kwasu tłuszczowego i gliceryny.

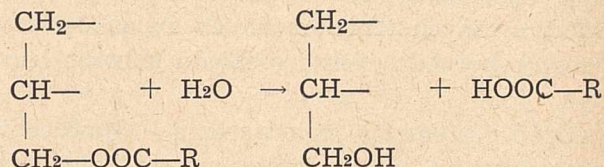


Tabela Nr 3

Nazwa praktyczna	
I. Procesy hydrolityczne	Jęlczenie tłuszczu
Rozszczepienie tłuszczów na kwas tłuszczowy i glicerynę	
II. Procesy oksydacyjne	
1. Autooksydacja	
Tworzenie się nadtlenków	
$\begin{array}{c} \text{— CH = CH —} \\ \quad \quad \quad \text{O}_2 \\ \quad \quad \quad \downarrow \\ \text{— CH — CH —} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
aldehydów, ketonów i dalszych produktów utlenienia tłuszczów	Łojowacenie
a) w nieobecności związków trzeciorzędowego azotu	Tranowacenie
b) w obecności związków trzeciorzędowego azotu np. (trójmetylaminy)	Ketonowacenie
2. Oksydacje enzymatyczne (drobnoustrojowe i inne)	Łojowacenie i tranowacenie
a) tworzenie się metyloketonów (aromat sera Roquefort)	
b) beta — oksydacja, tworzenie się nadtlenków itd.	

W procesie jęlczenia tłuszczu zachodzącym zwykle pod wpływem enzymów pochodzenia drobnoustrojowego lub roślinnego czy też zwierzęcego, produktem, który obdarzony jest niemiłym smakiem i odrażającym zapachem jest wolny kwas tłuszczowy, podczas gdy w procesie łożowacenia lub tranowacenia tłuszczu, za smak i zapach odpowiedzialne są nadttlenki, aldehydy, ketony i inne produkty utleniania tłuszczu.

Przy procesie tranowacenia tłuszczu w mięsie ryby gra również pewną rolę tlenek trójmetylaminy zawarty w mięśniach ryby. Atom tlenu w tlenku trójmetylaminy jest dość aktywny i dlatego trójmetylamina służyć może w obecno-

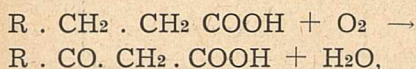
*) Zwierzęta karmione tłuszczami utlenionymi wykazują również typowe objawy awitaminoz, ponieważ w tłuszczu oksydacji podlegają w pierwszym rzędzie witaminy A, E, K, F i inne dając produkty niebezpieczne biologicznie.

**) W mowie potocznej wszystkie niekorzystne przemiany tłuszczów jadalnych określane są jako jęlczenie.

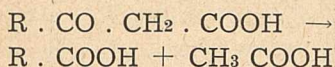
ści nadtlenników jako przenośnik tlenu na kwasy tłuszczowe. Charakterystyczny zapach zepsutego tranu pochodzi prawdopodobnie z kompozycji zapachów trójmetylaminy i produktów autooksydacji tłuszczu. Zbrązowienie tłuszczu biegnie równolegle ze wzrostem substancji azotowych w wyekstrahowanym tłuszczu i jest dobrym wskaźnikiem ztranowacenia tłuszczu.

Również tłuszcze zwierzęce i roślinne, (np. masło) nabrać mogą zapachu starego tranu rybnego. Polega to również na autooksydacji tłuszczu w połączeniu z tworzeniem się trójmetylaminy i innych trzeciorzędnych związków azotowych pochodzących z rozkładu głównie lecytyn.

Oprócz procesów tranowacenia i łojowacenia oraz jęlczenia znamy jeszcze proces ketonowacenia tłuszczu (G r o s s f e l d — 1939). Proces ten wykorzystujemy przy produkcji sera Roquefort. Polega on na mikrobiologicznym utlenieniu kwasu tłuszczowego w pozycji β



po którym następuje albo dalsza β — oksydacja z rozszczepieniem łańcucha węglowego:



albo dekarboksylacja z wytworzeniem metyloketonu odpowiedzialnego w głównej mierze za zapach sera Roquefort:



Proces ketonowacenia w technologii tłuszczów rybnych gra zdaje się tylko bardzo nieznaczną rolę.

W praktyce każdy produkt tłuszczowy podlega zwykle kilku procesom jednocześnie, przy czym dla produktów rybnych najważniejszym jest proces tranowacenia.

Dla pomiaru stopnia tranowacenia oleju wypracowano szereg metod. Najprostszą jest organoleptyczna metoda badania smaku, zapachu i koloru produktu tłuszczowego, jednakowoż jest ona mało czuła i pozbawiona obiektywności. Z metod chemicznych najczęściej stosuje się oznaczanie tzw. liczby nadtlenu oleju. Jest to ilość ml 0,002 n tiosiarczanu sodowego zużytego na zmiareczkowanie wolnego jodu wydzielonego z jodku potasowego przez utleniające działanie nadtlenników zawartych w 1 g badanego tłuszczu. Stwierdzono jednak, że tylko w po-

czątkowym stadium autooksydacji oleju liczba nadtlenu jest dobrym jej miernikiem. W okresie późniejszym ilość nadtlenników zmniejsza się na korzyść dalszych produktów utlenienia, tak, że liczba nadtlenu zmniejsza się, choć strącanie badanego produktu się zwiększa. Ponieważ w temperaturach niskich (całkowicie -20°C) szybkość tworzenia nadtlenników jest znacznie większa niż szybkość ich dalszego rozpadu z utworzeniem dalszych produktów utlenienia (S t a n s b y 1949), dlatego oznaczanie liczby nadtlenu jest bardzo dobrym wskaźnikiem ztranowacenia produktów tłuszczowych przechowywanych w chłodniach jak np. mrożone ryby. Dalszą metodą chemiczną jest oznaczanie aldehydu epihydrynowego przy pomocy tzw. próby Kreisa. Metoda ta polega na tworzeniu się różowego zabarwienia w fazie wodnej podczas wytrząsania 5 ml badanego oleju z 5 ml stężonego HCl i 5 ml 0,1% eterowego roztworu floroglucyny. Metoda ta jest bardzo mało dokładna i służyć może jedynie do orientacyjnego badania niektórych tłuszczów. W ostatnich latach próbowano reakcję tę uczynić ilościową, przez prowadzenie jej w jednej fazie i kolorymetryczne oznaczenie powstałego zabarwienia.

Z metod chemicznych rzadziej używanych wymienić można ogólne badanie na aldehydy, opierające się na kolorymetrycznym śledzeniu barwnej reakcji między aldehydami i roztworem fuksyny w kwasie mrawkowym, badanie na ketony za pomocą barwnej reakcji z aldehydem salicylowym, oraz szereg innych testów na aldehydy i ketony przy pomocy takich odczynników jak dwunitrobenzen, dwufenylokarbazyd i wiele innych.

Proces autooksydacji tłuszczu jest reakcją fotochemiczną i przyspieszany jest znacznie przez naświetlenie krótkofalowym światłem widzialnym i ultrafioletowym. W ciemności proces autooksydacji jest dość znacznie zwolniony, a przy bezpośrednim naświetleniu słonecznym szybkość reakcji wzrasta ok. 10.000 razy. Wg. H o r i o szybkość autooksydacji jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z siły oświetlenia. Tworzenie się nadtlenników kwasów tłuszczowych jest prawdopodobnie reakcją łańcuchową, przy czym pod wpływem kwantu świetlnego $h\nu$ tworzy się aktywna drobina kwasu tłuszczowego, która łatwo reaguje z tlenem powietrza, a następnie oddaje swoją energię aktywacji innej drobinie kwasu tłuszczowego.

Działanie antyutleniaczy polega prawdopodobnie na wychwytywaniu kwantu energii aktywacji i na zatrzymywaniu w ten sposób łańcucha reakcji utleniania.

Działanie katalityczne proutleniaczy jak np. śladów miedzi i żelaza polegać może na tym, że metale te łatwo ulegają aktywacji np. świetlnej i pomagają w przenoszeniu energii aktywacji na dalsze drobiny tłuszczu. Badania D e n s t e d a i B r o c k l e s b y (1936) nad olejem z sardynek wykazały, że następujące metale (zestawione w szeregu od najsilniejszych do najsłabszych proutleniaczy) silnie przyspieszają proces autooksydacji: kobalt, mangan, miedź, żelazo, magnez, aluminium, ołów, nikiel, cynk, przy czym dwa ostatnie posiadają stosunkowo mały wpływ. W doświadczeniach z olejem z nasion bawełny najniższe własności prooksydacyjne wykazywały nikiel i aluminium, podczas gdy ołów silnie przyspieszał proces autooksydacji (Z i e l s — 1945). W technice wykorzystujemy proutleniające działanie metali takich jak ołów, kobalt, i mangan dla wyrobu szybko schnących pokostów.

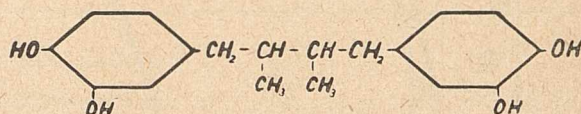
Do czynników przyspieszających procesy samoutleniania się tłuszczu oprócz (1) światła, (2) tlenu powietrza, (3) śladów metali i innych proutleniaczy zaliczyć możemy jeszcze (4) podwyższenie temperatury, (5) obecność wolnych kwasów tłuszczowych, (6) obecność większej ilości nienasyconych wiązań podwójnych w oleju, (7) obecność karotenoidów, (8) proces rafinacji usuwający naturalne stabilizatory zawarte w surowym oleju oraz (9) wyższa zawartość wilgoci (np. w majonezach, gdzie powierzchnia styku pomiędzy fazą wodną a zemułgowanym tłuszczem jest bardzo duża) i (10) rozwinięcie powierzchni czynnej danego oleju. Czynnikami wstrzymującymi autooksydację są: (1) uwodornianie tłuszczów i usunięcie przez to reaktywnych nienasyconych wiązań podwójnych, (2) stabilizowanie tłuszczu przez oddzielenie od niego frakcji zawierającej podwójne nienasycone wiązania (amerykańska metoda „Solexol” polegająca na ekstrakcji oleju np. sardynekowego selektywnym rozpuszczalnikiem — propan pod ciśnieniem. Otrzymana nienasycona frakcja służyć może do produkcji pokostów i lakierów), (3) obniżenie temperatury, (4) wstrzymanie dostępu tlenu powietrza przez (a) szczelne opakowanie najlepiej połączone z ewakuowaniem danego naczynia z powietrza, (b) pokrycie danego

produktu szczelną powłoką jak np. warstwą lodu w procesie glazurowania tłustych ryb mrożonych, (c) składowanie danego towaru w atmosferze obojętnego gazu jak np. azotu lub dwutlenku węgla, (d) zmniejszenie powierzchni czynnej oleju, (5) wstrzymanie dostępu światła przez odpowiednie opakowanie lub składowanie oraz (6) dodatek tzw. antyutleniaczy.

Antyutleniacz używany do stabilizowania jadalnych produktów tłuszczowych musi spełnić następujące warunki:

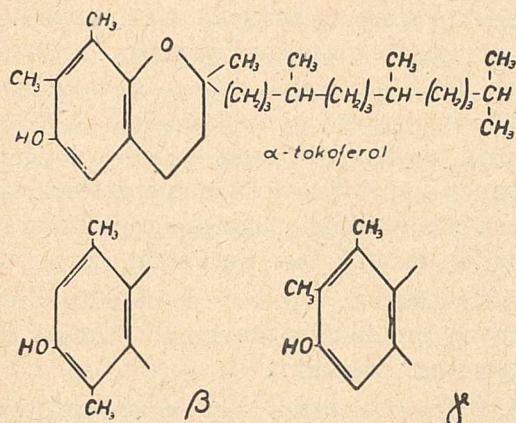
1. Całkowita nieszkodliwość również w stężeniach znacznie wyższych od optymalnego stężenia zapobiegającemu tranowaceniu.
2. Dobra rozpuszczalność w tłuszczach.
3. Brak niekorzystnego wpływu na wygląd, smak i zapach utrwalonego produktu.
4. Trwałość na wyższą temperaturę (szczególnie dla produktów podlegających gotowaniu, pieczeniu itp.) oraz na inne czynniki chemiczne i fizyczne jakim podlegać może dany produkt.
5. Dostępność i stosunkowo niska cena.

Z antyutleniaczy dopuszczonych przez przepisy prawne w poszczególnych krajach (głównie w USA) wymienić należy żywicę gwajakową lekarskiego, lecytynę, koncentraty tokoferolu, kwas nordihydrogwarynowy zwany w skrócie NDGA.



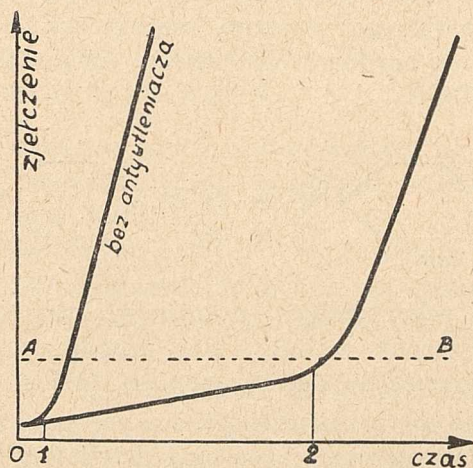
kwas askorbinowy i cytrynowy oraz ostatnio dopuszczony w USA, eter propylowy kwasu galusowego (w stężeniu poniżej 0,01%).

Inne antyutleniacze, głównie pochodne hydrochinonu, pyrokatechiny oraz pyrogalolu i kwasu pyrogalusowego nie są jeszcze dostatecznie zbadane na ich nieszkodliwość dla organizmu ludzkiego i nie są dlatego dopuszczone przez prawo. Działanie małych dodatków antyutleniaczy ma duże praktyczne znaczenie dla utrwalenia tłuszczów i dlatego problemowi temu poświęcono w literaturze naukowej dużo uwagi. Stwierdzono, że antyutleniaczami są związki o własnościach redukcyjnych, zwykle polifenole, polikwasy lub związki zawierające grupę sulfhydrylową, które posiadają potencjał redokсовy niższy od $E_c = 1,0$ V. Niektóre antyutleniacze jak np. tokoferole (witamina E)



występują w naturalnych tłuszczach. Najenergiczniejszym antyutleniaczem jest γ tokoferol, a najsłabszym jest α — tokoferol. Inne stosowane stabilizatory są zwykle pochodzenia syntetycznego.

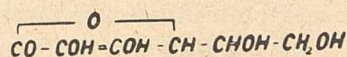
Antyutleniacze dzielimy na antyutleniacze główne (antyoxidans) i antyutleniacze pomocnicze (synergists). Dla każdego antyutleniacza głównego istnieje pewne optymalne stężenie zwykle bardzo małe, w którym działanie jego jest najlepsze. Działanie to polega na przedłużeniu tzw. okresu indukcyjnego, to jest okresu stosunkowo powolnego wzrostu ztranowacenia.



Wykres 1
(Linia AB oznacza granicę organoleptycznie wyczuwalnego zjełczenia).

Na wykresie 1 okres ten wyraża się linią zbliżoną do poziomej. Po przekroczeniu okresu indukcyjnego (0—1 dla oleju bez dodanego antyutleniacza lub 0 — 2 dla oleju z dodanym antyutleniaczem) co zwykle oznacza zużycie się antyutleniacza zawartego w oleju, szybkość tranowacenia (mierzona przy pomocy liczby nadtlenowej) gwałtownie wzrasta. Jak już powiedziano poprzednio, dodanie większych ponad

optymalną, ilości antyutleniacza głównego nie powoduje przedłużenia okresu indukcyjnego, a może nawet wpływać szkodliwie. Za to dodatek antyutleniacza pomocniczego (którym są zwykle kwasy polizasadowe posiadające niższy potencjał redokswy od antyutleniacza głównego) np. kwasu l-askorbinowego



silnie może zwiększyć stabilność oleju tj. przedłużyć okres indukcyjny, podczas gdy sam antyutleniacz pomocniczy często nie posiada własności stabilizujących. Tłumaczymy to tym, że tylko niektóre antyutleniacze główne, posiadające potencjał redokswy w granicach 0,6 — 1,0 volta mają zdolność przerywania łańcuchowej reakcji tworzenia nadtlenków przez wychwycenie energii aktywacji przy jednoczesnym samoutlenieniu się. Stabilizatory pomocnicze działają jedynie regenerująco redukując zużyte antyutleniacze główne. Niewątpliwie mamy tu do czynienia z całym łańcuchem odwracalnych układów oksydoredukcyjnych a odpowiednie najniższe bariery potencjałowe istniejące pomiędzy poszczególnymi układami warunkują kierunek biegu reakcji utleniania i pośrednio wpływają na kinetykę procesu autooksydacji. Teoria antyutleniaczy głównych i pomocniczych tłumaczy fakt, że np. kwas askorbinowy (witamina C) stabilizuje jedne tłuszcze naturalne a nie stabilizuje drugich. Fakt ten polega na tym, że w tłuszczach podlegających stabilizacji kwas askorbinowy jest tylko antyutleniaczem pomocniczym dla stabilizatora głównego (zwykle tokoferolu) znajdującego się w danym naturalnym tłuszczu. Na tłuszcze, z natury nie posiadające żadnego antyutleniacza głównego zdolnego do stworzenia układu redokswego z kwasem askorbinowym, ten ostatni nie ma stabilizującego wpływu.

Przykłady działania poszczególnych antyutleniaczy oraz układów antyutleniacz główny i pomocniczy w procesie stabilizacji smalcu wyrażone przy pomocy współczynnika odpornościowego So^*) podane są poniżej.

*) Stosunek trwałości oleju z dodatkiem i bez dodatku stabilizatora (patrz niżej).

Tabela Nr 4

Procent danego antyutleniacza	dla poszczególnych stabilizatorów S_0 (75°C)	dla połączonych stabilizatorów
0,02% tokoferol	2	7
0,02% 1,4 naftohydroch non	1,5	
0,04% naftotokoferol	5,8	8,2
0,10% kwas askorbinowy	1	

Z tabeli 4 widać silniejsze działanie połączonych antyutleniaczy aniżeli każdego z osobna. Podobnie dwa naturalne tłuszcze jak np. olej z ziarn palmowych i smalec w mieszaninie posiadają wyższą stabilność na samoutlenianie aniżeli każdy tłuszcz osobno (M a v e e t y — 1945).

Wg G o l u m b i c a (1945) każdy antyutleniacz pomocniczy musi spełniać dwa warunki: (1) musi mieć niższy potencjał redokсовy od antyutleniacza głównego i (2) bariera potencjałowa w układzie antyutleniacz główny — pomocniczy musi być niższa (a szybkość utleniania większa) niż w układzie związku nadtlennego — antyutleniacz główny.

Podział na antyutleniacze główne, i pomocnicze nie jest podziałem bezwzględny, ponieważ niektóre stabilizatory mogą czasem zmieniać swoje role w zależności od tego czy tworzą układ z antyutleniaczem o potencjale redokсовym wyższym lub niższym od własnego. Do typowych antyutleniaczy pomocniczych, które bez naturalnego lub sztucznie dodanego antyutleniacza głównego nie posiadają własności stabilizujących, należy kwas askorbinowy i jego pochodne. Własności antyutleniaczy pomocniczych stwierdzono również u lecytyn, w substancjach wyciągowych z mąki owsianej, oraz w kwasach organicznych jak np. kwas cytrynowy oraz nawet nieorganicznych jak kwas fosforowy, w obecności którego sam produkt tłuszczowy służyć może jako donator elektronów przy procesie redukcji utlenionej formy danego antyutleniacza głównego (G o l u m b i c — 1945). Mechanizm działania wszystkich antyutleniaczy pomocniczych nie jest dotychczas dostatecznie wyjaśniony.

W tabeli 5 zestawiony jest szereg antyutleniaczy ułożony wg. malejącego potencjału redokсового E_c wraz z podanymi współczynnikami odpornościowymi S_0 (75°C) dla smalcu:

Tabela Nr 5

Antyutleniacz	kryt. E_c — mV	S_0	Antyutleniacz	norm. E_c — mV	S_0
Fenol	1089	1	Kwas galusowy	799	18
Rezorcyna	1043	1	Pyrokatechina	793	41
O-krezol	1040	1	Hydrochinon	714	38
β -naftol	1036	2	Pyrogalol	713	60
Floroglucyna	799	3	Toluhydrochinon	656	7
9-fenantrol	798	6	Hydroksyhydrochinon	601	60
α -naftol	797	22	Tokoferol	656 — 597	3
Naftorezorcyna	752	5	2,5 dwumetylohydrochinon	597	3
			Naftotokoferol	(573)	6
			Trójmetylohydrochinon	526	1
			Kwas askorbinowy	390	1
			Witamina K_1	363	1

Odporność poszczególnych olejów na zjawisko samoutleniania bada się zwykle przy pomocy którejś z podanych uprzednio metod mierzenia stopnia strącania tłuszczu przy jednoczesnym poddaniu danego produktu tłuszczowego silnie wzmożonemu procesowi autooksydacji

przez podwyższenie temperatury lub zwiększenie ciśnienia cząsteczkowego i stężenie tlenu. Podwyższenie temperatury powyżej 70°C zmienia znacznie mechanizm autooksydacji, ponieważ (1) wstrzymuje czynność enzymów pomagających w samoutlenianiu w temperaturach niż-

szych oraz (2) zmienić może strukturę samych tłuszczów. Szybkość absorpcji tlenu przez olej śledzić można również przez pomiar spadku ciśnienia gazowego tlenu w zamkniętym układzie tłuszcz - tlen. Dla śledzenia aktywności poszczególnych antyutleniaczy stosuje się zwykle pomiar tzw. współczynnika odpornościowego „S₀” danego antyutleniacza czyli stosunku okresów indukcyjnych przy samoutlenianiu danego

tłuszczu z dodatkiem i bez dodatku określonej ilości antyutleniacza w takich samych warunkach. Zaznaczyć tu należy, że współczynniki odpornościowe danego antyutleniacza zależą od jego koncentracji oraz inne są dla każdego stabilizowanego przez niego tłuszczu. Np. L o v e r n (1945) podaje przykłady różnego działania tych samych antyutleniaczy na różne systemy podlegające autooksydacji.

Tabela Nr 6

Hematyna — kwas linolowy		Tłuszcz masła 100° C		Naświetlany karoten	
c = 0, 0001%	S ₀	c = 0,01%	S ₀	c = 0,01%	S ₀
Pyrokatechina	4,7	Pyrogalol	10,0	Pyrogalol	8,6
Hydrochinon	2,2	Hydrochinon	7,9	Hydrochinon	3,6
Pyrogalol	1,8	Galusan etylowy	6,3	Pyrokatechina	3,1
Galusan etylowy	1,7	Pyrokatechina	5,0	Galusan etylowy	2,4

c=stężenie antyutleniacza

S₀=współczynnik odpornościowy.

W produktach rybnych zawierających znaczny procent tłuszczu zjawisko tranowacenia odgrywa poważną gospodarczą rolę. Tranowacenie wyraża się jako żółknięcie a następnie brązowienie powierzchni ryby mrożonej lub wierzchniej warstwy olejowej w beczkach z rybą soloną. Produkt nabiera odrażającego zapachu zepsutego tranu i gorzkiego smaku.

Proces tranowacenia jest najmniej niebezpieczny dla konserw puszkowych pod warunkiem, aby surowce użyte do puszkowania były całkowicie świeże, a puszka przed zamknięciem została ewakuowana z powietrza. W puszkach zawierających powietrze proces tranowacenia będzie przebiegał aż do czasu całkowitego zużycia tlenu.

Najbardziej narażone na tranowacenie są produkty rybne utrwalane przez mrożenie, solenie, suszenie lub przez połączenie tych metod. Tranowacenie jako proces dość powolny nie dotyczy zwykle nie utrwalonego towaru świeżego, ponieważ inne procesy rozkładowe jak np. gnicie prędzej zniszczą rybę przechowywaną w normalnej temperaturze, aniżeli proces autooksydacji tłuszczu da się organoleptycznie stwierdzić. Również ryby wędzone na gorąco jako produkt przeznaczony do szybkiej konsumpcji rzadko kiedy wykazują objawy tranowacenia szczególnie, że zawarte w dymie substancje fenolowe

mają oprócz własności bakteriobójczych pewne własności antyutleniające. Ryba suszona podlega zwykle bardzo silnemu procesowi stranowacenia, tak, że tłuste ryby suszone na słońcu w wolnym powietrzu są dla przeciętnego Europejczyka niejedliwe. Przemysł suszenia ryb półtłustych i tłustych up. wobył rozwinięty jest szeroko w południowej Rosji, ponieważ tamtejszy rynek przyzwyczajony jest do tego rodzaju towaru (K a s a t k i n — 1940). W Anglii przeprowadzano próby suszenia śledzia w piecach suszarniczych przy czym do suszącego powietrza dodawano nieco dymu dla wykorzystania antyutleniających własności fenolowych składników dymu. Proces suszenia tzw. bałyków czyli suszonych kawałków jesiotra, białugi itp. uchodzących w Rosji za duży przysmak jest również zwykle połączony z słabym wędzeniem dzięki czemu otrzymany produkt nie jest stranowaciły.

Suszenie świeżego (sztokfisz) lub solonego (klipfisz) dorsza rozpowszechnione jest szeroko szczególnie w Norwegii i daje produkt o stosunkowo niskich wartościach smakowych, będący pożywieniem ubogich warstw ludności południowej Europy i Ameryki. Kwestia tranowacenia tłuszczu nie gra w tym produkcie większej

roli z powodu nieznacznej zawartości tłuszczu w rybach z gatunku dorszowatych.

Ryba utrwalona przez szybkie zamrożenie i przechowywana w odpowiednio niskiej temperaturze podlega dwu zasadniczym procesom obniżającym jej jakość. Są to (1) wysychanie i (2) tranowacenie związane też z niekorzystną zmianą koloru mięsa. Dla obu tych procesów najlepszym środkiem zapobiegawczym jest hermetyczne odizolowanie ryby od otoczenia. Najłatwiej osiąga się to przez pokrycie powierzchni ryby ścisłą warstwą lodu czyli tzw. „glazurą” lub przez opakowanie ryby w materiał nieprzepuszczalny dla wilgoci i powietrza. Jeśli ryby przechowywane są w temperaturze za wysokiej (0° do — 20°C) wtedy do wyżej podanych procesów dochodzą jeszcze dwa procesy zepsucia polegające na (3) rekryształizacji bezpostaciowego lodu (powstałego przy prawidłowo

prowadzonym szybkim zamrażaniu) a powstaniem grubszych kryształów lodu rozrywających strukturę komórkową i (4) denaturacji białek (głównie miozyny) wskutek odciągnięcia ich strukturalnej wody. Wg minimalnych przepisów angielskich ryby tłuste powinny być przechowywane w temperaturze niższej od — 30°C w okresie nie dłuższym od 6 miesięcy.

Tranowacenie ryby mrożonej poznać jest łatwo po tworzących się żółtych plamach na powierzchni ryby i po charakterystycznym zapachu rozmrożonego produktu.

W Kanadzie przeprowadzano w ostatnich latach (Tarr 1945— 1948) wiele prób nad zanurzeniem ryb tłustych w roztworach różnych antyutleniaczy i proutleniaczy, przed procesem zamrażania. Poniższe tabele pokazują zmiany tłuszczów w czasie przechowywania tak przygotowanego produktu.

Tabela Nr 7

Wpływ galusanu etylowego i soli kuchennej na tranowacenie mielonego mięsa łosia przechowywanego w —10° C (Tarr — 1945)

Czas przechowywania Dni	L i c z b a n a d t l e n o w a			
	bez antyutleniacza	0,02% galusanu etyl.	1% NaCl	1% NaCl + 0,2% galusanu etyl.
27	10	0,8	25,5	1,1
47	12,1	4,5	27,8	2,3
104	17,1	6,2	20,1	6,2
133	15,4	8,5	22,4	5,3

Tabela Nr 8

Wpływ różnych antyutleniaczy na tranowacenie (l. nadtlenu) mielonego mięsa łosia i śledzia przechowywanego w temp. — 20° C. Ilość antyutleniaczy 0,05% (Tarr — 1945)

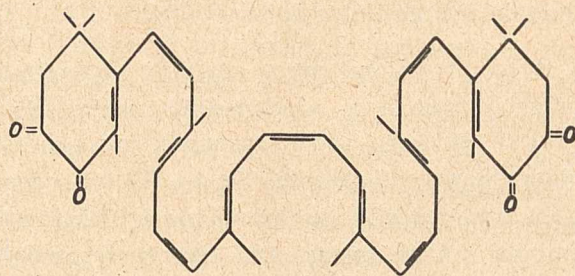
	Ilość dni	Bez antyutleniacza	Galusan etylowy	Galusan propylowy	Kwas askorbinowy	Tiomocznik	Cysteina	Tiodwupropionian laurynowy
Łosoś	55	1,0	0	0	0	0,3	0,3	1,0
	103	2,2	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	1,9
	176	5,6	2,0	1,5	0,2	5,0	5,0	4,6
Śledź	57	1,9	0,1	0,5	0,5	0,9	0,5	1,5
	100	3,3	1,1	1,6	1,1	15,7	2,4	4,3
	150	5,5	2,0	2,9	2,6	42,3	3,7	5,2

Tabela Nr 9

Wpływ 5, 10 i 20 minutowego zanurzenia mrożonych filetów z łososia w 1% wodnym roztworze kwasu askorbinowego na tranowacenie i na zawartość kwasu askorbinowego w mięsie (Tarr — 1946)

	% kwasu askorbinowego w mięsie	Liczba nadtlenna po	
		70 dniach	120 dniach
Bez zanurzenia	0,0025	3,4	10,1
Zanurzenie 5 min.	0,043	0,5	0,9
„ 10 „	0,057	0,3	0,5
„ 20 „	0,080	0,1	0,2

Tabele wykazują silne działanie antyutleniające kwasu askorbinowego, polegające prawdopodobnie na tym, że kwas askorbinowy jako dobry antyutleniacz pomocniczy tworzy układ z jakimś antyutleniaczem głównym znajdującym się w naturalnym tłuszczu badanych ryb. Ponadto kwas askorbinowy powoduje obniżenie potencjału redoksowego na powierzchni ciała ryby. Dalsze badania Harveya (1947) potwierdziły wyniki Tarr'a dotyczące wyraźnego stabilizującego działania kwasu askorbinowego też i dla ryb innych. Stabilizowanie przy pomocy galusanu etylowego dawało bardzo dobre zachowanie czerwonej barwy filetów łososia, podczas gdy brak stabilizatora powodował wyraźne blednięcie mięsa ryby, powodowane utlenianiem barwnika karotenoidowego — astacenu.



Wpływ proutleniający soli kuchennej istnieje we wszystkich stosowanych temperaturach i polega na przyspieszeniu enzymatycznej reakcji utleniania tłuszczu. Również NaNO_2 ma w temperaturach poniżej 0°C wpływ proutleniający podczas gdy w temperaturze powyżej 0°C działa antyutleniająco, przy czym działanie to jest prawdopodobnie wynikiem bakteriostatycznego działania na drobnoustroje powodujące utlenianie tłuszczu.

Proces zanurzania filetów rybnych w roztworach antyutleniaczy przed mrożeniem jest metodą dość tanią (ca 1,5 centa ameryk. na 1 kg łososia) i lepszą od glazurowania, ponieważ ten ostatni sposób ma następujące ujemne cechy: (1) zwiększa wagę ryby (2) glazura jest krucha i łatwo odpada (3) przy rozmrażaniu tworzy się większa ilość wycieku, która zawilgocić może opakowanie (4) mięso nasiąka wodą przez co utrudnionym jest późniejszy proces smażenia. Wpływ dodatku antyutleniaczy do glazury lodowej pokazuje poniższa tabela.

Tabela Nr 10

Wpływ dodatku antyutleniaczy do glazury lodowej przy mrożonych dzwoneczkach łososia

Ilość dni:		L. nadtlenna	
		41	84
Nie glazurowany		4	8,5
Glazurowany czystą wodą		0,7	4,9
„ 0,5% galusanem etylowym		0,6	1,8
„ 0,5% kwasem askorbinowym (lub askorbinianem Na)		0,2	0,2

Oprócz dodatku antyutleniaczy próbowano również przechowywać mrożone ryby w atmosferze gazu obojętnego (Tarr — 1946). Proces ten jest technologicznie trudny do opano-

wania, ponieważ przed składowaniem w gazie obojętnym należy dany produkt poddać działaniu próżni dla usunięcia tlenu zaadsorbowanego w mięsie ryby. Przechowywanie w atmo-

sferze azotu dawało lepsze wyniki aniżeli przechowywanie w dwutlenku węgla, ponieważ w tym ostatnim wypadku produkt nabierał nie miłego smaku ubocznego powodowanego prawdopodobnie przez minimalne zanieczyszczenia w technicznym CO₂.

Wszystkie metody zapobiegające jęlczeniu mrożonych produktów rybnych można zestawić następująco:

- 1) Glazurowanie a) czystą wodą
b) wodą z dodatkiem antyutleniaczy.
- 2) Zamrażanie w blokach lodowych (z dodatkiem lub bez dodatku antyutleniaczy).
- 3) Unikanie stykania się ryby z roztworem soli kuchennej i metalami mającymi działanie prooksydacyjne.
- 4) Szczelne opakowanie (np. w celofan) lub pokrywanie roztworem kolodiu.
- 5) Przechowywanie w atmosferze gazów obojętnych.
- 6) Zanurzenie w wodnych (lub olejowych — Daubert i Longenecker — 1947 oraz Stansby i Dassow — 1947) roztworach antyutleniaczy.
- 7) Chronienie przed dostępem światła.
- 8) Przechowywanie w możliwie niskiej temperaturze (poniżej —30°C).
- 9) Mrożenie ryb nie pochodzących z okresu żerowania, ponieważ w okresie tym ryba zawiera w jelitach większą ilość enzymów utleniających z grupy lipooksydaz.

Wpływ obniżenia temperatury na tranowacenie wskazuje tabela 11 (Tarr — 1947).

Tabela Nr 11

Wpływ niskiej temperatury na tranowacenie tłuszczu w mielonym mięsie łososia (tranowacenie wyrażone przy pomocy liczby nadtlenowej.)

Ilość dni	32	64	96	140	212	361
— 10°C	2,1	8,1	21,8	15,6	25,4	23,7
— 20°C	0,5	0,2	2,7	2,8	6,8	13,7
— 28° C	—	0,5	0,6	1,0	2,7	4,1

Tabela 12 pokazuje zmiany w zawartości kwasu askorbinowego w mięsie łososia podczas przechowywania w temperaturze — 20°C. Do badania wzięte były dzwonki łososia zanurzone w 0,05% roztworze kwasu 1-askorbinowego za-

winięte w celofan i zamrożone w szybkim strumieniu powietrza w temp. —20°C. Wyniki wskazują, że zawartość kwasu 1-askorbinowego spada w pierwszych chwilach szybciej (prawdopodobnie w czasie samego zamrażania) a następnie opada stosunkowo powoli.

Tabela 12

Trwałość kwasu 1-askorbinowego w mięsie mrożonego łososia

Ilość dni	0	4	35	118	205
% kwasu 1-askorbinowego w mięsie	0,049	0,0400	0,0371	0,0346	0,0294

Ryba tłusta konserwowana przez proces solenia podlega również zjawisku tranowacenia. W technice rozróżniamy dwa sposoby solenia: solenie na mokro, gdzie ryba składowana w odpowiednich zbiornikach jest całkowicie zalana solanką i solenie na sucho, podczas który ryby przesypane ziarnistą solą układa się w stopy a tworząca się solanka swobodnie odcieka nie przykrywając ryb. Solenie na sucho nie nadaje się dla długotrwałej konserwacji ryb tłustych, ponieważ tlen powietrza mając swobodny dostęp łatwo powoduje szybkie tranowacenie tłuszczu. Jeśli ryba jest całkowicie pokryta nasyconym roztworem soli, w którym rozpuszczalność tlenu jest minimalna, wtedy dostęp tlenu powietrza jest bardzo silnie zredukowany. Wynika stąd konieczność pilnej kontroli, dobrego wypełnienia beczki solanką i właściwego stężenia solanki. Próbowano z dodatnim wynikiem stosować solankę z dodatkiem antyutleniaczy jak NDGA, galusan etylowy, wyciąg z maki owsianej itp. Innym sposobem zapobiegającym tranowaceniu było zanurzanie solonych śledzi lub makreli w 0,2% roztwór NDGA w rafinowanym oleju kokosowym lub utwardzanym oleju bawełnianym. Zużycie oleju wynosiło ca 3 kg na 100 kg solonej ryby (Silver 1945). Dalszymi czynnikami zmniejszającymi proces tranowacenia są: podobnie jak dla innych produktów, obniżenie temperatury, chronienie przed dostępem światła i możliwe wyeliminowanie zanieczyszczenia solanki metalami ciężkimi. Wpływ zawartości soli w solance jest dla ryb tłustych różny; zwiększenie zawartości soli zmniejsza wprawdzie rozpuszczalność tlenu w solance, ale wyższy procent soli silniej katalizuje enzymatyczny proces utleniania tłuszczu. Dlatego przy soleniu bardzo tłustej i delikatnej

ryby jaką jest np. wcześniej łowiony śledź — matias stosujemy niższe stężenie solanki i niższą temperaturę przechowywania, która znacznie wstrzymuje szkodliwe procesy enzymatyczne. Działanie enzymów z grupy lipoksydaz najwyraźniej występuje w rybach solonych, ponieważ w produkcji tym enzymy nie zostały zniszczone przez ani żaden proces termiczny jak np. sterylizacja, gorące wędzenie lub technologiczny proces produkcji jadalnego tłuszczu rybnego ani osłabione w swoim działaniu przez odcignięcie wody w produkcji suszonym lub znaczne obniżenie temperatury w produkcji mrożonym.

Summary

Data concerning the fat content of fishes from different species are given.

Rancidity of fats due to hydrolysis and autooxydation is characterised.

Methods of determining the degree of autooxidation and the means of preventing autooxidation of fats are discussed.

Literatura

1. Banks A., J. Soc. Ch. Ind. 56 (1937) 13.
2. Black H. C., U. S. Quartermaster Corps. Manuel 17—7 (1945) 35.

3. Bramsnaes F., Conserves 6 (1948) 56, 66.
4. Brocklesby H. N., Fish Res. B. Canad. Bull. 59 (1941).
5. Bucher D. L., Fish Mark. News 7 (1945) 17.
6. Daubert B. F., Longenecker H. E., Food Technol. 1 (1947) 7.
7. Denstedt O. F., Brocklesby H. N., J. Biol. Bd. Can. 1 (1936) 487.
8. Golumbic C., QCM — 17—7 (1945) 93.
9. Grossfeld J., Fette u. Oele — Berlin 1939 (282—314).
10. Harvey E. W., wg. Bramsnaes'a.
11. Jacobs M. B., Synt. Food Adjuncts — New York 1947, 241.
12. Kasatkin F. S., Technologia rybnych produktów, Moskwa, 1940.
13. Lea C. H., Brit. Food Invest. Spec. Rep. 46 (1938).
14. Lovern J. A., The Composition of the Depot Fats of Aquatic Animals — London 1942.
15. Lovern J. A., QCM — 17—7 (1945) 102.
16. Mattil H. A., QCM — 17—7 (1945) 90.
17. Maveety D. J., QCM — 17—7 (1945) 136.
18. Riemenschneider R. W., QCM — 17—7 (1945) 52, 98.
19. Silver R. E., QCM — 17—7 (1945) 14.
20. Stansby M. E., Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. 13 (1941) 627.
21. Stansby M. E., Dassow J. — wg. Bramsnaes'a.
22. Stevens H. H., Interim Rep. Anal. Meth. Stab. Study 1945.
23. Tarr H. L. A., Fish. Res. Bd. Can. Prog. Rep. Pac. 64, (1945) 57, 66 (1946) 17, 68 (1946) 52.
24. Tarr H. L. A., J. Fish. Res. Bd. Can. 7 (1947) 137, 7 (1948) 237.
25. Ziels N. W., QCM — 17—7 (1945) 109.

Rzut oka na związki powierzchniowo czynne

E. Raabe

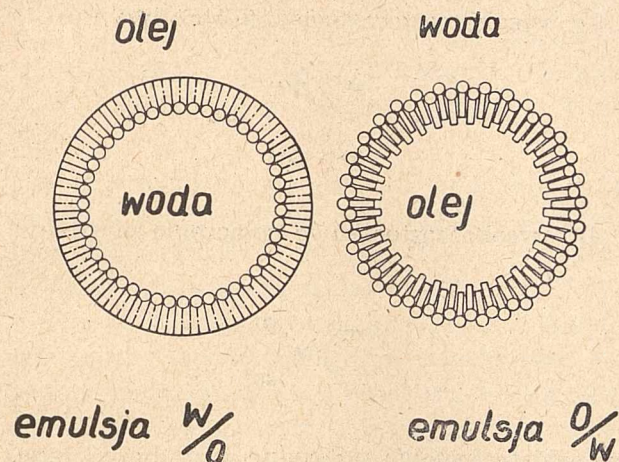
Środkami zwilżającymi nazywamy środki, które obniżają napięcie międzypowierzchniowe, powodują homogenizację dwóch faz ciekłych lub fazy ciekłej i stałej.

Siły napięcia powierzchniowego i międzypowierzchniowego, działające przeciwnie, sprawiają, że po przemieszaniu jeden z dwóch niemieszających się ze sobą składników tworzy fazę, posiadającą najmniejsze napięcie międzypowierzchniowe, przyjmując postać drobnych kuleczek. Taki stan materii nazywamy emulsją, a środki wywołujące ten stan nazywamy emulgatorami.

Przy mieszaniu ze sobą dwóch cieczy, które się w sobie nie rozpuszczają, po ustaniu ruchu mieszadła nastąpi koagulacja cząstek, znajdu-

jących się w stanie dyspersji i cieczy ulegną rozdzieleniu. Przez wprowadzenie środków, zmniejszających napięcie powierzchniowe między tymi środowiskami, możemy osiągnąć stan trwałej dyspersji tj. emulsję. Jeżeli mamy do czynienia z olejem i wodą, to stan dyspersji, w którym tworzą się kuleczki oleju, zawieszone w wodzie nazywamy emulsją O/W, a stan odwrotny, w którym kuleczki wody zawieszone są w oleju — emulsją W/O (rys. 1).

Trwała emulsja nie powinna ulegać rozdzieleniu w ciągu co najmniej 24 godzin. Na ogół biorąc emulsje stężone są trwalsze niż rozcieńczone. W celu utrwalenia emulsji dodaje się często koloidy o wysokim ciężarze cząsteczkowym rozpuszczalne w wodzie np. żelatynę, latex, sole kwasu stearowego i inne.



Rys. 1.

Niektóre emulsje rozpadają się przy dodaniu pewnych ciał stałych. Dodatek emulgatorów waha się w granicach 0,25—10%, zwykle jednak wynosi 0,25—5%, przy czym do zawiesin ciał stałych w cieczach stosuje się dawki większe niż do zawiesin cieczy w cieczach. Niedostateczne użycie środka emulgującego powoduje nietrwałość emulsji. Mydła i środki do nich zbliżone działają emulgująco w granicach pH 8 — 11. Wpływ temperatury na trwałość emulsji nie daje się ująć w ogólną zasadę.

Według Claytona emulgatory można podzielić na cztery zasadnicze odmiany:

- 1) Etery i estry,
- 2) Produkty utlenienia,
- 3) Związki kompleksowe azotu,
- 4) Produkty sulfonowania.

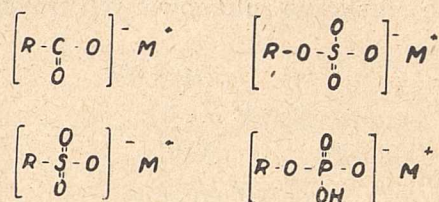
Pod względem fizyko-chemicznym związki powierzchniowo czynne dzielimy na dwie grupy:

- a. elektrolity koloidalne (jonowo-czynne),
- b. nieelektrolity (jonowo-nieczynne).

Wśród elektrolitów koloidalnych rozróżniamy:

- 1) Mydła anionowe,
- 2) mydła kationowe,
- 3) mydła anionowo-kationowe.

Według Harrisa, Epsteina i Cahna, mydła anionowe należą do następujących czterech typów:

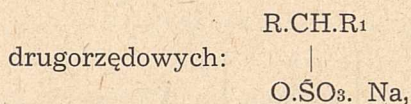


R — oznacza grupę lipofilową o długim łańcuchu alkilowym lub policyklicznym, resztę aryloalkilową itp., związaną z grupą hydrofilową.

M — jest kationem, np. K^{+} , Na^{+} , $(NH_4)^{+}$.

Mydła anionowe są znane od dawna, np. olej turecki lub mydła właściwe i wobec tego, że są one bardzo rozpowszechnione wymienimy kilka najważniejszych odmian:

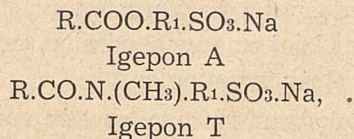
- 1) sole alkaliczne sulfonowanych alkoholi tłuszczowych: $R.O.SO_3.Na$,
- 2) sole alkaliczne sulfonowanych alkoholi



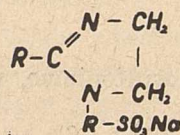
- 3) sole alkaliczne kwasów aralkilosulfonowych:



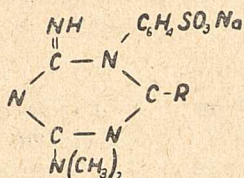
- 4) sole alkaliczne tiosiarczanów alkilowych: $R.S.SO_3.Na$,
- 5) sole alkaliczne kwasów alkilosulfonowych: $R.SO_3.Na$,
- 6) sole alkaliczne sulfonowanych produktów kondensacji:



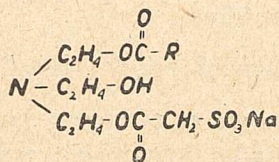
- 7) sole alkaliczne sulfonowanych alkilimido-azolin:



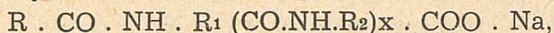
8) sole alkaliczne sulfonowanych trójazyn:



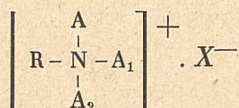
9) sole alkaliczne estrów kwasów sulfokarboksylowych z alkoholoaminami np.:



10) produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z białkami:



Mydła kationowe posiadają wzór ogólny:



R — oznacza grupę lipofilową,

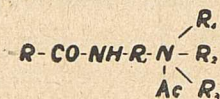
A, A₁ i A₂ — oznaczają atomy wodoru, lub reszty alkilowe, arylo-alkilowe, aryłowe, lub hetero-cykliczne,

x — jest anionem, np. Cl⁻ lub Br⁻ lub połową anionu dwuwartościowego.

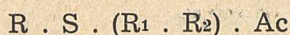
Mydła kationowe odznaczają się długim łańcuchem hydrofobowym i kationem o silnych właściwościach hydrofilowych. Niektóre z nich działają bakteriobójczo. Mydeł kationowych nie należy stosować równocześnie z mydłami anionowymi, które tracą je z roztworu lub pozbawiają właściwości powierzchniowych.

Z najbardziej znanych odmian mydeł kationowych należy wymienić:

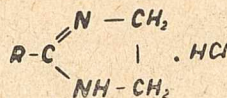
1) wysokocząsteczkowe zasady amoniowe typu Sapamin np.:



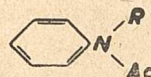
2) związki alkilosulfoniowe, np.:



3) wysokocząsteczkowe imidoazoliny, np:

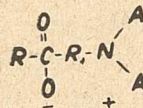


4) wysokocząsteczkowe połączenia pirydyny:



związki fosfoniowe, pochodne guanidyny i inne.

Mydła anionowo-kationowe są to związki o charakterze amfolytycznym o budowie np.:



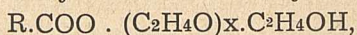
Połączenia te nie mają na ogół zastosowania przemysłowego.

Drugą grupą związków powierzchniowo czynnych są nieelektrolity, tj. mydła jonowo-nieczynnne o wzorze np.:



Mydła jonowo-nieczynne charakteryzuje obecność większych zgrupowań hydrofilowych: eterowych lub hydroksylowych. Właściwości powierzchniowe zawdzięczają one stanowi równowagi w cząsteczce między grupami polarnymi-hydrofilowymi i grupami niepolarnymi-hydrofobowymi. Należy wymienić między innymi następujące typy:

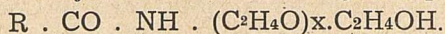
1) estry alkoholi wielohydroksylowych, np.:



2) etery alkoholi wielohydroksylowych z alkoholami tłuszczowymi, np.:



3) amidy kwasów tłuszczowych, np.:



Poza tym znane są wyższe alkohole, posiadające kilka wolnych grup OH w cząsteczce,

estry wyższych alkoholi z wielohydroksykwasami, wyższe acetale alkoholi wielohydroksylowych, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z produktami rozpadu proteiny i wiele innych.

Mydła jonowo nieczynne są niewrażliwe na twardość wody, wodorotlenki wapniowców i sole metali ciężkich. Można je stosować zarówno w środowisku kwaśnym, jak alkalicznym. Użyte łącznie z mydłami anionowymi lub kationowymi dają lepsze wyniki powierzchniowe niż poszczególne składniki. Własności emulgujące mydeł jonowo nieczynnych mogą być podniesione przez dodanie niektórych rozpuszczalników, np.: alkoholi, glikoli, eterów glikolowych lub kwasów tłuszczowych. Z punktu widzenia zachowania się względem wody, rozróżniamy trzy typy mydeł jonowo nieczynnych:

- a. niemieszające się z wodą,
- b. mieszające się ale nierozpuszczalne w wodzie,
- c. rozpuszczalne w wodzie.

Mydła nierozpuszczalne w wodzie służą do obniżania napięcia powierzchniowego olejów, do zwilżania pigmentów w oleju, do stabilizacji emulsji W/O, jako środki smarowe i zmiękczające, jako rozpuszczalniki związków polarnych i niepolarnych, jak np. oleje mineralne, barwniki itp. Stosowane są przeważnie w środowisku nie wodnym.

Mydła mieszające się z wodą stosowane są jako emulgatory w środowiskach W/O i O/W, do apretur, smarów, perfum i środków pieniających. Mydła rozpuszczalne w wodzie dają roztwory klarowne lub słabo opalizujące. Posiadają one wysokie własności zwilżające zwłaszcza w obecności elektrolitów. Niektóre z nich mają zastosowanie jako emulgatory.

W opisie środków powierzchniowo czynnych wspomniano wielokrotnie o obecności w nich grup hydrofilowych i hydrofobowych, których stan równowagi w cząsteczce danego związku wywiera decydujący wpływ na jego własności powierzchniowe. Należy więc w kilku słowach omówić ich charakterystykę.

Grupy hydrofilowe cechuje obecność jednej lub kilku grup następujących:

- 1) Obecność tlenu lub siarki związanej lub nie związanej z atomem wodoru,
- 2) Obecność grupy zawierającej azot,

- 3) Obecność grupy zawierającej siarkę lub fosfor związany z tlenem,
- 4) Obecność grupy zawierającej atom chlorowca.

Grupa hydrofobowa posiada budowę złożoną, pozbawioną elementów hydrofilowych, lub zawierającą je w znikomej ilości.

W granicy od C_{12} do C_{18} , ze wzrostem długości łańcucha zwiększają się własności dyspersyjne przy równoczesnym spadku zdolności zwilżającej i odporności na twardość wody. Rozpuszczalność związku w wodzie spada ze wzrostem długości łańcucha, wzrasta natomiast rozpuszczalność w oleju. Obecność w łańcuchu wiązań podwójnych zmniejsza jego hydrofobowość. Własności emulgacyjne istnieją jedynie przy stanie równowagi między hydrofobią a hydrofilią produktu, będącą warunkiem powstawania miceli. Środki emulgujące powinny być zaledwie rozpuszczalne w wodzie, co zwykle osiąga się przez łagodne powiększenie rozpuszczalności (np. przez zobojętnienie grupy SO_3H na SO_3Na) związku nierozpuszczalnego w wodzie.

Rozpuszczalność w wodzie węglowodorów uzyskuje się przez wprowadzenie do łańcucha grup hydrofilowych, przez powiększenie liczby grup o słabych własnościach hydrofilowych, lub przez kombinację kilku różnych grup hydrofilowych. Grupy hydrofilowe, położone na krańcach łańcucha, są bardziej efektywne niż grupy leżące pośrodku.

Powiększenie liczby grup hydroksylowych, wprowadzenie soli metali alkalicznych a zwłaszcza $(NH_4)^+$ lub pochodnych amin albo hydroksylamin wpływa dodatnio na własności zwilżające produktów.

Odnosnie związków pierścieniowych, stwierdzono, że pochodne naftalenu posiadają silniejsze własności zwilżające niż analogiczne pochodne benzenu.

Aby uodpornić środki zwilżające na działanie ziem alkalicznych, stosuje się blokowanie grup karboksylowych za pomocą estryfikacji lub amidowania, albo też redukuje się je do alkoholu. Jednakże to uodpornianie, z wyjątkiem amidowania, powoduje osłabienie własności zwilżających, co znowu powoduje konieczność dodatkowego wprowadzenia grup hydrofilowych. Reszta węglowodorowa ($C_{10}-C_{20}$) powinna być w środkach wiążących silnie rozgałęzio-

na, a w środkach zwilżających — możliwie prosta.

Zastosowanie przemysłowe środków powierzchniowo czynnych, posiada w dobie obecnej tak szeroki zasięg, że gruntowne wyczerpanie tematu wykraczałoby daleko poza szczupłą ramy niniejszego artykułu. Ograniczymy się więc do pobieżnego przeglądu dziedzin, w których środki te odgrywają dziś poważniejszą rolę.

Wśród gałęzi przemysłu, będących odbiorcami środków powierzchniowo czynnych, na pierwszy plan wysuwa się przemysł włókienniczy, stosujący środki zwilżające, emulgujące lub wiążące niemal we wszystkich procesach technologicznych.

Do oczyszczania i mycia włókna używane są, obok mydła i oleju tureckiego, środki zwilżające anionowe, wśród których przeważnie spotykamy typy następujące: sulfonowane alkohole, sulfoniany arylo-alkilowe, sole sulfonowanych estrów kwasów tłuszczowych (np. Igepon T) lub sulfonowane pochodne kwasów dwukarboksylowych.

Do zwilżania tkanin przy barwieniu stosuje się mydła anionowe o szczególnie wysokiej wartości zwilżającej, np. sulfonowane alkohole z dodatkiem NaCl lub Na_2SO_4 . Do zwilżania przy merceryzacji używa się m. in. etery alkoholi wielohydroksylowych. Wielkie usługi oddają mydła kationowe, jako środki pomocnicze przy barwieniu tkanin oraz jako środki rezerwujące przy drukowaniu. Znalazły one również zastosowanie przy impregnacji przeciwmołowej wełny.

Do emulsji smarowych stosowanych przy tkanin używane są mydła anionowe, np. sulfoniany kwasów tłuszczowych lub alkoholi.

W przemyśle farmaceutyczno-kosmetycznym środki powierzchniowo-czynne stosuje się do wyrobu emulsji obu typów: O/W i W/O.

Emulsje O/W, tzw. mleczka są przyrządzane przeważnie przy pomocy pochodnych mono lub trójetanolaminy, estrów glikolowych lub soli amonowych kwasów tłuszczowych, alkoholi sulfonowanych, sulfonianów alkilowych, arylo-owych lub alkilo-arylowych.

Kremy, stanowiące emulsję W/O, wyrabia się przy użyciu lanoliny, cholesterolu, lecytyny lub alkoholi tłuszczowych. Do kremów i maści stosuje się również środki powierzchniowe jonowo nieczynne, nierozpuszczalne w wodzie.

W metalurgii środki powierzchniowo czynne znalazły dwojakiego rodzaju zastosowanie:

- 1) do zwilżania powierzchni metali przy spawaniu, lutowaniu lub galwanizacji, gdzie używane są mydła anionowe, np. siarczanowy alkoholi tłuszczowych, sulfoniany alkilowe lub arylo-alkilowe, pochodne etanolaminy i inne.
- 2) do flotacji, tj. do wyodrębniania rud metalicznych i innych minerałów z mieszaniny z iłem, piaskiem, gliną itp. za pomocą piany.

Zjawisko pienienia jest stanem dynamicznym materii, który powstaje przy istnieniu mieszanej fazy międzypowierzchniowej. Jest to stan nie trwały, gdyż towarzyszy mu znaczne zwiększenie się powierzchni, podczas gdy układ dąży do zajęcia powierzchni minimalnej. Dlatego też wprowadzenie środków o niskim napięciu powierzchniowym sprzyja tworzeniu się piany. Najkorzystniej działają w tym względzie środki o cząsteczce średniej wielkości, wykazujące właściwy stosunek pomiędzy rozpuszczalnością a aktywnością powierzchniową. Należy nadmienić, że zdolność tworzenia się piany istnieje jedynie przy określonym stężeniu środka powierzchniowo-czynnego, gdyż wartość napięcia powierzchniowego pozostaje w funkcjonalnej zależności od stężenia.

Środki pieniące składają się, podobnie jak każdy środek powierzchniowo czynny, z grupy polarnej — hydrofilowej i grupy niepolarnej — hydrofobowej.

Do związków powierzchniowo czynnych, używanych do flotacji, należą m. in.: oleje sulfonowane, lub halogenizowane, kwasy karboksylowe i ich sole rozpuszczalne w wodzie, lub czwartorzędowe zasady amoniowe.

Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych w produkcji farb drukarskich ma na celu spowodowanie należytej dyspersji pigmentów oraz wsiąkania farby w papier. W przemyśle tym używane są m. in. mydła anionowe i pochodne lecytyny.

W klejach obecność środków obniżających napięcie powierzchniowe wpływa korzystnie na przyleganie ich do materiałów, podlegających sklejeniu. Do tego celu stosuje się, między innymi, oleje sulfonowane, mydła anionowe i pochodne trójetanolaminy.

Środki powierzchniowo czynne używane są również do wyrobu smarów, w których — obok

lepkości — zagadnienie napięcia powierzchniowego posiada zasadnicze znaczenie.

Przy produkcji niektórych środków spożywczych np.: kremów, sosu majonezowego, musztardy itp. emulgatory mają szerokie zastosowanie.

Środki czynne powierzchniowo używane są również w przemyśle garbarskim. Dodanie do kąpieli wodnej produktu obniżającego napięcie powierzchniowe znakomicie ułatwia rozmoczenie wysuszonych skór surowych. W tym przypadku duże usługi oddają mydła kationowe, które wprawdzie wykazują nieco słabsze własności zwilżające, ale posiadają zdolności bakteriobójcze. Przy zmiękczeniu skór po garbowaniu za pomocą emulsji tłuszczowej działanie mydeł anionowych przewyższa pod względem własności emulsyjnych działanie mydeł właściwych lub olejów sulfonowanych. Nie mniej korzystne okazało się stosowanie środków powierzchniowoczynnych do apretury.

Główny Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie zajmuje się obecnie, między innymi, badaniami nad nowymi zastosowaniami środków powierzchniowo czynnych w garbarstwie.

Summary

An introduction of agents lowering the surface tension prevents separation of two immiscible liquids. When oil is dispersed in aqueous medium the emulsion formed is marked o/w the opposite state of dispersion w/o.

The following division of emulsifiers is given by Clayton:

1. Ethers and esters.
2. Oxidation products.
3. Nitrogen complex.
4. Sulfonation products.

The other kind of classification is based on physico-chemical data:

1. Non electrolytes.
2. Colloid electrolytes.
 - a) anion soaps,
 - b) kation soaps,
 - c) anion-kation soaps,
 - d) non-ionic soaps, containing ether or hydroxyl groups.

Surface activity depends on the equilibrium between hydrophilic and hydrophobic groups.

The application of surface active agents in industry is described.

Nowa substancja przeciwstukowa

St. Ciborowski

Niesłychanie szybki rozwój motoryzacji opartej o silniki spalinowe postawił przed przemysłem chemicznym poważne zagadnienie dostarczania wciąż wzrastającej ilości wysokogatunkowego paliwa płynnego. Początkowo rola przemysłu chemicznego ograniczała się do przeróbki paliwa naturalnego — ropy naftowej. Zapotrzebowanie na benzynę okazało się jednak tak wielkie, że dziś już otrzymuje się pokażne jej ilości drogą syntetyczną i znaczenie paliwa syntetycznego będzie niewątpliwie coraz większe.

Wyprodukowanie odpowiednich ilości paliwa płynnego nie wyczerpuje jednak zagadnienia; dochodzi bowiem drugi ważny czynnik — jego jakość. Jakość benzyny zależy od jej wartości kalorycznej, lotności, punktu zapłonu itd. oraz od — będącej tematem niniejszego artykułu — jej liczby oktanowej.

Przy sprężaniu mieszanki benzynowo-powietrznej w cylindrze silnika spalinowego wy-

stępuje zjawisko tzw. stukania, które polega na pewnego rodzaju przedwczesnej detonacji. Stukanie wpływa destrukcyjnie na silnik a przede wszystkim obniża jego moc. Im większe sprężanie, tym silniej występuje zjawisko stukania. Z drugiej jednak strony wysoki stosunek sprężania (tj. stosunek objętości mieszanki przed sprężeniem i po sprężeniu) prowadzi do lepszej wydajności silnika, do lepszego wykorzystania paliwa. Poniżej pewnego stosunku sprężania dla danego paliwa zjawisko stukania w ogóle nie występuje. Zwiększając sprężanie zwiększa się moc silnika, następnie zaczyna występować stukanie i, przy dalszym powiększaniu stosunku sprężania, moc silnika obniża się.

Zjawisko stukania zostało ujęte ilościowo. Jako wzorzec służą mieszanki składające się z *n* — heptanu i izooktanu, przy czym dla czystego izooktanu przyjęto wartość 100, a dla *n* — heptanu 0. Wartość ta jest to tzw. liczba oktanowa benzyny.

Z biegiem czasu okazało się, iż w ten sposób określona liczba oktanowa, szczególnie jeżeli chodzi o paliwa do silników lotniczych, nie charakteryzuje wyczerpująco własności stukowych paliwa płynnego. Zostały opracowane inne metody określania tych własności np. tzw. metoda C₃. W niniejszym artykule chodzi o porównanie różnych wielkości, będą się w dalszym ciągu opierał o liczbę oktanową określoną na zasadzie własności stukowych mieszanek n-heptanu i izooktanu.

W tablicy I podany jest dopuszczalny stosunek sprężania w zależności od liczby oktanowej benzyny.

T a b l i c a 1.

Liczba oktanowa	Maksymalny stosunek sprężania
55	4,4 : 1
78	6,0 : 1
87	7,0 : 1
93	8,0 : 1
96	9,0 : 1
98	10,0 : 1
100	11,0 : 1
101	12,0 : 1
102	12,5 : 1

W r. 1927 stosowano paliwo o liczbie oktanowej ok. 55, co pozwalało na sprężanie nie większe niż 4,4 : 1, obecnie przeciętnie benzyna posiada liczbę oktanową ok. 70 — 72 i stosuje się silniki o sprężaniu ok. 6 : 1.

Gdyby stosować benzynę o liczbie oktanowej 102 i silniki o stosunku sprężania 12,5 : 1, zużycie paliwa zmalałoby o ca 30%. Widać stąd, iż zagadnienie posiada duże znaczenie praktyczne.

Badania nad podniesieniem liczby oktanowej prowadzone są już od dawna. Stosuje się tutaj szereg substancji, które podzielić można na dwie grupy. Pierwsza grupa są to związki posiadające własności przeciwstukowe. Dodane do benzyny w ilości ułamka procenta podnoszą wybitnie jej liczbę oktanową. Najbardziej znane są tu: czteroetylen ołowiu i karbonylen żelaza.

Druga grupa — to związki palne o wysokiej liczbie oktanowej. Dodawane bywają do benzyny w stosunkowo dużych ilościach. Do związków tych należą: benzen i alkylobenzeny, głów-

nie kumen (izopropylobenzen), węglowodory parafinowe o łańcuchach rozgałęzionych np. izooktan, pewne etery, jak eter dwuizopropylo- wy, alkohole — jak powszechnie stosowany do mieszanek pędnych alkohol etylowy.

W procesie krakowania specjalnego wyższych węglowodorów otrzymuje się mieszaninę związków wysokooktanowych. Dlatego też benzyna z krakowania stosowana jest tam, gdzie stawiane są najwyższe wymagania, tj. w lotnictwie. Dobrą benzynę otrzymuje się także przez wysokociśnieniowe uwodornianie węgla. Natomiast benzyna z syntezy Fischera — Tropscha posiada liczbę oktanową mniejszą niż naturalna.

Benzyna, otrzymywana z ropy naftowej, ma liczbę oktanową ok. 60, zależnie od pochodzenia ropy; alkylobenzeny i węglowodory izoparafinowe — 100 i więcej.

Ponieważ liczba oktanowa jest własnością w przybliżeniu addytywną, oczywistym jest, iż możliwości stosowania mieszanek benzyny i wysokooktanowych węglowodorów są ograniczone. Mieszaniki te zawsze będą miały liczbę oktanową wiele niższą od 100, jeżeli ich podstawą będzie benzyna naturalna. Dotychczas znane związki o własnościach przeciwstukowych także mają ograniczone zastosowanie. Jeżeli chodzi o najlepszy spośród nich, czteroetylen ołowiu, to tylko pierwsze jego porcje wprowadzone do benzyny dają dobre wyniki, wpływ dalszych porcji jest coraz to mniejszy. Np. dodanie 0,02% czteroetylenku ołowiu do mieszaniki o liczbie oktanowej 83 podwyższa tę liczbę do 90, lecz następne 0,04% podwyższa ją już tylko do 94. Stosowaniu czteroetylenku ołowiu stoi również na przeszkodzie fakt, iż benzyny często zawierają związki siarki. Siarka reaguje z czteroetylenkiem ołowiu w cylindrze silnika i ołów przechodzi w związki nie posiadające własności przeciwstukowych.

Należy też zaznaczyć, iż czteroetylen ołowiu jest związkiem bardzo trującym.

Pomimo licznych wad związek ten jednak jest obecnie powszechnie stosowany jako dodatek do benzyn i wydaje się, iż nieprędko zostanie wyparty przez jakikolwiek inny związek.

Fakt, iż stosowana dziś benzyna posiada stosunkowo wysoką liczbę oktanową zawdzięcza my jednocześnie stosowaniu czteroetylenku ołowiu i związków o wysokiej liczbie oktanowej. Najczęściej są teraz w użyciu mieszaniki, składające się z benzyny, alkoholu etylowego i ben-

zenu, do których dodaje się ponadto ok. 0,1% czteroetylku ołowiu.

Zastosowanie wyżej wymienionych substancji prowadzi do otrzymania benzyny, pozwalającej na stosunek sprężania ok. 6:1 i możliwości podniesienia liczby oktanowej są już wyczerpane. Dlatego też od dłuższego czasu prowadzone są poszukiwania nowych związków o własnościach przeciwstukowych. Takim związkiem, który nie zyskał sobie jeszcze praw obywatelstwa, lecz rokuje dość duże nadzieje jest ksylidyna (aminodwumetylobenzen), a ściślej mówiąc mieszanina izomerów ksylidyn.

Własności przeciwstukowe aniliny są znane oddawna. Nie znalazła ona jednak zastosowania jako dodatek do benzyn z powodu słabej rozpuszczalności w węglowodorach, wysokiej temperatury zamarzania i stosunkowo dobrej rozpuszczalności w niej wody, która może następnie uleść wymrożeniu, zatykając przewody benzynowe. W ostatnich latach przebadano pochodne aniliny, i stwierdzono, iż ksylidyny mają zalety aniliny, pozbawione są zaś jej wad. Największymi wadami ksylidyn są: zdolność rozpuszczania gumy z syntetycznego kauczuku oraz tendencja do zmiany barwy. Zmiana barwy jest objawem wtórnym procesów chemicznych, zachodzących w ksylidynach, głównie procesów polimeryzacji. Okazało się jednak, że przy stosowaniu ksylidyny o dużej czystości oraz pewnych substancji stabilizujących, przemiany te nie występują.

Ksylidyny, dodane do benzyny w ilości do 3%, rozpuszczają się w niej dobrze i nie wpływają ujemnie na jej własności fizyczne. Stwierdzono, iż 1% ksylidyn w benzynie podnosi jej liczbę oktanową w takim stopniu, jak 6% kumenu lub 10% innych alkyllobenzenów. Wprowadzenie 3% ksylidyn do benzyny podwyższa jej liczbę oktanową średnio o ca 10 jednostek, zastępując wpływ ok. 30% alkyllobenzenów.

W ostatnich latach wojny mieszanek gazolinowo-ksylidynowe zostały zastosowane do napędu silników samolotowych. Otrzymano rezultaty pozytywne.

Ksylidyny otrzymuje się z ksylenów w dwóch stadiach: I — nitrowanie do nitroksylenów, II — redukcja do ksylidyn.

Nitroksyleny powstają przy nitrowaniu mieszaniny ksylenów i etylobenzenu.

Ze względu na bliskie temperatury wrzenia ksylenów nie oczyszcza się ich od etylobenzenu, lecz — po łącznym znitrowaniu — rozdziela się ich pochodne w dalszych stadiach procesu.

Mieszaninę nitroksylenów poddaje się redukcji. Dawniej redukowano przy użyciu żelaza metalicznego, analogicznie jak w procesie otrzymywania aniliny. Otrzymywany w ten sposób produkt był niezbyt czysty, zmieniający łatwo barwę.

Dopiero zastosowanie w procesie redukcji nitroksylenów nowoczesnej metody kontaktowego ciśnieniowego uwodorniania dało ksylidyny czyste, nadające się na domieszki do benzyn.

Na marginesie należy zaznaczyć, iż obecnie zagranicą anilinę otrzymuje się także metodą kontaktowego uwodorniania nitrobenzenu. Metoda ta okazała się tańszą i dającą lepsze produkty niż w wypadku stosowania redukcji przy pomocy żelaza.

W artykule niniejszym starałem się podkreślić, jak duże znaczenie ma wielkość liczby oktanowej benzyny, jak wielkie oszczędności może przynieść opracowanie nowych związków o własnościach przeciwstukowych. Wykrycie własności przeciwstukowych ksylidyn niewątpliwie nie pociągnie za sobą przewrotu w tej dziedzinie. Jednak wprowadzenie ksylidyn do mieszanek zawierających czteroetylek ołowiu i alkohol etylowy pozwoli na dalsze podniesienie ich liczby oktanowej, a ponadto umożliwi zaoszczędzenie benzenu, który wcześniej czy później okaże się, jako domieszka do benzyny, zbyt kosztownym produktem.

Summary

High octan number of liquid fuel enables applying high compression ratio in engines of interior combustion. The most frequently used anti-knocking substances are tetraethyllead and compounds of high octan number as benzene and alkylate, isoparaffins, ethyl alcohol.

It has been stated, that xylidines have good anti-knocking properties.

1% of xylidines added to gasoline is equal to about 10% of xylenes or alkylate.

Xylidines are produced by nitration of xylenes, followed by contact hydrogenation of nitroxylenes.

Literatura

1. A. D. Pietrow, „Sinteza i izomernyje przewraczenia alifaticzeskich uglewodorodow“ — Moskwa (1947).
2. J. F. Kunc Jr., W. C. Howell Jr., C. E. Starr Jr., Ind. and Eng. Chem., 40, 1530 (1948).
3. R. W. Scott, G. S. Tobias, P. L. Haines, Ind. and Eng. Chem., 41, 2342 (1949).
4. W. C. Offutt, J. E. Taylor, G. B. Schwartz Jr., Ind. and Eng. Chem., 41, 2359 (1949).
5. Encyclopaedia Britannica t. 15 str. 887 a i t. 12 str. 506 d. (1937).
6. Ullmann: „Enzyklopädie der technischen Chemie“, 530, 728—730 (1931).

Przegląd piśmiennictwa

Akademia Nauk ZSRR, S. J. Jelowicz i G. M. Żabrowa „Teoreticzeskije osnovy gidrirowanija żirow“ 1948 r., str. 193.

Jest to krótka monografia o uwodornianiu tłuszczów, oparta na obfitej literaturze i częściowo na własnych doświadczeniach autorów. Książka składa się z 4 rozdziałów: I rozdział omawia podstawowe fizyko-chemiczne własności procesu katalitycznego uwodorniania trójglicerydów kwasów tłuszczowych. II rozdział poświęcony jest doświadczeniom katalitycznego uwodornienia w fazie ciekłej. III i IV rozdziały poświęcone są kinetyce uwodorniania tłuszczów.

Książka jest bardzo aktualna i podaje na podstawie obszernej literatury dużo cennych wiadomości. Ponadto znajdujemy w niej próbę wytłumaczenia kinetyki tak bardzo skomplikowanego procesu jak katalityczne uwodornienie tłuszczów.

J. K.

„żurnał prikladnoj chimii“ T. XXII Nr. 12 i T. XXIII A. A. Zinowiew „Kinetika gidrogenizacja żirow“ 1949 r. N. 1.

Autor badał kinetykę uwodornienia tłuszczów metodą gazową wg rozchodu wodoru i doszedł do wniosku, że reakcja uwodornienia glicerydów kwasu olejowego jest reakcją pierwszego rzędu. Na podstawie swoich doświadczeń wyprowadza szereg wniosków odnośnie aktywności katalizatora i względnych szybkości uwodorniania poszczególnych komponentów, wchodzących w skład tłuszczów. Mianowicie: glicerydy kwasu linolowego nasycają się wodorem 10 — 40 razy prędzej niż glicerydy olejowego kwasu w zależności od warunków reakcji, zaś glicerydy kwasu linolenowego nasycają się wodorem ok. 60 razy prędzej niż glicerydy kwasu olejowego.

J. K.

H. Schönfeld „Neuere Verfahren zur Raffination von Ölen und Fetten“ r. 1931.

Książka zawiera bardzo cenny materiał odnośnie rafinacji olejów. Szczególnie dobrze opracowane są zagadnienia hydratacji i dezodoryzacji tłuszczów. Autor podaje teorię i technologię dezodoryzacji.

J. K.

Prof. Dr Erich Kadmer „Fettöle, Wachse, Harze und ihre Verarbeitungsprodukte“ r. 1949, str. 167.

Książka zawiera najważniejsze wiadomości o tłuszczach, woskach i żywicach i ich produktach, w treściwej formie z uwzględnieniem najnowszych osiągnięć.

J. K.

Dr Phil. Reinhard Lüde. „Die Gewinnung von Fetten und Ölen“ 1948 r. Wydanie II, str. 235.

Autor omawia najważniejsze metody wydobywania tłuszczów i olejów zwierzęcych i roślinnych z naturalnych surowców oraz podaje metody kontroli jakości otrzymywanych produktów.

J. K.

Dr H. Schönfeld „Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte“, Wiedeń 1936—37.

I tom (917 stron) poświęcony jest chemii tłuszczów i związków występujących obok tłuszczów (steryny, fosfatydy i inne). II tom (885 stron) poświęcony jest produkcji i zastosowaniu tłuszczów.

Jest to podstawowe obszerne dzieło, w którym podane są teoria i technologia tłuszczów.

J. K.

T. P. Hilditch, The Chemical Constitution of Natural Fats, London, Chapman a. Hall L.T.D. 1949, str. 553.

Autor książki, profesor Uniwersytetu w Liverpool jest znanym specjalistą w dziedzinie tłuszczów. Jest to obszerny opis kwasów tłuszczowych, znajdujących się w organizmach roślinnych i zwierzęcych (wodnych i lądowych) z podaniem ich własności chemicznych i fizycznych. Obszernie przedstawione są glicerydy kwasów tłuszczowych naturalne i syntetyczne. Również uwzględnione są metody rozdzielania i oznaczania ilościowego składu tłuszczów. Odrębnie potraktowana jest strona biochemiczna z uwzględnieniem mechanizmu przyswajania tłuszczów przez organizmy. Książka ta doskonale wprowadza czytelnika w dziedzinę chemii tłuszczów.

St. H.

Klare S. Markley, Fatty Acids, their Chemistry and Physical Properties. Interscience Publishers. Inc. New York 1945, Inc. New York, str. 667.

Książka o charakterze naukowym. W dziale fizycznym daje dane dotyczące się własności krystalicznych, spektralnych, termicznych, rozpuszczalności i własności w stanie ciekłym. Systematycznie podane są najważniejsze reakcje kwasów tłuszczowych, jak estryfikacja, alkilowanie, pyroliza, halogenizowanie, uwodornienie, utlenianie powietrzem i utlenianie biologiczne. Obszerne jest dział syntez kwasów tłuszczowych.

St. H.

Alton E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, Interscience Publishers, Inc. New York 1945, str. 735.

Książka ta daje tylko krótki dział chemii i fizykochemii tłuszczów natomiast szeroko uwzględnia surowce tłuszczów, statystykę produkcji i konsumpcji tłuszczów w różnych krajach. W dziale o przemysłowym otrzymywaniu tłuszczów i olejów szeroko omawia metody stosowane w przemyśle. Otrzymywanie margaryny, tłuszczów półplastycznych (shortening), mydła, materiałów malarskich, lakierów jest szeroko uwzględnione z podaniem najnowszych metod rafinacji i dezodoryzacji. Procesy, jak: estyfikacja, polimeryzacja, izomeryzacja, homogenizacja i emulsyfikacja, są omówione szeroko na podstawie bezpośredniej praktyki autora. Książka ta przedstawia dużą wartość dla praktyków z przemysłu tłuszczowego, daje dostateczny materiał naukowy i bardzo bogate dane z przemysłu tłuszczowego. Autor jako kierownik laboratorium badawczego w USA miał możliwość zetknięcia się z całą ilością przemysłu tłuszczowego w Ameryce,

St. H.

T. P. Hilditch, *The Industrial Chemistry of the Fats and Waxes*, London, Bailiere, Tindal a. Cox, 1945, str. 531.

W książce tej naukowa strona tłuszczów jest przedstawiona w skróceniu, jak również skład poszczególnych tłuszczów. Uwaga jest zwrócona głównie na otrzymywanie tłuszczów i zastosowanie ich w produktach spożywczych, w mydlarstwie, w farbách, w emaliach i w apreturze tkanin.

St. H.

W. R. Bloor, *Biochemistry of the Fatty Acids*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943, str. 387.

Jest to monografia o roli tłuszczów w życiu organizmów roślinnych i zwierzęcych. Charakterystyka fosfolipidów, glikolipidów i sulfolipidów wprowadza czytelnika w biochemię tłuszczów. Przedstawione są tu metody badawcze chemiczne, fizyko chemiczne i fizykalne w biochemii. Trawienie i absorpcja tłuszczów przez organizmy zwierzęce przedstawiona jest obszernie, z omówieniem najnowszych prac w tej dziedzinie. Książka ta jest cenną pomocą dla tych, którzy zajmują się tłuszczowymi środkami żywnościowymi.

St. H.

A. W. Ralston, *Fatty Acids and their Derivatives*. Chapman and Hall, L.T.D., London. John and Wiley, New York.

Książka ta posiadając charakter naukowy, uwzględnia własności chemiczne i fizyczne kwasów tłuszczowych, przedstawiając własności i powstawanie kryształów, jak również asocjacje molekuł tych kwasów w stanie ciekłym i ich polimeryzację. Uwzględnione tam są najnowsze prace krystalograficzne i rentgenograficzne.

St. H.

UKAZAŁY SIĘ W DRUKU

NASTĘPUJĄCE WYDAWNICTWA CHEMICZNE:

Zeszyt pierwszy cyklu wykładów wygłoszonych w ramach Wszechnicy Radiowej (str. 64, cena 60 zł)

Tematy poszczególnych wykładów z zakresu chemii stosowanej zostały wybrane i opracowane w świetle zadań i potrzeb realizacji planu sześcioletniego.

Następne broszury, zawierające wykłady w kolejności ich wygłaszania przez Radio, będą ukazywały się periodycznie.

* * *

Wyroby z żywic polichlorowinyłowych — A. S. Guljajew str. 79, cena 300 zł

* * *

Spawanie szyn ferromitem — inż. T. Bleszyński str. 64, cena 500 zł

BIULETYN GŁÓWNEGO INSTYTUTU CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Schematy urządzeń „łuku przerywanego” jako źródła emisji w analizie spektralnej

W. Kemulo i M. Michalski

Do pobudzenia emisji charakterystycznego promieniowania badanej spektralnie próbki używa się różnych metod, między innymi i łuku elektrycznego. Szczególną zaletą łuku jest wysoka czułość, przejrzystość tła zdjęć, wyrazistość linii, prawie zupełny brak linii i pasm powietrznych. Wadą łuku jest zbyt wysoka temperatura, co powoduje nadtapianie elektrod sporządzonych z metali o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia, oraz pokrywanie się elektrod warstwą tlenków (np. Al), co często wręcz uniemożliwia zapalanie i regularne świecenie łuku. W przypadku pobudzania do emisji tlenków, następuje ich szybkie parowanie, co pociąga za sobą zmianę składu analizowanej próbki.

W. Gerlach („Emissions Spektral Analyse” tom II, 1933), celem uniknięcia przegrzewania próbki, urywa łuk przy pomocy urządzenia mechanicznego. Stąd nazwa — „łuk przerywany” („Abreissbogen” — „interrupted” lub „intermitted arc”). Łuk taki, jako źródło emisji w analizie spektralnej, posiada wszelkie zalety zwykłego łuku świetlnego, nie wykazując zasadniczej wady tj. wydzielania zbyt dużej ilości ciepła.

Urządzenie W. Gerlacha polega na mechanicznych, rytmicznych oscylacjach elektrod, które w pewnej fazie ruchu sprężyste się stykają. Podczas oddalania się elektrod powstaje między nimi łuk, który gaśnie w miarę zwiększania oddalenia. Natężenie prądu w obwodzie regulowano przy pomocy zmiennego oporu, przy czym podczas zwarcia elektrod powinien w obwodzie płynąć prąd o natężeniu około 5 A. Do zasilania łuku używano prądu stałego o napięciu 110 — 180 V. Pokrywanie się elektrod z mniej szlachetnych metali warstwą tlenków podczas pracy łuku, (co powodowało zakłócenia w zapalaniu i świeceniu łuku) zwalcza się

odpowiednim ustawieniem elektrod, które podczas rytmicznego oddalania i zbliżania się zachodzą za siebie, wzajemnie się ocierają i w ten sposób tracą warstewkę tlenków.

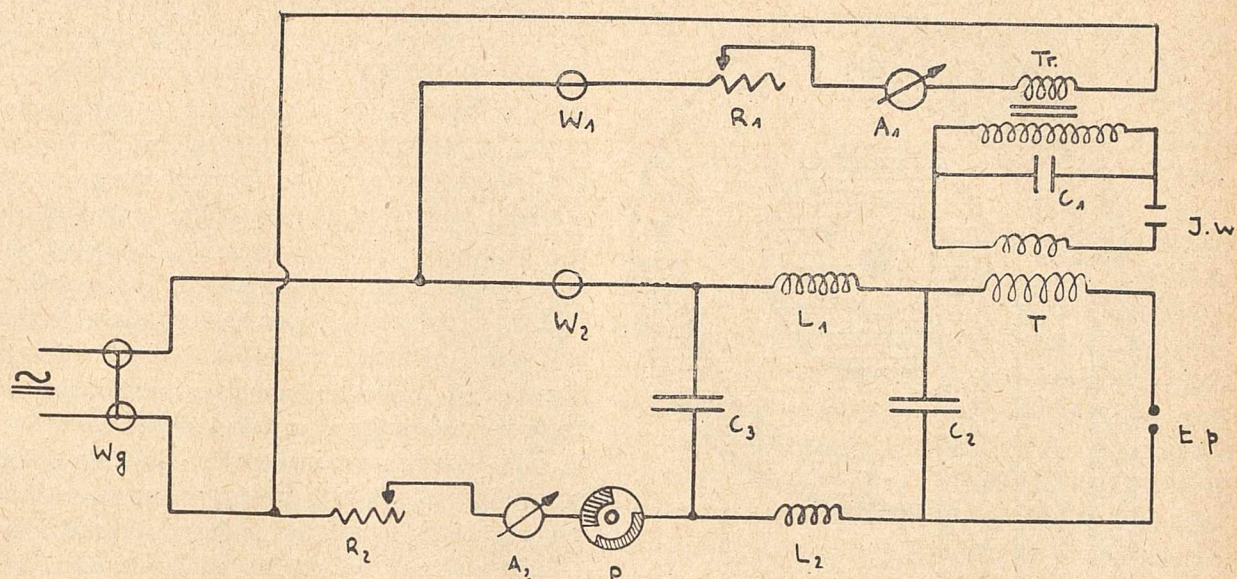
Wadą metody W. Gerlacha jest, mimo wszystko, częste niezapalanie się łuku oraz wstrząsy, którym podlegają elektrody, poruszane mechanicznie. Metoda Gerlacha wymaga również oczywiście statywu iskrowego, o specjalnej, skomplikowanej konstrukcji.

Pewne ulepszenie mechanicznego łuku przerywanego podaje Calker (J. Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene 7, 687, 1937). Urządzenie Calkera polega na zastosowaniu synchronicznego z ruchem elektrod przerywacza tarczowego, w dodatkowym równoległym obwodzie, zaopatrzonego w kondensator o dużej pojemności, celem dławienia powstającego na przerywaczu łuku. Pomysł Calkera, zasadniczo zapewnia zapalanie się i gaśnięcie łuku świetlnego zawsze w tej samej odległości obu elektrod.

W roku 1937 K. Pfeilsticker (Der Abreissbogen mit Hochfrequenzzündung“. Z. für Elektrochemie 43, 719, 1937) proponuje zastosowanie urządzenia do automatycznego zapalania łuku przerywanego, polegającego na użyciu wyładowań iskrowych o wysokim napięciu i częstotliwości. Urządzenie, zaproponowane przez Pfeilstickera, pozwala na zastosowanie łuku przerywanego przy nieruchomych elektrodach, umocowanych w normalnym statywie de Gramonta. Schemat urządzenia podaje rys. 1.

$C_1 I_w T$ — jest wysokoczęstotliwym obwodem drgającym, zasilanym przez transformator T_r .

C_1 — wysokonapięciowy kondensator (15 — 20 kV) o pojemności około 4.000 cm.



Rys. 1.

Iw — wyładowania iskrowe pomiędzy płytkowymi elektrodami cynkowymi o średnicy około 4 cm. Płytki elektrodowe, zaopatrzone w rowkowane centryczne zagłębienia, zbliżone są do siebie na odległość 2 — 3 mm.

Zmienny prąd z sieci o napięciu 220 V i natężeniu około 0,5 A zasila przez zmienny opór R_1 i amperomierz A_1 uzwojenie pierwotne transformatora Tr , o mocy około 0,25 kV, transformującego prąd zmienny z sieci o napięciu 220 V na prąd o napięciu 8—16 kV.

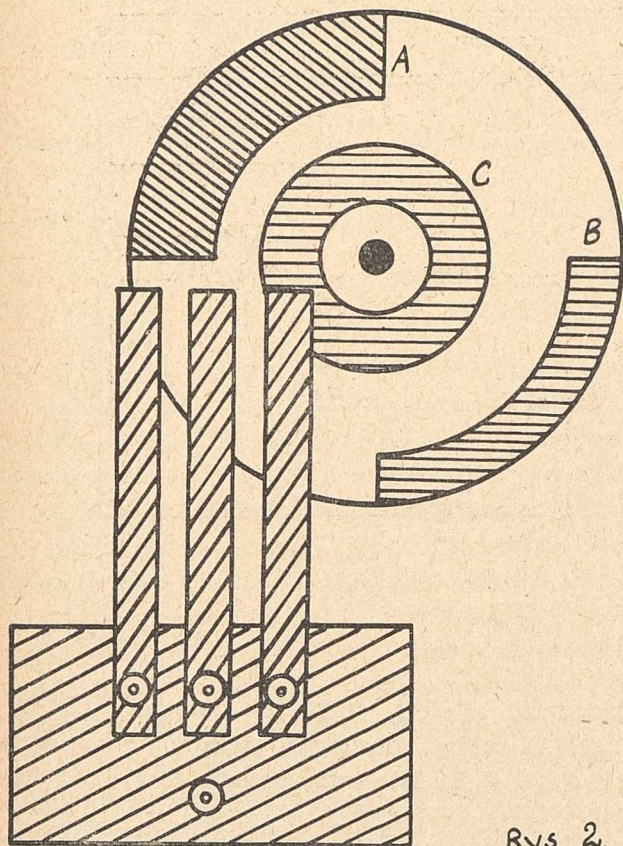
Wyładowania kondensatora C_1 przechodzą przez uzwojenie pierwotne transformatora wysokiej częstotliwości T , które składa się z 16 zwojów nieizolowanego drutu miedzianego, grubości 2 mm. Średnica zwojów powinna wynosić około 35 cm, odległość pomiędzy poszczególnymi zwojami — 2 cm. Uzwojenie wtórne transformatora T składa się z około 140 zwojów izolowanego drutu miedzianego grubości 1 mm. Średnica uzwojenia wtórnego wynosi około 26 cm. Prąd wysokiej częstotliwości, indukowany w uzwojeniu wtórnym transformatora T , tworzy obwód: wyładowania między elektrodami analizowanymi Ł. p., wysokonapięciowy kondensator C_2 (15 — 20 kV) o pojemności około 400 cm, uzwojenie wtórne transformatora T .

Równocześnie przez uzwojenie wtórne transformatora T i elektrody płynie prąd niskiego

napięcia z sieci, stały lub zmienny (180 — 220 V), który przechodzi przez opór zmienny R_2 (220 V, 10 A), amperomierz A_2 (10 A), kolektorowy przerywacz tarczowy P , cewki samoindukcyjne L_1 i L_2 i kondensator C_3 o pojemności około 1600 cm.

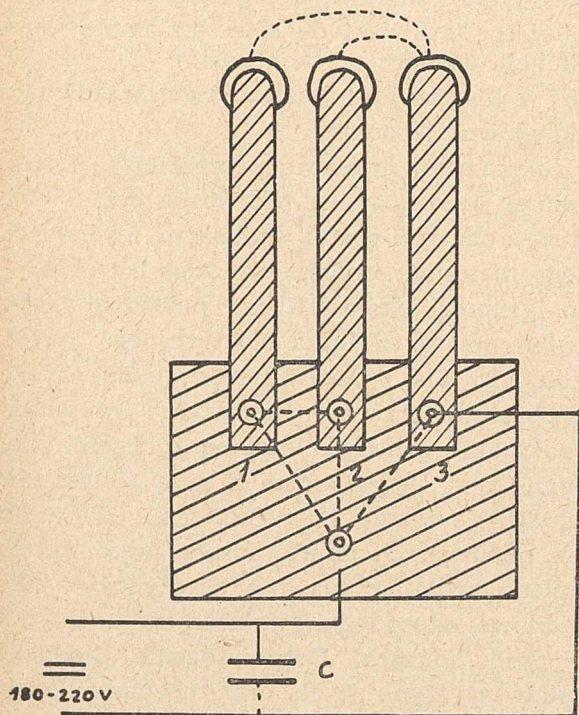
Cewki samoindukcyjne L_1 i L_2 (50 zwojów o średnicy 10 — 12 cm. drutu miedzianego grubości około 1 mm) nie przepuszczają prądu wysokiej częstotliwości do sieci. Działanie samoindukcji wzmacnia kondensator C_3 . W_g , W_1 i W_2 w powyższym schemacie oznaczają wyłączniki główne i boczne.

Kolektorowy przerywacz tarczowy P , którego rysunek schematyczny podano na rys. 2, składa się z okrągłej płytki, wykonanej z odpowiedniego materiału izolującego, średnicy około 12 cm, grubości około 0,5 cm, nałożonej bezpośrednio na oś silniczka elektrycznego o mocy około 1/25 KM, z możliwością regulacji szybkości obrotów. W tarczę przerywacza wpuszczono 3 nakładki z blachy miedzianej, grubości około 1 mm (A, B, C), połączone z sobą po przeciwnej stronie tarczy przewodnikami. Do nakładek miedzianych doprowadzają prąd niskiego napięcia zasilający łuk, trzy sprężynujące paski metalowe, odpowiednio wzmocnione na kontaktujących końcach. Doprowadzenie prądu do pasków sprężynujących, oraz schemat połączeń podaje rysunek 3. Zaciski umieszczone na dolnych końcach pasków sprężynujących, oraz w



Rys. 2.

miejsu doprowadzenia prądu z sieci, umożliwiają przy pomocy przełącznika trzy różne połączenia w przerywaczu.



Rys. 3.

Ustawienie przełącznika w położeniu 1 powoduje zwarcie prądu zasilającego łuk w okresie połowy obrotu tarczy przerywacza. Ustawienie przełącznika w położeniu 2 — daje zwarcie prądu w okresie $1/4$ obrotu tarczy. W ten sposób, regulując szybkość obrotów tarczy przerywacza i położenie przełącznika, można dowolnie regulować czas świecenia i przerwy łuku świetlnego między elektrodami. Połączenie zacisków w położeniu 3 pozwala na zwarcie przerywacza i otrzymywanie łuku stałego. Jak widać na rys. 3, równoległe do przerywacza włączono kondensator C o dużej pojemności 20 — 40 μF , którego zadaniem jest dławienie łuku, powstającego podczas pracy przerywacza, między płytkami a paskami sprężynującymi.

Oczywiście w przypadku zasilania łuku przerywanego prądem zmiennym z sieci, należy kondensator wyłączyć, w przeciwnym bowiem przypadku powstanie łuk stały.

Ponieważ intensywność światła iskry wysokoczęstotliwościowej w porównaniu do intensywności światła łuku jest nieznaczna, charakter spektrogramów, otrzymywanych przy pomocy łuku przerywanego Pfeilstickera, wykazuje całkowicie specyficzny charakter widm łukowych. Wyładowania iskrowe wysokiej częstotliwości służą jedynie do zapalania łuku, a więc i opisane przez Pfeilstickera urządzenie posiada własności identyczne z mechanicznym łukiem przerywanym Gerlacha. W porównaniu z mechanicznym łukiem przerywanym Gerlacha, urządzenie Pfeilstickera wykazuje cenne zalety. Charakter łukowy widma, otrzymanego metodą Pfeilstickera jest wyraźnie podkreślony — łuk Pfeilstickera posiada większą siłę światła spowodowaną odparowywaniem większej powierzchni elektrod, chociaż próbka zbytnio nie ogrzewa się. Łuk Pfeilstickera, zapalając się zawsze przy tym samym niezmiennym odstępzie między elektrodami, wędruje samorzutnie po powierzchni elektrod, co oczywiście daje lepsze wyniki analityczne. Nieruchome elektrody nie wymagają specjalnego, trudnego do wykonania, statywu iskrowego. Automatyczne zapalanie łuku prądem wysokiej częstotliwości działa na ogół bez zarzutu, nawet przy użyciu łatwo utleniających się elektrod glinowych, berylowych, magnezowych, ołowianych itp. Łuk przerywany Pfeilstickera daje również doskonałe wyniki w analizie materiałów pochodzenia biologicznego jak krwi, serum, części organów zwierzęcych itp.,

przy czym wilgotne substancje, umieszczone na elektrodzie pomocniczej, suszy się początkowo przy pomocy samych wyładowań iskrowych, wysokiej częstotliwości.

Przy użyciu roztworów łuk przerywany zawodzi, jednak, jak z naszych doświadczeń wynika, użycie specjalnie oczyszczonych elektrod węglowych, na których można odparować roztwory, pozwala pośrednio na użycie łuku przerywanego Pfeilstickera i do analizy roztworów.

Zasilanie łuku przerywanego Pfeilstickera można dowolnie regulować przy pomocy zmiennego oporu, stosując prądy o natężeniu od jednego do kilkunastu i więcej amperów. Nawet podczas zasilania łuku prądem o bardzo niskim natężeniu (1 — 3 A) — łuk zapala się zupełnie prawidłowo.

Wreszcie należy podkreślić, że łuk przerywany, zapalany wyładowaniami o wysokiej częstotliwości można zasiląć prądem zmiennym z sieci, co przy łuku przerywanym mechanicznie było zupełnie niemożliwe.

Wykonanie próbnej instalacji łuku przerywanego z automatycznym zapalaniem wyładowaniami wysokiej częstotliwości według Pfeilstickera nie było trudne. Mimo zastosowania kondensatorów C_1 , C_2 i C_3 o tej samej pojemności 0,005 μF (nie dysponowaliśmy dostateczną ilością wysokonapięciowych kondensatorów o różnej pojemności), oraz gotowego transformatora Tessla o innych wymiarach — łuk przerywany działał stosunkowo nieźle.

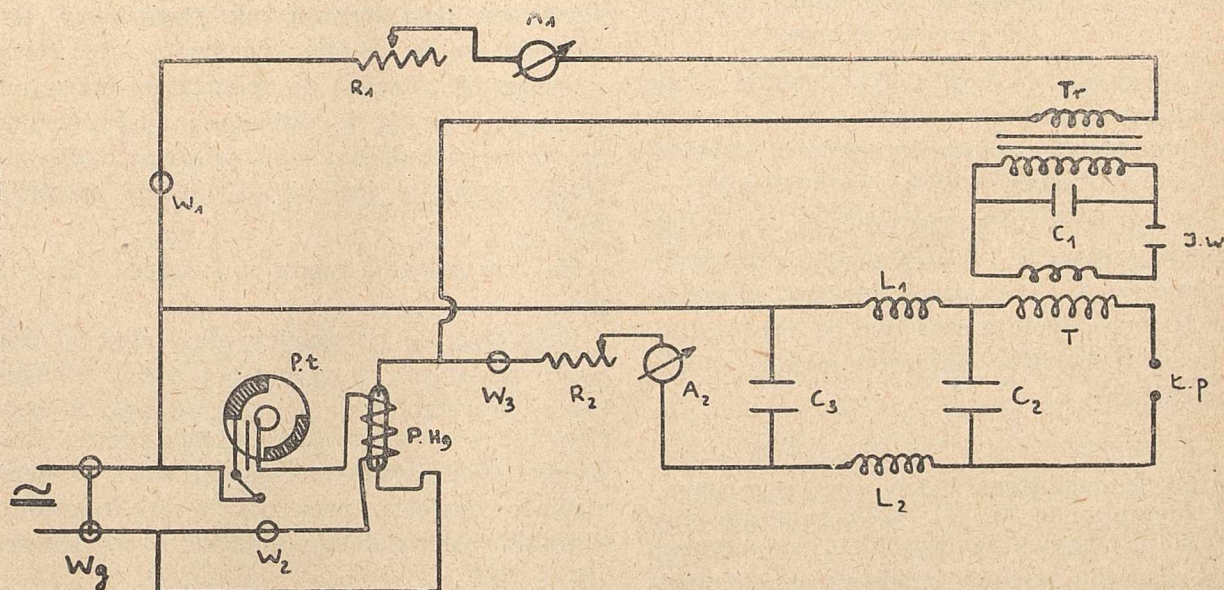
Dopiero podczas zasilania łuku prądem

zmiennym z sieci (220V) — wbrew opinii Pfeilstickera — przy większym natężeniu prądu zasilania, łuk powstający na tarczy przerywacza między miedzianymi nakładkami a paskami sprężynującymi uniemożliwił dalsze doświadczenia.

W wyniku dalszych doświadczeń zastosowaliśmy w obwodzie prądu zasilającego łuk, elektromagnetyczny, szybki przerywacz rtęciowy, sterowany kolektorowym przerywaczem tarczowym, umocowanym na osi silniczka elektrycznego na prąd stały, czerpany z małego prostownika selenowego. Następnie przerywacz rtęciowy umieściliśmy w obwodzie głównym prądu, za wyłącznikiem głównym. W ten sposób uzyskaliśmy synchroniczne przerywanie prądu w obwodzie zasilającym łuk oraz w obwodzie zasilającym transformator wysokiego napięcia Tr i uzwojenie pierwotne transformatora wysokiej częstotliwości T . Wyładowania iskrowe wysokiej częstotliwości powstawały i zapalały łuk w chwili zwarcia prądu zasilającego łuk — i gasły z chwilą jego przerywania.

Należy przypuszczać, że użycie dwu szybkich elektromagnetycznych przerywaczy rtęciowych, sterowanych tym samym przerywaczem tarczowym, w obwodzie zasilającym łuk i oddzielnie w obwodzie zasilającym transformator wysokiej częstotliwości — dałoby zapewne lepsze wyniki.

Szczegółowy schemat urządzenia zbudowanego w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego przedstawiono na rys 4.



Rys. 4.

Wg.	— wyłącznik główny
W ₁ , W ₂ , W ₃	— wyłączniki boczne
P. t.	— kolektorowy przerywacz tar- czowy
P, Hg	— szybki, elektromagnetyczny przerywacz rtęciowy na 10 — 15 Amp.
R ₂	— opornica suwakowa 50 — 100 ohmów, 10 Amp.
A ₂	— amperomierz 0 — 10 Amp.
C ₁ , C ₂ , C ₃	— wysokonapięciowe kondensato- ry (15 kV) o pojemności 0,005 μ F.
L ₁ , L ₂	— cewki samoindukcyjne (jak po- przednio)
Ł. p.	— wyładowania łuku przerywane- go między analizowanymi elek- trodami
T	— Transformator Tessla wysokiej częstotliwości,
I. w	— wyładowania iskrowe między cynkowymi elektrodami (jak poprzednio)
Tr.	— wysokonapięciowy transforma- tor (jak poprzednio)
A ₁	— amperomierz 0 — 3 Amp.
R ₁	— opornica suwakowa 100 — 200 ohmów, 3 Amp.

Ze względu na duże ilości tlenków azotu, powstających podczas wyładowań kondensatora C₁ między elektrodami cynkowymi (wyładowania wzbudzające wysoką częstotliwość), — należałoby elektrody wprowadzić do dużego naczynia szklanego z doszlifowaną i uszczelnioną przykrywą. Umieszczenie elektrod w szczelnym naczyniu izoluje poza tym niemiły i nużący trzask wyładowań iskrowych między płytkami elektrod.

W dalszej swej pracy Pfeilsticker („Erfahrungen mit dem selbstentzündenden Abreissbogen“ Z. f. Metallkunde 30, 211, 1938) sugeruje inny sposób otrzymywania wysokich, skutecznych natężeń prądu w łuku przerywanym. Krótkie

„uderzenia“ prądowe o stosunkowo wysokim natężeniu można uzyskać przy pomocy kondensatora o dużej pojemności 50 — 100 μ F, włączonego równolegle do analizowanych elektrod tak, że kondensator ładowany zmiennym prądem z sieci, wyładowuje się między elektrodami poprzez wtórne uzwojenie transformatora wysokiej częstotliwości. Wyładowania kondensatora są wyzwalane wyładowaniami iskrowymi wysokiej częstotliwości, które, odparowując materiał elektrod, wzmagają dostatecznie przewodnictwo w przerwie między elektrodami i powodują powstawanie krótkotrwałego łuku, względnie iskry niskiego napięcia. Przy ładowaniu kondensatora dużej pojemności prądem zmiennym o 50 okresach, można otrzymać 100 oddzielnych wyładowań między elektrodami na sekundę, przy czym każde wyładowanie trwa ok. 0,002 sek.

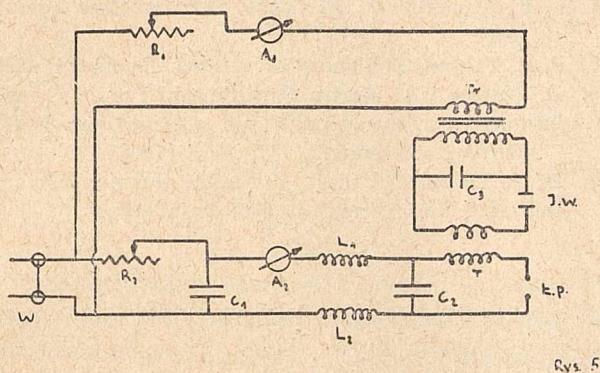
Przy użyciu opisanego urządzenia można natężenie pojedynczych wyładowań znacznie zwiększyć. Wysokie natężenie prądu wzmacnia znakomicie czułość wykrywania pierwiastków o charakterze widma raczej iskrowym, jak np.: As, P, C itp. W tych warunkach powstaje widmo o charakterze iskrowym, jednak — w odróżnieniu od widm otrzymywanych przy użyciu normalnych wysokonapięciowych wyładowań iskrowych — bez ciemnego tła linii powietrznych.

Należy również podkreślić, że opisanie urządzenie nie wymaga w ogóle przerywaczy prądu. Poza tym tego rodzaju łuk przerywany jest źródłem emisji promieniowania o dużej mocy i nadaje się również do spektralnej emisyjnej analizy ilościowej, w odróżnieniu od poprzednio opisanego urządzenia, stanowiącego doskonałe źródło emisji w spektralnej analizie jakościowej.

Na tym polegają zalety powyższego urządzenia.

Opierając się na danych, dość zresztą skąpych, zawartych w cytowanej pracy Pfeilstickera, przystąpiliśmy do doświadczeń, w wyniku których otrzymaliśmy urządzenie do łuku przerywanego, względnie skondensowanej iskry niskiego napięcia, przy użyciu kondensatora, a raczej baterii kondensatorów o pojemności 40 — 60 F.

Szczegółowy schemat opracowanego urządzenia podano na rys. 5.



Rys. 5

- Tr — wysoko-napięciowy transformator o mocy 1/4 kW, transformujący prąd z sieci o napięciu 220 V na wysokie napięcie 6 — 12 kV (z możliwością regulacji wysokiego napięcia)
- T — transformator wysokiej częstotliwości (analogiczny, jak w urządzeniu opisanym poprzednio)
- Iw — wyładowania iskrowe (wzbudzające wysoką częstotliwość) między płytkowymi elektrodami cynkowymi, ustawionymi w odległości około 2 mm. Powierzchnie elektrod zaopatrzone w koncentryczne bruzdy. Elektrody należy wmontować w szczelnie zamknięte naczynie szklane (jak w urządzeniu opisanym poprzednio)
- Lp — wyładowania łuku przerywanego (iskry niskiego napięcia) między analizowanymi elektrodami, których średnica nie powinna przekraczać 5 mm
- C1 — Bateria kondensatorów o pojemności około 50 μ F na napięcie około 1000 V
- C², C³ — wysokonapięciowe kondensatory (około 15 kV) o pojemności około 0,005 μ F
- L₁, L₂ — cewki samoindukcyjne o 40 zwojach, średnicy ok. 6 cm z emaliowanego drutu miedzianego, grubości około 1,2 mm
- R₁ — opornica suwakowa 50—100 ohmów, 5 A
- R₂ — opornica suwakowa 50—100 ohmów, 10 A
- A₁, A₂ — odpowiednie amperomierze
- W — wyłącznik.

Odpowiednią częstość wyładowań między elektrodami (przy zmiennym 50-okresowym prądzie zasilania, pobieranym z sieci) — 100 na sekundę można otrzymać, regulując przy pomocy zmiennego oporu R₁ natężenie prądu, zasilającego transformator wysokiego napięcia Tr, dobierając odpowiednie w danych warunkach napięcie prądu zasilającego uzwojenie pierwotne transformatora wysokiej częstotliwości T i regulując odstęp między płytkami elektrod cynkowych Iw. Nieruchome położenie wychyłowej wskazówki amperomierza A₁ w obwodzie zasilającym kondensator dużej pojemności C₃ — wskazuje na należyte uregulowanie częstotliwości wyładowań między analizowanymi elektrodami.

Urządzenie do łuku przerywanego można również zmontować przy użyciu tyratronowych lamp elektronowych. Brak lamp, oporów, kondensatorów i innych niezbędnych części montażowych nie pozwolił nam na przeprowadzenie doświadczeń w tym kierunku. (N. F. Wollerner: „Duga pieromiennego toka dla spektralnego analiza z lampowym aktywizatorem“, *Zawodskaja Laboratorija*, **13**, 1215 (1947).

Główny Instytut Chemii Przemysłowej — praca wykonana w ramach współpracy w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Summary

The formerly described arrangements of light source in emission spectral analysis are discussed. The „interrupted arc“ has been proved superior comparing with the other systems. Various systems of the „interrupted arc“ are described.

The wirediagram of the „interrupted arc“, initiated by the high frequency current, described by Pfeilsticker (Z. für Elektrochem. 43, 719, 1937; Z. für Metallkunde, 30, 211, 1938) has been examined and improved.

Better results have been obtained with the electromagnetic mercury current switcher, directed by the ordinary rotating switcher (s. fig. 2 and 3).

The detailed wirediagram is presented on fig. 4.

Further improvement of the „interrupted arc“ arrangements is demonstrated on fig. 5. This arrangement, as can be easily seen, is nourished only by the alternating current and has no current switcher. In this case the discharge between the electrodes takes place 100 times per second.

Greater intensity and stability of singular discharges are the main advantages of the described arrangement. Thus the possibility of detecting the elements with characteristic spark spectra as arsenium, phosphorus, carbon etc. is markedly increased. The quantitative evaluation of spectra is also possible.

Literatura

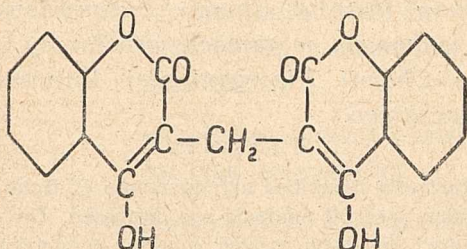
1. S. Berkman i G. Egloff, *Emulsions and Foams*, 1941.
2. Harris, Epstein i Cahn; *Fatty Interface Modifiers. Oils and Soaps*. 18, 179 (1941).
3. N. F. Wollerner, Duga pieremiennago toka dla spektralnego analiza z lampowym aktywatorem. *Zawodskája Laboratoria XIII*, 1215. 1947.
4. C. B. F. Joung i K. W. Coons, *Surface active Agents*. 1945.
5. J. F. Thorpe, *Dictionary of applied Chemistry*, 1947.
6. A. Chwala i A. Martin, *Theorie und Praxis d. ionogenaktiven u. ionogeninaktiven seifenartigen Stoffe. Textil Rundschau*. 2, 147, Nr 5 (1947).
7. M. Z. Poliakoff i G. B. L. Smith, *Guanidine Soaps, Ind. and. Eng. Chem.* 40, 335, Nr 2 (1948).

Zależność między budową a działaniem biologicznym typu dikumarolu

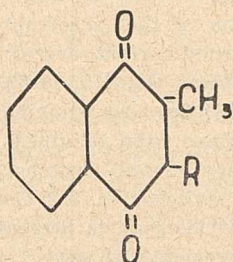
Nowa grupa związków o działaniu antyprotrombinowym

I. Chmielewska i B. Jurecka

Powodem tzw. choroby słodkiej koniczyzny jest 3 . 3' . metylenobis . 4 hydroksykumaryna (I) związek, otrzymany po raz pierwszy na drodze syntetycznej przez Anschütza w 1909 r.¹⁾, a wyodrębniony z produktu naturalnego (zepsutej żółtej koniczyzny) przez Campbella, Stahmanna i Linka w 1941 r.²⁾. Posiada on właściwość obniżania zawartości protrombiny we krwi, a za tym wykazuje działanie fizjologiczne antagonistyczne w stosunku do witaminy K (II).



I



II

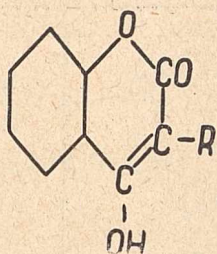
R = fityl lub farnezył.

Zarówno chemizm, jak i mechanizm działania dikumarolu, który jako czynnik antyprotrombinowy znalazł zastosowanie w leczeniu zakrzepów, nie zostały dotychczas poznane. Istnie-

je cały szereg poglądów. Według Jaquie'a i Irisha (1945)³⁾ dikumarol wywiera wpływ zarówno na wytwarzanie się fibrynogenu, jak i protrombiny w wątrobie. Link i wsp.⁴⁾ sądzą, że jego działanie polega na zaburzeniu w metabolizmie witamin C i K, chociaż jak wykazały badania biologiczne, witamina K nie skraca zwiększonego przez dikumarol czasu protrombinowego. Według poglądów Quicka⁵⁾ protrombina składa się z dwóch składników A i B; awitaminoza K związana jest z brakiem składnika B, natomiast działanie dikumarolu polega na zmniejszeniu ilości składnika A protrombiny. Zgodny z powyższym jest pogląd Owena⁶⁾: sądzi on ponadto, że po dodaniu dikumarolu zanika nie tylko protrombina, lecz również i czynnik, konieczny do zamiany jej w trombinę. Zbliżone są również wyniki badań Andrejenki⁷⁾, który szczególnie uwzględnia wpływ dikumarolu na zanik czynnika labilnego, który nazywa trombotropiną. Dam⁸⁾ natomiast uważa, że hypoprotrombinemia, spowodowana awitaminozą K i działaniem dikumarolu związana jest z brakiem tego samego składnika protrombiny.

W poszukiwaniu zależności między budową a działaniem, jak również i ze względów bardziej użytkowych — w poszukiwaniu substancji o działaniu mniej toksycznym, niż dikumarol — otrzymano i przebadano biologicznie powyżej 200 związków. Badania chemiczne prowadzone były głównie przez cztery szkoły: amerykańską⁹⁾, czeską¹⁰⁾, francuską¹¹⁾ i szwajcarską.¹²⁾ Z dotychczas znanych związków działanie dikumarolu posiadają wyłącznie pochodne 4 . hydroksykumaryny (III), dlatego też przyjęty jest powszechnie pogląd, że warunkiem

*) Praca referowana dn. 24.II.1950 r. na pos. Wyd. III Tow. Nauk. Warsz.



III

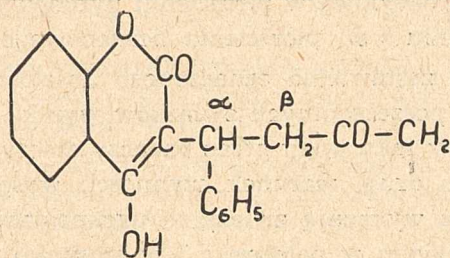
koniecznym dla czynności antyprotrombinowej jest obecność układu sprzężonych pierścieni benzenowego i α -pyronowego z enolową grupą

hydroksylową w pierścieniu pyronowym w położeniu α do pierścienia benzenowego.

Z zestawienia oznaczonego ilościowo działania poszczególnych związków wynika dość ciekawy fakt, ujęty przez badaczy amerykańskich, jako drugi warunek czynności: wysoką czynność wykazują związki o ugrupowaniu karbonylowym w położeniu 5 w stosunku do grupy enolowej 4. hydroksykumaryny⁹⁾.

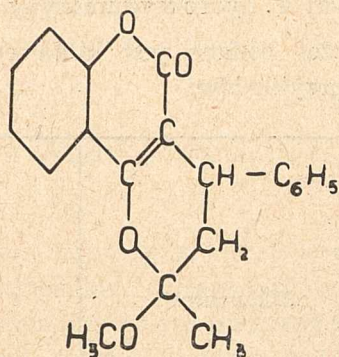
Poniżej podane jest kilka charakterystycznych przykładów:

	I „Dikumarol“	100
	IV „Pelentan“	Znaczna czynność jednak słabsza niż dikumarolu
	V 3,3' benzylidenobis 4. hydroksykumaryna.	0,4
	VI	6,5



VII

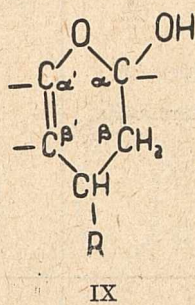
21



VIII

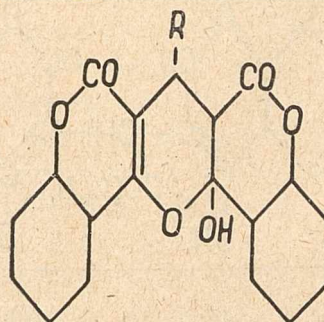
60

W oparciu o powyższe dane i w wyniku zbada-
nia własności chemicznych dikumarolu i je-
go pochodnych, jedna z nas (I. C.) wysunęła
w roku 1948 na V Zjeździe Chemików Polskich
we Wrocławiu hipotezę, że czynność dikumaro-
lu nie jest związana ze strukturą 4-hydroksy-
kumaryny lecz ze zdolnością do tworzenia cy-
klowego układu ketalowego o budowie $\alpha.\beta.$ -
dwuhydro- $\alpha.$ -hydroksy-pyranu o podwójnym
wiązaniu w położeniu $\alpha'.\beta'$ -do tlenu pierście-
niowego (wzór IX).



IX

Jego grupa hydroksylowa, o charakterze zbli-
żonym do wodorotleni glukozydowego wchodzi,
według tej hipotezy, w połączenie z bliżej nie-
określoną na razie grupą układu czynnego, być
może enzymatycznego, blokując ją, a tym sa-
mym hamując aktywność biologiczną. Począt-
kowe prace zmierzały do stwierdzenia, czy di-
kumarol, lub związki o budowie „bis” mogą
tworzyć, analogicznie do cukrów strukturę
pierścieniową (X).

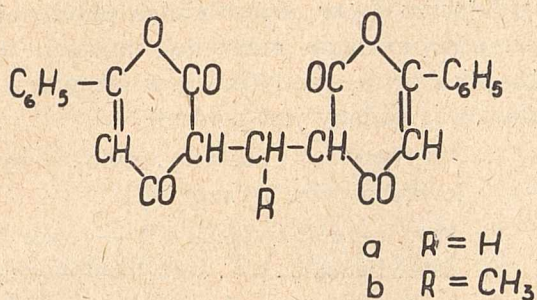


X

Jakkolwiek wg danych z prac Linka i wsp.
3 [β . acylo] etylo-4-hydroksykumaryny np.
VII wytwarzają dość łatwo ketale np. VIII pod
wpływem alkoholowego HCl, to jednak nie
udało nam się otrzymać analogicznego związku
z cząsteczek o budowie „bis”.

Wobec tego rozpoczęto systematyczne bada-
nia w poszukiwaniu innego układu, zdolnego
do wytwarzania $\alpha.$ -hydroksy- $\alpha.\beta.$ -dwi-
hydro-pyranu. W tym celu otrzymano szereg zdolnych
do enolizacji łańcuchowych dwuketonów.
Wszystkie one okazały się biologicznie nieczyn-
ne, co stało się zrozumiałe w wyniku ustalenia
budowy produktów ich cyklizacji: tworzą one
pierścień karbocyklowy, a nie heterocyklowy,
mimo obecności ugrupowania enolowego w czą-
steczce.

1. Również nieczynne okazały się, otrzymane
przez nas 3.3'-metylenobis/6-fenylopyro-

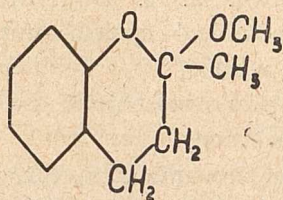


XI

non/i 3. 3'. benzylieno . bis . 6 . fenylopyronon (XI a i b), jakkolwiek ich rozpuszczalność i trwałość w roztworze węglanu sodowego wskazywały, że powinny być one łatwo resorbowane i nie ulegać przemianie w przewodzie pokarmowym.

Badania, prowadzone przez nas obecnie zmierzają do wyjaśnienia tego zagadnienia. Absorpcja w nadfiolecie wskazuje na inny kierunek enolizacji 4. hydroksykumaryny i 6. fenylopyrononu¹³⁾, co może być wyjaśnieniem różnicy w czynności biologicznej.

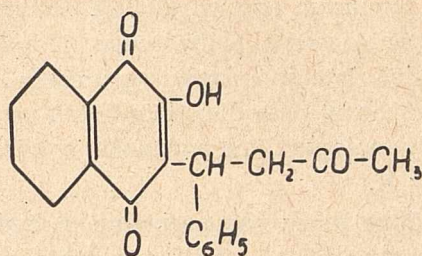
2. Wobec powyższych niepowodzeń zrezygnowano z poszukiwania odpowiedniego układu 1. 5. ketoenolowego, bowiem żaden ze zbadanych nie był zdolny do wytworzenia struktury (IX), a zwrócono uwagę na ugrupowanie fenolowe, którego kwasowość zostaje wybitnie zwiększona w wyniku oddziaływania grup sąsiadujących.



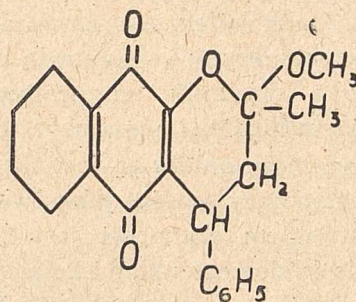
XII

3. Na krzepliwość krwi nie wywiera również wpływu metyloketal o. hydroksybenzyloacetonu (XII)¹⁴⁾, lecz jest to zrozumiałe, gdyż nie zawiera on wiązania podwójnego w położeniu α' . β' . pierścienia heterocyklowego.
4. Warunkom tym odpowiada otrzymany przez Zanga¹⁵⁾ 3 [α . fenylo . β . acetylo]etylo . 2. hydroksy . 1. 4. naftochinon (XIII, który łatwo pod działaniem metanowego chłorowodoru przechodzi w odpowiedni ketal (XIV).

Związki te zostały zsyntezowane w poszukiwaniu czynników antymalarycznych: jako takie



XIII

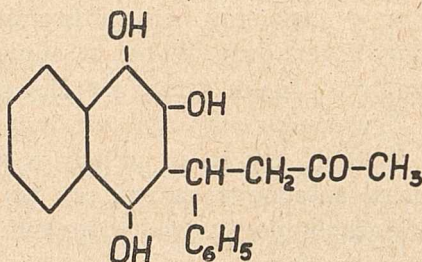


XIV

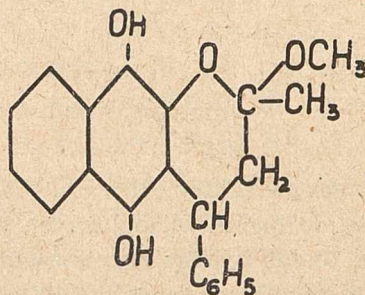
okazały się nieczynne, innych badań biologicznych dotychczas nie znalazłyśmy w literaturze.

Obydwa wymienione związki, a zwłaszcza (XIV) po podaniu doustnym królikom wykazały wyraźne działanie antyprotrombinowe.

Również czynne okazały się otrzymane przez nas produkty redukcji, a więc odpowiednie hydrochinony (XV) i (XVI).



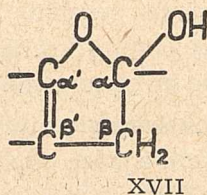
XV



XVI

Nie zawierają one wprawdzie warunkującego czynność wiązania podwójnego, jednakże utlenienie ich do chinonów w warunkach biologicznych zachodzi prawdopodobnie tak samo łatwo, jak dla analogicznych związków o działaniu witaminy K.

Zbadane przez nas pochodne o .hydroksynaftochinonu (XIII — XVI) posiadają ugrupowanie zdolne do wytworzenia układu (IX), warunkującego według naszej hipotezy czynność dikumarolu. Jakkolwiek nie zawierają rodnika 4 .hydroksykumaryny — stanowią nową grupę związków o działaniu antyprotrombinowym, a tym samym hipoteza nasza uzyskuje potwierdzenie. Być może należy ją jednak zmodyfikować w następujący sposób: jakkolwiek zasadniczym warunkiem czynności jest zdolność do utworzenia cyklowego układu ketalowego i wiązanie podwójne w położeniu α' . β' do tlenu pierścieniowego, to jednak analogicznie do budowy cukrów (pyronoza-furanoza) czynne być mogą także układy α . hydroksy . α . β dwuhydrofuranu (XVII).



Podobieństwo budowy zbadanych przez nas związków o działaniu antyprotrombinowym i witaminy K jest duże. Wobec zasadniczej jednak różnicy — braku grupy metylowej w położeniu 2, warunkującej czynność witaminową, trudno określić, czy są to układy o działaniu biologicznie antagonistycznym, czy też te dwie grupy związków biorą udział w innych stadiach syntezy protrombiny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. Synteza

wspólnie z M. Młodkowską,
J. Panasem, Z. Piekarską i K. Raczyńską.

Za wyjątkiem związków XI a i b, XV i XVI, przygotowane do badań biologicznych substancje są znane, to też zostały zsyntezowane według metod opisanych w literaturze. Właściwości poszczególnych związków odpowiadały danym,

znajdującym się w odpowiednich publikacjach. Opis otrzymywania substancji nowych 9, 11 i 13, jak również modyfikacji w otrzymywaniu związku 11 podany jest poniżej.

1. 3(α . fenylo . β . acetylo) . etylo . 4 . hydroksykumaryna⁹⁾ (wzór VII)
 2. Metylo-ketal związku 1⁹⁾ — (wzór VIII)
 3. Ester benzalo . bis . acetylooctowy¹⁶⁾
 4. 3 . karboetoksy . 4 . fenylo . heptandion 2 . 6
 5. Ester benzalo . bis . benzoilooctowy¹⁸⁾
 6. 4 . 6 . dwufenylo . 3 . karboetoksy . heksandion . 2 . 6¹⁷⁾
 7. Metyloketal o . hydroksybenzyloacetonu¹⁴⁾ — (wzór XII)
 8. 2 . metoksynaftochinon¹⁹⁾
 9. 3 . 3 , metyleno . bis . 6 . fenylopyronon (wzór XI a) — opis otrzymywania i właściwości podane poniżej.
 10. 3 . 3' . benzylieno . bis . 6 . fenylopyronon (wzór XI b) — opis otrzymywania podany poniżej.
 11. 3 (α . fenylo . β . acetylo) . etylo . 2 . hydroksy . 1 . 4 . naftochinon¹⁵⁾ (wzór XIII)
 12. 3 (α . fenylo . β . acetylo) . etylo . 1 . 2 . 4 . trójhdroksynaftalen (wzór XV) opis otrzymywania podany poniżej.
 13. Metyloketal 3 (α . fenylo . β . acetylo) etylo . 2 . hydroksy . 1 . 4 . naftochinonu¹⁵⁾ (wzór XIV)
 14. Metyloketal (2) 3 (α . fenylo . δ . acetylo) etylo . 1 . 2 . 4 . trójhdroksynaftalenu (wzór XVI) — sposób otrzymywania podany poniżej.
- ad 8. 2 . metoksynaftochinon — 2 . hydroksynaftochinon
- Odmetylowanie 2 . metoksynaftochinonu zachodzi łatwo działaniem 1—2% NaOH na gorąco. Następuje rozpuszczenie się substancji, zaś po zakwaszeniu wytrąca się ilościowo czysty produkt odmetylowania. Reakcję przeciwną tj. alkoksylowanie przeprowadzić można z dobrą wydajnością w wyniku kilkugodzinnego gotowania 2 . hydroksynaftochinonu z alkoholem (metanol lub etanol) zawierającym kilka procent HCl.
- ad 9. 3 . 3' metyleno . bis . 6 . fenylopyronon. 1 g 6 . fenylopyrononu rozpuszczano na gorąco w 50 cm alkoholu i dodano 25 cc 32%-wej formaliny. Po kilkunastu mi-

nutach gotowania zaczął wydzielać się bezbarwny osad; ogrzano mieszaninę w ciągu 1 godziny i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Otrzymano 0,6 g związku o t.t. 261° trudno rozpuszczalnego w rozpuszczalnikach organicznych, łatwo w wodnym rozcieńczonym roztworze sody i wodorotlenku sodowego.

$C_{23}H_{16}O_6$ c.cz. 388

obliczono C 71.13% H 4.12%

znaleziono 71.19% 4.09%

- ad 10. 3. 3' benzylieno. bis. 6. fenylopyronon. 1,8 g (0,01 m) 6. fenylopyrononu rozpuszczono na gorąco w 75 cc alkoholu i dodano 0,8 g (0,015 m) aldehydu benzoowego. Po upływie 3 godzin gotowania zaczął wydzielać się jasnożółty zabarwiony krystaliczny osad. Ogrzewano jeszcze w ciągu 1 godziny i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Otrzymano 2,8 g produktów kondensacji (wydajność ilościowa) o t.t. 254 — 5° z rozkładem.

$C_{29}H_{20}O_6$ c.cz. 468

obliczono C = 75.00% H = 4.31%

znaleziono (75.00% (4.42%
(74.88% (4.27%)

- ad 11. 3. (α . fenylo. β . acetylo) etylo. 2. hydroksy. 1. 4. naftochinon otrzymano wg Zang¹⁵) w wyniku gotowania 2. hydroksynaftochinonu i benzaloacetonu (1:1) w pirydynie. Produkt kondensacji wyciągnięto z roztworu eterowego nasyconym wodnym roztworem dwuwęglanu sodowego. Otrzymany po zakwaszeniu produkt przekrystalizowano z alkoholu, z pominięciem oczyszczania przy pomocy kwaśnego siarczynu. Otrzymano z 13,9 g 2. hydroksynaftochinu 7,6 g produktu kondensacji o t.t. 141—2°. Oznaczenie czynnego wodoru metodą Zerewitinowa. 117,3 mg substancji 8,9 cm³ CH₄, t = 24° p = 763 mm Hg
obliczony % H = 0,315
znaleziony % H = 0,312

- ad 12. 3. (α . fenylo. β . acetylo) etylo. 1. 2. 4. trójhydroksynaftalen. Redukcję chinonu, opisanego w p. 11 przeprowadzono działaniem hydrosulfitu. Do gorącego roztworu związku (0,005 m) w alko-

holu dodano wodny roztwór hydrosulfitu (0,007 m) i ogrzano lekko do odbarwienia, następnie wylano do wody z lodem. Hydrochinon strącił się w postaci bezbarwnego, szarzejącego w powietrzu osadu o t.t. 75 — 6°. Wobec nie trwałości związku nie oczyszczano go — służył wyłącznie do prób biologicznych.

- ad 14. Metyloketal (2). 3. (α . fenylo. β . acetylo) etylo. 1. 2. 4. trójhydroksynaftochinonu, — otrzymano w sposób analogiczny do opisanego w p. 12. T.t. 109°. Związek ten ciemnieje w powietrzu w wyniku utleniania, dlatego też nie oczyszczano go — służył wyłącznie do badań biologicznych.

II. BADANIA BIOLOGICZNE (B. Jurecka)

Oznaczenie czynności związków 7 — 14 zostało przeprowadzone w Zakładzie Bakteriologii Wydz. Weterynarii U. W., kierownik Prof. Dr J. Brill.

W celu stwierdzenia czy otrzymane związki wywierają wpływ na krzepliwość krwi, użyto króliki, jako zwierzęta doświadczalne i zastosowano jednostopniową metodę oznaczania czasu protrombinowego, opisaną przez Campbella, Smitha, Robertsa i Linka²⁰). Jest to zmodyfikowana metoda Quicka, pozwalająca na ilościowe ujęcie zmian w czasie protrombinowym. W doświadczeniach, opisanych poniżej, ograniczono się do oznaczeń jakościowych. Jako preparat standartowy służył dikumarol, lub metyloketal 3. (α . fenylo. β . acetylo) etylo. 4. hydroksykumaryny w ilości 5 mg na kilogram wagi ciała. Badane preparaty podawano wystandaryzowanym królikom w ilości 50 mg/kilogram wagi doustnie przy pomocy sondy. Zestawienie otrzymanych wyników znajduje się poniżej.

Dr St. Kroszczyńskiemu, Kierownikowi Działu Badawczego Zjedn. Zakł. Przem. Farm. Wytwórnia Nr 1 składamy serdeczne podziękowanie za umożliwienie przeprowadzenia wstępnych badań biologicznych, p. M. Powierzance za wykonanie analizy elementarnej.

Preparaty czynne 11-14 spowodowały następujące zmiany w czasie protrombinowym:

Preparat 11. Tabela 1

Nr królika	Plazma normalna		P l a z m a p a t y c z n a									
			po 24 godz.		po 48 godz.		po 72 godz.		po 96 godz.		po 120 godz.	
	12,5%	8,34%	12,5%	8,34%	12,5%	8,34%	12,5%	8,34%	12,5%	8,34%	12,5%	8,34%
4	18"	24"	28"	38"	29"	42"	36"	49"	34"	46"	21"	26"
5	22"	31"	32"	46"	32"	46"	26"	38"	21"	30"	21"	30"
6	17"	24"	34"	43"	34"	43"	42"	50"	31"	38"	17"	25"
9	19"	25"	33"	45"	44"	55"	44"	55"	21"	26"	20"	25"

Preparat 12.

4	25"	38"	41"	58"	55"	78"	50"	75"	30"	42"	24"	36"
12	22"	31"	32"	46"	36"	52"	36"	54"	30"	44"	21"	30"
15	24"	37"	54"	70"	75"	110"	75"	120"	46"	71"	30"	43"

Preparat 13.

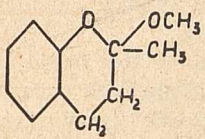
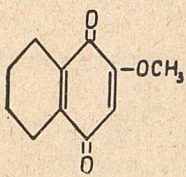
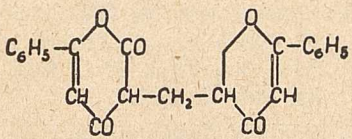
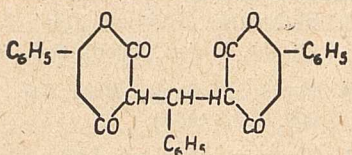
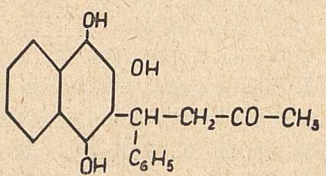
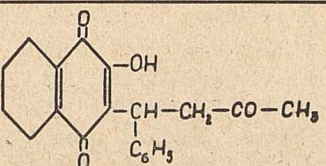
6	18"	24"	34"	48"	36"	54"	65"	75"	46"	56"	19"	25"
7	19"	28"	38"	45"	46"	58"	110"	136"	58"	74"	23"	34"
8	19"	25"	32"	42"	38"	54"	93"	128"	57"	86"	32"	42"

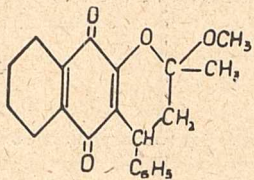
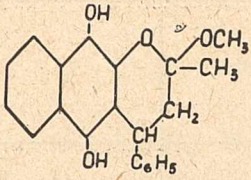
Preparat 14.

5	21"	30"	35"	45"	47"	60"	52"	75"	44"	56"	23"	32"
9	20"	26"	40"	57"	48"	66"	68"	90"	40"	56"	21"	27"
10	22"	32"	40"	58"	44"	62"	66"	88"	36"	56"	21"	32"

Bliższe dane, dotyczące biologicznej czynności związków 11-14 i ich pochodnych zostaną opublikowane osobno.

Tabela 2

Nr	W z ó r	Czynność
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Nieczynny
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	"
5	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	"
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OOC} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	"
7		"
8		"
9		"
10		"
11		Czynny
12		"

Nr	W z ó r	Czynność
13		Czynny
14		"

Summary

It is believed, that the antiprothrombin activity is due to the 4-hydroxycoumarin structure (fig. III). A different hypothesis was suggested by the author in 1948. The ability to form a cyclic closure of a ketal type, i. e. α hydroxy α, β dihydro pyran was believed to be responsible for biological activity; hydroxyl group being similar to that of glucoside.

The work has been undertaken to prove the above hypothesis. The ketal structure could not be obtained with dicoumarin and the other biologically active „bis“ compounds by means of alcoholic hydrochloride.

A series of 1,5 diketones were synthesised, able to undergo keto-enol transformation. On cyclization of those however the carbocyclic structure instead of heterocyclic resulted. It explained the biological inactivity of the examined diketone.

A very similar to dicoumarin 3,3' methylene, bis. 6 phenylpyronone (XI) showed no biological activity.

Looking for the compounds which can give hydroxy α, β dihydro pyran the phenol grouping called our attention. Its acidic properties, solubility in NaHCO_3 , are very marked when the unsaturated bond is next to the phenol group. 2-hydroxy 1,4 naphtoquinone possessed the above structure. When an aliphatic compound with a keto group on γ carbon atom was condensed in position 3 with 2 hydroxy 1,4 naphtoquinone, the obtained compound (fig. XIII) was able to form pyran like closure (fig. XIV). The synthesis was described by Zang 15) but the compounds were not examined for their antiprothrombin activity.

Ketone XIII as well as ketal XIV and the corresponding hydroquinones lower significantly the clotting rate. They are not however the derivatives of 4. hydroxycoumarin. These compounds represent a new class of

antiprothrombin agents. Therefore our hypothesis has been proved valid.

On the basis of the recent studies our hypothesis should be modified: Both sugar like structures i. e. α hydroxy α, β dihydro pyran (fig. IX) and α hydroxy α, β dihydro furan (fig. XVII) may be responsible for antiprothrombin activity.

Literatura

1. A. 367, 217 (1909).
2. J. Biol. Chem. 136, 47 (1940), 131, 21, 513 (1941).
3. Am. J. Physiol. 143, 47 (1945).
4. J. Biol. Chem. 145, 155 (1942).
5. Physiol. Rev. 24, 297 (1944); J. Biol. Chem. 161, 33 (1945); Am. J. Physiol. 151, 63 (1947).
6. Proc. Sol. Expl. Biol. Med. 67 231 (1948) C. A. 42, 4660, a. 1948.
7. Doklady Akademii Nauk 61, 1117 (1948).
8. Nature 161, 1010 (1948).
9. Stahmann, Hubner, Link J. Biol. Chem. 153, 5 (1944), J. Am. Chem. Soc. 66, 900 (1944).
10. Fucik, Prohaska Bull. Soc. Chim. France 16, 99, 609, 626 (1949).
11. Mentzer, Meunier Bull. Soc. Chim. biol. 25, 379 (1943), Helv. Chim. Acta 29, 1291 (1946); Bull. Soc. Chim. France 11, 171 (1944), 16, 749 (1949).
12. Grüssner Jubile Vol. E. Barell 1946, 238—252.
13. Z. Macierewicz, I. Chmielewska, J. Ścisłowska, Roczniki Chemii 1949 (w druku).
14. W. Baker, J. Walker, J. Chem. Soc, 1935, 646.
15. J. Am. Chem. Soc. 71, 1890 (1949).
16. Knoevenagel A. 281, 25 (1894), Rabe A. 313, 164 (1900), B. 33, 3804 (1900).
17. Knoevenagel A. 281, 155 (1894), Curtius, Buchner, B. 18, 2374 (1887).
18. Organic. Synth. I zbior, 411, II zbior. 42.
19. J. Biol Chem. 138. I (1941).

Metoda szybkiego oznaczania sodu i potasu na zasadzie rozpuszczalności w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Z. Błaszowska i H. Tatur

(Komunikat tymczasowy)

Temat ten jest jednym z zastosowań metody opracowanej przez W. Świętosławskiego¹⁾ i zastosowanej przez niego do mieszanin substancji organicznych (jak np. naftalen — izomeryczne etylonaftaleny). Jest on oparty na wyzyskaniu własności eutektyków dwu i wieloskładnikowych obniżenia lub podwyższania temperatury pojawiania się lub zanikania fazy stałej składnika głównego pod wpływem dodatku bądź to jednego ze składników, bądź też substancji postronnej. Praca wykonana w Stanach Zjednoczonych przez W. Świętosławskiego nie została dotychczas ogłoszona drukiem.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie szybkiej metody ilościowego oznaczania sodu i potasu w mieszaninie ich siarczanów.

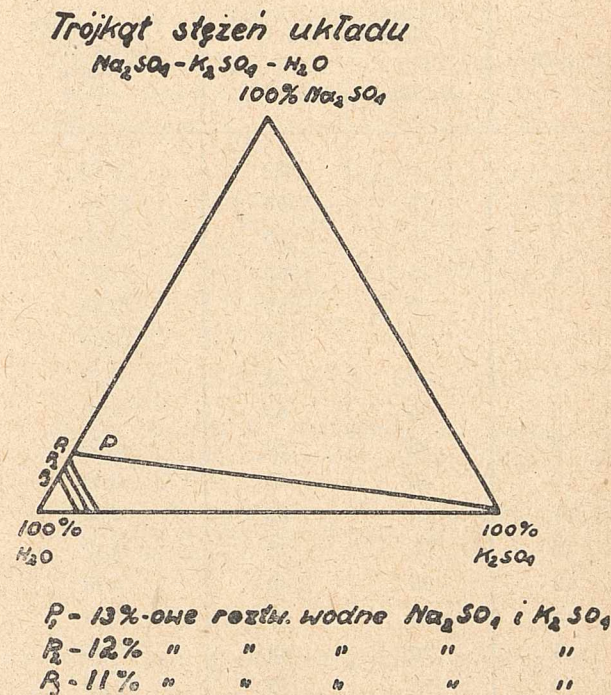
Ze względu na prace prowadzone nad wymianą jonów sodu i potasu na jonitach okazała się potrzeba dysponowania metodami pośpiesznej kontroli analitycznej. Zwykle metody analityczne były zbyt uciążliwe, a czynności z nimi związane zbyt powolne, aby można było nadążyć za tempem pracy na kolumnach jonowymiennych. Metoda niżej opisana została opracowana równoległe z innymi szybkimi metodami oznaczania soli potasowych i sodowych.^{2, 3)}

Różnice rozpuszczalności K_2SO_4 oraz Na_2SO_4 w wodzie sugerowały możliwość oznaczania składu mieszanin tych soli na zasadzie oznaczania ich rozpuszczalności w różnych temperaturach. Dane z literatury, dotyczące badań nad rozpuszczalnością układów: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾ i układu trójskładnikowego $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ^{6,7,8)} oraz interpretacji tego układu⁹⁾, ułatwiły wybór kierunku badań, zdążających do opracowania opisywanej metody. Praca zapoczątkowana była badaniami wstępnymi, które pozwoliły na sprecyzowanie wytycznych przy dalszym postępowaniu doświadczalnym.

Z rezultatów badań orientacyjnych oraz z rozważań teoretycznych wynika, że w przypadku układu trójskładnikowego o dwóch zmiennych niewiadomych K_2SO_4 i Na_2SO_4 , które należało oznaczać, trzeci składnik (H_2O) musi pozostać stały. Tak więc w toku prac nad zasadniczym tematem zostały opracowane trzy wzorcowe krzywe rozpuszczalności układu $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ przy zachowaniu stałej procen-

towej zawartości wody, innej dla każdej krzywej, dla zmiennego składu procentowego Na_2SO_4 i K_2SO_4 .

W odniesieniu do trójkąta stężeń krzywe te przedstawiają się jako trzy równoległe do boku $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (rys. 1), równoległe P_1, P_2, P_3 :



prosta P_1 odnosiła się do stałego składu 87% wody, prosta P_2 — 88% wody i prosta P_3 — 89% wody.

Opracowana metoda oznaczania sodu i potasu w mieszaninie ich siarczanów polega na dodaniu do tej mieszaniny takiej samej procentowej ilości wody, jak przy wyznaczeniu jednej z krzywych wzorcowych i na oznaczeniu temperatury rozpuszczalności otrzymanego układu. Na odpowiedniej krzywej wzorcowej odczytuje się bezpośrednio skład mieszaniny odpowiadającej tej temperaturze.

Dla wyznaczenia tych krzywych wzorcowych, do każdej serii pomiarów były przygotowane oddzielne wyjściowe roztwory wodne siarczanu sodu i siarczanu potasu:

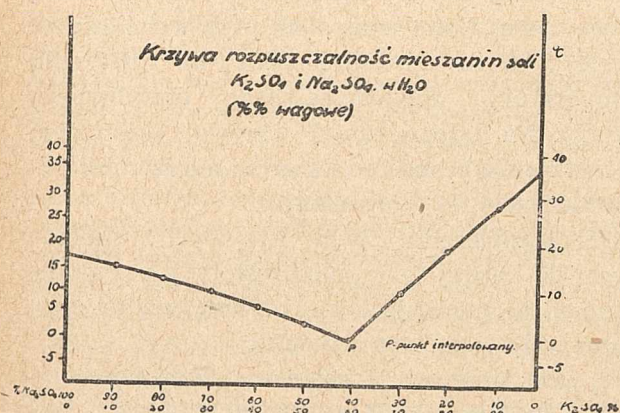
dla krzywej I roztwory 13%-we
dla krzywej II roztwory 12%-we
dla krzywej III roztwory 11%-we.

Przez odczytywanie za pomocą biurety różnych ilości równoprocenowych roztworów wodnych K_2SO_4 i Na_2SO_4 sporządzono szereg wzorcowych mieszanin, których temperatury rozpuszczalności były z kolei ściśle oznaczane, a dane doświadczalne przeniesione na wykresy.

Tabela 1 oraz wykres, rys. 2 podaje wyniki danych doświadczalnych, osiągnięte przy ozna-

Tabela 1

Nr próbki	Stosunek procentowy Na_2SO_4 i K_2SO_4		Temperatura rozpuszcz. układu °C
	Na_2SO_4	K_2SO_4	
1	0	100	36,20
2	5	95	31,50
3	10	90	26,35
4	15	85	22,25
5	20	80	17,60
6	25	75	13,20
7	30	70	8,50
8	35	65	4,00
9	40	60	-0,60
10	45	55	0,50
11	50	50	2,60
12	55	45	4,40
13	60	40	6,40
14	65	35	8,40
15	70	30	10,60
16	75	25	12,00
17	80	20	13,20
18	85	15	14,40
19	90	10	15,00
20	95	5	15,75
21	100	0	16,00

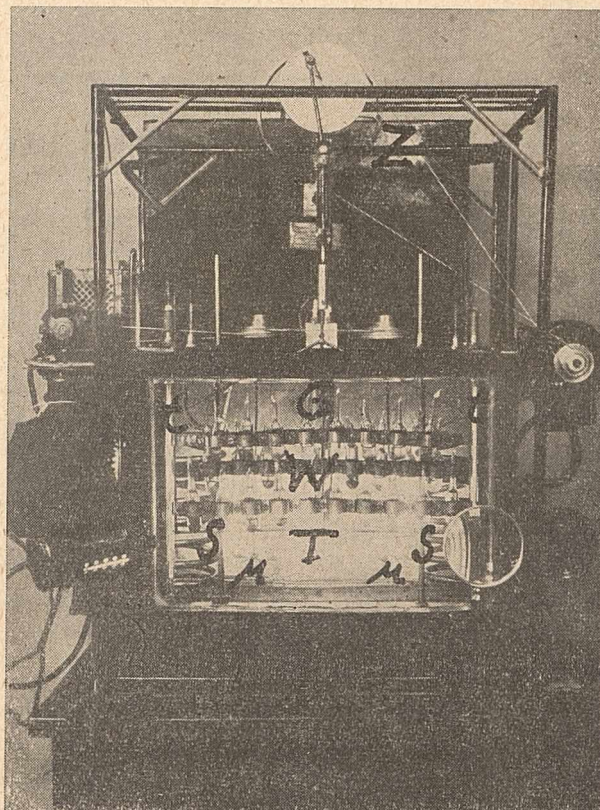


Rys. 2.

czeniu krzywej wzorcowej dla stałej zawartości wody 88%.

Należy zwrócić uwagę, że oznaczenie temperatury rozpuszczalności próbki badanej może dawać w pewnych przypadkach wyniki dwuznaczne, mogące się odnosić równocześnie do obu części krzywej (rys. 2 i tabl. 1). W takich przypadkach, w celu wyznaczenia właściwego składu próbki badanej, wybór odpowiedniego odgałęzienia krzywej musi być dokonany przy pomocy dodatkowych pomiarów. W tym celu posługujemy się odpowiednio przygotowanymi roztworami wodnymi czystego Na_2SO_4 lub K_2SO_4 , mieszając je w odpowiednich stosunkach z próbką badaną. Z przesunięć temperatury rozpuszczalności można wyznaczyć, na którym odgałęzieniu znajduje się punkt odpowiadający danej temperaturze, a stąd określić skład ilościowy siarczanu potasu i siarczanu sodu w badanej próbce.

Część doświadczalną pracy wykonywano na specjalnie skonstruowanej aparaturze, umożliwiającej precyzyjne odczytywanie temperatur rozpuszczalności kilkunastu próbek równocześnie, w ciągłym pomiarze kolejnych oznaczeń.



Rys. 3.

Aparatura (rys. 3) składa się z następujących części:

- T — duży oszklony termostat wodny z oświetloną żarówkami szybą matową tylną i boczną,
- W — wstrząsarka ramowa z uchwytem na 27 próbek, wprawiana w ruch z góry na dół przy pomocy motorka elektrycznego,
- S — spiralna węzownica chłodząca,
- Z — zbiornik z cieczą oziębiającą,
- G — grzałka elektryczna,
- M — mieszadła,
- t — termometr precyzyjny.

Pomiary temperatur topnienia wykonywano przy stałym, bardzo powolnym podwyższaniu temperatury termostatu (około $0,1^{\circ}$ na minutę) i odczytywaniu temperatury, w której następował zanik fazy stałej w każdej z poszczególnych próbek badanych, umieszczonych na wstrząsarce.

Metoda wyżej opisana może znaleźć ogólniejsze zastosowanie przy doborze jakichkolwiek innych składników po opracowaniu odpowiednich wykresów dla danych substancji.

Summary

The method is based on locating the solubility temperature on one of the branches of the three component system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ diagram.

The described method has been introduced by W. Świętosławski for determination of the degree of purity of substances.

Determination of sodium and potassium is made by examining the temperature at which the solid phase disappears in the standard aqueous solution containing either 87, 88 or 89 percent of water.

Composition of the sample examined is estimated on the basis of standard curves.

In case it is not known on which part of the diagram the determined solubility point lies, an additional determination is made after adding the standard solution (11%, 12%, 13% K_2SO_4 or Na_2SO_4 in water).

The change of temperature, at which the solid phase disappears, shows the right location on the curve.

Literatura

1. Świętosławski W., praca nie ogłoszona drukiem.
2. Błaszowska Z., Roczniki Chem. w druku (1950).
3. Błaszowska Z. i Szperl A., Przemysł Chem., 29, (VI), 125 (1950).
4. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., I, 675 (1923), II, 1453 (1923), Eg. I, 255, 797 (1927), Eg. IIa, 366 (1931), Eg. IIIa, 519 (1935).
5. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., I, 662 (1923), II, 1448 (1923), Eg. I, 795 (1927), Eg. IIa, 353 (1931), Eg. IIIa, 503 (1935).
6. Cornec E., Krombach H. i Caliche, 10, 59—62 (1928).
7. Cornec E. i Krombach H., Ann. Chim., 12, 206 (1929).
8. Seidell A., Ph. D., Solubilities of inorganic and metal organic compounds, New York, I, 870, 872, (1940).
9. Purdon F. F. i Slater V. W., Aqueous solution and the phase diagram, Edward Arnold & Co, London, 36 (1946).

Aparatura laboratoryjna i półtechniczna do uwodorniania olejów tłuszczowych pod ciśnieniem atmosferycznym

S. Hempel i T. Kozerski

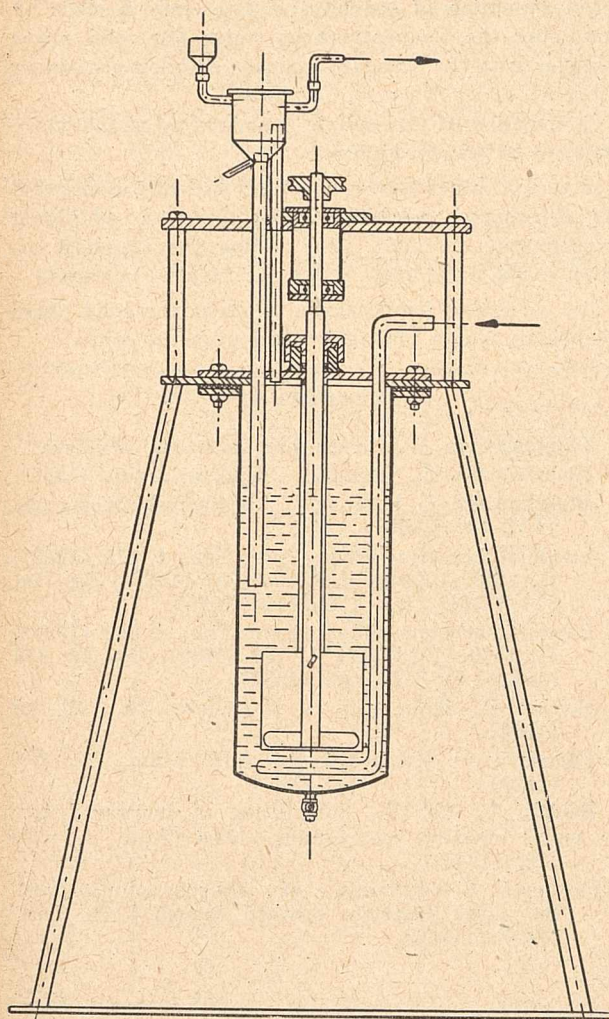
Proces uwodorniania olejów tłuszczowych zależy od szeregu parametrów. Parametrami tymi są: temperatura, ciśnienie, szybkość przepływu gazu redukującego i wielkość powierzchni styku między fazą ciekłą i gazową.

Przy projektowaniu aparatury do przeprowadzania wyżej wymienionych procesów należało uwzględnić możliwość precyzyjnego regulowania tych parametrów tak, aby wpływały dodatnio na przebieg procesu oraz w miarę możliwości, na dokładny ich pomiar.

Najmniej trudności przedstawiała sprawa ciśnienia i szybkość przepływu gazu redukującego. W zakresie temperatury uwzględnić należało konieczność mierzenia jej w miejscu najintensywniej zachodzącej reakcji i możliwość dokładnego regulowania jej w tymże miejscu.

Pomiar wielkości powierzchni styku między dwiema reagującymi fazami przekraczał zakres naszej pracy. Dążyliśmy tylko do osiągnięcia możliwości znacznego zwiększania tej powierzchni. W tym celu należało wybrać mieszadło odpowiedniego typu i odpowiednio scharmonizować dopływ gazu z pracą mieszadła. Uwzględnić należało również możliwość pobierania próbek w czasie procesu, łatwego demontowania aparatu dla oczyszczania i utrzymania szczelności, co jest warunkiem wyprowadzenia całkowitego bilansu ilościowego procesu.

Dwa aparaty, jeden na 1000 g załadowania, a drugi na 10 kg, zostały zaprojektowane tak, ażeby odpowiadały powyżej wymienionym warunkom.



Rys. 1.

Aparat A laboratoryjny (rys. 1 i 2) na 1000 g oleju posiada ogrzewanie oporowo-elektryczne, regulowane przez zmianę napięcia przy pomocy autotransformatora. Mieszadło o szybkich obrotach (1600 na minutę) posiada kształt cylindra umieszczonego na osi wewnątrz którego znajduje prostym jeden nad drugim. Obroty cylindra z propelerami powodują zasysanie cieczy z dolnej części cylindra i wyrzucanie jej w części górnej. Pod cylindrem umieszczona jest dziurkowana korona doprowadzająca wodór, który zostaje wciągany wraz z cieczą do cylindra i silnie rozpylany w niej w formie emulsji gazowej o bardzo dużej powierzchni.

Ten sposób wprowadzenia wodoru do oleju daje uwielokrotnienie szybkości jego absorpcji w stosunku do zwykłej bełkotki.

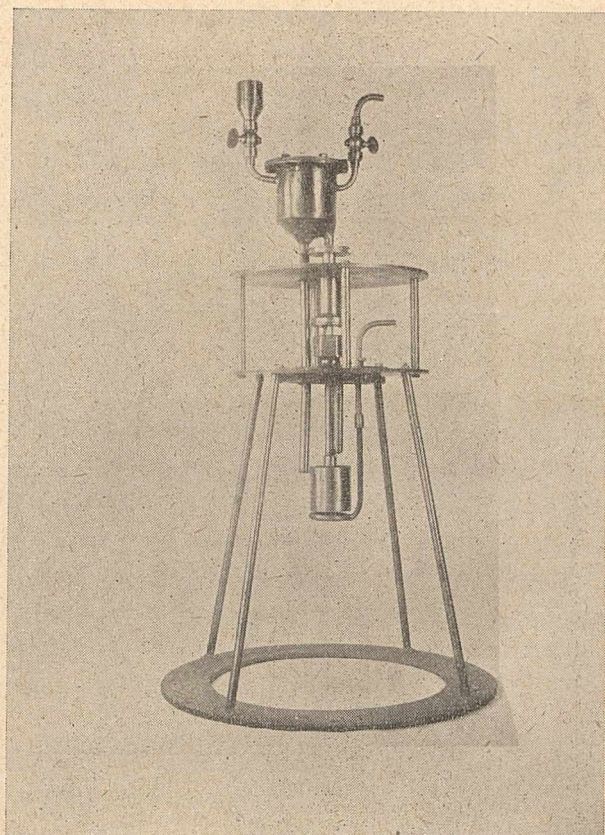
Aparat opisany może służyć również do odwodniania pod próżnią oleju przeznaczonego do

uwodorniania, gdyż jest on szczelny i pozwala na otrzymanie próżni do 30—40 mm słupa rtęci i odprowadzanie par przez górny zbiorniczek połączony z chłodnicą i pompą próżniową.

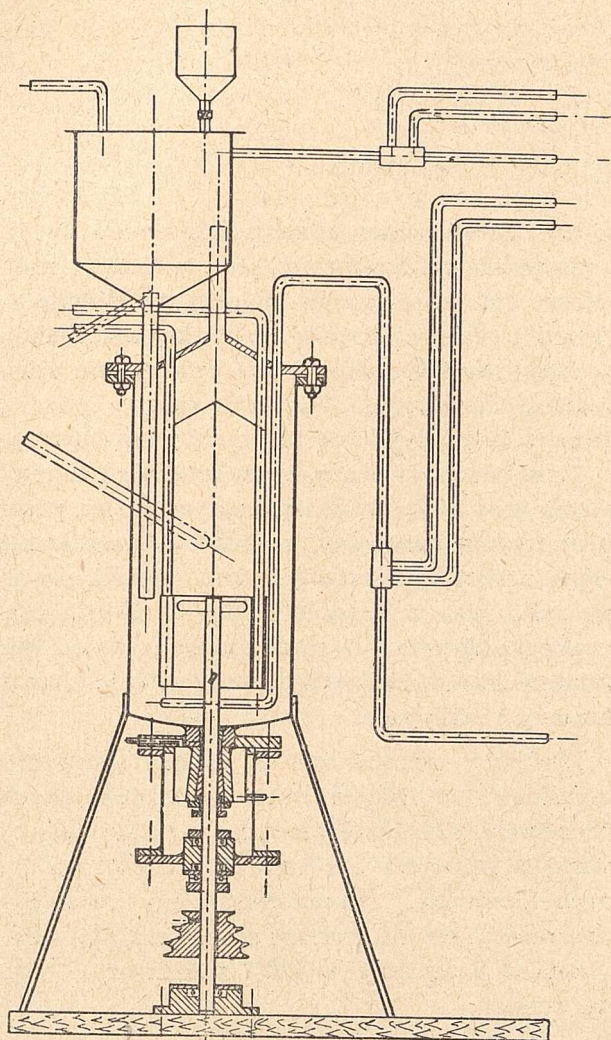
Również można uwodorniony olej dezoderyzować parą wodną pod próżnią. W ten sposób cały cykl operacji: odwodnienie, uwodornienie i dezoderyzację można wykonać na jednej próbie oleju w tym samym aparacie.

Aparat B, (rys. 3 i 4) o pojemności umożliwiającej uwodornienie 10 kg oleju, posiada mieszadło, na którego osi umieszczone są prostopadle do siebie dwa propelery jeden nad drugim. Oś mieszadła wstawiona jest w dno kociołka. Celem takiego urządzenia jest uniknięcie konieczności zmontowania w górnej części kociołka dławika, którego uszczelnienie na wodór przy szybkich obrotach mieszadła nastęrcza duże trudności, uszczelnienie zaś dławika na olej udało się nam osiągnąć w stosunkowo prosty sposób.

Zasadą uszczelnienia jest dociskanie dławika do osi mieszadła na jego obwodzie. W tym celu sam dławik, wykonany z brązu panewko-



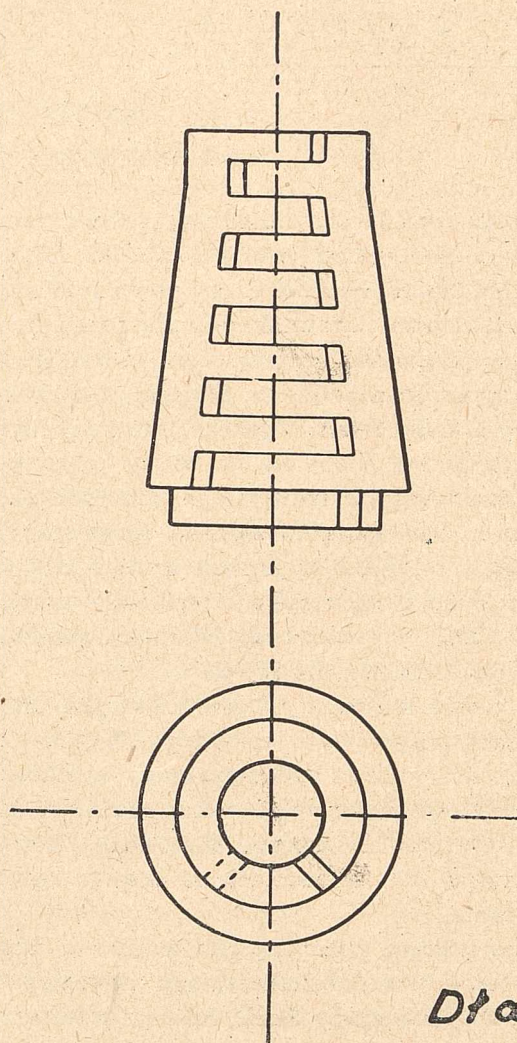
Rys. 2.



Rys. 3.

wego w kształcie zewnętrznym jako stożek ścięty, ma przecięcie wzdłuż osi przez całą długość ścianki (nie po prostej, tylko sposobem tzw. labiryntowym tj. wycięciami, zazębiającymi się wspólnie i szczelnie) z luzem w płaszczyźnie czołowej, umożliwiającym dociskanie i zmniejszenie średnicy wewnętrznej, a tym samym uszczelnienie osi mieszadła.

Do pokrywy kociołka przytwierdzona jest rurka, doprowadzająca wodór do korony, nad którą znajduje się nieruchomy cylinder otwarty z obydwu końców, wewnątrz którego obraca się wprowadzona od dołu oś z dwoma propelerami. Cylinder posiada podwójne ścianki, między którymi cyrkuluje woda chłodząca dla regulacji temperatury, gdyż w tym miejscu zachodzi najintensywniejsza reakcja uwodornienia, a tym samym największe wydzielanie ciepła.



Rys. 4.

Dławiak

Termometr umieszczony jest nad cylindrem, wskazuje więc temperaturę cieczy w miejscu reagowania jej z wodorem.

Dopływ wodoru do aparatu jest mierzony przy pomocy suchego gazomierza lub dyszy z manometrem różnicowym. Wodór, wypływający z aparatu po przejściu do odoliwiacza, jest również mierzony, co daje możliwość pomiaru absorpcji wodoru przez olej.

Summary

Apparatus for hydrogenation of fatty oils is described including an apparatus for 1000 g and a larger one for 10 kg.

Oil is stirred with a mechanical stirrer with the sufficient speed to form a hydrogen foam in the container.

Cooling of the container provides an adequate removal of generated heat, keeping the reacting mass at suitable temperature. In the semi-technical apparatus the gas-valve has been specially constructed, and placed at the bottom of the tank to minimize losses of hydrogen-gas.

ZE ŚWIATA

Syntetyczna gliceryna

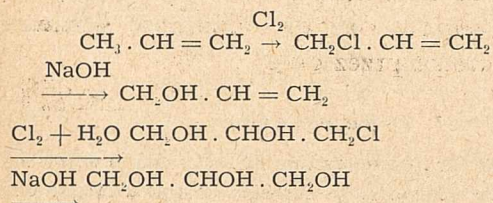
The Chemical Age, Vol. LIX. N 1529, 1948 r.

Fabryka syntetycznej gliceryny została założona przez Shell Chemical Co w r. 1948. Gliceryna, $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OH}$, ma około 1500 różnych zastosowań i stała się nowym produktem wielkiego przemysłu organicznego, niezależnym od przemysłu mydlarskiego, którego produktem ubocznym była dotąd. Synteza gliceryny była dokonana przez Niemców w czasie pierwszej wojny światowej (w znacznie jednak mniejszej skali) przy zastosowaniu metody fermentacyjnej. Poza tym znane są jeszcze metody laboratoryjne syntezy gliceryny z chlorku winylu, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, formaldehydu $\text{HCH}=\text{O}$, alkoholu allylowego $\text{CH}_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ etc.

W procesie stosowanym przez fabrykę Shell produktem wyjściowym jest propylen ($\text{CH}_3.\text{CH} = \text{CH}_2$), który może być otrzymany w dużych ilościach z ropy naftowej. Synteza może być dokonana dwiema zbliżonymi metodami. Koszty produkcji w obu wypadkach są prawie zupełnie te same.

Proces syntezy gliceryny jest wynikiem dziesięcioletnich prac doświadczalnych, dokonanych w laboratoriach grupy Shell. Istnieje przekonanie, że syntetyczna gliceryna będzie w stanie skutecznie konkurować z produktem otrzymanym ze zmydlania tłuszczów. Główną przeszkodą do pokonania było otrzymanie chlorku allylu i przezwyciężenie tej trudności stanowi główne ogniwo całej metody.

Metoda pierwsza.



Produkcja chlorku allylu z propylenu oparta jest o, do pewnego stopnia, niecodzienną reakcję. Wszystkie podręczniki chemii zapewniają nas, że chlor będzie najpierw atakował podwójne wiązanie w propylenie. W tym wypadku zastosowana została metoda bezpośredniego chlorowania grupy metylowej bez użycia kataliza-

torów. Temperatura reakcji przekracza 500°C , a propylen utrzymywany jest w dużym nadmiarze tak, że stosunek molowy propylenu do chloru jest mniej więcej 7:1. Wydajność reakcji dochodzi do 85%; ubocznymi produktami chlorowania są dwuchloro-propan oraz α i β (I-szo i II-go rzędowe) jedno-chloro-propyleny.

Produktem wyjściowym do produkcji chlorku allylu jest 98% propylen otrzymywany przez rektyfikację gazowych produktów krakowania ropy. Jeżeli tylko temperatura reakcji utrzymywana jest w granicach $500 - 580^\circ\text{C}$, czas reakcji odgrywa już mniejszą rolę, dając tym samym dość dużą swobodę przy projektowaniu komory reakcyjnej.

Produkty chlorowania są przede wszystkim uwalniane od HCl w wieży zraszanej wodą (scrubber). Chlorki organiczne wypłukiwane są naftą, a następnie rozdzielane przez destylację frakcjonowaną. Nieprzereagowany propylen zawracany jest do komory reakcyjnej, do której wstępuje podgrzany do 400°C gazami wylotowymi reakcji.

Hydroliza chlorku allylu do alkoholu allylowego dokonywana jest w procesie ciągłym w temp. $100 - 150^\circ\text{C}$; dla utrzymania reakcji w fazie ciekłej, konieczne jest ciśnienie około 14 atm. Jest rzeczą ogromnie ważną dla przebiegu reakcji, utrzymanie odpowiedniego stężenia chlorku allylu. Jeżeli stężenie to jest za małe, aparatura reakcyjna będzie wielkich rozmiarów i koszty wydzielenia alkoholu allylowego wzrosną niepomniernie. Z drugiej strony, jeżeli stężenie chlorku allylowego będzie zbyt wielkie, reakcja pójdzie raczej w kierunku tworzenia eteru dwuallylowego $(\text{CH}_3.\text{CH} = \text{CH}_2)_2\text{O}$. Optimum stężenia stanowi 1,25 N co odpowiada użyciu ca 5% NaOH jako środka hydrolizującego.

Trzecim czynnikiem decydującym o powodzeniu hydrolizy jest alkaliczność roztworu. Przez użycie sody zamiast ługu sodowego możliwe jest zmniejszenie ilości powstałego z reakcji ubocznej eteru dwuallylowego do 10%. Wywiązujący się jednak przy tym dwutlenek węgla zwiększa znacznie ciśnienie reakcji. Dlatego

go też zastosowano w tej hydrolizie NaOH z niewielkim dodatkiem Na_2CO_3 , a utrzymanie odpowiedniego pH dokonane zostało dodawaniem NaOH małymi porcjami, co zapewnia pozostanie CO_2 w roztworze. Wydajność hydrolizy przewyższa 90%, a końcowy produkt otrzymywany jest w postaci mieszaniny azeotropowej (71%). Przy projektowaniu zbiornika reakcyjnego dla hydrolizy chlorku allylowego należy unikać przestrzeni, w których mogłyby się gromadzić chlorek allylu. Lokalna koncentracja tego produktu mogłaby dać w wyniku częściowy rozkład jego z wydzieleniem HCl, który działałby niszcząco na metalowe części aparatury.

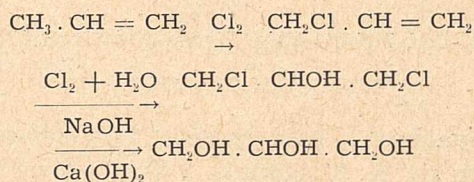
Wodny roztwór alkoholu allylowego poddany jest następnie działaniu gazowego chloru, dając w rezultacie chloro-alkohol ($\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$). Ze względu na to, iż temperatura reakcji winna być utrzymana w granicach 20 — 25°C, a sama reakcja jest dość silnie egzotermiczna, należało zapewnić swobodne odprowadzenie ciepła reakcji na zewnątrz. Dokonane to zostało w wieży, wypełnionej gazowym chlorem i zraszanej wodnym roztworem alkoholu allylowego. Część produktu, po ochłodzeniu w wymienniku ciepłym, zwracana jest do wieży. Rozpoczynając chlorowanie z 5% roztworem alkoholu w wodzie, można było w ten sposób osiągnąć 92% wydajności reakcji.

Produkt tej reakcji bez uprzedniego oczyszczenia poddany jest hydrolizie; najlepsze rezultaty daje tu wodny roztwór, zawierający 10% NaOH i 1% Na_2CO_3 . Temperatura reakcji wynosi 150°C, a czas w którym materiały są ze so-

bą w kontakcie około 30 minut. Wydajność hydrolizy dochodzi do 95%.

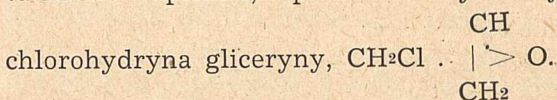
Surowy produkt (glycerol) stężany jest w wyparce do 85%, dalsze zaś oczyszczanie polega na zastosowaniu kombinacji ekstrakcji (ksylenem) i frakcjonowanej destylacji w próżni.

Metoda druga.



W metodzie tej, również opracowanej przez grupę Shell, chlorek allylu poddany jest bezpośrednio działaniu chloru i wody. Przez dokładną kontrolę pH i przez uniknięcie stosowania gazowego chloru, możliwym jest otrzymanie 1,3-dwuchloro-2-hidroksy-propanu z wydajnością reakcji przewyższającą 95%.

Hydrolizę dwuchloro-hidroksy-propanu dokonać można prostszymi środkami niż w metodzie pierwszej. Środkiem hydrolizującym jest tu mleko wapienne, a produktem hydrolizy epi-



Związek ten odparowany z roztworu i poddany działaniu NaOH i Na_2CO_3 daje w rezultacie glicerynę.

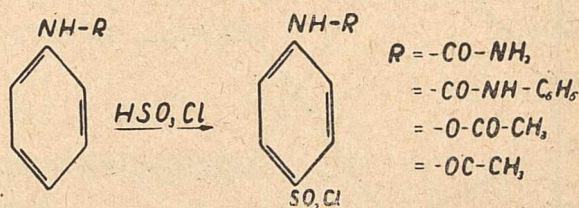
Otrzymany produkt jest bezbarwny, bez zapachu i zawiera ponad 99% $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

M. F.

Z S R R

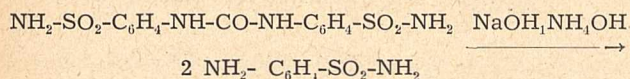
Nowe surowce do syntezy sulfanilamidu i jego pochodnych

W ZSRR poświęca się wiele uwagi nowym surowcom, które mogą mieć zastosowanie do syntezy środków leczniczych typu sulfanilamidu. Materiałami tymi są acylanilidy jak: fenyle i dwufenylomocznik, fenylouretan, fenylouretylem ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-O-CO-CH}_3$), które stosuje się po ich chlorosulfonowaniu w miejsce powszechnie stosowanego acetanilidu. Wymienione związki chemiczne ulegają chlorosulfonowaniu przy użyciu kwasu chlorosulfonowego, przy czym grupa $\text{—SO}_2\text{Cl}$ znajduje w pozycji para do układu acylaminowego:



Powstałe sulfochlorki kondensują się z amoniakiem względnie aminami heterocyklicznymi i tworzą acylamino-sulfamidy, które ulegają rozkładowi w środowisku kwaśnym lub alkalicznym na sulfanilamid lub jego pochodne, tworząc w ten sposób znane chemoterapeutyki (Da-

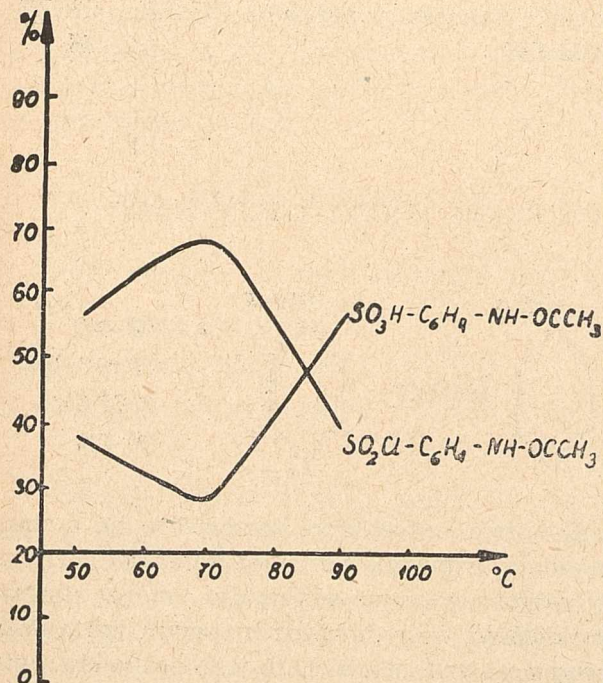
genan, Cibazol itp.). Niektóre z nich jak np. pochodna dwufenylomocznika 4,4' — dwusulfonamido-dwufenylomocznik znalazły praktyczne zastosowanie w lecznictwie (G.I. — Braz, M. W. Lizgunowa, A. A. Czeremisskaja Żurnał Promyszen. Chimii 4(1946) 379 — 384). Rozkład tego związku pozwala otrzymać dwie cząsteczki normalnego sulfanilamidu:



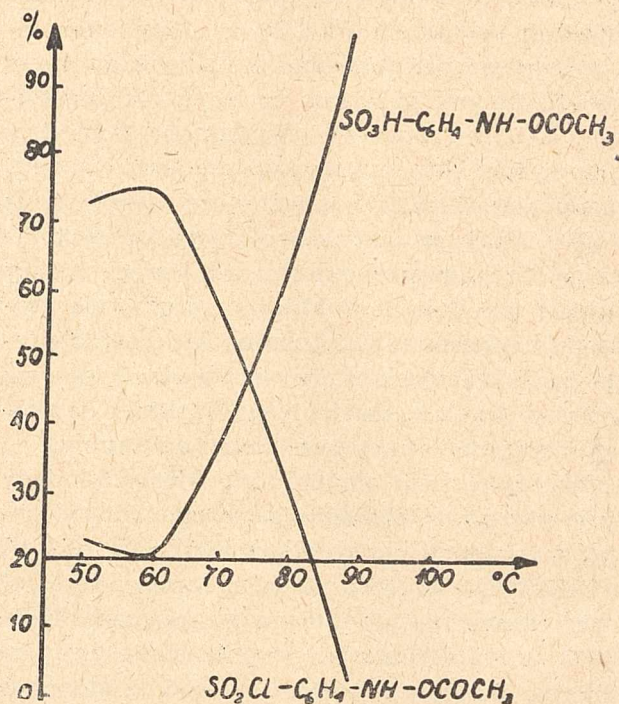
Sulfamidami pochodnymi fenylomocznika zajmują się W. T. Kłymko i W. A. Mychaliew (Żurn. Prom. Chimii 5(1949)524 — 526) (por. W. A. Mychaliew, A. P. Skołodynow Żurn. Prom. Chimii 14(1946)1373) syntezując związki typu: $\text{NH}_2\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-NH-R}$
 $\text{R} = \text{H}, \text{C}_5\text{H}_4\text{N}, \text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}_2$

Produkty te analogicznie do pochodnych dwufenylomocznika ulegają rozkładowi przy gotowaniu z NaOH, dając w efekcie normalne sulfamidy.

Zagadnienie chlorosulfonowania acylanilidów zostało ostatnio dokładnie badane w skali laboratoryjnej przez L.S. Sołodar, Z.N. Szewczenko (Żurn. Prom. Chimii 5(1949)508—517; ibid. 8(1949)874—881). Wyniki tych badań są ciekawe i dają wiele praktycznych wskazówek. Autorzy badali zależność wydajności sulfochlorków od temperatury, od czasu reakcji, wpływ tworzącego się kwasu siarkowego i dodanego do środowiska



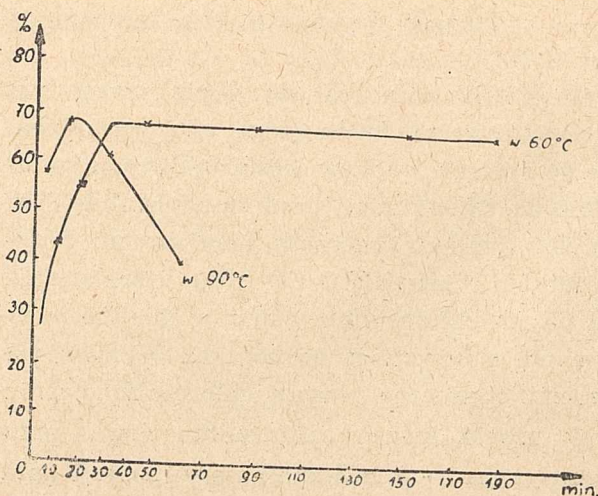
Rys. 1.



Rys. 2.

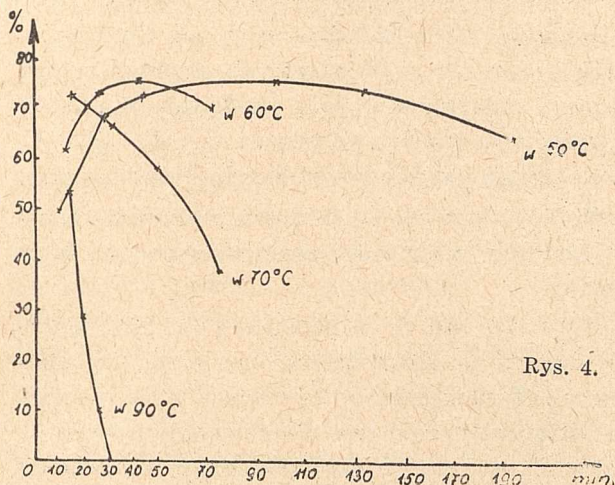
wiska reakcyjnego, przy stałym stosunku molarnym kwasu chlorosulfonowego: acylanilidu = 4,5 : 1. Jako acyloaniliny używano acetanilid, fenylouretylen, dwufenylomocznik (ten ostatni stosowano z domieszką 10 — 15% np. fenylouretanu, fenylomocznika lub acetanilidu, w celu ułatwienia sączenia produktu chlorosulfonowania. Sam dwufenylomocznik daje dwusulfochlork trudny do odmycia, gdyż pod wpływem wody staje się lepki).

Drogą eksperymentów otrzymano charakterystyczne krzywe zależności chlorosulfonowania od temperatury i czasu, z których najbardziej typowe przykłady przedstawiono na rys. 1, 2 i 3, 4.



Rys. 3.

Stwierdzono, że ogrzewanie masy chlorosulfonacyjnej ponad 50—60°C powoduje tworzenie się sulfokwasów na koszt wytworzonego poprzednio sulfochlorku. Ta szybkość przemiany sulfochlorku w sulfokwas jest funkcją temperatury, zależy również od charakteru reszty acylowej aminy i wzrasta w kierunku od podstawnika —OCCH₃ — —CONH₂ — —O—COCH₃. Grupy karbonylowa i karbmetoksylova zwiększają szybkość chlorosulfonowania acylaniliny w porównaniu z grupą acetylową.

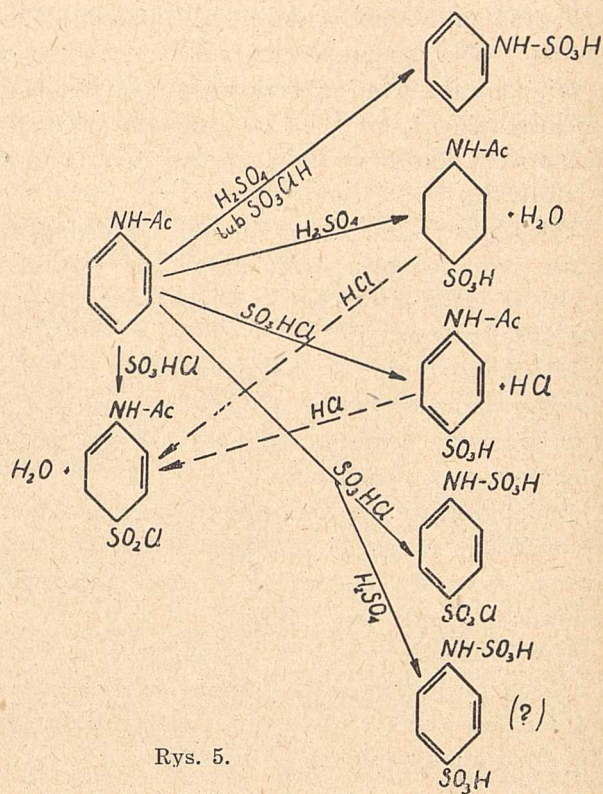


Rys. 4.

Tworzenie się sulfokwasów w reakcji chlorosulfonowania przy pomocy kwasu chlorosulfonowego należy przypisać temu ostatniemu kwasowi, a nie powstałemu w reakcji kwasowi siarkowemu, gdyż stwierdzono, że tworzący się kwas siarkowy wywiera tylko nieznaczne uboczne działanie sulfonujące.

Równocześnie z procesem chlorosulfonowania zachodzi też proces równoległy hydrolizy kwasnej (acidolizy), który jest powodem strat powstałego w reakcji sulfochlorku. Obniżenie temperatury w procesie chlorosulfonowania zmniejsza szybkość acidolizy, co daje w efekcie podwyższenie wydajności sulfochlorku (por. krzywe na rys. 3, 4).

Na podstawie eksperymentów przedłożono następujący schemat mechanizmu chlorosulfonowania acylanilidów:



Rys. 5.

Praktyczne wnioski odnośnie chlorosulfonowania acylanilidów są następujące:

Obniżenie temperatury masy reakcyjnej w czasie dodawania acetanilidu do +20°C (chłodzenie zewnętrzne) daje podwyższenie wydajności sulfochlorku (przy następnym wygrzewaniu masy reakcyjnej w 70°C), do 74 — 75% w stosunku do teoretycznej wydajności licząc na acylanilid. Obniżenie temperatury w czasie wygrzewania masy reakcyjnej do 50°C (zamiast 70°C) daje możliwość osiągnięcia 80 — 85% wydajności sulfochlorku (3 godzinne wygrzewanie). Zasadnicze znaczenie ma ta druga obserwacja przy chlorosulfonowaniu fenylouretylanu.

Z. Eck.

○ przyczynach nieaktywności miedzi i żelaza w reakcji uwodorniania benzenu

(Streszczenie)

M. J. Kagan i S. D. Fridman

Dokł. A.K.N.Z.S.R.R. 68, 4, 697 (1949)

Przy doborze kontaktu do reakcji bierze się pod uwagę fakt, że działanie zależy nie tylko od jego natury, lecz i od sposobu przygotowania, wielkości powierzchni katalitycznej.

Zastosowanie jednego i tego samego kontaktu do reakcji np. uwodorniania podwójnego wiązania węglowego w olefinach i w pierścieniu benzenowym prowadzi do różnych efektów.

Wskazuje to na wpływ natury uwodornianej cząsteczki oraz na różny stopień trudności jej aktywowania na powierzchni katalizatora.

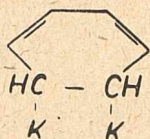
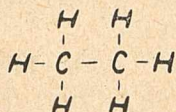
Z prac np. N. Zielinskiego i A. Bałandina wiadomo, że benzen łatwo ulega uwodornieniu do cykloheksanu, a ten odwodornieniu do benzenu w obecności Pt, Pd i Ni, co tłumaczy się podobieństwem budowy strukturalnej katalizatora i substratu.

Emmet ze współpracownikami stwierdził, że takie podobieństwo strukturalne nie jest wyłącznym czynnikiem, od którego zależy działanie katalityczne.

Miedź czysta np., w obecności której zachodzi uwodornianie olefin, w przypadku uwodorniania benzenu, pomimo istnienia takiego podobieństwa, jest nieaktywna.

Badania procesu uwodorniania benzenu przeprowadzone przez M. J. Kagana i S. D. Fridmana wykazały, że ważne również znaczenie posiada czynnik energetyczny.

Uwodornienie wiązania podwójnego u olefin i u benzenu jest możliwe dopiero po chemisorpcji węglowodoru i utworzeniu na powierzchni katalizatora kompleksu aktywnego.



W cząsteczce benzenu wiązania podwójne nie są zlokalizowane i każde C—C wiązanie posiada charakter przejściowy. Struktura pierścieniowa benzenu o niezlokalizowanych π — elektronach związana jest z zyskiem energii w ilości 36 Kkal.

Przy chemisorpcji benzenu zachodzi lokalizacja podwójnych wiązań, co związane jest ze stratą rezonansu w pierścieniu benzenowym.

Przy tym ulega rozerwaniu jedno π — wiązanie z jednoczesnym utworzeniem dwóch wiązań C—K.

Przebudowa ta wymaga straty energii ok. 34 Kkal. w porównaniu z chemisorpcją cząsteczki olefiny.

Stąd niektóre katalizatory jak miedź i żelazny katalizator do syntezy amoniaku, chociaż nadają się do uwodorniania olefin, okazują się jednak niezdolne do aktywowania przy adsorpcji cząsteczek benzenu i nie sprzyjają w ten sposób ich uwodornieniu.

Różne katalizatory posiadają odmienne zdolności do pokonywania bariery energetycznej, związanej ze stratą rezonansu cząsteczki.

Różnice takich katalizatorów jak Cu i Ni w zachowaniu się w stosunku do jednego i tego samego związku wyraźnie występują w reakcji przyłączenia wodoru do wiązań C = O i C = C, gdzie miedź jest zawsze słabszym katalizatorem.

W. J. Kagan i S. D. Fridman wykonali ciekawe badania, potwierdzające wyżej podane koncepcje.

Wykazali oni, że w obecności Cu lub Fe naniesionych na Al_2O_3 benzen nie ulega uwodornieniu. Tymczasem w obecności tych samych katalizatorów częściowo uwodorniony benzen — cykloheksen, cząsteczka którego już nie posiada struktury rezonansowej, łatwo ulega uwodornieniu, odwodornieniu i przemieszczeniu wodowemu.

Zestawienie tych faktów daje podstawę do przypuszczenia, że benzen nie ulega uwodornieniu w obecności Cu i Fe — katalizatorów jedynie dlatego, że na tych katalizatorach w odróżnieniu od Pt, Pd i Ni nie może zajść pierwsze stadium katalizy — utworzenie przejściowego adsorpcyjnego związku o zlokalizowanych podwójnych wiązaniach.

Ten związek absorpcyjny umożliwia przyłączenie do benzenu pierwszej cząsteczki wodoru.

E. T.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

The Chemists' Year Book 1949.

(Wydawca John Sherratt and Son, Altrincham, Eng.).

Podane poniżej uwagi, nasuwające się czytelnikowi polskiemu przy przeglądaniu powyż-

szego angielskiego kalendarza chemicznego, na pewno różnią się zasadniczo od oceny, jakąby wydał czytelnik angielski, dla którego kalendarz ten jest przeznaczony.

Wychowani na tradycjach odwiecznych „Chemiker-Kalender“ chemicy polscy, którzy i we

własnych kalendarzach równie dużo zachowali z tego wzoru, przywykli wymagać od kalendarza chemicznego nie tylko informacji odnośnie takiej czy innej własności danego związku, sprawdzenia ciężaru właściwego, temperatury wrzenia czy topnienia, ale również zasadniczych praw chemii fizycznej, czy budowy materii lub wreszcie podstawowych wiadomości z zakresu maszynoznawstwa chemicznego.

The Chemists' Year Book 1949 wydany na doskonałym papierze, wybitnie różniący się wyraźniejszym i przyjemniejszym dla oka drukiem od „Chemiker-Kalender“, jakkolwiek w pewnych działach zbliżony do kalendarzy chemicznych kontynentalnych, skonstruowany jest na cokolwiek innych zasadach.

Część ogólna, własności związków nieorganicznych i organicznych, część matematyczna, dział analizy jakościowej i ilościowej nie odbiegają wiele od odpowiednich opracowań w kalendarzach polskich i niemieckich. Dział krytalografii został specjalnie starannie i obszernie opracowany. W dziale analitycznym największy nacisk położono na analizę gazów, poświęcając jej dużo miejsca z opisami sposobu działania i fotografiami poszczególnych aparatów. Oddzielny rozdział obejmuje analizę niektórych rzadszych metali, jak tungsten, złoto, wanad itp.

Skromnie przedstawia się część fizyko-chemiczna, a czytelnik polski napróżno szuka rozdziałów z zakresu budowy materii, promieniotwórczości, promieniotwórczości sztucznej itp. Należy przypuszczać, że w Anglii działy te nie należą do zakresu wiadomości obejmowanych kalendarzem chemicznym.

Dział technologiczny jest tu również ujęty zupełnie inaczej. Ogólne zasady maszynoznawstwa chemicznego i inżynierii, tak ładnie opracowane w polskim „Kalendarzu Chemicznym 1950/51“, nie są wcale uwzględnione. Oprócz dość szerokiego działu, poświęconego fabrykacji kwasów i alkali, inne przemysły potraktowane są przeważnie z punktu widzenia analizy.

Obszernie opracowano analizę olejów, tłuszczów, mydła. Specjalną uwagę zwrócono na wszelkiego rodzaju olejki roślinne, produkty

różnych krajów, podając bardzo obszerne i wyczerpujące tablice, obejmujące pochodzenie i własności tych produktów.

Znaczny dział stanowi chemia rolnicza, której brak w polskim Kalendarzu Chemicznym. Angielski kalendarz traktuje ten dział szeroko, omawia analizy poszczególnych rodzajów gleb, nawozów sztucznych i naturalnych oraz środków spożywczych, jako produktów rolnictwa. Wiąże się z tym analiza mleczarska: mleka, masła, śmietanki i sera.

W dalszym ciągu idą analizy w przemyśle browarniczym, spirytusowym, analiza i badanie cukrów. Następnie omawiana jest analiza garbników, skóry, celulozy i papieru; raczej krótko — analiza włókien zwierzęcych i roślinnych oraz sztucznego jedwabiu.

Analizy paliw i materiałów budowlanych ujęte są podobnie jak w innych kalendarzach chemicznych.

Specjalny nacisk położono na opracowanie działu smoły pogazowej i jej pochodnych, a następnie na budowę i preparatykę syntetycznych barwników z podaniem stosowania ich w zależności od rodzaju włókna.

Następuje jeszcze dział chemii fizjologicznej oraz dział alkaloidów i gumy indyjskiej (India rubber).

Próżno szukamy wiadomości dotyczących tworzyw sztucznych. Dlaczego dział ten, tak bardzo się rozwijający i budzący powszechne zainteresowanie, nie znalazł się na szpaltach The Chemists' Year Book? Brak również danych z zakresu katalizy oraz korozji.

Oryginalne i napewno dla każdego chemika ciekawe jest zestawienie najważniejszych nazwisk i dat z historii chemii, stanowiące jeden z ostatnich ustępów omawianego kalendarza, szkoda tylko, że trochę jednostronne i doprowadzone tylko do roku 1937.

Te parę uwag polskiego czytelnika możnaby jeszcze uzupełnić stwierdzeniem, że, przy studiowaniu fachowych czasopism, czy książek angielskich „The Chemists' Year Book 1949“ może mu być wielką pomocą, gdyż daje cały szereg informacji lokalnych, pomijając ułatwienia w zakresie nomenklatury.