

II.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Nowe prądy w chemji cukrowniczej. *)

(Odczyt, wygłoszony na VI Zjeździe Cukrowników Rzeczypospolitej Polskiej, poświęconym uczczeniu stulecia Cukrownictwa Polskiego).

Cieniom ś. p. Jana Babińskiego, jako pierwszego, który próbował wprowadzić metody fizyko-chemiczne do badania procesów cukrowniczych, pracę tę poświęca

Autor.

Po krótkim, bo lat kilka zaledwie trwającym, okresie depresji powojennej, spowodowanej przez dewastację wojenną oraz gospodarczy i polityczny chaos tych lat, europejskie cukrownictwo buraczane szybko zaczęło odżywać, zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym. Dochodzimy już obecnie do produkcji przedwojennej. (Polska w r. b. przekroczy zapewne produkcję przedwojenną). Produkcja cukru buraczanego po wojnie znajduje się w sytuacji cięższej, niż przed wojną. Oprócz ogólnych przyczyn natury gospodarczej, sytuację cukrownictwa buraczanego utrudniają specjalne okoliczności. A więc, przedewszystkiem, kolosalny rozwój i postęp, jakich czasu wojny i pierwszych lat powojennych dokonało cukrownictwo trzcinowe (szczególnie na Kubie). Dalej, dla krajów, produkujących cukier buraczany na eksport, przykrą niespodzianką powojenną jest dość intensywny rozwój cukrownictwa buraczanego w takich krajach europejskich, w których przed wojną przemysł ten znajdował się w stanie zaczątkowym. W krajach europejskich, których cukrownictwo pracuje, w głównej lub znacznej części, na eksport (a do takich zaliczyć dziś należy przedewszystkiem Czechosłowację i Polskę), przemysł cukrowniczy znajduje się w ciężkiej sytuacji, zmuszony do twardej walki konkurencyjnej o utrzymanie starych lub zdobycie nowych rynków zbytu. Ta ciężka sytuacja, poza wielu, znanymi, ciemnymi stronami, posiada jedną wielce dodatnią: zmusza do jaknajwiększego wysiłku w celu ciągłego postępu, ciągłego doskonalenia metod produkcji.

O wiele bardziej, aniżeli to miało miejsce przed wojną, troską każdego cukrownika staje się *produkcja taniego i dobrego cukru konsumcyjnego*,

*) Książka ku upamiętnieniu Stulecia Cukrownictwa Polskiego 1826/27—1926/27. Wydanie Gazety Cukrowniczej. Warszawa 1—3 września 1927 r., str. 71.

zarówno dla spożycia wewnętrznego jako też, szczególnie, na eksport. Przed wojną główne kraje, eksportujące cukier buraczany, wywoziły przeważnie cukier surowy, który następnie w krajach nabywających (głównie w Anglii) przetwarzany był na cukier rafinowany. Dziś kraje eksportujące starają się, dla zrozumiałych przyczyn, wywieźć znaczną część cukru w postaci gotowego cukru konsumcyjnego. Przoduje pod tym względem Czesko-słowacja. Wojna przyzwyczaiła ludność większości krajów europejskich do spożywania cukru w postaci kryształu, zamiast rafinady w kawałkach. Konkurencja sprawia, iż spożywcza, który w końcu wojny i w pierwszych latach powojennych kontentował się byle jakim kryształem (do cukru surowego włącznie), dziś żąda kryształu coraz to wyższej jakości, tak iż spodziewać się należy, że wkrótce cukrownia, produkująca, jako cukier konsumcyjny, gatunki pośrednie, nie znajdzie na nie nabywcy i zmuszona je będzie sprzedawać po znacznie niższej cenie, jako surowiec dla rafinerji. Dotyczy to szczególnie cukru eksportowego, ale rychło obejmie zapewne i rynek wewnętrzny. Żyjemy więc pod znakiem *konieczności produkcji taniego a dobrego cukru konsumcyjnego*, kryształu i rafinady kawałkowej. Ta konieczność wyćiska swoje piętno na kierunkach, w których się dziś po wojnie rozwija chemia i technologia cukru.

1. Ocena wartości cukrów konsumcyjnych.

Istotną treścią dobrego cukru konsumcyjnego jest jego bardzo wysoka czystość chemiczna, t. j. jak najmniejsza zawartość wszelkich (poza wilgocią) obcych substancyj. Granice, do jakich tu dojść może i faktycznie dochodzi cukrownictwo buraczane, są tak wysokie, iż niewiele innych produktów chemicznych podobną czystością chemiczną poszczycić się może. Wyższe gatunki rafinady polskiej zawierają, według badań wykonanych przez K. Smoleńskiego i M. Werkenthinównę ok. 0,004% popiołu i 99,99% cukru w substancji suchej!

Spożywcza i kupiec sądzi o jakości nabywanego cukru według jego *cech zewnętrznych*. Do cech takich dla *kryształu* zaliczyć należy: 1) *wielkość kryształu*, cecha to oczywiście mało dla czystości istotna, zależna od przyzwyczajeń i gustu konsumenta, niekiedy od zastosowania i sposobu użycia, praktycznie natomiast ważna z racji konieczności liczenia się z upodobaniem konsumenta; 2) *równość kryształu*, osiągana częściowo przez umiejętnie gotowanie, głównie zaś przez racjonalne odsiewanie; 3) *białość kryształu*, a raczej bezbarwność, ściślej mówiąc możliwie słabe zabarwienie, normalnie żółtawe, często maskowane przez umiejętnie podniebieszczenie; cecha to niewątpliwie istotna, według niej bowiem można już w dostatecznym przybliżeniu sądzić o stopniu czystości cukru; 4) *przezroczystość kryształów*, cecha istotna, świadcząca o wysokiej czystości produktu; kryształ nieco mniej czysty zawsze będzie mniej lub więcej mętnawy w świetle przechodzącym lub odbitym; 5) *prawidłowość i jednostajność postaci kryształograficznej* (t. zw. „habitus” kryształu), która winna być zbliżona do klasycznej formy kryształów sacharozy, podawanej w podręcznikach cukrowniczych; kryształy niedokształcone, o nienormalnym przeroście pewnych płaszczyzn, np. igiełkowate lub blaszkowate, rażą oko, wzbudzając (zwykle zapewne słusznie) podejrzenie, iż cukier jest mniej czysty; 6) *prawidłowo wykształcony kryształ cechuje też ostrość krawędzi i ścian*;

7) o wysokiej czystości kryształu świadczy też *połyskliwość* kryształu; kryształ o matowej powierzchni jest naogół gorszy, wyjątkiem będzie tu wtórne, już poza procesem krystalizacji spowodowane uszkodzenie płaszczyzn np. przez tarcie w przenośnikach, przy odsiewaniu i t. p.; 8) *ściśłość* (zwartość) i *jednolitość budowy* kryształu, oraz idąca z nimi w parze większa *twardość* kryształu, oporność na ścieranie, są także cechami dodatnimi.

Co dotyczy cech zewnętrznych rafinady w ściślejszym znaczeniu tego słowa, t. j. *rafinady w kawałkach*, to rozpoznanie istotnej jej wartości z tych cech jest rzeczą trudniejszą, szczególnie dla rafinady drobnokrystalicznej. Ocena i tu polega głównie na oszacowaniu *stopnia białości*, *wielkości* i *równości ziarna* (co dotyczy wielkości ziarna, to wymagania konsumenta w różnych krajach są bardzo rozmaite); dalej charakteru *przełomu*, np. jego połyskliwości. Do tych cech dołączają się *cechy mechaniczne*: ocena *siły zlepiania kryształów*, *mocy* kawałka, np. na złamanie lub ścięcie, jego *twardości* i t. p., i *fizyczne*, np. *szybkość rozpuszczania*. Trudność oceny czysto organoleptycznej zwiększa się tu przez istnienie bardzo licznych, znacznie od siebie różniących się gatunków rafinady kawałkowej.

Jednym z prądów, które daje się zauważyć w dzisiejszej chemii cukrowniczej, jest dążność do *ściślejszej oceny cukrów konsumcyjnych*, kryształów lub rafinady kawałkowej. Dotyczy to szczególnie cukrów eksportowych. Sprzyja temu dążeniu przejawiające się po wojnie w wielu krajach, produkujących cukier, załatwianie sprzedaży przez różnego typu organizacje centralne.

Dążność do ściślejszej oceny cukrów konsumcyjnych wyraża się dotychczas głównie w *ustaleniu typów* (wzorców) *handlowych* i *klasyfikowaniu cukrów* według porównania ich (na oko) ze wzorami. Takimi wzorami były np. ustalone przez Centralne Laboratorium Cukrownicze typy polskich białych kryształów: P_I, P_{II}, P_{III}. Gorzej przedstawia się tymczasowo sprawa z *ustaleniem norm* i *opracowaniem metod badania*. Jednakże i tu widoczny jest pewien postęp. Określa się normy na odsiewanie cukrów, na zawartość sacharozy i ciał redukujących. Dla rafinady opracowuje się metody oznaczania: *mocy* (na złamanie, zgniecenie, ścięcie), ciężaru właściwego, *szybkości rozpuszczania*. Dalszy postęp w tym kierunku nie da zapewne długo na siebie czekać. Główne cechy dobrego kryształu konsumcyjnego, wymienione wyżej, wkrótce już będą niewątpliwie oznaczane obiektywnie i ilościowo zapomocą nietrudnych w wykonaniu metod, przeważnie, jak się nam zdaje, fizycznych lub mechanicznych. Ośmielamy się w tym kierunku podać kilka nowych myśli. Zamiast oznaczania sacharozy przez polaryzację, które mimo starannego wykonania zawsze dać może błąd $\pm 0,1\%$, proponujemy *oznaczanie popiołu metodą konduktometryczną*, o której dalej obszerniej jeszcze mówić będziemy. Doświadczenia, wykonane ostatnio przez K. Smoleńskiego i M. Werkenthinównę, pozwalają rokować nadzieję, że metoda ta w sposób prędkiej i łatwej pozwoli oznaczać popiół nawet w tak niskich zawartościach jak 0,002 — 0,004%, ze ściśłością do $\pm 0,001\%$. Ponieważ ogólna zawartość niecukrów jest mniej więcej proporcjonalna do zawartości popiołu, możemy przez oznaczenie popiołu sądzić o ogólnej zawartości niecukrów z dokładnością do $\pm 0,003\%$. Daje to możliwość bardzo subtelnej różniczkowania cukrów i ściślej oceny rzeczywistej ich czystości chemicznej. Oto, dla przykładu, oznaczenia popiołu w kilku

cukrach białych, używanych w rafinerji D. na przygotowanie ulepu rafinowanego:

Kryształ cukrowni O.	0,013%	popiołu (rozpuszczalnego)
" " Ł.	0,025%	" "
" " M.	0,031%	" "
Kryształ z „przewarki”	0,011%	" "
Mączka melisowa	0,006%	" "
" B ₁	0,005%	" "

Dla mniej wyborowych gatunków cukrów białych pojęcie o stopniu ich czystości dać też może *oznaczanie napięcia powierzchniowego* ich roztworów, o czym będziemy jeszcze mówili dalej. *Oznaczanie cukrów redukujących* metodą *Pellet'a* i *Babińskiego* też tu pomocne być może. Oprócz oceny zabarwienia (w roztworze) wielce pomocnem może być *oznaczenie stopnia mętności*, np. zapomocą *nefelometru*, o czym dalej jeszcze mówić będziemy. Do oznaczania wielu innych cech kryształu czy rafinady kawałkowej, np. twardości kryształu, jego struktury i t. d., można będzie zapewne zastosować odpowiednio zmodyfikowane metody, stosowane w mineralogji. Jako przykład takiego przeniesienia metody mineralogicznej do badań cukrowniczych można przytoczyć podaną przez *K. Smoleńskiego* o metodę badania struktury rafinady zapomocą *szlifów*.

Większa ścisłość i wszechstronność przy ocenie cukrów znalazła także już wyraz w metodach, stosowanych do *oceny cukrów surowych*, używanych jako surowiec do wyrobu cukru rafinowanego. Dawna ocena handlowa, polegająca na oznaczaniu polaryzacji i popiołu, a stąd obliczeniu t. zw. *Rendement*, uzupełniona przez stwierdzenie alkalicznego odczynu i nieobecności cukru przemienionego, wydaje się już dzisiaj, — i słusznie, — niewystarczającą do prawidłowej oceny rzeczywistej wartości rafinerskiej cukru surowego. W Berlińskim Instytucie Cukrowniczym opracowali *Herzfeld* i *Brendel* metodę *oceny „zdolności afinacyjnej” cukrów surowych* przez odwirowanie i zabielenie w ściśle określonych warunkach, oznaczenie rzeczywistej wydajności otrzymanego cukru afinowanego i oznaczenie jego wartości, np. zabarwienia, wielkości kryształu etc. Metoda ta została udoskonalona przez *D-ra Spengler'a*. Do ściślejszego oznaczania alkaliczności ewentualnie kwasowości cukrów surowych stosowana będzie niewątpliwie wkrótce metoda oznaczania *stężenia jonów wodorowych*, o której jeszcze obszerniej będziemy mówili dalej.

Piękny i dobry cukier konsumcyjny otrzymać jest oczywiście łatwiej z roztworów o wysokiej czystości. Prowadzi to w praktyce do rafinowania cukru, t. j. do powtórnej krystalizacji w rafinerjach otrzymanego w surowniach cukru surowego (po uprzednim afinowaniu) lub cukru białego. Powtórnej krystalizacji towarzyszy zwykle odbarwianie ulepu zapomocą węgla kostnego. Przed wojną cały prawie cukier rafinowany wychodził na rynek w postaci rafinady kawałkowej, po wojnie znaczna część wytwarzana jest w postaci *rafinowanego kryształu*. Dążność do obniżenia kosztów produkcji cukru konsumcyjnego popycha dziś cukrownictwo do wytwarzania bezpośrednio w surowniach, a więc z soku gęstego, cukru białego bardzo wysokiego gatunku, zbliżonego ze swych własności do kryształu rafinowanego. Jednym ze sposobów, prowadzących do tego celu, jest stosowane w szeregu cukrowni poznańskich od lat kilku gotowanie cukrzycy na cukier bia-

ły wyłącznie z soku buraczanego bez wsypek i klarówek z jednoczesnym przerobem dalszych rzutów na cukier surowy. W ten sposób można otrzymać 50—70% całkowitej ilości cukru w postaci pięknego cukru białego, resztę—w postaci cukru surowego o dostatecznie wysokim Rendement. Inne cukrownie radzą sobie w ten sposób, że część cukru rafinują, a resztę otrzymują w postaci ładnego kryształu białego (nie rafinowanego).

2. Bieżące zagadnienia chemii cukrowniczej.

Względy, wyłuszczone na początku niniejszej pracy, powodują, że *kardynalnem zadaniem technologii cukru* staje się dziś sprawa otrzymywania w tani sposób soków gęstych lub ulepów o takich własnościach chemicznych i fizycznych, ażeby z nich można było otrzymać z dobrą wydajnością dobry i piękny cukier konsumpcyjny. *Bieżącym zagadnieniem chemii cukrowniczej* staje się wobec tego przede wszystkim zbadanie wpływu różnych chemicznych i fizycznych czynników na krystalizację cukru, na wydajność i jakość kryształu. Dążność do otrzymania dobrego soku gęstego wymaga dalszego opracowania naukowych podstaw pracy na wszystkich poprzedzających gotowanie stacjach fabrycznych.

Wskazane zadanie technologii cukru i wymienione zagadnienia chemii cukrowniczej są oczywiście tak stare, jak samo cukrownictwo. Jeżeli je tu wskazujemy jako kardynalne dla doby dzisiejszej, to uczynić to mamy prawo dlatego, że w przeciągu ostatnich lat 25—30 technologia cukru rozwijała się głównie w kierunku udoskonalenia aparatury i urządzeń mechanicznych, natomiast procesy chemiczno-technologiczne pozostawały naogół bez zmiany. Dziś, jak się nam zdaje, przychodzi znów kolej na chemję. Sprzyjają temu wskazane wyżej względy konkurencyjne, zmuszające do produkcji taniego i dobrego cukru. Dopomagają zaś temu znakomicie nowe postępy chemii i fizyki, które pozwalają rozwiązywać tak subtelne i trudne zadania w dziedzinie technologii i chemii cukru, jakie przed wojną dostępne były tylko dla pracowni czysto naukowych. To też *nowe prądy w chemii cukrowniczej cechuje zastosowanie współczesnych naukowych metod chemicznych i fizycznych, a szczególnie t. zw. fizyko-chemicznych, do niektórych zagadnień technologicznych, znanych już dawniej, ale dziś wysuwających się na plan pierwszy.*

Po tych ogólnych uwagach opiszemy dalej (nie mając pretensji do wyczerpania przedmiotu) niektóre główne zagadnienia, rozwiązywane przez dzisiejszą chemję cukrowniczą.

3. Szybkość krystalizacji cukru.

Ta doniosła dla praktyki cukrownictwa sprawa (na którą K. Smoleńsk i zwracał uwagę cukrowników jeszcze w r. 1912), doczekała się ostatnio ścisłych naukowych badań. Pierwszym badaczem, który wziął się do opracowania tego zadania, był J. Babiński. Wypadki wojenne nie pozwoliły mu rozwinąć tych pięknie rozpoczętych studjów. Większe znaczenie posiadają tu obszerne, systematycznie prowadzone, badania A. Kucharenki. Autor ten zbadał wpływ na szybkość krystalizacji sacharozy (z czystych wodnych roztworów) dwóch głównych czynników: stopnia przesylenia roztworu (z) i temperatury (t). Metodyka polegała na oznaczaniu przyro-

słu wagi (ΔP) kryształów cukru (dużych, $P = 3 - 8 \text{ gr}$) w przeciągu czasu τ . Jako miarę szybkości krystalizacji przyjęto współczynnik: $\frac{\Delta P}{s \cdot \tau}$, w którym s oznacza powierzchnię kryształu a τ — czas. Badania wykonano w temperaturach 20° i 40° dla współczynników przesylenia od 1,015 do 1,07. Doświadczenia prowadzą do wniosku (który a priori przewidywać się dawał), iż szybkość krystalizacji wzrasta ze wzrostem stopnia przesylenia, a przy tem samem przesyleniu — ze wzrostem temperatury. Otrzymane dotychczas rezultaty nie pozwalają wyprowadzić ścisłego wzoru, wykazującego zależność szybkości krystalizacji od wskazanych dwóch czynników. W dalszym ciągu autor bada wpływ obecności niecukrów na szybkość krystalizacji. Ostatnio kwestją szybkości krystalizacji zajmuje się w Czeskim Instytucie Cukrowniczym K. Šandera. W ogłoszonych dotychczas wynikach autor ten zajmuje się krystalizacją mocno przesyconych roztworów cukru i zależnością szybkości od stężenia, lepkości, temperatury i obecności niektórych niecukrów (betainy, Ca Cl_2). Do oznaczania szybkości krystalizacji posługuje się oryginalną metodą, polegającą na oznaczaniu absorpcji światła przez roztwór mętniejący w miarę krystalizacji sacharozy. Autor dochodzi do wniosku (przewidywanego teoretycznie przez K. Smoleńskiego), że każdy roztwór sacharozy posiada swoje optimum temperatury, przy którem szybkość krystalizacji jest największa; optimum to zmienia się oczywiście, zależnie od stężenia roztworu i obecności niecukrów.

Dałsze badania nad szybkością krystalizacji rzucą niewątpliwie nowe światło na ten ważny dla praktyki proces. Pożądane są badania w warunkach, zbliżonych do warunków praktyki. Szczegółowo winien być badany wpływ niecukrów, szczególnie organicznych (w tej liczbie koloidalnych); zasługuje na uwagę wpływ stężenia jonów wodorowych (sądząc z danych praktyki oraz przesłanek teoretycznych, należy oczekiwać zmniejszenia szybkości krystalizacji ze wzrostem stężenia jonów OH^-), a także wpływ napięcia powierzchniowego (w warunkach gotowania i krystalizacji. Oprócz badań nad *szybkością wzrostu* kryształów, należałoby prowadzić badania nad *szybkością powstawania* kryształów (zarodków).

Na przykładzie badań nad szybkością krystalizacji mamy wzór badań, opartych na metodach, zapożyczonych z chemii fizycznej (badania nad szybkością reakcyj chemicznych) i fizyki. Podobne badania powinny ogarnąć inne procesy technologiczne, stosowane w cukrownictwie, np. szybkość dializy cukru, szybkość saturacji, cedzenia etc.

4. Zabarwienie produktów cukrowniczych.

Jedną z ważniejszych cech cukru konsumcyjnego, według której konsument zwykle sądzi — naogół słusznie — o dobroci cukru, jest łatwo oceniane „na oko” zabarwienie cukru¹⁾. Zabarwienie to, o ile nie jest zamaskowane przez niebieszczenie, posiada kolor żółty o odcieniu najczęściej brunatnym, rzadziej rudym, wyjątkowo — szarym. Zabarwienie to wywołane

¹⁾ Przy porównawczej ocenie „na oko” zabarwienia kilku gatunków kryształu o różnej wielkości ziarna popełnia się błąd, wynikający z tego, że przy tem samem rzeczywiście zabarwieniu (zbadaniem w roztworze) kryształ grubszy wydaje się na oko bardziej zabarwiony, aniżeli drobny.

jest obecnością, w głównej mierze na powierzchni kryształu, w cieniutkiej warstewce przylegającego syropu, częściowo wewnątrz masy kryształu, ciał barwnych, przechodzących na kryształ z syropu, z którego kryształ został zgotowany. Dla jednakowych produktów cukrowniczych, np. cukrzy, otrzymanych ze zwykłych soków gęstych lub z ulepów rafinowanych, stopień zabarwienia kryształu jest, naogół biorąc (mogą tu jednak być wyjątki), tem większy, im większe jest zabarwienie produktu, oczywiście w przypuszczeniu, że krystalizacja i zabielenie wykonane są ściśle w ten sam sposób.

Ze względu na dążność do produkowania pięknego, a więc możliwie białego cukru konsumcyjnego, kwestją dnia staje się *zbadanie natury ciał barwnych, obecnych w produktach cukrowniczych, ich pochodzenia, warunków powstawania i usuwania, wpływu na zabarwienie kryształu.*

Poznanie *chemicznej natury ciał barwnych*, zawartych w produktach cukrowniczych, nie wielkie zrobiło postępy w ostatnich czasach. Wynika to z wielkich trudności, które napotyka badacz, a to z tej racji, że ciał tych jest znaczna liczba, skład ich jest wielce złożony, a charakter koloidalny. Vl. Stañek potrafił wyodrębnić z melasu (ze strątu ołowiowego) substancję bezpostaciową o niezmiernie intensywnym zabarwieniu. Substancja ta, zawierająca znaczną ilość azotu i posiadająca charakter kwasowy, nazwana przez autora *kw asem fuskazy nowym*, jest według niego główną substancją barwną produktów cukrowniczych. Według przypuszczeń Stañek'a jest to produkt kondensacji cukrów i aminokwasów, powstający przy długotrwałem ogrzewaniu soków w wyparce i w warnikach. H. Lunden, w wyniku badań spektrofotometrycznych (o których będzie mowa nieco niżej), dochodzi do przekonania, że istnieją *dwie grupy ciał barwnych*, zawartych w produktach cukrowniczych: bardziej żółte, nazwane przezeń „*karmelowemi*”, i bardziej fioletkowe, nazwane przezeń „*ametystowemi*”; te ostatnie są o wiele bardziej szkodliwe, gdyż silnie adsorbowane są przez kryształy cukru.

Kwestji *powstawania ciał barwnych przy ogrzewaniu soków w wyparce i warnikach* poświęcono w ostatnich latach dużo uwagi. Badaniami temi zajmowali się: w Czechosłowacji — Linsbauer, we Francji — Saillard, w Polsce — Br. Nowakowski. Badania te wykonywane były dotychczas wyłącznie na warsztacie fabrycznym. Zebrały one bogaty materiał liczbowy, dotyczący np. rozmaitych systemów i typów wyparki. Potwierdziły też ostatecznie przyjmowany już dawniej wniosek, że czynnikami, wpływającymi na powstawanie ciał barwnych, są: *temperatura i czas*. Ten ostatni czynnik posiada bardzo doniosłe znaczenie; częstą przyczyną nadmiernego ciemnienia soków w wyparce jest zbyt długie przebywanie soków w aparatach. Bardzo też ważnym czynnikiem, szczególnie w warnikach, jest należyta *cyrkulacja*, zmniejszająca przegrzewanie soku na powierzchni ogrzewalnej. Dla dokładnego poznania wpływu różnych czynników na ciemnienie soku przy zagęszczaniu (oprócz już wymienionych, także innych, jako to: chemicznego składu soku, alkaliczności i t. p.) konieczne będą doświadczenia laboratoryjne, pozwalające na zbadanie wpływu każdego poszczególnego czynnika, przy zachowaniu bez zmiany pozostałych.

Nowym ożywczym prądem w sprawie badania zabarwienia produktów cukrowniczych jest wprowadzenie do oznaczania zabarwienia *metod spektrofotometrycznych*. Dotychczasowa metoda mierzenia zabarwienia zapo-

mocą zwykłego kolorymetru z zastosowaniem barwnych (żółtych) szkieł Stammer'a, jako miernika zabarwienia, oraz wyrażanie zabarwienia w „stopniach Stammer'a” (lub też przeliczanie ich na „gramo-fuski”, według propozycji Stańek'a), — posiada cały szereg cech ujemnych. Brak gwarancji nieziennej jednowartości różnych szkieł Stammer'a; niezgodność (niekiedy, np. przy badaniu cukrów, znaczna) barwy szkiełka z barwą roztworu; wreszcie, co najważniejsza, niemożność ścisłej oceny odcienia zabarwienia, — oto główne z nich.

Wszystkie te braki usuwa wprowadzona do cukrownictwa z jednej strony przez Fr. Hoffmanna, z drugiej — przez H. Lunden'a, a dziś szybko już rozpowszechniająca się, szczególnie w rafinerjach dla oceny cukrów surowych, *spektrofotometryczna metoda mierzenia zabarwienia*.

Według tej metody wymierza się stopień pochłaniania światła przez warstwę danego roztworu grubości 1 cm. w rozmaitych częściach widma, czyli w świetle o rozmaitej barwie. Roztwór pochłania promienie o barwie uzupełniającej do swego zabarwienia (w świetle przechodzącym), a więc np. roztwór o barwie żółtej (soki cukrownicze) pochłania głównie promienie niebieskie. Pochłanianie światła wyznaczone jest przez *spółczynnik gaśnięcia* (pochłaniania światła) α , obliczany ze wzoru:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha d}, \text{ skąd } \alpha = \frac{1}{d} \lg \frac{I_0}{I}$$

[I_0 — padająca energia świetlna, I — przepuszczona, d — grubość warstwy roztworu w cm.]. Im większe jest α , tem silniejsze jest zabarwienie w promieniach danej barwy (danej długości). Dla szkieł Stammer'a najmniejsze pochłonięcie mamy w części widma, odpowiadającej żółtej barwie. Pochłonięcie wzrasta przy przejściu (przez zielony) do niebieskiej i fioletkowej barwy. Podobnie zachowują się roztwory produktów cukrowniczych. mamy tu jednak dość znaczne różnice między poszczególnymi produktami (np. cukrami surowymi), co do *stosunku pochłaniania w niebieskiej i żółtej części widma*. Zamiast stosowania właściwych spektrofotometrów, które są przyrządami drogiemi i trudnemi w użyciu, stosuje się zwykły *fotometr* z zastosowaniem normalnych *filtrów świetlnych*, zwykle: czerwonego, zielonego i niebieskiego (np. nowe filtry świetlne firmy Zeiss'a) i oznacza się pochłonięcie światła, przepuszczanego przez każdy z tych filtrów, przy przechodzeniu przez warstwę roztworu. H. Lunden, a także zgodnie z nim amerykańscy badacze, zauważyli, że różne cukry surowe posiadają nie tylko zabarwienie różne co do ogólnej intensywności, lecz znacznie różnią się co do odcienia zabarwienia, co wyraża się w zmiennem ustosunkowaniu się pochłonięcia np. niebieskiego światła do pochłonięcia światła żółtego. Lunden odróżnia wobec tego, „karmelowe” ciała barwne, o zabarwieniu bardziej żółtem, a więc pochłaniającem bardziej światło o krótkiej fali (niebieskie, fioletkowe) i „ametystowe”, bardziej fioletkowe (szare), pochłaniające bardziej światło żółte. Za szczególnie szkodliwe dla otrzymania ładnego cukru afinowanego i rafinowanego uważa te ostatnie („ametystowe”), jako silnie adsorbowane przez rosnący kryształ, trudno odmywane przy zabieleniu i mało pochłaniane przez węgle odbarwiające. Obecność tych ametystowych ciał przypisuje bądź błodom, popełnionym przy oczyszczaniu soków, bądź silnej karmelizacji przy zagęszczaniu. O ile te dane Lunden'a

sprawdzą się przy dalszych badaniach, to cukrownictwo w badaniach spektrofotometrycznych znajdzie potężny środek do kontroli fabrykacji cukru, dążącej do otrzymania pięknego cukru konsumcyjnego.

5. Odbarwianie produktów cukrowniczych.

Dążenie do produkowania pięknego białego cukru konsumcyjnego wytworzyło po wojnie nowe zainteresowanie do odbarwiania soków czy ulepów zapomocą węgli odbarwiających. Zainteresowanie to wzmocnione zostało przez rozpowszechnienie się po wojnie fabrykacji *roślinnych węgli „aktywowanych”*, które posiadają bardzo znaczną zdolność odbarwiającą, wielokrotnie większą, niż zwykły węgiel kostny. Węgłe te, każdemu cukrownikowi już dziś znane, takie jak: norit, karborafina, polikarbon i inne, wytwarzane i stosowane są (dotychczas) w proszku. Sposób więc ich zastosowania jest inny, aniżeli węgla kostnego. Uważając sprawy technologiczne, związane z zastosowaniem tych węgli, za powszechnie znane, nie będziemy tu o nich mówili, zaznaczając tylko, że były one przedmiotem licznych studjów zarówno laboratoryjnych jak fabrycznych we wszystkich krajach, produkujących cukier (w Polsce: T. Śliwiński, Br. Nowakowski). W pracach, dotyczących węgli odbarwiających, a wykonanych w ostatnich latach, większą, niż dawniej, uwagę zwraca się na *teoretyczne podstawy procesu odbarwiania*, rozumianego dziś, jako wynik *adsorpcji ciał barwnych* przez powierzchnię węgla. Lepsze teoretyczne rozumienie procesu odbarwiania, jako adsorpcji, sprzyja szybszemu, niż dawniej, wyjaśnieniu niektórych zawitych spraw, dotyczących odbarwiania w praktyce. Przede wszystkim większe jest dziś, niż dawniej, zrozumienie, że ciała adsorbujące szczególnie silnie pochłaniają substancje koloidalne, głównie te, które albo łatwo ulegają na powierzchni adsorbującej koagulacji, albo należą do silnie powierzchniowo czynnych, t. j. znacznie obniżających napięcie powierzchniowe roztworów cukru. Ciała barwne produktów cukrowniczych, w rodzaju kwasu fuskazyнового Ста́нек'a, należą też niewątpliwie do ciał koloidalnych powierzchniowo czynnych. Dzięki zrozumieniu specyficznej pochłaniałości koloidów przez węgle adsorbujące lepiej zrozumiano, że działanie tych węgli nie ogranicza się do usuwania ciał barwnych, lecz rozprzestrzenia się także na inne ciała, zawarte w roztworze, a przede wszystkim na ciała koloidalne. Zrozumienie tej sprawy przywraca węglom odbarwiającym zaszczytne stanowisko w oczyszczaniu soków cukrowych, które zaczęły one przed wojną utracać. Rozumiemy dziś, że odbarwianie soków sposobem chemicznym (SO_2 , hydrosiarczyny) nie może dać takiego skutku oczyszczającego, jak zastosowanie węgli odbarwiających. Zrozumienie doniosłego znaczenia węgli odbarwiających dla należytego oczyszczania soków sprzyjać będzie ponownemu ich wprowadzeniu także do fabrykacji surowej. Studja nad adsorpcją niecukrów przez węgle są dziś przedmiotem licznych badań, dając jednocześnie podnetę do studjów nad zjawiskiem adsorpcji także na innych stacjach cukrowni, np. na defekacji i saturacji.

6. Koloidy w cukrownictwie.

Kilkakrotnie już wypadało nam wspominać o roli, jaką, według dzisiejszych naszych pojęć, odgrywają w procesach cukrowniczych substancje ko-

loidalne. Rola ta jest niewątpliwie bardzo znaczna, gdyż niema takiej stacji w cukrowni, na której nie mielibyśmy do czynienia z układami koloidalnymi. Obszerne umotywowanie tej myśli czytelnik znaleźć może w artykułach K. Smoleńskiego: „Przyczynki do poznania roli koloidów w cukrownictwie buraczanem, Część I i II”, drukowanych niedawno w Gazecie Cukrowniczej. Tutaj wskażemy tylko na poważną rolę, jaką koloidy odgrywają *w procesie krystalizacji*. Rola ta jest naogół ujemna: zmniejszają one szybkość krystalizacji, dają kryształ mniej czysty, osiadając przez adsorpcję na powierzchni rosnącego kryształu, ujemnie wpływają też, dla tej samej przyczyny, na ostrość, twardość i prawidłowość kryształu. Z szeregu prac, poświęconych wpływowi koloidów na krystalizację, wspomniemy tu prace: H. Lundena—o adsorbowaniu ciał barwnych przez rosnące kryształy (o treści tej pracy mówiliśmy już wyżej); M. Berge—o wpływie koloidów na krystalizację cukru; w pracy tej udowodniono, między innymi, że nienormalna, blaszkowata lub igiełkowata, postać kryształów cukru, wywołana jest zwykle nie przez obecność rafinozy, lecz przez wpływ zawartych w soku koloidów, obniżających napięcie powierzchniowe roztworu; T. B. Wayne—o własnościach rafinacyjnych cukrów surowych, P. Honig—chemia rafinowania noritem, M. S. Badollet i H. S. Paine, i inne.

Badania nad koloidami i ich rolą w procesach cukrowniczych zajmują, zdaniem naszym, *centralne miejsce w dzisiejszej chemii cukrowniczej* i szybko się w najbliższej przyszłości posuwać będą. Dla założenia mocnych podstaw pod te badania muszą być przede wszystkim dobrze poznane *główne koloidy, zawarte w sokach i produktach cukrowniczych*. Trudne to są oczywiście badania, poznanie tych koloidów połączone będzie z wielkim nakładem pracy. Duży postęp w poznaniu niecukrów koloidalnych buraka został osiągnięty w ostatnich latach dzięki poznaniu składu i budowy chemicznej oraz głównych własności fizycznych i chemicznych *substancji pektynowych* i głównych produktów ich hydrolizy. Postęp ten zawdzięczamy głównie wytrwałej pracy następujących badaczy: Fellenberga, Suaresa, Ehrlicha i K. Smoleńskiego. *Ciała białkowe* soku buraczanego czekają jeszcze na badaczy. Dobrze natomiast został poznany obecny w znacznej ilości w soku buraczanym nowy niecukier koloidalny: *glukuronid kwasu buraczano-żywicowego* czyli kwaśna saponina buraczana (wykryty i zbadany przez K. Smoleńskiego). Gorzej się rzeczy mają z koloidami, powstającymi w czasie fabrykacji, a nagromadzającymi się w melasie. Doniosłym postępem jest tu wykrycie przez Vl. Staňek'a w melasie ciała barwnego o koloidalnym charakterze, *kwasu fuskazyнового*, o którym już mówiliśmy wyżej.

Następnem ważnem zadaniem będzie zbadanie *losu niecukrów koloidalnych na poszczególnych stacjach oraz opracowanie takich metod pracy na różnych stacjach, któreby sprzyjały otrzymywaniu soków i produktów, zawierających jak najmniej koloidów*. W tym kierunku rozpoczęte zostały obszerne studia przez K. Smoleńskiego. Ukończona na razie część pracy, wykonana wspólnie z p. H. Teraszkiewiczówną i przy pomocy szeregu chemików, pracujących w cukrowniach, wyjaśnia ilość niecukrów koloidalnych, zawartych w soku buraczanym i dyfuzyjnym różnych cukrowni, szczególnie tych koloidów, które dają się koagulować przez ogrzewanie, podaje skład chemiczny tych koloidów, wreszcie zajmuje się opraco-

waniem warunków, w których te niecukry koloidalne najlepiej dają się strącić i odcedzić (wogóle oddzielić). Ostatnia wskazana część pracy ma na celu opracowanie technicznej metody usuwania koloidów z soku dyfuzyjnego w środowisku prawie obojętnem (b. słabo kwaśnem, lecz nie alkalicznym). Zadanie to laboratoryjnie można uważać za rozwiązane. Na warsztacie badawczym znajdują się: szczegółowe zbadanie koloidów, zawartych w strątach, otrzymanych przez koagulację z soku buraczanego i soku dyfuzyjnego, oraz zbadanie koloidów melasu.

Dla dalszego rozwoju chemii koloidów w cukrownictwie pierwszorzędne znaczenie posiada opracowanie metod, pozwalających oznaczać *ilość koloidów w danym produkcie* bądź ogólną, bądź według poszczególnych grup. Zadanie to bardzo trudne. Jedyną bezpośrednią metodą, zastosowaną dotychczas, jest t. zw. *ultrasączenie*, t. j. sączenie (pod ciśnieniem) przez wzorcowe błonki kolodjonowe, przepuszczające zwykłe cząsteczki, zatrzymujące natomiast cząstki koloidalne, poczynając od pewnych wymiarów. (M. S. Badollet i H. S. Painé). Dla przykładu podajemy ilości koloidów, znalezione tą metodą w cukrach surowych (trzcinyowych): 0,12—0,24%. Drugą metodą, która nie daje już bezpośrednio ilości samych koloidów, lecz pozwala tylko sądzić o względnej ich ilości, jest opracowana przez tych samych autorów *metoda „barwnikowa”*. Metoda ta polega na pewnego rodzaju mianowaniu koloidów, zawartych w roztworze cukru, posiadających przeważnie ujemny ładunek elektryczny, przez roztwór barwnika zasadowego (np. błękitu noconego), którego cząstki posiadają ładunki dodatnie, aż do osiągnięcia punktu izoelektrycznego, t. j. aż do zobojętnienia jednych ładunków przez drugie. Punkt izoelektryczny rozpoznać można np. przez to, że po jego osiągnięciu ustaje zjawisko kataforezy (przenoszenia się naładowanych cząstek koloidalnych pod wpływem prądu w kierunku jednej z elektrod). Po odpowiednim przeliczeniu otrzymuje się t. zw. „*wartość barwnikową*” (w mg. użytego barwnika), wielkość, zgrubsza proporcjonalną do ilości koloidów. Dla przytoczonych wyżej cukrów surowych wartość ta wahała się w granicach: 250—480, zmieniając się naogół zgodnie z ilością koloidów, oznaczoną przez ultrasączenie. W sposób najprostszy można orientować się co do mniejszej czy większej zawartości koloidów przez *oznaczanie napięcia powierzchniowego* roztworu. Większość koloidów, zawartych obniżających napięcie powierzchniowe. Metoda ta może przynieść korzyść w produktach cukrowniczych, należy do hydrofilnych koloidów, znacznie przy ocenie produktów, zbliżonych do siebie co do jakości niecukrów, np. przy ocenie produktów rafinerskich. Do sprawy tej powrócimy jeszcze niżej.

7. Napięcie powierzchniowe.

Pomiary napięcia powierzchniowego soków i produktów cukrowniczych z różnych względów mogą być ciekawe i pomocne przy ocenie procesów cukrowniczych. Np. przy ocenie wartości cukrów afinowanych: niższe napięcie powierzchniowe wskazuje na gorszą jakość cukru, na mniejszą jego przydatność do rafinowania; przyczyną jest, według wszelkiego prawdopodobieństwa, większa zawartość koloidów hydrofilnych. Czysta sacharoza w roztworze wodnym w nieznacznym stopniu zmienia napięcie powierzchniowe wody, mianowicie podwyższa je nieco w miarę wzrostu stężenia. Po-

gład, wynikający z pomiarów G. G. Albritton'a i P. M. Horton'a, o znacznym wpływie sacharozy na napięcie powierzchniowe wody (przyczem do pewnej granicy stężenia —20% ma miejsce znaczne obniżenie napięcia, a później — wzrost), należy uważać za mylny. Ścisłe pomiary, wykonane przez K. Smoleńskiego i M. Werkenthinównę nad specjalnie wielokrotnie oczyszczoną sacharozą, przy różnych stężeniach, przy zastosowaniu zarówno przyrządu du Noüy jako też stalagmometru Traube'go, dowiodły, że mamy tu tylko nieznaczny wzrost napięcia w miarę wzrostu stężenia. Musiały więc roztoczyny „czyste” sacharozy, zastosowanej przez Albritton'a i Horton'a, zawierać domieszkę koloidów. K. Smoleński i M. Werkenthinówna wykonali bardzo dużo oznaczeń napięć powierzchniowych produktów cukrowniczych zarówno w surowniach jako też w rafinerjach. Z pomiarów tych wynika, między innymi, że w rafinerjach mierzenie napięcia powierzchniowego może posiadać wartość przy ocenie czystości produktów. Cedzenie mechaniczne ulepsów rafinadowych, a jeszcze bardziej filtracja kostna, znacznie podwyższają napięcie powierzchniowe (o 10—20%), pomimo, że czystość, w zwykłym znaczeniu tego słowa, ulega minimalnej zmianie. Dobry cukier konsumcyjny (rafinowany) posiada napięcie powierzchniowe prawie nie różniące się od napięcia chemicznie czystej sacharozy; gorsze natomiast cukry posiadają napięcie wyraźnie niższe. Przy przejściu od wyższych produktów rafinerskich do niższych napięcie powierzchniowe stopniowo spada, przyczem między współczynnikiem czystości i napięciem znajdujemy naogół równoległość zmiany. Tłumaczy się to, według wszelkiego prawdopodobieństwa, nagromadzeniem się coraz to większej ilości hydrofilnych koloidów w niższych produktach. Można by więc klasyfikować produkty rafinerskie według napięcia powierzchniowego zamiast według współczynnika czystości.

8. Stężenie jonów wodorowych.

Zwykle oznaczanie alkaliczności czy kwasowości przez mianowanie daje nam tylko pojęcie o stężeniu (kwasu czy zasady) w porównaniu ze stężeniem t. zw. normalnym. Nic natomiast nie mówi o jakości kwasu (czy zasady). Tymczasem rozmaite kwasy i zasady posiadają przy jednakowym stężeniu (w porównaniu z normalnym) bardzo różną moc, wyrażającą się w rozmaitych działaniach chemicznych. Jeżeli weźmiemy np. z jednej strony $\frac{N}{100}$ kwas solny a z drugiej strony $\frac{N}{100}$ kwas octowy, to inwersja sacharozy pod wpływem pierwszego kwasu (mocnego) zachodzi niezmiernie szybko w porównaniu z inwersją pod wpływem drugiego (słabego). Miarą mocy kwasu (jego wodnego roztworu) jest stężenie jonów wodorowych (H^+); kwasy bardzo mocne, np. solny, zdysocjowane są na jony prawie całkowicie (w 100%-ach), kwasy bardzo słabe, jak octowy, w nieznacznej tylko części. Rzeczywistą więc miarą kwasowości (czy alkaliczności) jest stężenie jonów wodorowych. Stężenie to, oznaczane przez symbol „ h ”, wyraża zawartość gramo-jonów wodoru w litrze. Zamiast wartości „ h ” używa się wartość „ P_h ”, która jest wziętym z ujemnym znakiem logarytmem (zwykłym) wartości h :

$$P_h = -\lg h = \lg \frac{1}{h}$$

Podobnie dla oznaczenia stężenia jonów wodorotlenowych (oh), powstających np. przy dysocjacji zasad, używamy wartość

$$P_{oh} = -\lg oh = \lg \frac{1}{oh}$$

Woda absolutnie czysta, absolutnie obojętna, t. zw. elektrolicznie czysta, jest częściowo (ale tylko w niezmiernie drobnej części) zdysocjowana: $H_2O \rightleftharpoons H' + OH'$.

Stężenie jonów H' , równe stężeniu jonów OH' , wynosi dla takiej wody w 18° :

$$h = oh = 0,85 \cdot 10^{-7}, \text{ w przybliżeniu } h = 10^{-7}$$

skąd

$$P_h = -\lg h = 7,07, \text{ w przybliżeniu } P_h = 7,0.$$

Iloczyn „ $h \times oh$ ” jest stałą dysocjacji wody K_w , przyczem w przybliżeniu:

$$K_w = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Dla każdego wogóle bez wyjątku wodnego roztworu iloczyn „ $h \times oh$ ” jest zawsze ten sam i taki sam, jak dla czystej wody, t. j. równy stałej dysocjacji wody:

$$h \times oh = K_w = 10^{-14}$$

skąd:

$$\lg h + \lg oh = -(P_h + P_{oh}) = -14$$

$$P_h + P_{oh} = 14.$$

Jeżeli $P_h = 7,0$, to roztwór jest „obojętny”.

„ $P_h > 7,0$, to roztwór jest alkaliczny.

„ $P_h < 7,0$, to roztwór jest kwaśny.

Do oznaczenia stężenia jonów wodorowych służyć mogą dwie metody. Z tych pierwsza, *metoda „wskaźnikowa”*, oparta jest na zastosowaniu całego szeregu wskaźników tak dobranych, że dla każdego z nich zmiana lub wystąpienie zabarwienia następuje przy pewnym określonym P_h . Np. zmiana zabarwienia metyloranżu następuje przy $P_h = 4$, czerwieni metylowej — 6, lakmusu — 7, fenolfaleiny — 8,5 (roztwór, obojętny na fenolfaleinę, jest już właściwie bardzo słabo alkaliczny). Metoda wskaźnikowa jest tylko przybliżona, wymaga starannego wykonania, oka czułego na odcinienie barw i jest niepewna przy zabarwionych roztworach. Znajduje jednak już zastosowanie w pracowniach cukrowniczych ze względu na prostotę i taniść. Spopularyzował i ułatwił wykonanie tej metody Tödt, z Berlińskiego Instytutu Cukrowniczego. Druga *metoda*, zwana „*elektrometryczną*”, oparta jest na ścisłym fizycznym pomiarze sił elektrobodźczych, i oznaczeniu różnicy potencjałów badanego roztworu i roztworu o wiadomym stężeniu jonów wodorowych, np. elektrody wodorowej. Według teoretycznych wzorów, których wyprowadzenie zawdzięczamy Nernstowi, możemy wtedy obliczyć P_h badanego roztworu. Odpowiednie zestawienie aparatury opracowane zostało głównie przez L. Michaelis'a. Zamiast trudnej w użyciu elektrody wodorowej stosuje się dziś dla roztworów, których P_h nie przekracza 8,5, łatwą w zastosowaniu *elektrodę chinhydronową*. Oprócz bezpośredniego oznaczania P_h , opisana metoda nadaje

się też do *elektrometrycznego mianowania*, które pozwala nie tylko oznaczyć ściśle kwasowość czy alkaliczność, ale prócz tego, dając stopniową zmianę P_h w miarę mianowania, pozwala wnioskować o charakterze obecnych zasad czy kwasów. Metoda elektrometryczna jest przy umiejętnem wykonaniu precyzyjnie ścisłą, niezależnie od zabarwienia badanego roztworu. Wymaga jednak dość skomplikowanej aparatury i wprawy w badaniach fizyko-chemicznych.

Oznaczanie stężenia jonów wodorowych, jako rzeczywistej miary kwasowości czy alkaliczności, może oddać wielorakie usługi cukrownictwu. Np. oznaczanie t. zw. alkaliczności, do której należy saturować na I lub II saturacji, w sposób bardziej szybki i pewny niż dziś, mogłoby być wykonane przez pomiar P_h np. odpowiednimi papierkami wskaźnikowymi (propozycja Tödt'a). Określanie alkaliczności lub kwasowości roztworów prawie obojętnych, roztworów zabarwionych, ciemnych, prawidłowo wykonane być może elektrometryczną metodą. Elektrometryczne mianowanie produktów może dać cenne wskazówki co do ich składu i zachowania się.

K. Smoleński i H. Teraszkiewiczówna, oznaczając w czasie ubiegłej kampanji P_h metodą elektrometryczną dla soku wyciśniętego z buraków, znaleźli: $P_h = 6,15 - 6,20$, dla soku dyfuzyjnego: $P_h = 6,1 - 6,15$. Dla dokładnego strącenia koloidów przez zagrzanie do $70^\circ - 80^\circ$ trzeba było zakwasić sok buraczany do $P_h = 2,9 - 3,3$. Przy użyciu koloidalnego $Fe(OH)_3$ strącenie koloidów zachodziło dobrze już przy $P_h = 5,5$.

K. Smoleński i M. Werkenthinówna wykonali liczne oznaczenia P_h wszystkich produktów rafinerskich, równolegle: metodą wskaźnikową i elektrometryczną, w jednej z wielkich rafinerji polskich. Osiągnięte rezultaty będą ogłoszone w Gaz. Cukr. Ulepy rafinadowe tej rafinerji były b. słabo alkaliczne, dalsze produkty — obojętne lub b. słabo kwaśne.

9. Konduktometryczne oznaczanie popiołu w produktach cukrowniczych.

Zawartość jakiegś znanej soli w roztworze może być oznaczona przez zmierzenie przewodnictwa elektrycznego. Do tego celu służy, jak wiadomo, mostek Wheatstone'a oraz naczynko z elektrodami. W podobny sposób oznaczana być może ilość popiołu w produktach cukrowniczych. Podstawy teoretyczne, dotyczące wpływu nieelektrolitów, np. sacharozy, na przewodnictwo soli, dał Arrhenius. Lange dał podstawy praktyczne do wykonywania podobnych pomiarów, wreszcie Tödt zbudował nieskomplikowany przyrząd, którym, stosując się do jego wskazówek, można szybko i dokładnie oznaczać popiół w produktach cukrowniczych np. w cukrach surowych, w granicach od 0,5 do 3,0, a przy większem rozcieńczeniu i powyżej 3,0, np. aż do 10% (melasy). W tak uproszczonem wykonaniu metoda ta posiada wielkie zalety w porównaniu ze zwykłą metodą spopielenia i niewątpliwie szybko rozpowszechni się w cukrowniach. Sándera (Czeski Instyt. Cukr.) dał ostatnio przyrząd jeszcze łatwiejszy w użyciu.

K. Smoleński i M. Werkenthinówna zastosowali konduktometryczną metodę do oznaczania popiołu w produktach rafinerskich. Dla niższych produktów, o większej zawartości popiołu, przyrząd Tödt'a okazał się przydatnym bezpośrednio. Graduując zaś odpowiednio jedną

ze skal przyrządu Tö d t a, udało się przystosować ten przyrząd do mierzenia nawet minimalnych ilości popiołu, np. poczynając od 0,002%. Dzięki temu udało się wymierzyć zawartość popiołu we wszystkich produktach pewnej wielkiej rafinerji, nie wyłączając produktów o tak wysokiej czystości, jak różne gatunki rafinady, ulepy rafinadowe i zabiłowe, białe krystały etc., a więc takich produktów, w których oznaczanie popiołu przez spielanie jest bardzo utrudnione. Wyżej już wskazywaliśmy, jak bardzo ułatwione być może oznaczenie rzeczywistej czystości cukrów i produktów o wysokim współczynniku czystości przez osiągniętą w ten sposób możliwość szybkiego i dokładnego oznaczania popiołu w tych produktach.

10. Oznaczanie stopnia mętności roztworów cukrowniczych.

może oddać poważne usługi przy kontroli fabrykacji i badaniach nad procesami cukrowniczemi. Dość wspomnieć, że zawartość zawiesin, np. w ulepie rafinadowym, szczególnie mętów subtelnych, przechodzących przez tkaniowe cedzidła, wpływa na przedwczesne zużycie się węgla odbarwiających. Do ilościowego oznaczania stopnia mętności służą różnego rodzaju *nefelometry*, które w niedługim czasie znajdą zapewne zastosowanie w cukrownictwie.

11. Luminescencja.

produktów cukrowniczych, szczególnie pod wpływem światła nadfioletowego (kwarcowa lampa rtęciowa), jej barwa i natężenie, także staje się przedmiotem badań (H. Lunden, Šander'a), dających nadzieję, że i ta metoda odda wkrótce cukrownictwu dobre usługi.

12. Techniczne wyzyskanie odpadków cukrownictwa.

W dążeniu do poprawienia kalkulacji produkcji cukru buraczanego rozpoczyna się w latach powojennych żywsza praca nad otrzymywaniem cennych produktów technicznych z odpadków. K. S m o l e ŋ s k i opracowuje metody fabrycznego otrzymywania z *wysłodków* dobrego *kleju*, który może zastąpić klej stolarski, gumę arabską i t. d. (Patenty polskie i zagraniczne). Wydajność kleju wynosi — 50% na suche wysłodki, koszty produkcji — niewielkie. Tenże autor opracował metodę otrzymywania *alkoholu metylowego przy suszeniu wysłodków*; wydajność CH_3OH — 2% na otrzymane suche wysłodki, koszty produkcji — niskie; uzyskiwanie CH_3OH szczególnie dobrze daje się kombinować z melasowaniem wysłodków. (Patenty polskie i czeskie). Dyr. T. Ś l i w i ŋ s k i pracuje nad otrzymywaniem z *melasu gliceryny, kwasu octowego* i innych cennych produktów technicznych. P. D e g u i d e wprowadził nową metodę odcukrzania melasu z zastosowaniem wodorotlenku baru, przyczem regeneracja tlenu baru z węgla prowadzona jest przez krzemian baru. Metoda ta, wypróbowana w Belgji i Francji, zainstalowana została w jednej z cukrowni poznańskich.

Zastanawiając się raz jeszcze nad charakterem badań, które znamionują nowe prądy w chemji cukrowniczej, zauważymy, że wybitną ich cechą stanowi *wprowadzenie do cukrownictwa dorobku i metod wiedzy fizyko-*

chemicznej. Wspaniały rozwój chemji fizycznej w ostatnich kilku dziesiątkach lat przedyfundował nareszcie do tak skromnej pod względem chemicznym technologii jak cukrownictwo. Mamy wrażenie, że chemja fizyczna będzie się w cukrownictwie czuła dobrze i dużo mu odda usług. Myślimy tak dlatego, że *główne procesy cukrownictwa mają właśnie charakter wybitnie fizyko-chemiczny.*

W pracy we wskazanych nowych kierunkach chemji cukrowniczej współdziałają Instytuty Cukrownicze i inne pracownie naukowe i fabryczne wszystkich krajów, produkujących cukier; amerykańskie, angielskie, czecho-słowackie, francuskie, niemieckie, holenderskie, belgijskie i inne.

Polskie Centralne Laboratorium Cukrownicze w miarę swych skromnych sił i możliwości stara się dotrzymać kroku tym pracowniom, zwracając przytem szczególną uwagę na sprawy bardziej ważne i pilne dla polskich cukrowni i rafinerij.

Zakopane, lipiec 1927 r.

STRESZCZENIE.

W pracy niniejszej omówione są ostatnie zdobycze chemji cukrowniczej, dotyczące następujących dziedzin:

1. Ocena wartości cukrów konsumcyjnych.
2. Bieżące zagadnienia chemji cukrowniczej.
3. Szybkość krystalizacji cukru.
4. Zabarwienie produktów cukrowniczych.
5. Odbarwianie produktów cukrowniczych.
6. Koloïdy w cukrownictwie.
7. Napięcie powierzchniowe.
8. Stężenie jonów wodorowych.
9. Konduktometryczne oznaczanie popiołu w produktach cukrowniczych.
10. Oznaczanie stopnia mętności roztworów cukrowniczych.
11. Luminescencja.
12. Techniczne wyzyskanie odpadków cukrownictwa.

Prof. K. SMOLEŃSKI.

Nouveaux courants dans la Chimie Sucrière.

Résumé.

L'auteur décrit les dernières acquisitions de la chimie sucrière et passe en revue les questions suivantes:

1. *L'appréciation de la valeur des sucres de consommation.*
2. *Les problèmes courants de la chimie sucrière.*
3. *La vitesse de la cristallisation du sucre.*

4. *La coloration des produits sucriers.*
 5. *La décoloration des produits sucriers.*
 6. *Les colloïdes dans la sucrerie.*
 7. *La tension superficielle.*
 8. *La concentration en ions hydrogène.*
 9. *Le dosage conductométrique des cendres dans les produits sucriers.*
 10. *La détermination du degré de turbidité des solutions sucrières.*
 11. *La luminescence.*
 12. *L'utilisation technique des résidus de la sucrerie.*
-