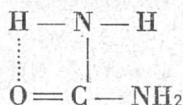


S u m m a r y.

Mesohydric tautomerism of urea. By the osmometric method using a rush membrane the structure of urea



have been ascertained in accordance with L. Hunter's conception of mesohydric tautomerism. In a mixture with hydrochloric acid the anomalous ammonium salt $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_3 \cdot \text{HCl}$ have been found where the not chelated nitrogen is coordinated to the hydrogen ion.

*Institut of Physical Chemistry,
Technical University, Bratislava.*

Literatúra:

1. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 42, 284 (1920).
2. J. O. Harris, A. H. Robson, Nature 161, 98 (1948).
3. L. Hunter, J. Chem. Soc. 1945, 806.
4. N. V. Sidgwick, R. K. Callow, J. Chem. Soc. 125, 527 (1924).
5. W. Gordy, J. Chem. Phys. 8, 167 (1939).
6. M. J. Astle, W. W. McConnel, J. Amer. Chem. Soc. 65, 35 (1943).
7. B. Stehlik, Chem. listy 42, 171 (1948).
8. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 81 (1948).
9. V. Kellö, Chem. zvesti 2, 176 (1948).
10. B. Stehlik, Chem. zvesti 3, (1949).
11. B. Stehlik, Chem. zvesti, 1, 252 (1947).
12. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 261 (1948).
13. E. N. Lasseltre, Chem. Rev. 20, 259 (1937).
14. R. Wizinger, J. prakt. Chem. (2), 154, 33 (1939).

Vývoj prevádzkovej metodiky čistenia repnej šťavy vápnom a saturáciou kysličníkom uhličitým.

JOZEF VAŠATKO

I.

I. Spôsob čerenia repnej šťavy veľkým množstvom vápna, ktorú navrhol *Rousseau* (1), rozširoval sa od r. 1849 po celej Európe. *Rousseau* hľadal prednosti tohto spôsobu v kvalite cukru. Nadbytočné kvantá vápna sa však čoskoro ukázali ako neúčinné, ba škodlivé. Spôsob prešiel viacerými zmenami, na čerenie sa používala dokonca aj sadra a hydroxyl železitý (*Rousseau*, 2). Za nikol podobne, ako konzervačný spôsob *Maumene*-ho (3), vyžadujúci až 5% vápna.

Medzitým už *Michaelis* (4) poznal rozpustnosť repných pro-

teinov v nadbytku vápna a ich opätovné srážanie saturáciou kysličníkom uhličítym. Používal preto na čerenie šťavy menej vápna, kal oddeľoval predfiltráciou a až potom saturoval čiru šťavu kysličníkom uhličítym. Tento spôsob, ohlásený už roku 1843, bol r. 1850 patentovaný.

2. a. Značné zlepšenie priniesli v roku 1860 *Possoz* a *Perier* (5, 6,) ktorí si už uvedomili vplyv spôsobu pridávania vápna k repnej šťave. Zaviedli preto nové čerenie a oddelenú dvojakú saturáciu. Avšak aj tento spôsob bol časom vzhľadom na pôvodný predpis viac razy pozmenený. V konečnej úprave sa javil takto:

Prídavok vápenného mlieka na čerenie, zodpovedajúci asi 0,125% CaO, rozdelil sa na 8—10 dávok, ktoré sa alebo postupne pridávaly do šťavy, vyhriatej asi na 70°C, alebo sa do nej vlievaly kontinuálnym prúdom. Po usadení kalu sa číra šťava stiahla do iného kotla a saturovala sa kysličníkom uhličítym. Súčasne počas saturácie sa do šťavy pridávalo kontinuálnym prúdom vápenné mlieko. Pre šťavy zo zdravých riep sa odporúčalo pridať iba asi 0,2—0,8% CaO, väčšinou sa však pridávalo 1—1,5% CaO. Saturácia kysličníkom uhličítym sa ukončila pri 0,1—0,2% CaO. Číra šťava sa stiahla do ďalšieho kotla, kde sa najskôr vysaturovala asi polovica vápna a potom, po novom prídavku asi 0,1% CaO, sa šťava presaturovala. Vyvarením sa kysličník uhličitý vypudil a číra dekantovaná šťava sa ešte odfarbovala kostným uhlím.

Autori pridávali teda nielen prvú, ale aj druhú prísadu vápna postupne. O význame tohto zákroku sa však nezmieňujú, lebo si ho vtedy ešte nemohli uvedomiť. Preto ani nič bližšieho nehovoria o časovom rozpätí vlievania vápenného mlieka, ktoré mohlo trvať alebo iba celkom krátko, alebo mohlo byť rôzne podľa náhody. Okrem toho bol podľa dnešných skúseností prvý prídavok primálny, druhý naopak zbytočne veľký. Usadenina necukrov sa pred saturáciou odstraňovala.

V praxi však bolo treba pridať oveľa viac vápna ako sa pôvodne odporúčalo, takže otázka jeho redukcie sa týmto spôsobom nerozriešila. Spôsob sa preto čoskoro opustil.

b. *Richter* (7) oznamuje r. 1863, že výsledky čerenia závisia na mnohých vplyvoch. Preto aj veľké kvantum vápna môže dať zlý výsledok. Vegetačný ročník a druh repy pôsobia do značnej miery na postačujúcu spotrebu vápna. *Richter* zistil, že to isté množstvo dáva rozdielne výsledky podľa toho, či sa do šťavy pridá naraz alebo po častiach, resp. po časových odstupoch. Záleží aj na tom, či je teplota pri čerení nižšia alebo vyššia. Preto odporúčal pridávať do šťavy aj pastu pálenej magnézie (*Paul Thenard*), a to po častiach s časovými odstupmi niekoľkých minút. Vznikal tak kal, ktorý bol menej voluminózny ako pri obvyklej práci.

Pri týchto spôsoboch sa jednoduchým čerením šťavy vápnom vylučoval kal, ktorý sa dal iba ťažko filtrovať, a preto bolo výhodnejšie odstrániť ho sedimentáciou.

3: *Jelínek* (8) r. 1863 spojil čerenie a saturáciu do spoločnej operácie. V tejto úprave sa jeho spôsob udržal až dodnes. Používa sa nadbytok vápna, ktoré saturáciou kysličníkom uhličitým dáva výbornú filtračnú hmotu vo forme CaCO_3 . Úspech tejto metódy nebol teda iba v zlepšení chemického účinku vápna, ale predovšetkým v značnom zlepšení filtrovateľnosti čerenej a saturovanej šťavy.

4. Jednako r. 1881 *Siegert* (9) znova odporúča saturovať až odfiltrovanú čiru šťavu. Čerí obvyklým množstvom vápna a po vyhriati šťavy pridáva ešte raz nehasené vápno. K šťave zo zlej repy pridáva vápno často až tri razy, a to dosť značné množstvo, napr. po 1,2 a 1%.

5. *Heffter* (10) r. 1885 opätovne spojil čerenie a saturáciu v Jelínkovej úprave. Pridával vápno na dva razy, napr. 0,3% a 0,5% CaO , a až šťavu vysaturovanú na 0,05 až 0,06% CaO filtroval cez kalolisy. V praxi sa však nedaly dosiahnuť priaznivé výsledky s takým malým prídavkom vápna (*Jarkovský*, 11), a preto bolo treba jeho množstvo stále zvyšovať.

6. *Kuthe a Anders* (12) sa domnievali, že pri snižovaní alkality saturáciou sa kal, ktorý sa predtým vylúčil čerením vápnom, opäť rozpúšťa. Preto sa r. 1889 vrátili znovu k spôsobu, ktorý navrhli už *Possoz a Perier*. K šťave čerenej malým kvantom vápna pridávali ešte saturáčny kal vytvorený po prvej resp. druhej saturácii čirej šťavy, aby srazeninu mohli ľahšie odfiltrovať. Až čira šťava sa saturovala s prípadnou novou prísadou vápna a po filtrácii sa dosaturovala. Ale ani tento spôsob sa v praxi dlho neutržal a časom zanikol.

7. Zdokonalenie priniesli r. 1901 *Kowalski a Kozakowski* (13, 14), ktorí po prvý raz zdôraznili potrebnosť presného určenia kvanta vápna potrebného na predčerenie. Toto kvantum vápna, ktoré podľa dnešných náhľadov malo zodpovedať koagulačnému optimu, sa určovalo titráciou tanínom alebo kyselinou galovou. Autori predpokladali, že v tomto optime je všetko vápno viazané srazeninou, takže jeho nadbytok sa zisťoval titračne. Domnievali sa, že tak stanovujú vápno, ktoré treba pridať na vysrážanie necukrov. Avšak aj v optime zostávala vždy v roztoku časť vápna, ktoré sa však pri tomto spôsobe zisťovalo ako nadbytok, takže tu nešlo o úplne presné stanovenie. Neskoršie odporúčali *Kowalski a Kozakowski* (15) na stanovenie najvýhodnejšieho prídavku vápna filtračnú skúšku šťavy, ktorá bola frakciovane čerenná za studena.

Zistený prídavok vápna, potrebný na čerenie, sa pridával do studenej difúznej šťavy, ktorá sa potom ešte dočerila druhým podielom vápna, pohybujúcim sa podľa druhej repy v rozmedzí 0,8—3,0% CaO .

Podobne pracoval už r. 1897 *Wagner* (16), ktorý prvý prí-

davok vápna určoval praktickou skúškou podľa vyčerenia difúznej šťavy. Vápno pridával do odtiahnutej difúznej šťavy a túto šťavu dočeroval po ohriatí na 75°C pred prvou saturáciou.

Novšie sa znovu konaly pokusy s predčerovaním difúznej šťavy po odtiahnutí v odmerke. Na výhody tohto spôsobu opätovne upozorňuje *Naehring* (17).

Poznamenávame ešte, že princíp metódy *Kowalského* a *Kozakowského* nebol celkom nový, lebo už r. 1869 zisťoval *Pohl* (18) „kalcinometricky“ prísadu vápna potrebnú na vyčerenie šťavy.

Spôsob *Kowalského* a *Kozakowského* vyvolal zpočiatku značný záujem viacerých cukrovarov (*Neumann* a *Weyr*, 19); v praxi sa však neujal, lebo jeho výsledky neboli vždy priaznivé. Hoci ho všelijako menili, k sľubovaným úsporám vápna nedošlo pre časté obtiaže na kalolisoch. Za studena vyčerená šťava dávala po vyhriatí mnoho viazného cukru v kale, ktorý sa nedal vyslaďiť. Pri nižšej teplote sa naopak šťava nedala filtrovať. Spôsob v pôvodnom predpise úplne zanikol.

Hudec (20) v týchto pokusoch v kroměřížskom cukrovare ešte nejaký čas pokračoval a spôsob modifikoval tak, že prvý prídavok vápna do chladnej difúznej šťavy určoval vlastným spôsobom.

Tieto spôsoby, ktorých úlohou bolo zlepšiť štruktúru ne-cukrov, sa potom na dlhší čas opustili. Medzitým sa konaly pokusy na využitie fyzikálnej účinnosti uhličitanu vápenatého, a preto sa navrhovaly nové saturačné spôsoby, ktoré už vlastne ani nemaly za úlohu zvýšiť úsporu vápna.

3. a. R. 1915 zaviedol *Staněk* (21) do praxe tzv. f r a k c i o n o v a n ú s a t u r á c i u. Prídavok vápna sa rozdeľuje na dve časti. Prvá časť, napr. 1% CaO , sa pridáva do šťavy teplej asi 80°C a ihneď sa vysaturováva asi do alkality 0,1% CaO . Potom sa pridáva druhá časť vápna, napr. 1% CaO , a opäť sa saturuje k uvedenej alkalite. Prvému prídavku sa pripisuje chemický účinok, druhému predvažne význam účinku fyzikálneho. Filtrovateľnosť saturovanej šťavy sa týmto spôsobom zlepšila.

b. *Pšenička* (22, 23) r. 1917 odporúča ďalší spôsob čistenia šťavy. Do difúzných odmeriek sa pridáva malá časť vápna, napr. 0,25 a 0,5% CaO , a potom ešte 10 až 20% prvej saturovanej kalnej šťavy. Štava sa vyhreje asi na 80°C , pridáva sa ďalšia časť vápna (asi 1,0 až 1,5% CaO) a ďalej sa pracuje obvyklým spôsobom. Celková prísada vápna sa teda rozdeľuje. Výhoda tohto spôsobu oproti frakcionovanej saturácii je podľa *Štaňka* (23) v tom, že netreba saturovať dva razy, pričom súčasne odpadá nebezpečenstvo, že sa ťažko kontrolovateľná prvá frakcia presaturuje.

Pšeničkov spôsob, dávajúci priaznivé výsledky (*Dostál*, 24), tvorí základ pre všetky neskoršie spôsoby, pri ktorých sa kalná saturovaná šťava v r a c i a. Zmena nastala vlastne iba v pomere kvanta kalnej šťavy k difúznej šťave, ktorý je optimálne až 1 : 1 (*Troje*, 25; *Herke* a *Rempel*, 26; *The Dorr Company*, 27).

c. Zlepšenie filtrovateľnosti saturovanej šťavy dosahuje *Hruda* (28) tým, že v saturáku ponecháva asi 20 až 25% vysaturovanej šťavy a do nej napúšťa vyčerenú šťavu; smes sa potom vysaturuje. Tento spôsob odporúča *Hruda* používať najmä pri práci na preťaženej saturačnej stanici.

9. *Friedrich* (29) sa opäť vrátil k snahe znížiť spotrebu vápna. Vyhrieval difúznú šťavu asi s 0,15% CaO pod tlakom pri teplote nad 120°C a domnieval sa, že tým nastane dokonalejšie srážanie necukrov. Výsledky však neboly vždy priaznivé (*Minc, Benin, Kartašov a Krasilščikov*, 30).

10. a. *Škola* (31) sa zaoberal od r. 1921 podobnými pokusmi, aký je vplyv spôsobu pridávania vápna na sedimentáciu kalu. Táto otázka bola mimoriadne významná v čase, kedy v Amerike započala *The Dorr Company* zavádzať svoje spôsoby zahusťovania kalu v čerenej a saturovanej šťave sedimentáciou.

b. *Capelle a Baerts* (32) podali dôležité údaje o pridávaní vápna a jeho rozdeľovaní. Zaoberali sa aj otázkou koncentrácie H⁺ resp. OH⁻ iónov pri tzv. optimálnom vyčerení, ktorá podľa ich výskumov je pri pH = 10,5.

11. Značnú pozornosť upútal spôsob, ktorý r. 1930 ohlásil *Teatini* (33). Autor vyzdvihol domnienku o jestvovaní izoelektrického bodu, po dosiahnutí ktorého má nastať najväčší čeriaci efekt. Existencia tohto bodu sa však pokusne nedokázala.

Podľa pôvodného predpisu sa difúzna šťava alkalizuje prídanim asi 0,1—0,4% vápna pri teplote asi 85°C. Tento stupeň sa má vopred pokusne stanoviť. Alkalizuje sa alebo priamo vápenným mliekom, alebo časťou vyčerenej šťavy, ktorá sa ponecháva v malaxéroch. Požadovaná alkalita sa má dosiahnuť smiešaním. Potom sa šťava siri asi 0,015% SO₂ na repu. *Teatini* zdôrazňoval, že sa musí použiť tekutá kyselina siričitá, ktorej množstvo sa odmeriava špeciálnym sulfitometrom. Nakoniec sa pridáva ešte asi 0,6—1,5% vápna a šťava sa saturuje.

Tento spôsob bol podkladom viacerých patentov (34). Hoci sa kritické úvahy a posudky odborníkov o tomto spôsobe rozchádzaly a často vyzneli aj nepriaznivo (*Spengler a Böttger*, 35; *Spengler*, 36; *Vondrák*, 37; *Smolenski a Werkenthinova*, 38; *Claassen*, 39; *Saillard*, 40), treba *Teatinimu* priznať zásluhu o nové, podstatné prebudenie záujmu o úsporné čeriacie spôsoby.

12. a. *Sázavský* (41, 42, 43) predčeroval šťavy už pred rokmi, ako sa neskoršie dozvedáme.

b. Mnohé iné spôsoby (*Müller*, 44; *Beye*, 45) predpisovaly vrátenie kalnej čerenej šťavy do studenej difúznej šťavy v odmerke. Smiešaním kalnej čerenej šťavy s difúznou šťavou má vzniknúť taká alkalita, ktorá by umožnila najpriaznivejšie srážanie necukrov.

c. Neskoršie odporúča *Zimerman* (46), aby sa oddelila od vyčerenej šťavy časť reakčnej srazeniny, ktorá by sa opäť použila na čerenie nových podielov surovej šťavy. Úbytok na obsahu vápna sa nahrádza jeho novým prídavkom.

d. *Bruckner* (47) pridáva pre zlepšenie filtrovateľnosti do šťavy pred filtráciou kal, ktorý bol vopred premytý.

13. *Šandera* (48) dosiahol priaznivé výsledky pri filtrácii šťavy, pri sedimentácii kalu i v kvalite šťavy tým, že pridával pri čerení difúznej šťavy vápnom súčasne aj obmedzené množstvo melasy, napr. 0,2—0,4%. Tento úkaz vysvetľuje elektronneutralizáciou koloidov pri vhodnom pH, alebo náboj farbív v melase je opačný než náboj koloidov v difúznej šťave.

14. V novšom čase sa opäť navrhovalo používať na čistenie šťiav rôzne kyseliny. Táto myšlienka vznikla už v prvopočiatkoch cukrovarníctva (*Lippmann*, 49). Ako prísada pri difúzii sa používala napr. kyselina fosforečná alebo štaveľová.

Leyde (50) r. 1848 objavil priaznivý vplyv kyseliny siričitej na repnú kašu. Aj *Battut* (51) r. 1834 poukazoval na dobré výsledky, získané pôsobením SO₂ na difúznu šťavu a domnieval sa, že tak bude môcť redukovať celkovú spotrebu vápna. Neskoršie podobným spôsobom sírili difúznu šťavu pred čerením vápnom *Stutzer* a *Wernecking* (52), *Berckefeld* (53) a *Wierusz-Kowalski* (54). Predbežné sírenie difúznej šťavy bez oddelovania usadeniny pred pridaním vápna je tiež podstatou spôsobu ukrajinského výskumného ústavu cukrovarníckeho *UNIS (Minc a Krasiščikov*, 55).

Novšie výskumy však ukázaly, že účinkom kyseliny pred čerením vápnom sa nedá dosiahnuť lepšie vyčistenie šťavy vzhľadom na reverzibilitu celej koagulácie (*Vašátko*, 65, 66, 67, 68, 69).

Spengler, *Bartsch*, *Traegel*, *Weidehagen* a *Dorf Müller* (56) pridávali k šťave kyselinu sírovú tak, aby sa dosiahol izoelektrický bod. Po oddelení srazeniny šťava sa čerila i saturovala za studena.

Spengler a *Böttger* (57) zistili potom neúčelnosť pridávania kyseliny, ak sa šťava predčereje vápnom. Špecifickú účinnosť, najmä čo do zlepšenia farby šťavy, pripisujú výlučne kyseline siričitej (58). Navrhli, aby sa rezky sírily už pri rezaní repy, čo robil už r. 1848 *Leyde* (50) a neskoršie *Barbet* a *Grobert* (59).

15. *Vondrák* (60, 61) naviazal na závislosť medzi objemom usadeniny a filtrovateľnosťou šťavy, ktorú zistili *Aten*, *van Gilse* a *van Ginneken* (62), a navrhol r. 1931 spôsob, pri ktorom sa podľa sedimentačnej skúšky určuje najvhodnejšie rozdelenie celkového prídavku vápna. Štava sa na čerenie vyhrieva. Pre prax sa zvolí taká kombinácia rozdelenia vápna, ktorá pri jeho rovnakom celkovom prídavku zapríčiní v šťave vznik srazeniny, ktorá po usadení alebo po odcentrifugovaní (a to aj po prípadnej saturácii, resp. po neutralizovaní) má najmenší objem. Tým má šťava nado-

budnúť lepšiu filtrovateľnosť, než akú dosiahneme nevhodným nadoptimálnym prídavkom vápna, resp. nevhodným pomerom rozdelenia celkového množstva pridaného vápna.

16 a. V tom istom roku 1931 ohlásili *Dědek* a *Vašátko* (63, 64) po predchádzajúcich obširných pokusoch svoj spôsob tzv. progresívneho predčerovania repnej šťavy.

Používajú sa tu alebo malé dávky vápna resp. vápenného mlieka, alebo sa vápenné mlieko do šťavy vlieva pomalým nepretržitým prúdom. Vápno sa pridáva do šťavy vhodne zahriatej (prípadne aj nezahriatej) za ustavičného miešania, a to tak dlho, až sa rozpustnosť srazeniny v nadbytku čeridla zmenší a jej filtračná a sedimentačná schopnosť sa zväčší. Takýto výsledný efekt sa dá dosiahnuť pri rôznej konečnej koncentrácii čeridla. V repnej šťave sa môže tento postup ukončiť napr. po pridaní 0,2 až 0,5% CaO. Časové rozpätie čerenia závisí pri rovnakom kvante vápna predovšetkým na teplote. Zvyšujúca časť vápna (dočerovanie) sa môže pridať aj naraz a šťava sa potom ďalej spracúva obvyklým spôsobom. Vzniknutá srazenina je veľmi zrnitá, čo filtráciu kalu neobyčajne uľahčuje.

Zmenšenie rozpustnosti srazeniny v nadbytku vápna sa pri tomto spôsobe dosiahne koaguláciou v metastabilnej oblasti presýtených roztokov necukrov (*Vašátko*, 65, 66, 67, 68, 69; *Dědek*, 83).

Tento spôsob sa zaviedol do praxe už r. 1931. Výsledky laboratórnych skúšok boli uspokojivé (*Ivančenko* a *Kasjanov*, 70; *Hrubý*, *Hrubíšek*, *Milt*, 71, 72; *Gallia*, 73; *Vadas*, *Szendé*, *Exner*, 74, 75, 76; *F. Baerts*, *Delvaux*, *Wahl*, *Vanderwijer*, *J. Baerts*, 77, 78, 79, 80; *Smoleňski*, 81; *Želazny*, 82; *Dědek*, *Vašátko*, 83, 84; *Grut*, 85; *Nielsen*, 86), takže sa spôsob čoskoro rozšíril doma i v zahraničí. Cukrovary tak ušetrily značné kvantá vápna i pomocných hmôt.

b. V tom istom roku doplnili túto metódu *Dědek*, *Vašátko* a *Dostál* (87, 88). Repná šťava, progresívne vyčerená k optimu, sa saturuje nepretržitým prúdom uhličitého plynu za súčasného prívodu vápenného mlieka. Jeho prítok sa vyreguluje tak, aby sa počas celej saturácie zachovala alkalita čeriaceho optima resp. prvej saturácie, ktorá podľa skúseností zodpovedá alkalite nefiltrovanej šťavy, napr. 0,15% CaO. Táto alkalita sa dá pokusne ľahko zistiť. Čerenie, prídavok CaO i saturácia sa môže prípadne robiť striedavo tak, aby alkalita mierne kolísala v blízkosti uvedeneho optima. Na kontrolu stačia fenoltaleínové papierky, ktoré indikujú požadovanú alkalitu. Po zastavení prívodu vápenného mlieka sa šťava dosaturuje, ak je to treba, obvyklým spôsobom na presnú optimálnu alkalitu. Rýchlosť prítoku vápenného mlieka sa riadi rýchlosťou nepretržite privádzaného saturačného plynu, resp. rýchlosťou saturácie. S tým súvisí aj časové rozpätie najpriaznivejšieho účinku dodržiavaného čeriaceho optima, ktoré môže

meniť. Celý priebeh saturácie i čerenia sa teda deje neustále alebo v optime, alebo v jeho tesnej blízkosti.

Pri tomto spôsobe optimálnej saturácie ide aj o využitie predbežného progresívneho predčerenia šťavy. Samotné jednoduché spojenie súčasného čerenia, bez ohľadu na udržiavanie čeriaceho optima, je však známe už dlhší čas. *Possoz* a *Perier* (5, 6) pracovali tak napr. už roku 1860. *Schaer* (89) odporúčal takýto spôsob práce pre dokonalejšie miešanie saturovanej šťavy. Neskôršie *de Haan* (90) zlepšil takto filtrovateľnosť saturovanej šťavy a zvýšil úspory vápna, a podobné výsledky dosiahli aj *Mathews* (91) a *Potenkin* (92). *Urban* (93) používal tento postup na čistenie syropov a melasy. Novšie ho opäť odporúčajú vo vlastnej úprave *Oplatka* a *Barcsay* (94), potom *Böttger* (95,96) a *Werquin* (97).

Tento spôsob, spojený s prechodným presaturovaním, osvedčuje sa najmä pri spracovaní namrznutých, resp. slizovou hnilobou postihnutých riep. Na priaznivý vplyv prechodného presaturovania, pozorovaného pri kombinovanom spôsobe *Štaňkovom-Vondrákovom*, upozorňuje aj *Pavlas* (154).

17. Počiatkom roku 1932 uverejnili *Spengler*, *Böttger* a *Tödt* (98) spôsob, prepracovaný už predchádzajúcimi pokusmi. (*Spengler*, 99). Za najpriaznivejší spôsob pokladajú s t u d e n é p r e d č e r o v a n i e asi pri 35—40°C. Prvý tzv. optimálny prídavok vápna sa pridáva n a r a z. Hodnota pH predčerenej šťavy vyhriatej na 80°C má súhlasiť s najpriaznivejším bodom prvej saturácie. Dosiahnutý efekt sa má prejaviť jednak vo filtrovateľnosti, jednak v složení šťavy, a to predovšetkým v jej zvýšenej čistote. Optimálny prídavok vápna sa zisťuje tak, že sa k šťave 35—40°C teplej pridávajú malé dávky vápna. Vzorok sa považuje za optimálne vyčerený vtedy, keď po vyhriatí na 80°C zafarbuje tymolftaleínový papierik ešte jasno modro, takže indikuje pH asi 10,9.

Tento spôsob vyžaduje teda presný optimálny prídavok vápna. Neskôršie ho však dopĺňovali alebo podľa skúseností menili, ako to vidieť z početných správ (*Spengler*, *Böttger* a *Tödt*, 100).

18. a. V snahe po úspore vápna sa išlo ešte ďalej. Tak sa navrhovaly spôsoby, pri ktorých má dostačiť minimálne kvantum vápna, v y ž a d o v a n é v ý l u č n é č e r i a c i m o p t i m o m, takže ďalšie pridávanie vápna odpadá. Štáva sa filtruje bez saturácie uhličitým plynom. Je teda dôležité zapríčiniť vznik sraženiny s takou štruktúrou, aby filtrácia prebiehala bez ťažkostí.

Pokusy o odfiltrovanie sraženiny, ktorá vznikla pridaním malého množstva vápna bez saturácie, sú už staršieho dáta, lebo ich konal už r. 1851 *Michaelis* (4). Neskôršie *Ragot* (104) zlepšuje filtráciu sraženiny súčasným prídavkom kremennej múčky, zatiaľ čo *Kuthe* a *Anders* (12) používajú s rovnakým úmyslom prídavok uhličitanu vápenatého zo saturácie čirej šťavy. V novšom čase

navrhol spôsob čerenia šťavy malým prídavkom vápna u nás aj *Friedrich* (29) a *Hamous* (105), ktorý takéto pokusy konal r. 1929.

b. Je pochopiteľné, že predovšetkým od nových čeriacich spôsobov sa očakávalo veľké zlepšenie filtrovateľnosti šťavy vyčerenej iba tzv. teoretickou dávkou vápna (*Smoleňski a Werkenthinova*, 106). Čistota takejto šťavy býva obyčajne rovnaká ako pri používaní väčšieho prídavku vápna. Farba a zvápnenie bývajú však väčšie (107, 108).

c. *Teatini* (109) ohlásil spôsob, ktorý nazval „Teatini Integral“. Predčerená šťava sa filtruje bez saturácie a potom sa siri s prípadnou prísadou sódy.

d. *Dědek, Vašátka a Ivančenko* (110, 111, 112) ukázali — a to nielen v laboratórnych pokusoch alebo na polotovárnom zariadení, ale aj v prevádzke, že šťavy iba progresívne predčerené (bez dočerovania), uhličitým plynom nesaturované, sa ľahko filtrujú. Kalolisová práca bola v dlhšom kampaňovom období bezvadná, hoci celkový prídavok vápna bol iba asi 0,3% CaO. Aj *Szende a Vadas* (113) získali takouto praxou priaznivé prevádzkové výsledky.

e. Aj *Spengler, Böttger a Dörfeldt* (114) skúmali použiteľnosť svojho spôsobu studeného optimálneho predčerovania šťavy k podobnej úspornej práci. Filtrovaťnosť nebola vždy bezvadná. (*Spengler*, 115), takže sa navrhovalo prípadné odstreďovanie kaľu (*Meyer*, 116). Na odvápnenie štiav sa odporúčal alkalický fosforečnan (*Spengler a Tödt*, 117), ktorý je účinnejší ako sóda.

19. Niektorí autori navrhovali čerenie za neprístupu vzduchu, čím sa malo zabrániť väčšiemu prifarbovaniu šťavy (*Picka*, 118; *Sedlák*, 119). Šťava sa čerí alebo bezprostredne po vystúpení z difuzérov, alebo v rúrovide za rýchloprúdnyimi zohrievačmi. Konaly sa aj pokusy, pri ktorých sa surová šťava pred čerením vápnom najskôr nasýti uhličitým plynom (*William de Castro*, 120).

20. Konečne sa skúmalo, či by bolo možné repnú šťavu priamo odparovať a ďalej spracúvať i bez vápna. Pokusy, ktoré priamo v prevádzke vykonal *Janovčík* (121), sú zaujímavé, hoci by sa sotva dalo pomýšľať na trvalú prevádzku v takom jednoduchom usporiadaní.

II.

Pôvodnou snahou čistenia štiav bolo, aby sa účinkom vápna vylúčená srazenina odstránila ešte pred vlastnou saturáciou. S podobnými návrhmi sa často stretávame i v novšom čase. Na týchto požiadavkách sa zakladaly mnohé spôsoby, často patentované, počínajúc už *Possozom a Perierom*, ktoré mali zdokonaľiť čistenie repnej šťavy (*Possoz a Perier*, 5; *Siegert*, 9; *Kuthe a Anders*, 12).

Niektoré iné spôsoby sa zakladaly na odstraňovaní bielkovín.

vylúčených za vyššej teploty už pred účinkom vápna (*Hermstädt*, 122; *Rambousek*, 123). Tieto spôsoby sa síce niekedy odporúčaly (*Strohmer a Stift*, 124), pokusmi sa však ukázalo, že nie sú účelné (*Herzfeld*, 125). Na odstraňovanie bielkovín používala sa aj kyselina siričitá (*Stutzer a Wernecking*, 52; *Berkefeld*, 126; „*Reinzucker*“ *Ges.*, 127; *Rumpf*, 128), síran hlinitý (*Lehmkuhl*, 129), kyselina fosforečná (*Wagner*, 130) a pod.

Autori týchto nových spôsobov sa snažili skrátiť pôsobenie vápna na necukry za tepla a dúfali, že tak dosiahnu lepšie vyčistenie šťavy. Ďalej sa očakávalo, že sa týmto spôsobom zvýšia úspory vápna, pomocných látok s jeho výrobou spojených atď. *Staněk, Vondrák a Škola* (131, 132, 133) však pokusne dokázali, že odstraňovanie srazeniny pred saturáciou je zbytočné. Jej účinok na čistiaci efekt je totiž celkom nepatrný. V mnohých pokusoch sa naopak ukázal priaznivý vplyv pri saturácii prítomnej srazeniny na čistotu, farbu a zavápnenie šťavy. Podľa týchto autorov odstraňovanie srazeniny by malo iba vtedy význam, keby sa ju technicky podarilo výhodne zužitkovať.

Odfiltrovanie srazeniny vylúčenej vápnom bolo však veľmi ťažké. Robily sa tu viaceré pokusy (*Staněk, Vondrák, Škola*, 131, 132, 133; *Block*, 134; *Claassen*, 135; *Capelle a Baerts*, 137; *Spengler, Bartsch a Wigand*, 138) a navrhovaly sa aj spôsoby (*Hignette*, 139; *Combs* 140), ako srazeninu odstraňovať. Je zrejmé, že saturáciou filtrátu, po odstránení srazeniny vylúčenej vápnom, dostávame vplyvom kyseliny uhličitej kal, ktorý sa dá celkom ľahko odfiltrovať.

Filtrácia kalu, vysrážaného najmä nadbytkom vápna, je však nevhodná aj preto, lebo za vyššej alkality sa poškodzujú filtračné pláchetky, čím rastie ich spotreba. Okrem toho odstránením srazeniny vylúčenej vápnom strácame veľa nerozpustného vápna, ktoré by sa dalo zužitkovať saturáciou ako vhodná filtračná hmota vo forme CaCO_3 . Napr. pridaním 1,5% CaO k šťave pri 80°C sa rozpustí asi 0,28—0,35% CaO , takže v kale strácame asi 1,15—1,25% CaO (*Claassen*, 141).

Novšie sa konaly pokusy smerujúce na vylúčenie proteínov rozpeňovaním šťavy vzduchom alebo kyslíčnikom uhličitým (*Sweetland*, 142; *Kichisaburaf Yamashita*, 143; *Volochvjanskii*, 144; *Wo. Ostwald a Siehr*, 145; *Wo. Ostwald, Siehr, Erbring, Walter a Meyer*, 146). Proteíny resp. nečistoty sa tak hromadia v peňe. Pri skúmaní tohto spôsobu sa však nenašli výhody oproti normálnej práci, takže sa doteraz tento spôsob v praxi neujal (*Spengler a Dörfeldt*, 147).

Spojenie obidvoch výkonov, t. j. čerenia a saturácie bez predbežného odfiltrovania srazeniny, ktoré r. 1863 previedli *Frey a Jelínek* (8, 148, 149, 150, 151), udržalo sa dodnes. Význam tohto postupu je aj v tom, že kal obsahuje kryštaly uhličitanu vápenatého, čím sa zlepšuje filtrácia, najmä ak je kal mazľavý. Tento vplyv

pri saturácii sa tvoriaceho CaCO_3 nemôžeme nahradiť jeho priamym pridaním.

III.

Na konci tohto prehľadu treba pripomenúť, že čerením difúznej šťavy vápnom a prípadnou nasledujúcou saturáciou uhličitým plynom musíme dosiahnuť dva úspechy: 1. dokonalý čistiaci efekt pri nízkom zavápnení a iba slabom zafarbení šťavy, 2. dobrú filtrovateľnosť.

Dokonalý čistiaci úspech môžeme však dosiahnuť pomerne malým prídavkom vápna. Podľa výsledku mnohých viacročných skúšok a pozorovaní z praxe sa zistilo (*Vašátko*, 152), že vápno sa dá snížiť takmer na 0,3% CaO bez toho, že by sa čistiaci efekt týmto zákrokom pozorovateľne zmenšil. Výsledky čistoty šťavy závisia obyčajne na mnohých iných vplyvoch, ako sú napr. pozorovacie chyby vlastných saturačných pokusov (*Vondrák*, 153), kolísavé složenie difúznej šťavy v prevádzke a pod. Preto môžeme často pozorovať, že i menší prídavok vápna, ktorý sa obyčajne v praxi používa, spôsobuje lepšie vyčistenie, ako prídavok značne väčší.

Pretože ani hlboké sníženie celkového prídavku vápna nemá pozorovateľný vplyv na hodnoty saturačného efektu, máme možnosť úspory vápna jeho jednoduchým snižovaním. Avšak po určitej redukcii vápna dostávame podstatne zhoršenú filtrovateľnosť šťavy, ktorá hatí celú prevádzku. Pri obvyklom čerení šťavy býva asi 1% CaO hranicou, pod ktorú sa už nesmie klesnúť, aby sa dala šťava v praxi ešte filtrovať. Ak túto hranicu prekročíme, kalolisová práca veľmi vŕžne, a to aj vtedy, ak pracujeme s nízkou alkalitou na prvej saturácii, s vyššou filtračnou teplotou atď. Preto závod radšej prídavok vápna zvyšuje, len aby udržal dobrú filtrovateľnosť čerenej a saturovanej šťavy, hoci väčší čistiaci účinok vápna sa tým nedosiahne.

Jelínek (8) zdokonalil filtrovateľnosť šťavy nadbytkom vápna, lebo nadbytok vápna po saturácii uhličitým plynom dáva výbornú filtračnú hmotu CaCO_3 . Úlohou nových spôsobov je, aby sa zo samotných koagulovaných necukrovej repnej šťavy vytvorila zlepšením ich štruktúry taká vhodná filtračná hmota, že nie je potrebné pridávať nadbytok vápna na vytvorenie CaCO_3 . To sa dosiahne operáciami prevažne fyzikálne chemickými. Preto iba pohľad na priebeh koagulácie v repnej šťave nám môže objasniť, akým spôsobom je treba vnášať vápno do šťavy, aby sa prejavil maximálny čeriaci úspech. Tento účel sa dosiahol progresívnym predčerením repnej šťavy (*Dědek-Vašátko*).

S ú h r n.

Autor zaoberal sa vývojom spôsobov čistenia repnej šťavy vápnom a saturáciou kysličníkom uhličítým, ktoré sa skúmaly a zavádzaly do prevádzky. Iba málokteré z týchto spôsobov sa používajú doteraz, väčšinou sa v praxi natrvalo neužily. Spojené čistenie vápnom s nasledujúcou saturáciou kysličníkom uhličítým bez oddeľovania vylúčenej sraženiny, ako to už roku 1864 navrhol Jelínek, sa však udržalo až dodnes. Pri tomto spôsobe sa saturáciou nadbytku vápna kysličníkom uhličítým vylučuje vhodná filtračná hmota CaCO_3 . Štúdium koagulácie v repnej šťave však ukázalo, že ľahko odfiltrovateľný kal môže vzniknúť aj zo samotných necukrov repnej šťavy, a to aj pri značne redukovanej prísade vápna, takže nie je potrebná súčasná priaznivá spoluakcia CaCO_3 . Dosiabto sa to progresívnym predčerením (Dědek-Vašátko). Pri tomto spôsobe sa koagulácia necukrov vykoná v ich metastabilne presýtenom roztoku, čím vzniká veľmi hrubozrnná, ľahko odfiltrovateľná sraženina. Cukrovarnícka prevádzka sa touto metódou zjednodušuje a zvyšuje sa jej hospodárnosť.

*Výskumná stanica cukrovarnícka
pri Slovenskej vysokej škole technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y .

J. Vašátko: *The Development of the Working Methods by the Cleaning of Sugar-Beet Juice with Lime and Saturation with Carbonic Oxide.*

In the previous treatment is given the description of the development of the cleaning of the sugar—beet juice with lime and saturation with carbonic oxide, which have been tested and introduced into factory operations, but many of them were lost. Combined cleaning with lime and saturation with carbonic oxide without separation of the precipitate formed with lime, as suggested by Jelínek in the year 1864, is maintained until today. By this method is formed a suitable substance CaCO_3 through saturation of the surplus of lime. But the study of the coagulation of sugar-beet juice has shown, that it is possible even only from the non-sugars of the beet juice also by the reduced dose of lime to keep a sediment, whereby at the same time favourable action of the CaCO_3 is unnecessary. This result would be reached through the Progressive Preliminary Dědek-Vašátko. By this method the coagulation of the non-sugars is carried out in metastabil over-saturated solution, whereby the result is a remarkably coarse grained precipitate, which can be easily filtered. The sugar-factory operation is much more simple and economical by this method.

*Research Department of the Sugar Industry
at the Technical University, Bratislava.*

1. **A. Rona**, Journ. Soc. Centr. Agric. Belg. 1871, **14**; Zt. Ver. Rübenzuckerind. i. Z. **21**, 1871, 78.
2. **Rousseau**, Zt. Ver. Rübenzuckerind. i. Z. **11**, 1861, 65.
3. **M. E. J. Maumené**, Ann. Chim. et Phys. Sept. 1856; Zt. Ver. Rübenzucker. i. Z. **6**, 1856, 187; Journ. Fabr. Sucr. I. 42.
4. **F. Michaelis**, Zt. Ver. Rübenzuckerind. i. Z. **1**, 1851, 351, 487; **2**, 1852, 62; **3**, 1853, 448; **5**, 1855, 61; **6**, 1856, 1.
5. **L. Possoz a Perier**, Comtes-rendus, August 1860, Nr. 6; 1862, 752; Polytechn. Journal 158, 145.
6. **E. Scheibler a K. Stammer**, Jahres-Ber. d. Zuckerfabrikation I. u. II. 1861 u. 1862, 305.
7. **A. Richter**, Zt. Ver. Rübenzuckerind. i. Z. **13**, 1863, 126.
8. **H. Jelinek**, Abhandlung über das Verfahren der Reinigung roher Rübensäfte, Prag, August 1864.
9. **A. Siegerth**, Zt. Ver. Rübenzuckerind. D. R. **32**, 1882, 217.
10. **E. Heffler**, Organ Centralver. R. 1887, 442.
11. **V. Jarkovský**, Listy cukrov. **6**, 1888, 38
12. **E. Kuthe a E. Anders**, Oe.-Ung. Zt. Zuckerind. u. L. **18**, 1889, 660; Zt. Ver. Rübenzuckerind. D. R. **40**, 1890, 38.
13. **K. Kowalski a St. Kozakowski**, Oe. Ung. Zt. Zuckerind. u. L. **32**, 1903, 267.
14. **A. Grüger**, Chem.-techn. Vad. f. Zuckerfabriken III., 1911, 350—354.
15. **K. Kowalski a St. Kozakowski**, Rak. pat. 42044 z r. 1909.
15. **Fr. Wagner**, Zt. Zuckerind. B. 1906/07, 512.
17. **R. Nachring**, D. Zuckerind. **55**, 1930, 1355; **56**, 1931, 219.
18. **O. Wohryzek**, Chemie der Zuckerindustrie, Erste Aufl. 1914, 385.
19. **K. C. Neumann a B. Weyr**, Listy cukrov. **25**, 1906/07, 353.
20. **J. Hudec**, Listy cukrov. **25**. 1906/07, 264; **26**, 1907/08, 290; **27**, 1908/09, 353.
21. **VI. Staněk**, Listy cukrov. **34**, 1915/16, 47, 195, 207; **35**, 1916/17, 277, 649, 663, 677, 691.
22. **E. Pšenička**, Listy cukrov. **39**, 1920/21, 1.
23. **VI. Staněk**, Listy cukrov. **38**, 1919/20, 69.
24. **L. Dostál**, Listy cukrov. **50**, 1931/32, 125, 141, 197.
25. **E. Troje, D. Zuckerind.** **56**, 1931, 248.
26. **Th. Herke a N. Rempel**, D. Zuckerind. **57**, 1932, 18
27. **The Dorr Company**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **87**, 1937, 23; **87**, 1937, 98; Listy cukrov. **56**, 1937/38, 28.
28. **J. Hruša**, Listy cukrov. **41**, 1922/23, 215.
29. **J. Friedrich**, Listy cukrov. **47**, 1928/29, 590; **48**, 1929/30, 75; **49**, 1930/31, 11, 422.
30. **I. B. Mine, G. S. Benin, A. K. Kartašov a B. E. Krasilščikov**, Zap. cukrov. prom. **9**, 1930, 45.
31. **V. Škola**, Listy cukrov. **40**, 1921/22, 215, 238; **41**, 1922/23, 9, 17
32. **G. Capelle a F. Baerts**, Sucr. Belge **44**, 1924/25, 414; **46**, 1926/27, 141, 163, 182.
33. **D. Teatini**, Sucr. Belge **49**, 1929/30, 363, 402; Bull. Assoc. Chim. Sucr. **48**, 1931, 166, 423.
34. **D. Teatini**, Listy cukrov. **56**, 1937/38, 178; Zt. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **91**, 1941, 228.

35. O. Spengler a St. Böttger, Zt. Ver. D. Zuckerind. **81**, 1931, 233,
36. O. Spengler, D. Zuckerind. **61**, 1931, 387.
37. J. Vondrák, Listy cukrov. **49**. 1930/31, 709.
38. K. Smoleňski a M. Werkenthinowna, Gazeta Cukrown. **37**, 1930, 145-
39, 1932, 531, 559, 585.
39. H. Claassen, Cib. Zuckerind. **38**, 1930, 1283.
40. E. Saillard, Suppl. Circ. Hebd. 1930, No 2172, 2197 a j.
41. V. Sázavský, neuveřejněné pokusy.
42. J. Vondrák, Listy cukrov. **53**, 1934/35, 365.
43. R. Kopecký, Listy cukrov. **54**, 1935/36, 334.
44. A. Müller, Zt. Ver. D. Zuckerind. **66**, 1916, 403.
45. W. Beye, D. Zuckerind. **56**, 1931, 660, Cib. Zuckerind. **40**, 1932, 84
46. B. Zimmermann, Listy cukrov. **56**, 1937/38, 280.
47. B. Bruckner, Zt. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **93**, 1943, 56.
48. K. Šandera, Listy cukrov. **49**, 1930/31, 493; **49**, 1930/31, 550.
49. E. v. Lippmann, Zt. Ver. Rübenzuckerind. D. R. **46**. 1896, 494.
50. E. Leyde, Zt. Ver. Rübenzuckerind. D. R. **1**, 1851, 371,
51. Battut, Bull. Assoc. Ch. Sucr. **2**, 1884, 132; Zt. Ver. Rübenzuckerind,
D. R. **34**, 1884, 1161.
52. R. Sützer a W. Wernecking, Zt. Ver. Zuckerind. **49**, 1899, 283,
53. A. Berckefeld, D. Zuckerind. **28**, 1903, 57; **28**, 1903, 613.
54. Wierusz-Kowalski, Zt. Ver. D. Zuckerind. **72**, 1922, 541.
55. I. B. Minc a B. E. Krasilščikov, Zap. cukrov. prom, **9**, 1930, 515; **13**,
1931, 119.
56. O. Spengler, G. Bartsch, A. Traegel, R. Weidehagen a G. Dorf Müller,
Zt. Ver. D. Zuckerind. **81**, 1931, 580.
57. O. Spengler a St. Böttger, Zt. Wirtschaftsgr. **85**. 1935 251.
58. O. Spengler, Zt. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **85**, 1935, 316
59. E. A. Barbet a J. de Grobert, Zt. Ver. Zuckerind. **58**, 1908, 851,
60. J. Vondrák, Listy cukrov. **49**, 1930/31, 591, 651; **49**, 1930/31, 709; **53**,
1934/35, 365.
61. Úř. spol. čsl. prům. cukrov. a Jiří Vondrák, Listy cukrov. **54**, 1935/36,
304,
62. Aten, van Gilse a van Ginneken, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **45**, 1926, 472-
63. J. Vašátko, Listy cukrov. **50**, 1931/32, 88
64. J. Dědek a J. Vašátko, Listy cukrov. **50**, 1931/32, 391; **50**, 1931/32, 401.
65. J. Vašátko, Listy cukrov. **51**, 1932/33, 415, 423.
66. J. Vašátko, Listy cukrov. **52**, 1933/34, 149.
67. J. Vašátko, Listy cukrov. **52**, 1933/34, 157.
68. J. Vašátko, Listy cukrov. **52**, 1933/34, 165.
69. J. Vašátko, Listy cukrov. **52**, 1933/35, 245.
70. Dm. Ivančenko a V. Kasjanov, Listy cukrov. **51**, 1932, 271.
71. R. Hrubý, J. Hrubíšek a E. Milt, Listy cukrov. **51** 1932/33, 445 453.
72. R. Hrubý a J. Hrubíšek, Listy cukrov. **52**, 1933/34, 427, 435.
73. M. Gallia, Listy cukrov. **51**, 1932/33, 488
74. R. Vadas a N. Szende, Listy cukrov. **54**. 1935/36 465
75. N. Szende a R. Vadas, Listy cukrov. **55**. 1936/37, 532.
76. N. Szende, R. Vadas a B. Exner, D. Zuckerind. **66**. 1941, 445, 463.
77. F. Baerts a P. Delvaux, Sucr. Belge **53** 1934. 1. et 15. Mai.
78. F. Baerts a P. Delvaux, Sucr. Belge **52**, 1933 328 347 365
79. F. Baerts, P. Wahl a P. Delvaux, Sucr. Belge **52**, 1932 406 425, 445,
80. F. Baerts, R. Wanderwijer a J. Baerts, Sucr. Belge **58**, 1938/39, 22,
70, 90.
81. K. Smoleňski. Gaz. Cukrown. **44**, 1937, 80, 200: 81, 3
82. A. Želazny, Gaz. Cukrown. **45**, 1938, 80.
83. J. Dědek, Separattryck av förhandlingar vid Svenska Sockerfabriagent.
Fören. arm. d. 14—15 mars 1933.
84. J. Dědek a J. Vašátko, Listy cukrov. **50**, 1931/32, 401.
85. E. Grut, neuveřejněné pokusy 1932.

86. **Th. Nielsen**, neuvěřitelné pokusy 1932.
87. **J. Dědek a J. Vašítko**, Listy cukrov. **50** 1931/32, 391.
88. **L. Dostál**, Listy cukrov. **51**, 1932/33, 93.
89. **A. Schaer**, Zt. Ver. Rübenzuckerind. **D. R. 24**, 1874, 158.
90. **J. S. de Haan**, Zt. Ver. Zuckerind. **64**, 1914, 1083.
91. **A. L. Mathews**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **64**, 1914, 1087.
92. **A. G. Potmkin**, Žurn. sacharn. prom. 1931, 512.
93. **K. Urban**, Listy cukrov. **39**, 1920/21, 249; **40**, 1921/22, 261, 279.
94. **G. Oplatka a J. Baresay**, Ctb. Zuckerind. **48**, 1940, 760, 783.
95. **St. Böttger**, Ctb. Zuckerind. **50**, 1942, 17; **50**, 1942, 133; **50**, 1943, 381; **51**, 1943, 59.
96. **St. Böttger a D. Decker**, Zuckerind. **1**, 1943, 15.
97. **V. Werquin**, Bull. Assoc. Ch. Sucr. 1942, 226.
98. **O. Spengler, St. Böttger a F. Tödt**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **82**, 1932, 1.
99. **O. Spengler**, Ctb. Zuckerind. **39**, 1931, 805.
100. **O. Spengler, St. Böttger a F. Tödt**, Zt. Ver. Zuckerind. **82**, 1932, 205; **82**, 1932, 617; **82**, 1932, 653; **83**, 1933, 107. **83**, 1933, 191; **83**, 1933, 661.
101. **O. Spengler, F. Tödt a St. Böttger**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **83**, 1933, 1077.
102. **O. Spengler, St. Böttger a W. Dörfeld**, D. Zuckerind. **61**, 1936, 1063.
103. **O. Spengler, St. Böttger a F. Tödt**, D. Zuckerind. **61**, 1936, 1191, 1209.
104. **J. Ragot**, Zt. Ver. Rübenzuckerind. **D. R. 47**, 1897, 1041.
105. **J. Hamous**, Listy cukrov. **56** 1937/38, 44.
106. **K. Smoleňski a M. Werkentinova**, Gaz. Cukrown. **42**, 1935, 253.
107. **K. Smoleňski a M. Werkentinova**, Ctb. Zuckerind. **44**, 1936, 1025.
108. **K. Smoleňski**, Sucr. Belge **56**, 1936, 37, 2; Gaz. Cukrown. **44**, 1937, 203; D. Zuckerind. **63**, 1938, 540.
109. **D. Teafini**, Bull. Assoc. Ch. Sucr. 1934, 70, 109.
110. **J. Vašítko**, Listy cukrov. **54**, 1935/36, 129; **54**, 1935/36, 153.
111. **J. Dědek a Dm. Ivančenko**, Listy cukrov. **54**, 1935/36, 173; **54**, 1935/36, 195.
112. **J. Dědek**, Listy cukrov. **57**, 1938/39, 117.
113. **N. Szende a R. Vadas**, Listy cukrov. **55**, 1936/37, 532.
114. **O. Spengler, St. Böttger a W. Dörfeld**, Zt. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **88**, 1938, 737; **89**, 1939, 305.
115. **O. Spengler**, D. Zuckerind. **63**, 1938, 1068.
116. **F. W. Meyer**, D. Zuckerind. **64**, 1939, 43, 97, 117.
117. **O. Spengler a F. Tödt**, Zt. Wirtschaftsgr. Zuckerind. **91**, 1941, 87.
118. **R. Picka**, Listy cukrov. **55**, 1936/37, 159.
119. **J. Sedlák**, Listy cukrov. **58**, 1939/40, 178.
120. **J. William de Castro**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **53**, 1903, 1109.
121. **Sl. Janovčik**, Bull. Assoc. Ch. Sucr. **56**, 1939, 390.
122. **Hermstädt**, Schles. landw. Zeitung 1865, Nr. 42; Ver. d. Rübenzuckerind. i. Z. **15**, 1865, 684.
123. **F. Rámbosek**, Listy cukrov. **29**, 1910/11, 264, 405; **30**, 1911/12, 549.
124. **F. Strohmer a A. Stifl**, Oe.-Ung. Zt. f. Zuckerind. u. L. **21**, 1892, 704.
125. **A. Herzfeld**, D. Zuckerind. **18**, 1893, 225.
126. **A. Berkefeld**, D. Zuckerind. **28**, 1903, 613.
127. „Reinzucker“ Ges., Zt. Ver. Zuckerind. **72**, 1922, 798, 801, 801, 802, 806.
128. **Ch. Rumpf**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **63**, 1913, 106.
129. **J. N. Lehmkuhl**, D. Zuckerind. **26**, 1901, 1306; Zt. Ver. Zuckerind. **52**, 1902, 247.
130. **E. Wagner**, D. Zuckerind. **28**, 1903, 738.
131. **VI. Staněk**, Listy cukrov. **40**, 1921/22, 425; **42**, 1923/24, 185.
132. **VI. Staněk a J. Vondrák**, Listy cukrov. **40**, 1921/22, 203.
133. **VI. Škola**, Listy cukrov. **41**, 1922/23, 17.
134. **H. Block**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **68**, 1918, 383; **69**, 1919, 312.
135. **H. Claassen**, Zt. Ver. D. Zuckerind. **68**, 1918, 191; **69**, 1919, 57; **69**, 1919, 359.
136. **J. Sáček**, Listy cukrov. **38**, 1919/20, 59.

137. G. Capelle a F. Baerts, Suc. Belge **46**, 1926/27, 141, 163, 182.
 138. O. Spengler, G. Bartsch a J. Wigand, Zt. Ver. D. Zuckerind, **82**, 1932
 479.
 139. J. J. Hignette, Zt. Ver. D. Zuckerind. **49**, 1899, 288; **54**, 1904, 121.
 140. F. F. Combs, Zt. Ver. D. Zuckerind. **66**, 1916, 222.
 141. H. Claassen, Die Zuckerfabrikation, 7te Aufl. 1943, 136.
 142. E. J. Sweet and, Zt. Ver. D. Zuckerind. **751**, 1925, 327.
 143. Kichisaburaf Yamashita, Zt. Ver. D. Zuckerind. **76**, 1926, 689.
 144. V. Voločvianskij, Zap. sach. prom. **37—38**, 1934, 38.
 145. Wo. Ostwald a A. Siehr, Chem. Ztg. **61**, 1937, 649.
 146. Wo. Ostwald, A. Siehr, H. Erbring, R. Walter a W. Meyer, Zt. Wirt-
 schaftsg.-Zuckerind. **90**, 1940, 314.
 147. O. Spengler a W. Dörfeld, Zt. d. Wirtschaftsg.-Zuckerind. **92**, 1942, 276.
 148. K. A. Weifer, Brochüre, Prag 1863; Zt. Ver. d. Rübenzucker. i. Z. **14**,
 1834, 114, 617.
 149. C. H. Guth, Zt. Ver. d. Rübenzuckerind. i. Z. **15**, 1865, 297.
 150. K. C. Neumann, Zt. Zuckerind. B. **31**, 1906/07, 505.
 151. H. Bodenbender, Zt. Ver. d. Rübenzuckerind. i. Z. **15**, 1865, 226.
 152. J. Vašátko, Listy cukrov. **50**, 1931, 32, 401.
 153. J. Vondrák, Listy cukrov. **44**, 1925/26, 585.
 154. P. Pavlas, Listy cukrov. **61**, 1942/43, 61.

Simultánne optimálne čerenie vápnom a saturácia kysličníkom uhličitým po progresívnom predčerení repnej šťavy.

JOZEF VAŠÁTKO

Progresívnym predčerením repnej šťavy (*Dědek-Vašátko*) sa podstatne zlepši filtrovateľnosť prvej saturovanej šťavy aj pri pomerne hlbokoj redukcii vápna použitého na černenie. Tento spôsob prináša značné hospodárske výhody, preto sa zaviedol v mnohých tunajších i zahraničných závodoch (*Vašátko*, 1). Laboratórnymi a prevádzkovými pokusmi sa dokázalo, že po samotnom progresívnom predčerení (bez dočerenia), napr. len s 0,25 - 0,30% CaO, dá sa repná šťava na kalolisoch ľahko odfiltrovať aj bez nasledujúcej saturácie. Taká malá celková prísada vápna nestačí však na dosiahnutie priaznivej farby a nízkeho zavápnenia ľahkej šťavy. V tomto smere ešte treba vo výskume pokračovať.

Pri uvedenom spôsobe sa priaznivý filtračný efekt dosiahne preto, lebo sa progresívna prísada vápna pridáva pri vhodnej teplote tak, aby celá koagulácia necukrov prebiehala v metastabilnej oblasti presýtených roztokov. V tejto oblasti totiž zárodoky srazeniny, ktoré sa už v prvom okamihu predčerenia vytvorily v ľahkej oblasti presýtených roztokov necukrov, môžu iba rásť, ale nová srazenina sa už nemôže tvoriť. Srazenina dostáva preto veľmi hrubozrnnú štruktúru a stáva sa tak v nadbytku vápna