

VII.

Prof. K. SMOLENSKI i inż. M. WERKENTHINÓWNA.

Napięcia powierzchniowe soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach.¹⁾

Pracę tę poświęcamy p. St. Grzybowskiemu,
autorowi dzieła p. t. „Rafinowanie cukru”.

W ostatnich czasach większą, niż dawniej, zwrócono uwagę na pewną grupę niecukrów, które niewątpliwie odgrywają swoistą, a naogół ujemną, rolę w procesach cukrowniczych, szczególnie w procesie krystalizacji cukru. Mamy tu na myśli t. zw. koloidy, szczególnie koloidy organiczne. Jesteśmy dziś na drodze poszukiwania metod, pozwalających jakościowo i ilościowo oznaczać zawartość koloidów w produktach cukrowniczych.

Wśród tych koloidów, niektóre (być może, że główna ich część) należą do ciał, dających roztwory wodne t. zw. powierzchniowo czynne, obniżające — zwykle dość znacznie — napięcie powierzchniowe wody. Oznaczanie więc napięcia powierzchniowego roztworów produktów cukrowniczych dawać winno, teoretycznie biorąc, miarę zawartości w nich koloidów powierzchniowo czynnych. Niestety, sprawa jest o wiele bardziej skomplikowana, niżby się to na pierwszy rzut oka wydawać mogło. Wynika to przede wszystkim z wielce złożonego, a zawsze jeszcze niedostatecznie poznanego, składu produktów cukrowniczych, z braku ściślejszych wiadomości o koloidach soku buraczanego i zupełnej prawie niewiedzy o koloidach soku oczyszczonego i produktów oraz o wpływie ich na napięcie powierzchniowe roztworów. Trzeba też zauważyć, że do ciał powierzchniowo czynnych w roztworach wodnych należą nie tylko koloidy, lecz również niektóre związki cząsteczkowo rozpuszczalne, np. alkohole, kwasy tłuszczowe, szczególnie wyższe, i inne. Trudności, które tu napotykamy, spietrzają się przez to, że nauka czysta, chemia i fizyka koloidów i roztworów powierzchniowo czynnych, sama znajduje się jeszcze w powijakach i często zawodzi w zastosowaniach praktycznych. Sama nawet metodyka pomiarów napięcia powierzchniowego tak złożonych układów, jak roztwory produktów cukrowniczych, zawierających obok sacharozy liczny szereg

¹⁾ Gaz. Cukr. 62, 1928 r., str. 777 i dal.

mało poznanych lub wcale nieznanymi związków organicznych i mineralnych, cząsteczkowo i koloidalnie rozpuszczonych lub rozproszonych, nie jest ostatecznie ustalona. Wszystko to utrudnia w wysokim stopniu zarówno prawidłowe wykonanie pomiarów jako też wiarogodne wnioskowanie o znaczeniu osiągniętych wyników.

Przez te nieco pesymistyczne rozważania chcemy zwrócić uwagę czytelnika na trudności, z jakimi w tej dziedzinie walczyć musi uczciwy eksperymentator, który nie może być w tym stanie rzeczy nigdy nadto ostrożnym w wyciąganiu wniosków. Sprawa wprowadzenia oznaczania napięć powierzchniowych do codziennej praktyki laboratoriów fabrycznych, jako środka doraźnej kontroli, nie dojrzała dziś jeszcze i forsowanie jej, jako przedwczesne, szkodę raczej, aniżeli korzyść przynieśćby mogło. Wyjątek należałoby tu może zrobić dla rafineryj, w których oznaczanie napięć powierzchniowych, jak to dalej szczegółowo wykazemy, już dzisiaj ma poważne szanse szybkiego a pożytecznego zadomowienia się.

Metodyka pomiarów.

Przyrządy. W dzisiejszym stanie sprawy z metod i przyrządów, nadających się do użytku w pracowniach fabrycznych, wybór może się wahać między przyrządami, opartymi na metodzie „liczenia liczby kropli” (np. stalagmometr I. Traube’ego), a przyrządami, opartymi na „rozerwaniu błonki cieczy” (np. tensiometr du Noüy¹⁾). Co do tego, której z dwóch wskazanych metod oddać należy pierwszeństwo, zdania są jeszcze podzielone. Jedni głosują za stalagmometrem, drudzy za tensiometrem. Stalagmometr daje t. zw. napięcia „dynamiczne”, t. j. napięcia świeżo utworzonej warstwy powierzchniowej (powierzchnia utworzonej kropli). Przyrząd zaś du Noüy może dać napięcie „statyczne”, t. j. napięcie warstwy powierzchniowej, która doszła już do równowagi z pozostałym roztworem; ażeby otrzymać napięcie „statyczne”, należy wyczekać pewien czas, potrzebny do ustalenia się równowagi; pomiary, wykonane wcześniej, dają przejściowe, dynamiczne napięcia. Póki mamy do czynienia z indywidualnymi chemicznie czystymi cieczami, niema różnicy między dynamicznym i statycznym napięciem: pomiar, wykonany taką lub inną metodą daje zawsze to samo (statyczne) napięcie. Jeżeli mamy roztwory t. zw. powierzchniowo nieczynne, równowaga w warstwie powierzchniowej ustala się nadzwyczaj szybko i różne metody i przyrządy dają też to samo (statyczne) napięcie. Dopiero przy badaniu roztworów powierzchniowo czynnych znajdujemy wyraźną różnicę między napięciem statycznym, oznaczonym np. przyrządem du Noüy, a napięciem dynamicznym, oznaczonym np. stalagmometrem, tu bowiem potrzebny jest już pewien czas, ażeby stężenie substancji powierzchniowo czynnej w warstwie powierzchniowej doszło do stanu „nasycenia”, t. j. do równowagi z pozostałym roztworem. Czas ten staje się dłuższym, jeżeli substancja należy do bardzo wolno dyfundujących, t. j. do koloidalnie rozpuszczonych. Do tego właśnie ostatniego typu roztworów należą soki i roztwory produktów cukrowni-

¹⁾ Metody te i przyrządy szczegółowo opisane były przez nas w artykule: „Oznaczenie napięcia powierzchniowego cieczy”, Gaz. Cukr. t. 62, s. 401 i daL (1928 r.). „Prace” niniejsze, V.

czych i rafinerskich. Jako p r a w i d ł o należy uważać, iż napięcie „dynamiczne” świeżo utworzonej powierzchni jest dla roztworów substancji powierzchniowo czynnych wyższe, niż ostateczne napięcie statyczne. Jednak praktyka nauczyła nas, iż od tej ogólnej zasady istnieją też i w y j ą t k i. Niekiedy świeżo przygotowany roztwór, mierzony przyrządem d u N o ü y, daje niższe napięcie, w miarę zaś dłuższego stania napięcie wzrasta. Takie zjawisko wykryła (w Zakładzie Technologii Węglowodanów Politechniki Warszawskiej) p. W. W ł o s t o w s k a dla roztworu kwasu poligalakturonowego (podstawowy związek substancji pektynowej). Prawdopodobnem wytłumaczeniem tego zjawiska jest zmiana w stopniu rozproszenia wymienionego koloidu, który przy dłuższem staniu ulega koagulacji i osiadaniu na dno, przez co stężenie jego w warstwie powierzchniowej spada, a napięcie wzrasta. Podobne zjawisko zaobserwowaliśmy dla roztworów niektórych cukrów białych. Po dłuższem staniu, np. do 12—24 godz., napięcie wzrasta, jednocześnie słaby męt, rozproszony początkowo w całej masie roztworu, osiada na dno. Zaobserwowaliśmy też jeszcze wzrost napięcia powierzchniowego przy dłuższem staniu roztworu, spowodowany przez inną przyczynę: utworzenie się na warstwie powierzchniowej roztworu e l a s t y c z n e j b ł o n k i. Napięcie powierzchniowe odcedzonego (na gorąco) soku defekowanego wynosiło początkowo: $\sigma_w = 72,1$ (w stosunku do wody); następne pomiary, wykonywane w odstępach czasu co minuta, dały:

{	Czas:	0	—	1	—	2	—	3	—	4	—	5	—	6	—	7	—	8	minut.
{	σ_w :	72,1	—	75,0	—	77,5	—	79,0	—	80,5	—	81,0	—	81,5	—	81,7	—	81,7	

Na powierzchni roztworu widać było błonkę, coraz to wyraźniejszą, tworzącego się stopniowo CaCO_3 . Niektóre koloidy (np. białka, saponiny) posiadają również własność tworzenia na powierzchni podobnych błonek przy dłuższem staniu roztworu.

Któreż napięcie powierzchniowe, „dynamiczne” czy „statyczne”, winno nas bardziej interesować, posiadać większą wartość do wnioskowania o jakości badanego produktu? Teoretycznie biorąc, wartość naukową posiadać winny tylko napięcia statyczne, dające wielkości stałe, charakteryzujące dany roztwór; napięcia dynamiczne, jako zmienne, zależne od czasu, w przeciągu którego powierzchnia się tworzyła, wartości tej posiadać nie mogą.

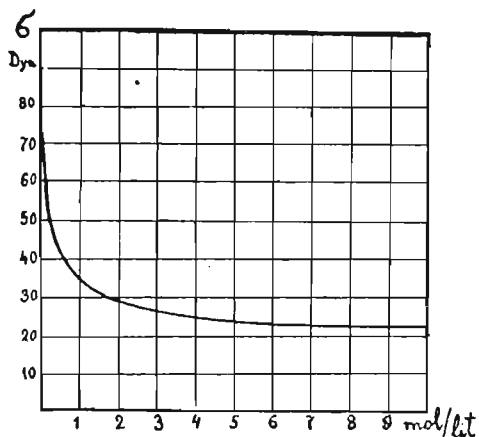
Praktycznie rzecz biorąc, sprawa się komplikuje przez występowanie wtórnych zjawisk przy dłuższem staniu roztworu, takich jak wspomniane wyżej: skupianie się (koagulacja) cząstek koloidalnie rozproszonych lub tworzenie się błonek koloidalnych. Charakterystyczną cechą metody „statycznej” jest też wielka wrażliwość na minimalne, znikome nawet, ilości substancji silnie powierzchniowo czynnych, na które metoda dynamiczna (stalagmometr) często wcale prawie nie reaguje. Jako przykład wielkiej czułości metody statycznej (d u N o ü y) w porównaniu z dynamiczną (T r a u b e) może służyć podane przez nas w artykule: „Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych czystej sacharozy”¹⁾ zestawienie krzywych napięć roztworów chemicznie czystej sacharozy „Bureau of

¹⁾ Gaz. Cukr., T. 62., s. 529 (1928 r.), i „Prace” niniejsze, VI.

Standards", oznaczonych: a) przyrządem du Noüy i b) stalagmometrem. Tak znaczna czułość metody statycznej jest oczywiście tyleż zaletą ile wadą; podobnie jak prawdziwie dobrze naostrzoną brzytwą można się również dobrze idealnie gładko ogolić, jak podciąć sobie gardło, tak przyrządem du Noüy można również dobrze wykryć subtelne różnice między cukrem wysokiej jakości, jak niesłusznie zdyskwalifikować najlepszą rafinadę.

W dzisiejszym stanie badań nie można jeszcze orzec, która z dwóch metod i przyrządów lepiej się nada do badań cukrowniczych. Nie jest też wykluczone, że do jednych celów lepiej się nada du Noüy, do innych zaś Traube.

W badaniach naszych, które będą opisane w pracy niniejszej, stosowaliśmy stale tensiometr du Noüy „starego” typu (Nr. 10400 „Cenco”)



Rys. 13. Zależność nap. pow. od stężenia roztworu (dla kwasu masłowego).

i „starą” metodę. Napięcia powierzchniowe wyrażamy wszędzie, jako napięcia względne σ_w w procentach w stosunku do napięcia wody¹⁾.

Przygotowanie roztworu do pomiaru ma w większości przypadków znaczny wpływ na wynik pomiaru. Wynik ten zależy przede wszystkim od stężenia roztworu.

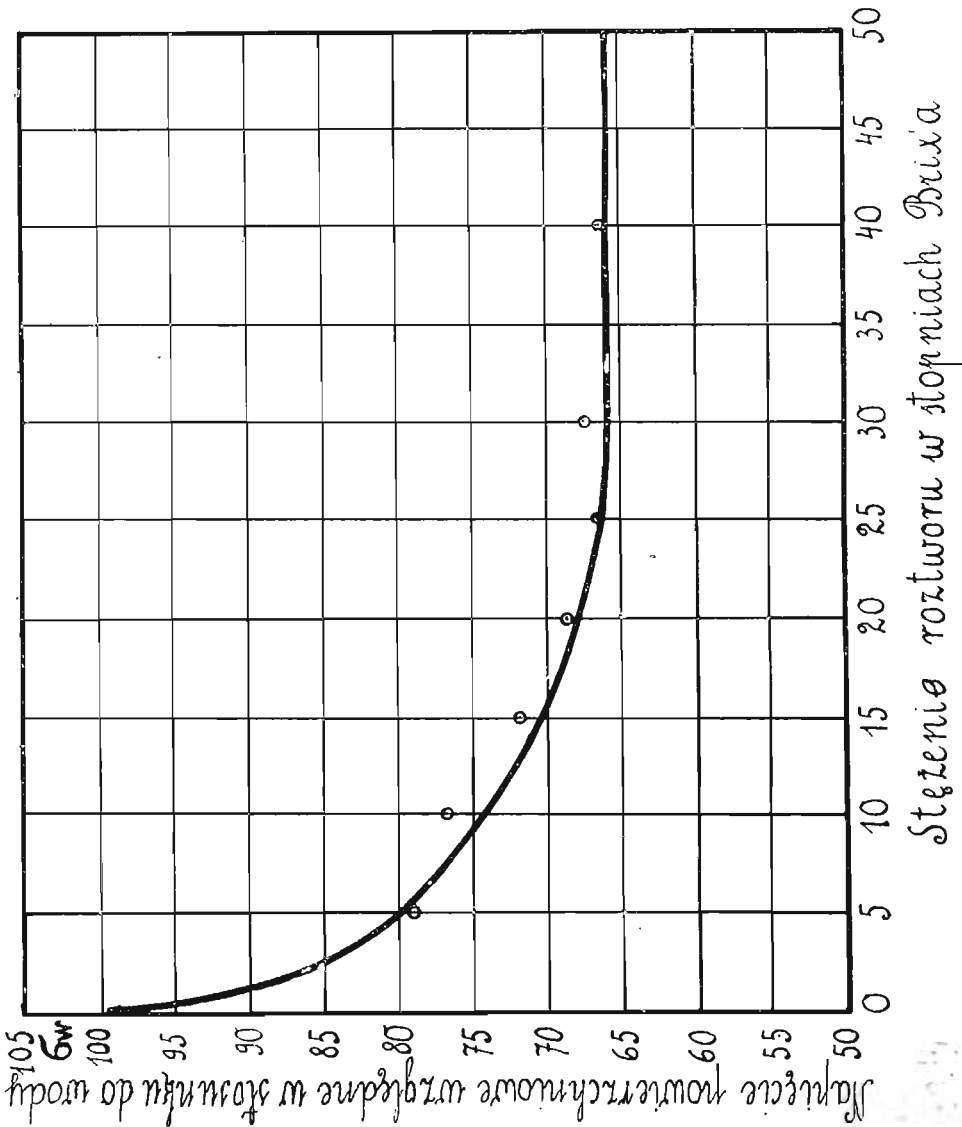
Sama sacharoza w postaci chemicznie czystej daje roztwory wodne powierzchniowo nieczynne, jak to ostatecznie udowodniliśmy przez badanie, wykonane w Centralnym Laboratorium Cukrowniczym w r. 1926/27²⁾; roztwory jej posiadają σ nieznacznie tylko przekraczające σ wody i prawidłowo wzrastające ze stężeniem: σ_w dla 10% roztworu = 101,6, 25% = 103,3, 40% = 104,4.

Mniejsze lub większe stężenie samej sacharozy okazuje więc względnie nieznaczny wpływ na napięcie powierzchniowe roztworu. Dotyczy to zapewne również tych z pomiędzy niecukrów, które dają roztwory powierzch-

¹⁾ Ktoby chciał przejść od napięcia względnego σ_w do napięcia absolutnego σ wyrażonego w dyn/cm., winien pomnożyć σ_w przez 0,73. Zwracamy jednak uwagę, że otrzymane w ten sposób wyniki będą tylko przybliżone.

²⁾ K. Smoleński i M. Werkenthinówna: „Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych czystej sacharozy”. Gaz. Cukr. t. 62, s. 529 (1928 r.)

niowo nieczynne. Te natomiast niecukry, które należą do powierzchniowo czynnych, wywierają znaczny wpływ na napięcie powierzchniowe, zależny od stężenia, w którym są obecne. Teoretycznie biorąc, ze wzrostem stężenia ciała powierzchniowo czynnego napięcie spada, początkowo bardzo



Rys. 14. Napięcia powierzchniowe roztworów melasu.

znacznie, potem coraz słabiej (porównaj wykres Rys. 13); wobec tego ze wzrostem stężenia suchej substancji (stopni Brix'a) w roztworze danego produktu napięcie powierzchniowe winno spadać również początkowo szybko, potem coraz wolniej. Doświadczenie potwierdza ten wniosek. Oto np. wynik pomiarów napięcia dla roztworów melasu o rozmaitem stężeniu:¹⁾

¹⁾ Pomiary te wykonane zostały przez p. inż. A. Brodowskiego w Zakładzie Technologji Węglowodanów Politechniki Warszawskiej.

Stężenie (° Brix'a)	σ_w
0	100
5	79,4
10	76,7
15	71,8
20	68,8
25	66,3
30	67,6
40	66,3
50	67,3

Na zasadzie tych pomiarów wykreślona jest krzywa na rys. 14. Z wykresu widzimy, jak napięcie ze wzrostem stężenia spada początkowo szybko, potem wolniej, po dojściu zaś do stężenia około 25° Bx. nie ulega już widocznej zmianie z dalszym wzrostem stężenia.

Z omówionych tu faktów wynika, że do celów porównawczych należy oznaczać napięcia powierzchniowe produktów cukrowniczych w roztworach o tem samym stężeniu suchej substancji, wyrażonem np. w stopniach Brix'a. Jeżeli założyć, że różne produkty cukrownicze zawierają—oprócz wody i substancji powierzchniowo nieczynnych—jakąś jedną substancję powierzchniowo czynną lub mieszaninę takich substancji o stałym składzie, wtedy z pomiarów, wykonanych dla roztworów różnych produktów o tem samym stężeniu, możnaby wnioskować o mniejszej lub większej zawartości tej substancji powierzchniowo czynnej w substancji suchej produktu. Charakter krzywych wykresów rys. 13 i rys. 14 poucza nas, iż niema prostej proporcjonalności między wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej a spadkiem napięcia. O zawartości tej substancji w substancji suchej produktu moglibyśmy wnioskować tylko w tym przypadku, gdybyśmy posiadali wykres dla napięć powierzchniowych roztworów tej substancji czynnej w mieszaninach jej w rozmaitym stosunku z sacharozą (z substancją nieczynną produktów cukrowniczych). Wykres zaś taki, jak podany na rys. 14 dla melasu, pozwoliłby oznaczyć w przybliżeniu stężenie względne substancji powierzchniowo czynnej w różnych produktach. Jeżeli np. przy tem samym stężeniu ogólnem roztworu, równem 20° Bx, melas ma napięcie $\sigma_w = 69$, a cukrzyca I, powiedzmy, $\sigma_w =$ około 80, czyli takie napięcie jak 5%-owy roztwór melasu, to wolno byłoby twierdzić, że sucha substancja cukrzycy zawiera około 4 razy mniej substancji powierzchniowo czynnej niż melas. Zwracamy uwagę, że wnioskowanie takie słuszne jest w tym tylko przypadku, kiedy słuszne jest uczynione wyżej założenie, iż produkty cukrownicze zawierają jedną tylko i tę samą substancję powierzchniowo czynną lub mieszaninę takich substancji o stałym składzie.

Faktyczny stan rzeczy daleki jest zapewne w ogólnym przypadku od tak prostego założenia i wnioskowanie o względnej choćby zawartości substancji powierzchniowo czynnych w badanym produkcie jest bardzo utrudnione lub zupełnie niemożliwe. W poszczególnych jednak przypadkach, np. dla blisko siebie stojących produktów tej samej fabryki w danym okresie czasu, wnioskowanie takie może być bliskie prawdy.

Wiemy więc, że dla możliwości porównania napięć powierzchniowych

różnych produktów winniśmy oznaczenia te wykonywać nad roztworami o tem samym stężeniu substancji suchej. Pozostaje rozstrzygnąć pytanie, jakie winno być to stężenie? A priori wykluczyć należy roztwory o zbyt znacznem stężeniu, np. powyżej 40—50° Bx., gdyż samo oznaczenie napięcia staje się wtedy mniej dokładne i pewne, prawdopodobnie z powodu znacznej lepkości roztworów. Roztwory, zbyt rozcieńczone, np. 5° Bx., również nie są godne polecenia, przynajmniej dla produktów wysokiej jakości, np. cukrów białych lub ulepów rafinadowych, o niskiej zawartości substancji powierzchniowo czynnych, mielibyśmy bowiem wtedy zbyt nieznaczny spadek napięcia. Za najwłaściwsze uważamy stężenia 25° Bx., szczególnie przy użyciu tensiometru du Noüy. Przy takim stężeniu napięcie powierzchniowe produktów najniższej czystości, np. melasu, zbliża się już do wielkości stałej, która przy dalszym wzroście stężenia nie ulega widocznej zmianie (porównaj wykres rys. 14). Dla produktów bardzo wysokiej czystości około 20—25° Bx. mamy minimum napięcia, które przy dalszym wzroście stężenia wzrasta; jako przykład możemy wskazać krzywą napięć powierzchniowych roztworów sacharozy Bureau of Standards.

Na wynik pomiaru ma też zapewne wpływ *sposób przygotowania roztworu*, np. rozpuszczanie na zimno lub na gorąco, ewentualnie ogrzewanie roztworu, dalej — czas pomiędzy rozpuszczeniem substancji, a wlaaniem roztworu do naczynia pomiarowego, wreszcie cedzenie lub niecedzenie roztworu, warunki cedzenia (zimny lub gorący roztwór, rodzaj sączka) i t. p. Wszystkie te czynniki w mniejszym lub większym stopniu mogą wpływać na stopień skupienia koloidalnych cząstek, a przez to na napięcie powierzchniowe. Winny więc być ujednostajnione. Po szeregu wykonanych prób zatrzymaliśmy się na następującym przepisie. Rozpuszczamy w wodzie gorącej (od 60°—70°), po rozpuszczeniu ochładzamy i pozostawiamy roztwór na 20—30 min. Późem nalewamy do naczynka pomiarowego bez cedzenia. Cedzenia zaniechaliśmy z następujących powodów. Roztwory produktów cukrowniczych, za wyjątkiem rafinady i wyższych cedzonych przez węgiel ulepów, są zawsze w mniejszym lub większym stopniu mętne, przyczem owe męty posiadają bardzo rozmaity stopień rozprószenia, od grubej zawiesiny, dość szybko osiadającej na dno, aż do subtelnej opalizacji. Przy cedzeniu przez zwykłe analityczne sączki zatrzymuje się grubsza zawiesina, subtelne zaś męty przechodzą przez bibułę i mogą być zatrzymane dopiero przy cedzeniu przez bardzo ściśle, np. przez t. zw. membranowe (kolodjonowe) sączki, przy takim jednak cedzeniu napięcie powierzchniowe roztworu ulega znacznej zmianie przez adsorpcję substancji powierzchniowo czynnych.

Sposób wykonywania pomiaru stalagmometrem Traube'ego oraz tensiometrem du Noüy szczegółowo był opisany w jednym z poprzednich artykułów¹⁾. Przy korzystaniu z tensiometru du Noüy oznaczamy „statyczne” napięcie, które ustala się po pewnym czasie od momentu nalania roztworu do naczynka. W tym celu najlepiej jest postępować jak następuje: wykonywamy szereg kolejnych pomiarów, pierwszy—zaraz po wlaaniu roztworu, drugi po 5 min., trzeci po 10 min. i t. d., póki różnica między dwoma pomiarami nie spadnie do ok. 0,3 dyn/cm; ostatni pomiar

¹⁾ Gaz. Cukr., t. 62, st. 401 i dal. (1928 r.) i „Prace” niniejsze V.

uważamy za napięcie statyczne. Zależnie od rodzaju badanego produktu czas potrzebny do ustalenia równowagi (w praktycznym tego słowa znaczeniu) trwa od 5 do 25 minut.¹⁾

W artykule niniejszym podajemy pomiary napięć powierzchniowych, wykonane przez nas w cukrowniach i rafinerjach, w roku 1926 i 1927. W chwili rozpoczęcia naszych badań literatura cukrownicza nie posiadała systematycznie wykonanych i zestawionych pomiarów napięć soków i produktów cukrowniczych, nie było też ustalonych poglądów na metodykę badań tego rodzaju. Musieliśmy więc jednocześnie zajmować się jednym i drugim. Odbiło się to ujemnie na rezultatach, gdyż w poszczególnych częściach pracy odmienialiśmy w niektórych szczegółach sposób przygotowania roztworu i wykonania pomiaru. We wszystkich jednak pomiarach korzystaliśmy z tensiometru du Noüy (starego typu) oraz ze „starej” metody; zawsze też wykonywaliśmy szereg pomiarów aż do przybliżonego ustalenia się napięcia. Pomiary wykonywano w temperaturze laboratorium fabrycznego, która wahała się w granicach 18° do 24°; przed i po każdej serii pomiarów cechowano przyrząd wodą w tej samej temperaturze. Wszystkie wyniki podane są tutaj, jako względne napięcia σ_w w stosunku do wody, której napięcie przyjęto za 100.

Podane są trzy główne serie pomiarów. Serja I obejmuje pomiary napięć soków i produktów w 3 cukrowniach z kampanji 1926/27 r., te pomiary są mniej precyzyjne (różne stężenia roztworów i t. p.). Serja II podaje wyniki pomiarów, wykonanych w 4 innych cukrowniach, w kampanję 1927/28 r., te pomiary były wszystkie wykonane ściśle w ten sam sposób (stężenie 25° Bx). Serja III obejmuje wyniki pomiarów, wykonanych nad produktami rafinerskimi w dużej rafinerji D. w czasie kampanji 1926/27 r., pomiary były wykonane bardzo starannie, lecz stężenie roztworów odpowiadało rozcieńczeniu 1:1 (jedna wagowa część wody na 1 wagową część produktu), a więc wahało się w granicach 35—50° Bx.

Zebrany materiał posiada charakter pionierski, a więc głównie, orientacyjny i statystyczny. Wykonanie tej wstępnej pracy było konieczne, ażeby rozpoznać teren przyszłych bardziej specjalnych badań, wytknąć na nim uczątki, ciekawsze pod względem teoretycznym lub praktycznym, wyznaczyć choćby zgrubsza drogi, prowadzące do tych uczątków, wreszcie zorientować się co do wartościowości zdobyczy, które możnaby osiągnąć na tym mało zbadanym terenie dla teorii i praktyki cukrownictwa buraczanego.

CZĘŚĆ I.

NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWE SOKÓW I PRODUKTÓW W CUKROWNIACH.

1. Sok wyciśnięty z buraka.

Posiadamy tu zaledwie kilka pomiarów, wykonanych w r. 1926/27, przy okazji badań naszych nad zawartością koloidów w soku buracza-

¹⁾ Dalsze szczegóły metodyki omówione jeszcze będą w II części pracy.

nym¹⁾. Badania te wykazały, że sok buraczany zawiera bardzo znaczną ilość koloidów, ulegających koagulacji przy ogrzewaniu soku do 80°—90° po uprzednim zakwaszeniu kwasem mineralnym do $pH \approx$ około 3,0. Ilość tych koloidów wynosi około 0,9% wagowych dla soku wyciśniętego z buraka, o gęstości około 24° Bx. i spółczynn. czystości około 90,5, czyli około 3,8% na 100° Bx. Czyni to około 40% ogólnej ilości niecukrów. Strącone koloidy składają się głównie: z ciał białkowych, kwaśnej saponiny buraczanej i ciał tłuszczowych. Tak znaczna zawartość koloidów kazała przypuszczać, że sok buraczany posiada napięcie znacznie niższe od wody i że po strąceniu koloidów napięcie winno wzrastać.

Napięcie powierzchniowe soku buraczanego okazało się rzeczywiście niższem od napięcia wody, znaleźliśmy bowiem

$$\begin{aligned}\sigma_w &= 97,7 - 97,2 \text{ po upływie 5 min.} \\ \text{ i } \sigma_w &= 91,9 - 90,9 \text{ po upływie godziny}\end{aligned}$$

dla soku o 21,7° Bx i spółcz. czyst. 90,0, oraz $pH = 6,14$. Rozcieńczanie soku wodą okazało nieznaczny wpływ na napięcie:

$$\begin{array}{rcl} \text{Bx.} & = & 21,7 - \sigma_w = 94,4 - pH = 6,14 \\ & & 12,0 - \quad \quad 94,0 - \quad \quad 6,24 \\ & & 8,1 - \quad \quad 93,2 - \quad \quad 6,28. \end{array}$$

Jeżeli porównamy σ_w znalezione dla soku buraczanego z σ_w soków oczyszczonych (przytoczonemi w dalszym ciągu pracy nieniejszej), które wynoszą około 76—78, to natrafimy na fakt, trudny narazie do wytłumaczenia: sok surowy, zawierający bardzo znaczną ilość koloidów organicznych, posiada napięcie powierzchniowe znacznie wyższe, aniżeli sok oczyszczony, po usunięciu głównej części tych koloidów.

Chcąc się przekonać, jak wpływa na napięcie powierzchniowe soku usunięcie koloidów, dających się strącić przez ogrzewanie soku po zakwaszeniu, wykonaliśmy następujące doświadczenia.

Do szeregu probówek (Nr. Nr. 0, 1, 2, . . . 10) nalano do każdej po 5 cm³ soku, wyciśniętego z buraka (Bx. = 24,0, sp. cz. = 90,0) oraz następujące ilości wody i kwasu $\frac{N}{10}$ HCl, dające razem 10 cm³:

$$\begin{array}{l} \text{Nr: } 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10. \\ \text{wody: } 10 \text{ cm}^3 - 9 - 8,83 - 8,63 - 8,40 - 8,13 - 7,81 - 7,49 - 7,01 - 6,49 - 5,89 \text{ cm}^3 \\ \frac{N}{10} \text{ HCl: } 0 - 1 - 1,17 - 1,37 - 1,60 - 1,87 - 2,19 - 2,51 - 3,00 - 3,51 - 4,11 \text{ cm}^3 \end{array}$$

Dla jednego szeregu otrzymanych roztworów wykonano niezwłocznie oznaczenia σ_w i lepkości (η_w) (w 35°C w stosunku do wody w 35°C), drugi szereg ogrzano przez 5 min. do 70°, poczem przesączono (za wyjątkiem Nr. 0, który się nie dał sączyć) i dla przesączów oznaczono σ_w^1 i η_w^1 a dla niektórych z nich także pH . Koloidy najlepiej się strąciły i najłatwiej (najszybciej) odsączyć się dały dla roztworów Nr. Nr. 6—8, którym odpowiada $pH = 3,35 - 2,69$. Wyniki, otrzymane z dwóch seryj takich doświadczeń podaje tablica I.

¹⁾ Badania te wykonane były wspólnie z p. H. Taraszkiewiczówną.

TABLICA I.
Strącanie koloidów z soku buraczanego przez ogrzewanie
po zakwaszeniu.

I.

№ próby	Do 5 cm ³ soku dodano: wody + $\frac{N}{10}$ HCl	Roztwór bezpo- średnio		Przesącz		
		σ_w	η_w	σ_w^1	η_w^1	pH
—	Sok pierwotny, Bx = 24	92,2	3,12	—	—	6,15
0	10 cm ³ H ₂ O	89,5	1,32	—	—	6,25
1	9 cm ³ H ₂ O + 1 cm ³ $\frac{N}{10}$ HCl	85,9	1,85	80,7	1,22	—
2	8,83 „ + 1,17 „	85,6	1,84	79,1	1,20	—
3	8,63 „ + 1,37 „	85,0	2,15	79,7	1,20	—
4	8,40 „ + 1,60 „	79,7	1,83	76,0	1,22	—
5	8,13 „ + 1,87 „	82,3	2,03	79,1	1,20	—
6	7,81 „ + 2,19 „	82,3	1,99	77,4	1,20	3,09
7	7,49 „ + 2,51 „	78,4	1,92	76,7	1,20	—
8	7,00 „ + 3,00 „	80,4	1,82	77,5	1,20	—
9	6,49 „ + 3,51 „	78,5	1,81	73,2	1,21	—
10	5,89 „ + 4,11 „	73,2	1,58	73,2	1,20	—

Według danych tej tablicy wypośredkowane zostały krzywe, podane na wykresie rys. 15. Napotykamy tu znów fakt dosyć nieoczekiwany: spadek σ_w przez usunięcie koloidów.

Spadek ten różnym może podlegać wytłumaczeniom, z których najprostszem byłoby przypuszczenie o wpływie wywartym przez zmianę pH.

Ciekawe wyniki dały też pomiary lepkości. Pierwotny nierozcieńczony sok o 24° Bx. posiada wysoką lepkość: $\eta_w = 3,12$, uwarunkowaną obecnością ciał białkowych i saponiny (związków pektynowych sok ze zdrowego normalnego buraka prawie nie zawiera). Dla porównania podajemy lepkość roztworów czystej sacharozy i melasu o 25° Bx.:

sacharoza — melas

η_{1w} — 2,24 — 2,21 (pomiar y p. inż. A. Brodowskiego)

Sok rozcieńczony trzykrotnie wodą, a więc około 8° Bx., posiada lepkość 1,32 (8%-wy roztwór melasu—1,25). Przez zakwaszenie (na zimno, bez cedzenia) lepkość rocienczonego soku początkowo znacznie wzrasta (do 2,1), później, powyżej Nr. 5—6, powoli spada. Lepkość przesączów, po strąceniu koloidów przez zagrzanie, jest niższa, niż lepkość soku, wynosząc około 1,20, i nie zależy od ilości dodanego kwasu.

II.

0	j. w.	91,8	—			
1	"	87,0	—			
2	"	83,6	—			
3	"	82,2	—			
4	"	79,1	—			
5	"	83,5	—	77,1	—	3,63
6	"	82,7	—	76,4	—	3,35
7	"	81,3	—	78,5	—	2,89
8	"	81,3	—	78,3	—	2,69
9	"	80,4	—	78,3	—	2,44
10	"	78,5	—	—	—	—

2. Sok dyfuzyjny.

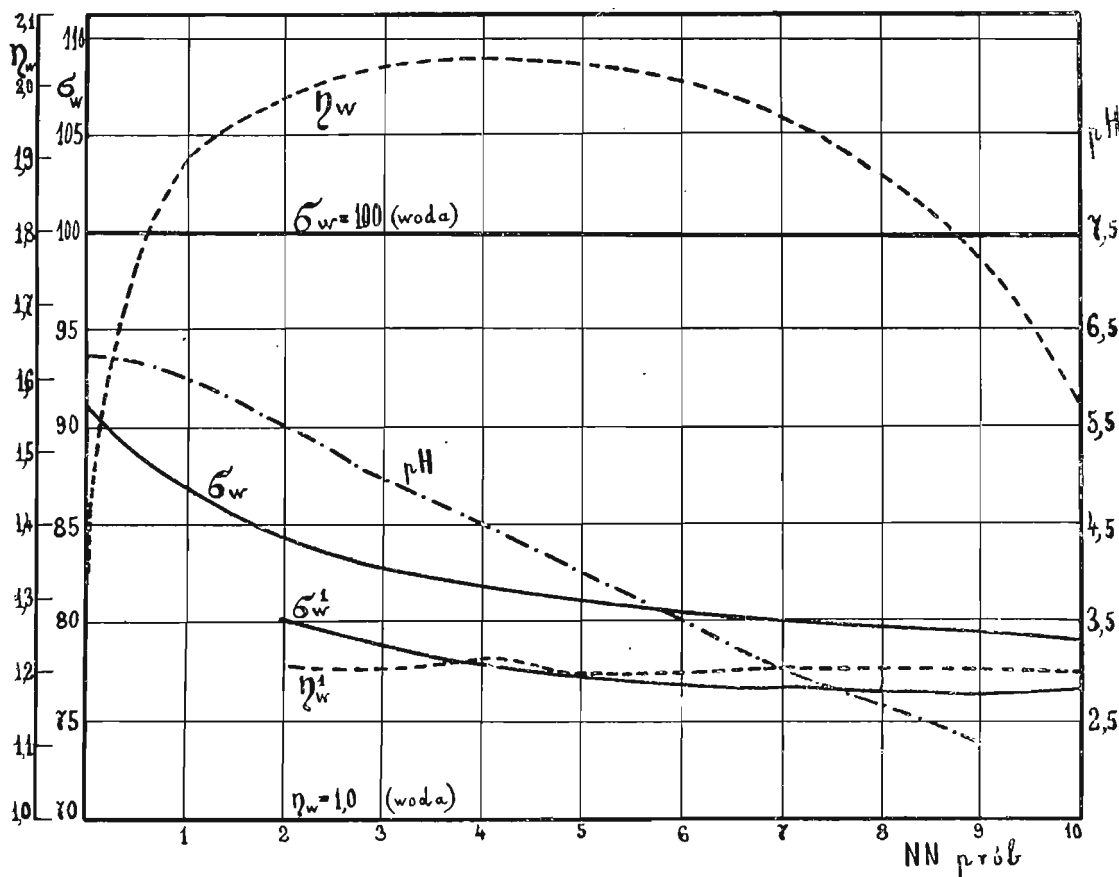
Mamy tu pomiary 3-ch cukrowni z r. 1926/27 (tablica II). Z danych tablicy widzimy, że σ_w soku dyfuzyjnego jest niższe od σ_w wody, jako też niższe nieco od σ_w soku wyciśniętego z buraka.

TABLICA II.
 σ_w soku dyfuzyjnego.

	Cukrownia A	B	C
Bx soku	16 — 17°	14°	14°
Cz. "	90,0	90,5	88,0
σ_w	82,5	87,5	88,4

3. Soki saturacyjne, sok gęsty i cukrzyca I.

Mamy tu dwie serie pomiarów: I z r. 1926/27 (cukrownie A, B i C) i II z r. 1927/28 (cukrownie D, E, F i G). Pomiary II serii wykonane były dokładniej. Soki rzadkie mierzono bez rozcieńczenia, soki gęste i cukrzyce, jakoteż dalsze produkty: w serii II — w roztworach o 25° Bx, w serii I — częściowo w stężeniu: 26 gr produktu do 100 cm³, głównie zaś w rozcień-



Rys. 15. Napięcia powierzchniowe (σ_w) i lepkość (η_w) soku, wyciśniętego z buraka, przy różnej kwasowości (pH).

σ_w i η_w — napięcia powierzchniowe i lepkość soku *przed* zagrzaniem i odcedzeniem
 σ_w^1 i η_w^1 — napięcia powierzchniowe i lepkość soku *po* zagrzaniu i odcedzeniu.

czeniu wagowym 1 : 1. Cukrownie: D, E i F produkują jednocześnie cukier biały i surowy, gotując cukrzycę I, przeznaczoną na cukier biały, wyłącznie z soku buraczanego bez wsypek lub z dociągami nieznacznej tylko ilości klarówki. Cukrownia G produkuje wyłącznie cukier biały, dodając klarówkę na II saturację.

Tablica III podaje wyniki pomiarów σ_w , a obok nich: współczynniki czystości i zabarwienia (B) na 100 Bx.

TABLICA III.

 σ_w soków saturacyjnych, soku gęstego i cukrzycy I.

Nazwa produktu	Serja II, z r. 1927/28				Serja I, z r. 1926/27		
	Cukr. D Cz. B σ_w	F Cz. B σ_w	F Cz. B σ_w	G Cz. B σ_w	A Cz.— σ_w	B Cz.— σ_w	C Cz.— σ_w
2) Sok po I saturacji	92,8 10,4 77,0	—	92,2 14,2 83,5	91,2 12,3 80,6	70,6	73,4	76,7
3) Sok rzadki	94,0 12,8 77,3	—	93,2 18,8 84,2	91,8 31,5 80,4	74,5	74,5	73,6
4) Sok gęsty	93,4 16,1 76,1	94,2 15,6 77,3	94,0 33,7 79,4	93,4 30,9 80,3	74,9	77,9	72,8
5) Cukrzyca I	92,8 14,5 78,2	92,4 31,7 75,8	93,9 54,5 81,3	92,7 32,4 77,5	93,5 75,1	95,0 78,3	—
Przeciętnie	$\sigma_w = 77,2$	76,5	82,1	79,7	73,8	76,0	74,4

Z rozpatrzenia danych tej tablicy dochodzimy do następujących wniosków:

1) Napięcia soków oczyszczonych wahają się dla różnych fabryk w dość szerokich granicach: od 74 do 82 (według „przeciętnych”).

2) Napięcia te są znacznie niższe, niż napięcia soków dyfuzyjnych; dla wytłumaczenia tego faktu w dzisiejszym stanie badań nie posiadamy dostatecznego uzasadnienia; możemy jednak wnioskować, że przyjęte dziś ogólnie sposoby oczyszczania soków pociągają za sobą obniżenie napięcia powierzchniowego, które prawdopodobnie ujemnie odbija się na jakości cukru białego.

3) Z zebranego dotychczas materiału nie możemy dopatrzeć się wyraźnego związku między napięciem a spójcz. czystości lub zabarwieniem.

4) Istnieje dość wyraźna zależność między σ_w soku po I saturacji, a σ_w dalszych soków i cukrzycy I: ze wzrostem pierwszego wzrastają i następne; dowodziłoby to, iż dla napięcia soków oczyszczonych posiada decydujące znaczenie albo sposób wykonania defekacji i saturacji I albo też sposób otrzymania soku surowego (robota na dyfuzji) ewentualnie skład soku zawartego w buraku, najprędzej wszystkie te trzy przyczyny jednocześnie.

5) Dla poszczególnych fabryk można dopatrzeć się związku między zmianą napięcia powierzchniowego a metodą roboty. Np. spadek napięcia soku rzadkiego i gęstego w porównaniu z sokiem po I saturacji w cukrowni C tłumaczy się zapewne tem, iż na saturację II dodaje się klarówkę niskiej jakości (czystość około 86), — jest to cukrownia, produkująca wyłącznie cukier surowy. Niskie napięcia soków w cukrowni A stoją być może w związku z niskim napięciem soku dyfuzyjnego (p. rozdział 2). Wzrost napięcia soku gęstego i cukrzycy I w porównaniu z sokiem rzadkim w cukrowni B jest może wynikiem dodania do soku gęstego klarówki

o wysokiej czystości, pochodzącej z oddziału rafinerskiego. Spadek napięcia soku gęstego i cukrzycy I w porównaniu z sokiem rzadkim w cukrowni *F* stoi może w związku ze znacznym wzrostem zabarwienia.

4. Odcieki i cukrzyce dalszych rzutów.

TABLICA IV.

σ_w odcieków i cukrzyce dalszych rzutów.

Nazwa produktu	Serja II, z 1927/28 r.				Serja I, z 1926/27 r.		
	Cukr. <i>D</i> Cz. <i>B</i> σ_w	<i>E</i> Cz. <i>B</i> σ_w	<i>F</i> Cz. <i>B</i> σ_w	<i>G</i> Cz. <i>B</i> σ_w	<i>A</i> Cz. — σ_w	<i>B</i> Cz. — σ_w	<i>C</i> Cz. — σ_w
6) Odcieki od cukrzycy I	85,5	81,5	83,9	83,1	34,5	85,5	
a) odciek I (ciemny)	25,3	100,8 69,5	121,6 73,5	114,5 64,8	68,2	71,2	—
b) odciek II (jasny)	70,9	84,4 86,6	85,9 117,7	90,8 54,6	88,5 71,4	91,5 79,7	
7) Cukrzyca II	88,9	89,3	87,4	83,9	87	87,5	88
	32,6	78,5	114,8	108,2	72,3	75,9	72,1
	75,7	68,2	70,9	70,2			
8) Odciek od cukrzycy II	71,1	71,2	73,8	72,0	72,5	77,0	73,5
	81,3	200,6	166,2	243,2	67,8	67,5	68,8
	62,3	55,9	62,7	62,3			
9) Cukrzyca III	75,6	74,9	76,5	73,2	79,5	78,5	75
	85,8	195,8	221,0	190,3	68,8	64,0	68,1
	69,5	66,9	67,7	69,4			
10) Melas	59,0	61,9	63,6	60,8	62,5	62,0	59
	127,5	319	460,8	314,6	65,3	62,0	62,9
	61,7	57,7	61,3	67,2			

Uwagi do Tablicy IV. Jako „cukrzyca II” podane są: w cukrowniach *D*, *E*, *F* i *A* cukrzyce, zgotowane przeważnie z klarówek (z żółtych mączek i części odcieków od cukrzycy I), przeznaczone na otrzymywanie cukru surowego; w cukrowni *G* — zwykła cukrzyca II, zgotowana z odcieku ciemnego od cukrzycy I; w cukrowni *B* — cukrzyca „międzyproduktowa”, zgotowana z niedzielonego odcieku od cukrzycy I; w cukrowni *C*, wreszcie, jest to właściwie cukrzyca I o niewysokiej czystości, przeznaczona na cukier surowy, który fabryka ta wyłącznie produkuje.

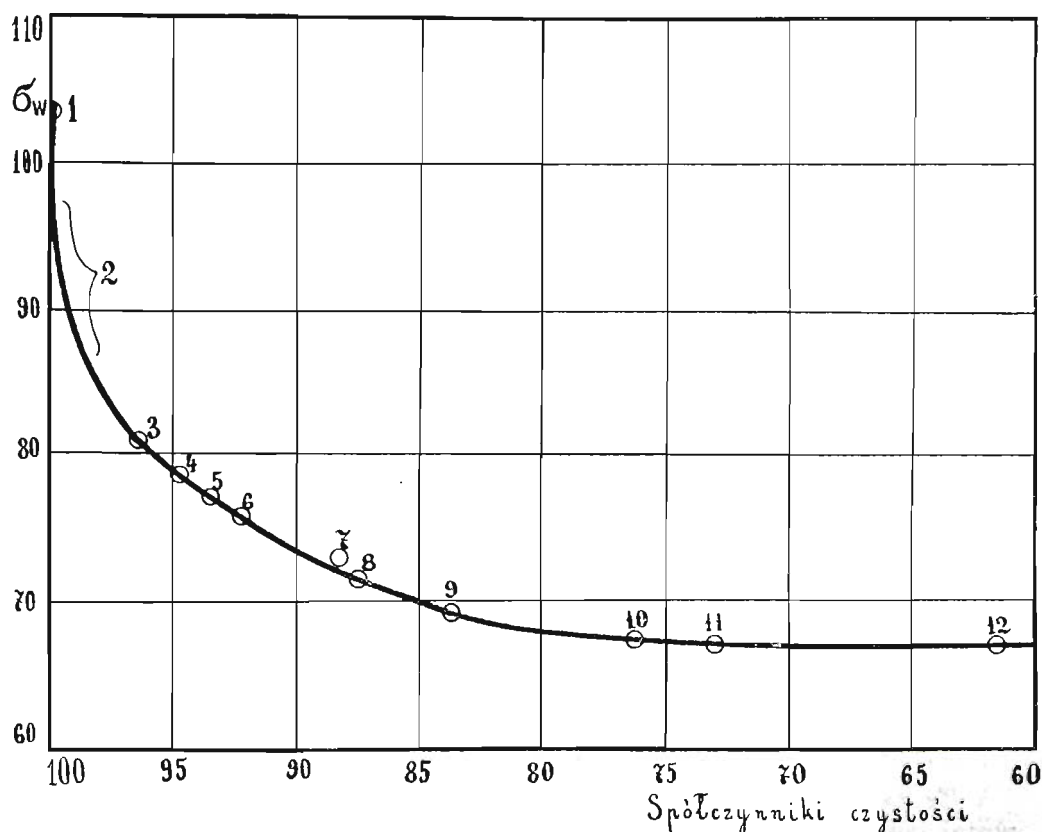
Jako „cukrzyca III” podane są: w cukrowni *D* cukrzyca zgotowana wyłącznie z odcieku od cukrzycy II; w cukrowniach *E*, *F*, *G* i *A* — z odcieku od cukrzycy II z zarobieniem jednak kryształu na odcieku ciemnym od cukrzycy I; w cukrowni *B* — z odcieku od cukrzycy II; w cukrowni *C* cukrzyca, podana jako cukrzyca III, jest właściwie cukrzycą II rzutu, zgotowaną z odcieku od cukrzycy I rzutu, przeznaczonej na cukier surowy.

Cyfry, zawarte w Tablicy IV, sprawiają na pierwszy rzut oka wrażenie dość chaotycznych, bardzo rozbieżnych nawet dla produktów tej samej kategorii. Przy uważniejszym jednak rozpatrzeniu można tu wykryć pewne prawidłowości. Z tych najwyraźniejszą jest zależność σ_w od współczynnika czystości; ze spadkiem czystości spada napięcie powierzchniowe. Jeżeli produkty, poczynając od cukrzycy I, ułożymy we-

dług czystości i napięcia, to dla przeciętnych cyfr otrzymamy następujące zestawienie:

	Cz	σ_w
Cukrzyce I:	93,4	— 77,0;
Cukrzyce II:	87,3	— 72,2.
Odcieki od cukrzycy I:		
I (ciemny):	83,7	— 69,4;
II (jasny):	88,2	— 73,0;
Cukrzyce III:	76,2	— 67,8.
Odcieki od cukrzycy II:	73,0	— 63,9;
Melasy:	61,5	— 62,8.

Według tych danych zbudowany został wykres zależności między współczynnikiem czystości a napięciem powierzchniowym (Rys. 16)¹⁾. Z wy-



Rys. 16. Zależność napięcia powierzchniowego od współczynnika czystości produktu. 1. Sacharoza. 2. Cukry białe. 3. Cukry surowe. 4. Mączki żółte. 5. Cukrzyca I. 6. Kłarówka. 7. Odciek II. 8. Cukrzyca II. 9. Odciek I. 10. Cukrzyca III. 11. Odciek od cukrzycy II. 12. Melasy.

¹⁾ Na rys. tym punkty 11 i 12 (odcinek od cukrzycy II i melasy) podane zostały nieprawidłowo; powinny one leżeć niżej odpowiednio do napięć 63,9 i 62,8.

kresu widzimy, że τ_w spada początkowo bardzo znacznie ze spadkiem czystości, czyli ze wzrostem ilości niecukrów, później coraz wolniej, wreszcie, poczynając od czystości około 75, pozostaje już prawie bez zmiany. Kształt więc krzywej jest ten sam, jaki posiada krzywa zależności napięcia roztworów substancji powierzchniowo czynnych od stężenia (Rys. 13) lub zależności napięcia roztworów melasu od stężenia substancji suchej (Rys. 14). Wolno z tego sądzić, że krzywa wykresu (Rys. 16) wskazuje zależność napięcia powierzchniowego od zawartości substancji powierzchniowo czynnych w produktach cukrowniczych, oraz przypuszczać, że zawartość tych substancji jest mniej więcej proporcjonalna do zawartości niecukrów.

Z rozpatrzenia tej krzywej nietrudno też jest dojść do wniosku bardzo ważnego dla zastosowań praktycznych mierzenia σ do celów kontroli fabrykacji, a mianowicie do wniosku, iż mierzenie napięć powierzchniowych posiadać może znaczenie praktyczne głównie w zakresie produktów o wysokiej czystości (a więc przede wszystkim w przemyśle rafinerskim), tu bowiem nieznaczna różnica w zawartości substancji powierzchniowo czynnych wyraźnie odbija się na wielkości napięcia powierzchniowego.

Jeżeli od porównania przeciętnych cyfr przejdziemy do cyfr poszczególnych, to znajdziemy tu znaczną różnorodność zależności i sporo wyjątków od sformułowanej wyżej zależności ogólnej, w czym niema nic dziwnego, skoro mamy do czynienia z produktami różnych fabryk, przerabiających produkty według różnych schematów. Doszukiwanie się tu określonych zależności uważamy w dzisiejszym stadium badań za przedwczesne. Jedno tylko spostrzeżenie narzuca się, jako bardzo wyraźne: wszystkie produkty cukrowni *E* posiadają σ_w niższe, niż odpowiednie produkty cukrowni *D*, *F* i *G*, pochodzące z tej samej kampanii 1927/28 r.

5. Cukry surowe i mączki żółte.

W Tablicy V podajemy wyniki tylko dla cukrowni: *D*, *E*, *F* i *G*. W rubryce „cukier surowy” dla 3-ch pierwszych cukrowni podane są sprężadne cukry surowe, dla cukrowni zaś *G* — mączka żółta II rzutu. W rubryce „mączka żółta (ostatniego rzutu)” — podane są dla wszystkich cukrowni — mączki ostatniego (III) rzutu.

Zależność napięcia powierzchniowego od czystości dla cyfr przeciętnych jest następująca:

	Cz. — σ_w
Cukry surowe . . .	96,5 — 81,0
Mączki żółte. . .	95,0 — 78,2
Klarówki . . .	92,1 — 76,0.

Te cyfry przeciętne dobrze się układają zarówno w ramki podanej wyżej tablicy (w rozdz. 4) jako też wykresu Rys. 16, potwierdzając wypowiedziany wyżej wniosek, iż napięcie powierzchniowe dla produktów cukrowniczych, naogół biorąc, wzrasta ze wzrostem współczynnika czystości.

Uwaga. Cukry białe omówione będą w II-ej części pracy niniejszej, razem z produktami rafinerskimi. σ_w dla tych cukrów wynosi zwykle od 85 do 95 dla roztworów o 50° Bx, przyczem lepszej jakości cukru odpowiada naogół wyższe napięcie.

TABLICA V.

σ_w cukrów surowych i mączek żółtych.

Nazwa produktu	Cukrownia D Cz.-B.-Rend.- σ_w	Cukrownia E Cz.-B.-Rend.- σ_w	Cukrownia F Cz.-B.-Rend.- σ_w	Cukrownia G Cz.-B.-Rend.- σ_w
11) Cukier surowy	97,1 11,4 89,3 81,3	96,8 29,6 91,0 78,2	97,8 26,6 92,2 83,0	94,4 51,2 83,4 81,4
12) Mączka żółta (ostatniego rzutu)	96,8 14,8 88,4 80,0	95,2 49,6 86,5 74,4	96,3 50,2 87,5 78,7	91,8 82,8 75,2 79,6
13) Klarówka	94,2 17,5 — 78,6	94,0 48,8 — 77,3	87,9 104,7 — 70,6	92,2 54,8 — 77,4

6. Wnioski ogólne.

Zdobyty dotychczas materiał pomiarowy pozwala wyciągnąć wnioski następujące:

1) soki oczyszczone posiadają napięcie niższe niż surowe soki dyfuzyjne;

2) σ_w dla soków oczyszczonych waha się w granicach 74—82;

3) dla produktów, poczynając od cukrzycy I do melasu, mamy, na ogół biorąc, spadek napięcia ze spadkiem czystości (cukrzyca I— σ_w = 77,0; melas — 62,8); spadek ten jest znaczniejszy dla produktów wysokiej czystości (Rys. 16);

4) wahania dla tych samych produktów w różnych fabrykach są znaczne, np. dla cukrzycy II od σ_w = 68,2 do 75,9; związku między σ_w danego produktu i innemi jego cechami (np. zabarwieniem) w obecnem stadjum badań ustalić się nie udaje;

5) w tym stanie rzeczy mierzenie napięć powierzchniowych soków i produktów w cukrowniach nie może jeszcze posiadać praktycznego znaczenia dla kontroli fabrykacji. Potrzebne tu są dalsze, bardziej szczegółowe, badania na warsztacie fabrycznym oraz w pracowniach naukowych. Pod względem teoretycznym potrzebne są badania, dotyczące poznania substancji powierzchniowo czynnych, zawartych w produktach cukrowniczych, a szczególnie powierzchniowo czynnych koloidów¹⁾;

6) jedynym produktem cukrowni, do którego oceny

¹⁾ W Zakładzie Technologii Węglowodanów Politechniki Warszawskiej, p. inż. A. B r o d o w s k i zajmuje się od dłuższego czasu badaniem koloidów, zawartych w melasie.

mierzenie napięcia powierzchniowego już dzisiaj z korzyścią zastosowane być może, są cukry białe, o czym jeszcze szczegółowiej będziemy mówili w II-ej części pracy.

CZĘŚĆ II.

NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWE PRODUKTÓW RAFINERSKICH.

Zanim przejdziemy do podania wyników odpowiednich pomiarów, uważamy za wskazane przytoczyć doświadczenia i spostrzeżenia nasze, dotyczące metodyki pomiarów napięcia dla produktów rafinerskich o bardzo wysokim współczynniku czystości (powyżej 97—98) takich jak: różne gatunki rafinady, cukry białe (zwykle i rafinowane), ulepy zabiałowe i rafinadowe i t. p. W dziedzinie właśnie takich produktów, jak o tem już wspominaliśmy; jak to szczegółowiej dalej udowodnimy, mierzenie napięć powierzchniowych najprędzej liczyć może na zastosowanie praktyczne, ale też w tej również dziedzinie metodyka mierzenia tych napięć jest najtrudniejsza, a wynik pomiaru najbardziej zależny od szczegółów metodyki, szczególnie przy zastosowaniu tensiometru du Noüy.

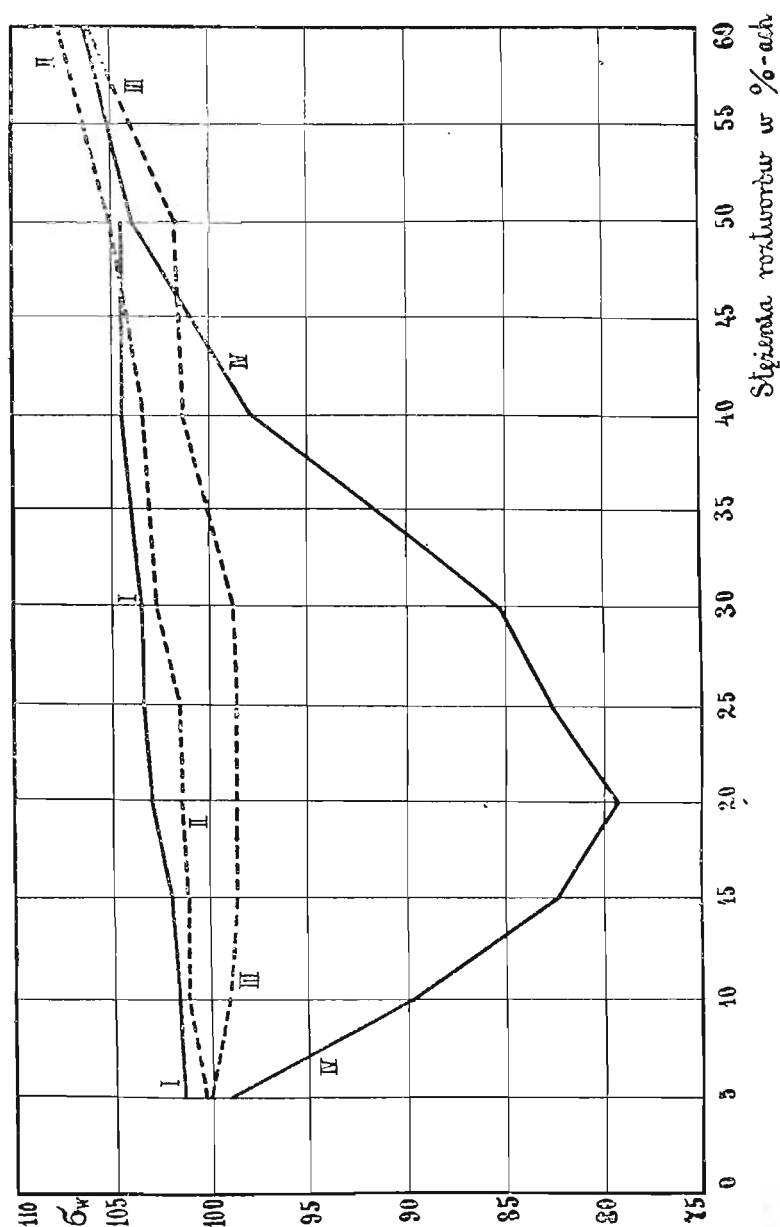
1. O metodyce pomiarów napięcia powierzchniowego produktów o bardzo wysokiej czystości.

1) *Wpływ stężenia.* Wyżej (rys. 14) widzieliśmy, na przykładzie melsu z cukrowni, iż napięcia powierzchniowe roztworów produktów o niskiej czystości ze wzrostem stężenia stopniowo spadają, początkowo silniej, potem coraz to słabiej, aż wreszcie od pewnego stężenia (około 25° Bx) osiągają pewne stałe napięcie, które nie zmienia się z dalszym wzrostem stężenia, przynajmniej do granicy stężenia 50° Bx., do której doprowadzone było badanie. Przy badaniu produktów o bardzo wysokiej czystości sprawa zmiany σ ze wzrostem stężenia staje się bardziej skomplikowaną. Dla roztworów chemicznie czystej sacharozy, nie zawierającej substancji powierzchniowo czynnych, dowiedliśmy,¹⁾ iż ze wzrostem stężenia napięcie powierzchniowe stopniowo nieznacznie wzrasta. Dla roztworów produktów cukrowych o bardzo wysokiej czystości, o nieznacznej zawartości substancji powierzchniowo czynnych, obniżających napięcie powierzchniowe, zmiana napięcia powierzchniowego ze wzrostem stężenia będzie wypadkową dwóch czynników: obniżenia napięcia powierzchniowego na skutek wzrostu stężenia substancji powierzchniowo czynnej i wzrostu napięcia na skutek wzrostu stężenia sacharozy. Zależnie od tego, który z tych dwóch czynników przeważa przy danym stężeniu, napięcie może bądź zmniejszać się bądź wzrastać, a krzywa zależności σ od c (stężenia) może mieć w ogólnym przypadku rozmaity kształt. Z wykonanych przez nas dotychczas doświadczeń wynika, iż przypadkiem częstym będzie tu krzywa, posiadająca minimum napięcia dla pewnego stężenia, np. około $c = 20\text{—}25\%$.

Na wykresie rys. 17 mamy, obok krzywej I—I, odpowiadającej roztworom chemicznie czystej sacharozy „C. L. C.” i krzywej II—II, odpo-

¹⁾ K. Smoleński i M. Werkenthinówna, Gaz. Cukr., t. 62, s. 529 (1928 r.) i „Prace” niniejsze, VI.

wiadającej roztworom wyborowej rafinady D, krzywe: III—III i IV—IV, odpowiadające roztworom rafinady X i roztworom sacharozy. „Bureau of Standards”, która, jak to dowiedliśmy w wyżej cytowanej pracy naszej,



Rys. 17. Napięcia powierzchniowe roztworów czystej sacharozy i rafinady. Krzywa I—II, Sacharoza C. L. C.; Krzywa III—IV, Rafinada D, Krzywa III—III, Rafinada X, Krzywa IV—IV, Sacharoza Bureau of Standards.

zawiera domieszkę substancji powierzchniowo czynnej. Dwie ostatnie krzywe posiadają minimum dla napięcia około $c = 20-25\%$.

Zgodnie z rozważaniami, przytoczonymi wyżej na str. 120 uważamy, iż dla produktów rafinerskich o wysokiej czystości

do oznaczania napięcia powierzchniowego najodpowiedniejsze będzie stężenie 25%.

Niestety, przy wykonywaniu przez nas pomiarów w rafinerji D (w 1926/27 r.) nie zdawaliśmy sobie, przed wykonaniem przez nas odpowiednich doświadczeń, tak dokładnie sprawy z zależności σ od c , i stosowaliśmy roztwory, przygotowane przez rozpuszczenie produktów w wodzie w stosunku wagowym 1:1. Wobec tego stężenia badanych roztworów wynosiły: dla ulepów—około 35° Bx., dla odcieków—ok. 40°, dla cukrzyc—ok. 45—46°, dla rafinady i mączek — ok. 50° Bx.

2) *Wpływ mechanicznego rozdrabniania rafinady lub cukrów.* Energiczne mechaniczne rozdrabnianie, np. tłuczenie lub rozcieranie w moździerzu, zmienia napięcie powierzchniowe, a mianowicie obniża go. Przełknaliśmy się o tem w dotkliwy sposób, gdyż przygotowawszy cały szereg próbek rafinady przez tłuczenie w moździerzu, znaleźliśmy dla roztworów ich rezultaty fałszywe, o 10—20%₀ niższe od rzeczywistych. To obniżenie napięcia powierzchniowego przy tłuczeniu i rozcieraniu jest zapewne skutkiem zanieczyszczenia przez powierzchnię tłuczka i moździerza. Możliwe jest zresztą i druga przyczyna: zmiana chemiczna cukru przy energicznym rozcieraniu na skutek miejscowego podwyższenia temperatury. Należy więc zalecać rozpuszczanie kryształu i rafinady bez uprzedniego rozcierania na proszek; duże kawały rafinady, np. krążki, należy porąbać na mniejsze np. tasakiem, z zachowaniem skrupulatnej czystości.

3) *Rozpuszczanie próbek w wodzie.* Sposób rozpuszczania, a więc: stosunek ilości wody do produktu, temperatura wody i czas rozpuszczania, teoretycznie biorąc, winny okazywać wpływ na wynik pomiaru napięcia. Wpływowi temu ulegać winny głównie koloidy, które osiągnąć mogą różny stan rozproszenia zależnie od warunków rozpuszczania, stan zaś rozproszenia wpływa na napięcie powierzchniowe. Dotyczyć to może szczególnie roztworów mętnych. Należy więc ujednolicić warunki rozpuszczania. Radzimy przyjąć jako normę: rozpuszczanie w gorącej wodzie (70°—80°), wykonane dostatecznie szybko (np. ok. 5-ciu minut). Rozpuszczać w kolbkach Erlenmeyer'a odpowiednich wymiarów, przygotowywać roztwór w ilości nieco większej, niż trzeba do pomiaru, przyspieszać rozpuszczanie przez wstrząsanie kolbki. Po rozpuszczeniu i ochłodzeniu przykryć otwór kolbki szkiełkiem.

4) *Wpływ czasu stania roztworu przed wlaniem do naczynka pomiarowego.* Dla roztworów produktów o bardzo wysokiej czystości (rafinady) czas stania roztworów nie okazuje wpływu na wynik pomiaru lub też wpływ ten jest nieznaczny. Np.:

	c_w —bezp.	po 1/2 g.	1 g.	1 1/2 g.	2 g.	2 1/2 g.	4 g.	stania
Rafinada z głów. X. roztwór 25%:	102.0	— 102.9	— 102.9	— 102.7	— 102.9	— 102.9	—	—
Kryształ rafinowany. „ „	102.0	— 102.5	— 102.9	— 102.4	— 102.9	— 102.5	—	102.4

Dla roztworów cukrów nieco niższej jakości czas stania roztworu ma większy wpływ. Np.:

Kryształ biały K.:

	bezp.	po 1½ g.	1 g.	1½	2 g.
roztwór bardzo mętny, żółty, 25 ⁰ / ₀ :	83,7	— 82,8	— 74,1	— 73,8	— 74,1.

Mączka międzyproduktowa X.,

roztwór żółty, mętnawy, 25 ⁰ / ₀ :	84,5	— 81,5	— 79,8	— 79,8	— 80
--	------	--------	--------	--------	------

Roztwory przed nalewaniem z kolbki do naczynka nie były dostatecznie wymieszane; tem się zapewne tłumaczy znaczny spadek napięcia z biegiem czasu (porównaj dalej — punkt 6). Przy bardzo długim staniu, np. 1—2 dni i należytem wymieszaniu roztworu przed wlaaniem do naczynka napięcie może niekiedy wzrastać; dotyczy to szczególnie roztworów o wysokiem stężeniu (np. 50⁰/₀), w których wogóle ustalenie równowagi zachodzi wolniej, prawdopodobnie wskutek większej lepkości. Np.:

	Po 2—3 g.	1 dobie	2 dobach
1) Rafinada z głów, roztw. 50 ⁰ / ₀	100	— 105,0	— 106,5
2) „ gorsza: „ „ „	90	— 100	— 102.

Zresztą i tu roztwory przed wlaaniem do naczynka nie były dostatecznie wymieszane.

Jako normę praktyczną proponujemy: 30 minut stania roztworu (25⁰/₀-ego) po przygotowaniu i ochłodzeniu oraz dobre wymieszanie przed nalewaniem.

5) *Wpływ sączenia przez bibułę.* Sączenie może mieć dwojaki wpływ na napięcie badanego roztworu: a) przy sączeniu przez zwykłą (nieodtłuszczoną) bibułę, szczególnie przy sączeniu gorących roztworów, napięcie może spadać wskutek przejścia do roztworu zanieczyszczeń z bibuły. Świadczy o tem następujące doświadczenie:

	Nieciedziona	Cedz. na zimno	Cedz. na gorąco
Woda destylowana — σ_w	100	— 99,0	— 88,6

b) dla roztworów mętnych zatrzymanie mętów na sączku podwyższa napięcie powierzchniowe roztworu. Np.

	Niesączona	Po przesącz.
Woda od mycia form rafinadow.	— 86,6	— 92,7
Woda od płókania worków, I	— 73,3	— 83,0
„ „ „ „ II	— 83,2	— 92,8

Podobny efekt, t. j. podwyższenie napięcia przez zatrzymanie mętów, okazuje cedzenie ulepów przez tkaniny w fabryce. Np.:

Ulep rafinadowy, niecedzony:	80,7
„ „ po cedzidlach mechanicznych:	90,2

- Odcedzenie mętów usuwa, widocznie, substancje powierzchniowo czynne, nagromadzone w większem stężeniu na olbrzymiej powierzchni drobnych cząstek zawiesiny, tworzącej męt. Uważając, że każdy produkt winien być badany w tym stanie, w jakim znajduje się w fabryce, jako prawidłowo uważamy: mierzenie napięcia powierzchniowego bez cedzenia roztworów.

6) *Wpływ należytego wymieszania roztworu przed wlaaniem do naczynka pomiarowego.* Wpływ ten, szczególnie dla roztworów produktów o wysokiej czystości, jest względnie znaczny, występuje zaś wyraźnie przy dłuższem staniu roztworu przed wlaaniem do naczynka. Nieuwzględnianie tego wpływu było dla nas początkowo źródłem wielu przykrych pomyłek. Wpływ ten ilustruje następująca tabelka z naszych doświadczeń:

	Bez wymiesz.	Po I wymiesz.	II	III
Roztwór cukru, 40 ⁰ / ₀ , po dniu stania roztworu	84,7	— 91,6	— 97,4	— 97,4
Roztwór cukru, 25 ⁰ / ₀ , po dniu stania	82,2	— 96,1	— 97,4	
po 2 dniach stania	81,2	— 92,5	— 94,3	— 97,4
Rafinada, roztwór 50 ⁰ / ₀ , po dniu stania	97,3	— 103,2		
Ditto	98,2	— 103,4		

Wytlumaczenie tego faktu podajemy następujące. Przy dłuższym staniu roztworu w warstwie powierzchniowej zbierają się substancje powierzchniowo czynne w znacznie większym stężeniu niż w pozostałym roztworze. Przy odlewaniu z większej ilości roztworu części jego bez wymieszania do naczynka pomiarowego, trafia do niego z warstwą powierzchniową większa ilość substancji powierzchniowo czynnych.

Uważamy więc za правило: roztwór w kolbce przed nalaniem do naczynka pomiarowego energicznie wymieszać.

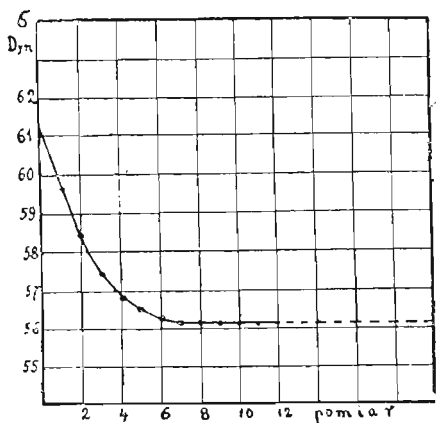
7) *Kształt naczynka pomiarowego, ilość nalewanego roztworu.* Ze względów, które będą wytłumaczone w punkcie następnym, należy się starać, ażeby dla roztworu w naczynku pomiarowym zachowany był stały stosunek powierzchni roztworu do objętości, czyli stała wysokość warstwy roztworu. Najłatwiej to jest, oczywiście, osiągnąć, stosując zawsze naczynka tych samych wymiarów i nalewając tę samą objętość roztworu. Wysokość warstwy roztworu winna być nieznaczną, np. 5 mm—10 mm, a więc naczynko pomiarowe winno być płytkie. Osobiście stosujemy, jako naczynka pomiarowe, płaskie parowniczkowe kvarcowe, posiadające średnicę 50 mm przy wysokości 15 mm. Roztwór nalewamy do $\frac{3}{4}$ wysokości (ok. 12 cm³ roztworu).

8) *Wpływ czasu stania roztworu w naczynku pomiarowym przed wykonaniem pomiaru.* W pracy naszej p. t. „Oznaczanie napięcia powierzchniowego cieczy”¹⁾ (rozdział 5) podaliśmy, iż udało nam się wykryć przy mierzeniu napięć powierzchniowych roztworów produktów cukrowniczych (głównie rafinerskich) tensiometrem du Noüy bardzo ważne zjawisko zmiany napięcia powierzchniowego roztworu w zależności od czasu stania roztworu w naczynku pomiarowym bez mieszania i wogóle bez poruszania warstwy powierzchniowej: napięcie stopniowo spada, początkowo szybciej, potem coraz wolniej, zbliżając się do wielkości stałej (wykres rys. 18). Zjawisko to tłumaczy się stopniowym wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnej w warstwie powierzchniowej, aż do osiągnięcia stanu równowagi między stężeniem w warstwie powierzchniowej i w pozostałym roztworze. Dla osiągnięcia tej równowagi potrzebny jest pewien czas, zależny od charakteru chemicznego substancji powierzchniowo czynnej, od stopnia jej rozproszenia (wielkości cząstek), różnicy stężeń tej substancji w warstwie powierzchniowej (po dojściu jej do równowagi) i w pierwotnym całkowitym roztworze, od lepkości środowiska, a wreszcie od stosunku powierzchni roztworu do objętości roztworu czyli od wysokości war-

¹⁾ Gaz. Cukr., t. 62, s. 401 i dal. (1928 r.) i „Prace” niniejsze V.

stwy roztworu. W istocie swej zmiana stężenia w warstwie powierzchniowej wymaga przedyfundowania pewnej ilości substancji z wewnętrznych warstw roztworu do warstwy powierzchniowej. Osiągnięcie więc równowagi nastąpi prędzej, jeżeli cząstki substancji dyfundują szybciej, i odwrotnie. Mała wysokość warstwy roztworu sprzyja szybszemu ustaleniu się równowagi z powodu skrócenia drogi dyfundujących cząstek.

Napięcie powierzchniowe, odpowiadające ustaleniu się równowagi w warstwie powierzchniowej, nosi nazwę „statycznego”, przejściowe zaś napięcia przed ustaleniem równowagi nazwę „dynamicznych”. Napięcie statyczne, jako wielkość stała dla danego roztworu, lepiej charakteryzuje roztwór, aniżeli dynamiczne, które jest zmienne. Tensiometr du Noüy daje możność wymierzenia napięcia statycznego; w tym celu należy wykonać pomiar po upływie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi w warstwie powierzchniowej. Czas, potrzebny do tego celu, jest jak mówiliśmy, różny dla różnych produktów i ściślej ustalony dotychczas nie został. Czas, potrzebny do ustalenia rzeczywistej równowagi, jest zapewne



Rys. 18. Zmiana nap. pow. roztworu powierzchniowo czynnego przy kolejnych pomiarach (tensiometr Du Noüy).

długi (prawdopodobnie powyżej $\frac{1}{2}$ —1 godz.). Do celów praktycznych wystarczy jednak dostateczne zbliżenie się do tego stanu, np. różnica między dwoma pomiarami, wykonanymi jedno po drugim po 5 minutach, nie przekraczająca 0,2—0,3 dyn/cm. Do osiągnięcia takiego stanu wystarcza zwykle 15—30 min. Zbytne przedłużanie tego czasu nie jest godne zalecenia, nie tylko dlatego, że zabiera czas, tak zawsze cenny w laboratorium fabrycznym, ale też ze względu na to, że przy dłuższym staniu roztworu warstwa powierzchniowa (nie poruszana) ulega zmianom nie tylko przez zmianę stężenia substancji powierzchniowo czynnej, wynikającą z dążenia do osiągnięcia stanu równowagi, lecz i z różnych innych powodów, przy czym zmiany te mogą wpływać na zmianę napięcia powierzchniowego w jednym lub drugim kierunku. Np. stopień rozproszenia cząstek może się zmniejszać, na powierzchni cieczy mogą się tworzyć błonki koloidalne, subtelne męty mogą opadać na dno, powierzchnia może zostać zanieczyszczona przez pył lub dym z powietrza i t. p. Wobec tego proponujemy następującą metodę postępowania. Po wlaniu roztworu do na-

czynka pozostawia go się bez poruszania przez 10 min., poczem wykonywa się pierwszy pomiar (właściwie kilka bezpośrednio po sobie następujących pomiarów, bez zdejmowania kółeczka). Po upływie dalszych 5 minut wykonywa się drugi pomiar i t. d. póty, póki następny pomiar nie będzie się różnił od poprzedniego nie więcej, niż o 0,1—0,2 dyny, w każdym jednak razie nie przedłużając czasu całkowitego stania roztworu ponad 30 minut. [Między każdymi dwoma pomiarami kółeczko winno być wymyte i wysuszone].

9) *Różne inne czynniki.* Przestrzeganie drobiazgowej czystości naczyń, przyrządów i t. p. jest nieodzownym warunkiem dokładności pomiarów. Odpowiednie wskazówki były przez nas podane w jednym z poprzednich artykułów¹⁾.

Niekiedy drobne pozornie okoliczności mogą okazać wpływ na wynik pomiaru. Jeżeli np. na powierzchni roztworu utworzyła się pianka i tę usuniemy przez zdmuchnięcie lub zdjęcie skrawkiem bibuły, to napięcie powierzchniowe wzrasta. Np.:

roztwór kryształu białego: σ_w pierwotne.	93,5
po wytworzeniu piany i usunięciu jej z powierzchni	97,3

Podwyższenie napięcia tłumaczy się tem, iż pianka tworzy bardzo znaczną powierzchnię, na której zwiększa się stężenie substancji powierzchniowo czynnych, przez usunięcie pianki usuwamy część tych substancji.

Jeżeli roztwór (np. cukru białego) zawiera włoski (z worka) to zdarza się, iż włoski taki przylepi się do kółeczka, zwiększając jego ciężar, przez co napięcie powierzchniowe pozornie wzrośnie.

2. Zakres badań, wykonanych w rafinerji D (1926/27 r.). Schemat fabrykacji tej rafinerji.

Systematyczne badanie napięć powierzchniowych produktów rafinerskich przeprowadzone było przez nas w czasie kampanji 1926/27 r. (w styczniu—lutym 1927 r.) w dużej rafinerji D. Badanie to miało cel ogólniejszy: uzupełnienie naszej wiedzy o produktach rafinerskich; oprócz zwykłych oznaczeń analitycznych wykonano oznaczenia: *pH* (metodą wskaźnikową oraz elektrometryczną), popiołu (metodą konduktometryczną) i napięcia powierzchniowego.

Rafinerja D wytwarza: 1) rafinadę w głowach, którą wypuszcza na rynek przeważnie w postaci rafinady piłowanej (I i II gatunku), częściowo w postaci rafinady rąbanej, i 2) rafinadę prasowaną w postaci kostek rąbanych. Schemat fabrykacji, podany na Rys. 19, dostatecznie tłumaczy sam siebie. W schemacie tym podane zostały tylko główne produkty, produkty drugorzędne zostały pominięte, ażeby nie zaciemniać obrazu. W Tablicy VI przytoczony jest spis głównych produktów, zaopatrzonych każdy w swój kolejny numer; te same numery podane są w schemacie, pod temi też numerami odpowiednie produkty podawane będą w dalszych tablicach

¹⁾ Gaz. Cukr., t. 62, s. 407, 438 (1928 r.).

i wykresach. W spisie podane są analizy produktów (spółczynnik czystości, zawartość inwertu). Dane te zaczerpnięte są z dziennika laboratoryjnego rafinerji *D* jako *przeciętne* z tego, mniej więcej dwutygniowego okresu, przez który trwały nasze badania. W razie braku jakiej analizy w danym okresie przypisaliśmy przeciętną analizę z poprzedniego okresu. Praca rafinerji z natury rzeczy nie może być tak dalece ujednolicona, jak praca w cukrowni. Wynika to ze zmiennego w poszczególnych okresach zapotrzebowania na ten lub inny gatunek rafinady, ze zmiennej jakości materiałów, idących na ulepy rafinadowe, ze znacznej liczby produktów (w rafinerji *D* — pięć rzutów) i t. d. To też skład poszczególnych produktów, szczególnie niższych, ulega — nawet w krótkich odstępach czasu — wyraźnym zmianom, niekiedy dość znacznym. Przytoczone analizy, odnoszące się do krótkiego okresu czasu, nie mogą charakteryzować pracy rafinerji *D* w całej jej rozciągłości. Zauważyć trzeba, że w danym okresie rafinerja przerabiała wyłącznie cukry białe.

W spisie produktów podaliśmy też napięcia powierzchniowe, jako σ_w , t. j. jako napięcia względne w stosunku do σ wody = 100%. Co do metody oznaczania napięcia, to, niestety, jak o tem już wspominaliśmy wyżej, stosowaliśmy do oznaczeń roztwory produktów o rozmaitem stężeniu, rozpuszczając produkty w wodzie w stosunku wagowym 1 : 1, tak, iż stężenia wynosiły: dla cukrów, mączek i rafinady — około 50° Bx., dla cukrzyc — ok. 45°—46° Bx., dla odcieków ok. 40°, dla ulepów — ok. 34°—35°. Utrudnia to porównanie między sobą różnorodnych produktów, badanych przy rozmaitem stężeniu. Dla produktów o wysokiej czystości większe stężenie dało, według wszelkiego prawdopodobieństwa, napięcie nieco wyższe, niż stężenie niższe. Np. dla roztworów rafinady znaleźliśmy:

Bx	—	σ_w
20°	—	101,3
25°	—	101,5
30°	—	102,7
40°	—	103,7
50°	—	105,0
60°	—	107,7

Jednakowoż produkty badane w jednakowym stężeniu, czyli posiadające jednakową pierwotną zawartość substancji suchej, — np. cukry, mączki i rafinady, badane wszystkie w stężeniu ok. 50° Bx., — mogą być pod tym względem ściśle między sobą porównywane.

Wszystkie pomiary wykonano tensiometrem du Noüy „starą” metodą. Podane w Tablicy napięcia są napięciami statycznymi, oznaczonemi w ten sposób, iż dla roztworu wlanego do naczynka wykonywano, bez mieszania roztworu, szereg kolejnych pomiarów w odstępach czasu $\frac{1}{2}$ —1 minuty póty, póki szereg następujących po sobie pomiarów nie dał wielkości prawie stałej. Kółeczko w czasie między poszczególnymi pomiarami nie było myte. W dalszym ciągu pracy podany jest cały szereg wykresów, ilustrujących stopniową zmianę napięcia w czasie pomiarów (np. Rys. 20, 21 i dalsze).

Dokładność pomiarów σ_w nie przekracza, zdaniem naszym, 1—2%, wynika to z różnych trudności, występujących przy stosowaniu tensiometru du Noüy do mierzenia napięć roztworów produktów cukrowniczych.

TABLICA VI.
Spis głównych produktów rafinerji D.

N ^o	N a z w a p r o d u k t u	Spółcz. czyst.	„Inwertu”	σ_w
1	Kryształy białe	(99,6—99,7)		93,7
2				91,2
3				81,5
4	Kryształ biały z przewarki			76,1
5	Kandys ze stołów do zabielania głów	99,1		94,0
6	Ulep rafinadowy niecedzony	98,7		80,7
7	„ „ po cedzidłach mechan.			90,2
8	„ „ po filtrach kostnych	99,1	37 mg Cu	94,1
9	Cukrzyca rafinadowa przy spuszczeniu z warnika	99,1	44 mg Cu	102,4
10	Cukrzyca rafinadowa przed zabielaniem			101,2
12	Rafinada w głowach wilgotna			106,0
13	Rafinada w głowach gotowa			104,3
14	Odciek od głów jasny	(92,2)	—	101,4
15	„ „ „ zielony	98,8	0,13%	92,0
16	Ulep zabiłowy niecedzony			88,5
17	„ „ po cedzidłach mechan.			—
18	„ „ po filtrach kostnych	99,3	28 mg Cu	103,7
19	Ulep kostkowy niecedzony			79,2
20	„ „ cedzony	98,7	—	89,4
21	Cukrzyca kostkowa	98,5	0,26%	99,7
22	Mączka kostkowa wilgotna			105,1
23	Laski prasowane wilgotne			—
24	„ „ suche			—
25	Kostka rąbana			102,0
26	Odciek gorszy od cukrzycy kostkowej	(96,6)	(0,35%)	87,0
27	Odciek lepszy od cukrzycy kostkowej	(97,6)	(0,25%)	96,0
28	Cukrzyca BI	97,1	0,93%	85,3
29	Odciek gorszy od cukrzycy BI	93,8	1,89%	72,2
30	Odciek lepszy od cukrzycy BI			82,6
31	Mączka BI			84,0
32	Cukrzyca BII	93,4	2,31%	77,8
33	Mączka BII	97,5	0,91%	82,2
34	Odciek od cukrzycy BII	85,7	5,56%	69,2
35	Cukrzyca BIII	83,1	10,3%	[78,2]
36	Mączka BIII	90,4	2,71%	—
37	Melas rafinerski	64,4	16,59%	[74,9]

Przy wyciąganiu wniosków, dotyczących zależności między rodzajem i składem chemicznym produktu, a jego napięciem powierzchniowym, pamiętać należy, iż zebrany materiał jest jeszcze zbyt skromny do ostatecznego opinowania, w szczególności zaś posiada on następujące braki: a) nie wykonywaliśmy własnych analiz tych próbek produktów, dla których oznaczaliśmy σ , analizy zaś fabryczne podają cyfry przeciętne z okresu; b) wykonywaliśmy oznaczenia σ nie więcej niż dla 1—2 próbek z każdego rodzaju produktu, przyczem badane próbki różnych produktów niezawsze wzajemnie odpowiadały sobie (np. odcieki niezawsze odpowiadały temu samemu warowi, co zbadana cukrzyca i t. p.).

Niezależnie od przytoczonych braków, zebrany w rafinerji *D* materiał daje możność wyciągnięcia wielu ważnych wniosków, z których najważniejszym będzie ten, iż oznaczanie napięcia powierzchniowego produktów rafinerskich, szczególnie wyższych, dać może cenne wskazówki o jakości produktów i przydatności ich do celów rafinerskich.

Po rozpatrzeniu danych tablicy VI dojść można do dwóch ogólnikowych wniosków. 1) Produkty o wysokiej czystości cechuje naogół wysokie σ_w , a ze spadkiem czystości spada też napięcie. Np. mamy:

<i>Produkt</i>	<i>Czystość</i>	σ_w
Rafinada z głów	ok. 100	104,3
Ulep zabiłowy cedzony . . .	99,3	103,7
Ulep rafinadowy cedzony. . .	99,1	94,1
Cukrzyca B _I	97,1	85,3
„ B _{II}	93,4	77,8
Odciek od cukrzy B _{II} . . .	85,7	69,2

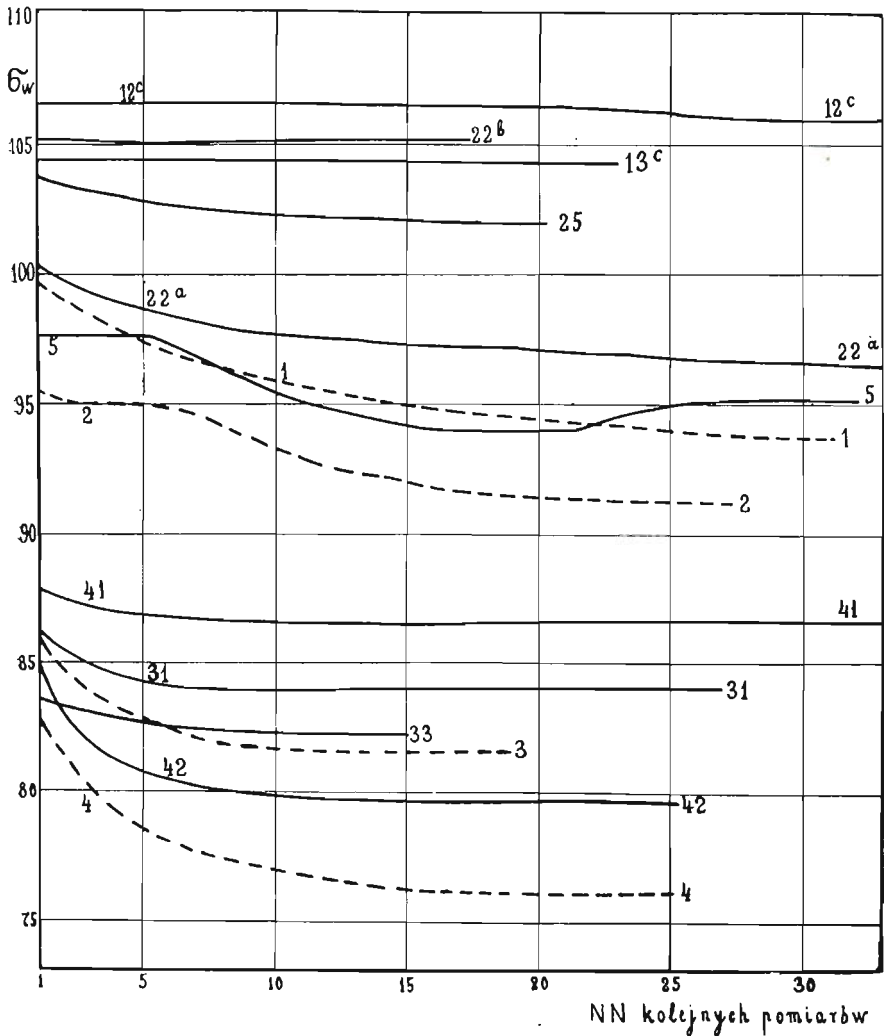
Spadek napięcia ze spadkiem czystości jest szczególnie znaczny przy najwyższych czystościach, np. przy spadku czystości od 100 do 97, spadek napięcia (od 104,5 do 85) wynosi ok. 20!

2) Obok ujętej w punkcie poprzednim ogólnej prawidłowości, dla produktów wysokiej czystości występują niekiedy znaczne różnice napięć, pomimo bardzo nieznacznej różnicy czystości. Np. dla cukrów białych Nr. Nr. 1, 2, 3, 4 i 31, których czystości wahają się w nieznacznych granicach: 99,4—99,8, mamy wahania napięcia od 93,7 do 76,1. Mamy tu przykład występowania niecukrów powierzchniowo czynnych w ilości nieproporcjonalnej do ogólnej ilości niecukrów. Niższe napięcie z pomiędzy cukrów białych posiadają np. te, których roztwory są bardziej mętne i zabarwione. Puder rafinadowy, pomimo wysokiej czystości, posiada niskie $\sigma_w = 79,6$ (rafinada — ok. 104).

3. Napięcia powierzchniowe roztworów rafinady, cukrów białych i mączek rafinerskich.

Wykres Rys. 20 podaje graficzne wyniki oznaczeń napięcia dla szeregu kolejnych pomiarów, wykonywanych co $\frac{1}{2}$ —1 min., bez mieszania roztworów w naczynku. W Tablicy VII zestawione są ostateczne statyczne napięcia wymienionych produktów.

Przodujące miejsce wśród wszystkich produktów zajmuje rafinada z głów, po całkowitem wybieleniu, lecz nie suszona; posiada ona napięcie równe napięciu roztworu chemicznie czystej sacharozy (a nawet jakby



Rys. 20. Napięcia powierzchniowe roztworów rafinady, cukrów białych i mączek rafiner-
skich. 12c Rafinada z głowy przed suszeniem (śr. kr.) 22b Mączka kostk. wybielona. 13c
Rafinada z głowy suszona (śr. kr.) 25. Kostka prasowana rąbana. 22a Mączk. kost. nie-
wybielona. 5. Kandys ze stołów. 1. Kryształ biały „Ł”. 2. Kryształ biały „O”. 41. Odpad-
ki wilgotne od prasow. kostek. 31. Mączka B₁. 33. Mączka B_{II}. 3. Kryształ biały „M”.
42. Puder rafinadowy. 4. Kryształ z przewarki.

niec wyższe). Pomiary, wykonane dla różnych części głowy (czubek, gór-
ny krążek, średni i dolny krążek) dały w granicach błędu takie same na-
pięcie — 105,5—106,0. Również wysokie napięcie posiada mączka kostko-
wa wybielona (ulepem zabiłowym) i otrzymane z niej łaski wilgotne.

TABLICA VII.

σ_w roztworów rafinady, cukrów białych i mączek rafinerskich.
Roztwory 50° Bx.

Nr.	Rodzaj produktu	Spółcz. czystości	σ_w	U w a g a
12c	Rafinada z głowy wilgotna, przed suszeniem		106,0	
22b	Mączka kostkowa wybielona wilgotna		105,1	
13c	Rafinada z głowy suszona, śre- dni krążek		104,3	
25	Kostka prasowana rąbana . .		102,0	
22a	Mączka kostkowa niewybielana		96,4	
1	Kryształ biały „Ł”		93,7	Roztwór prawie przezro- czysty, słabo żółty. R. mętny.
5	Kandys ze stołów		94,0	
2	Kryształ biały „O”		91,2	R. prawie przezroczysty, słabo żółty.
41	Odpadki wilgotne od kostek prasowanych.		86,7	R. bardzo mętny.
31	Mączka BI		84,0	R. przezroczysty.
33	Mączka BII		82,2	R. bardzo mętny, mocno żółty.
3	Kryształ biały „M”		81,5	R. dość mętny, bardzo żółty.
42	Puder rafinadowy		79,6	R. przezroczysty.
4	Kryształ z przewarki		76,1	R. mętny, żółty.

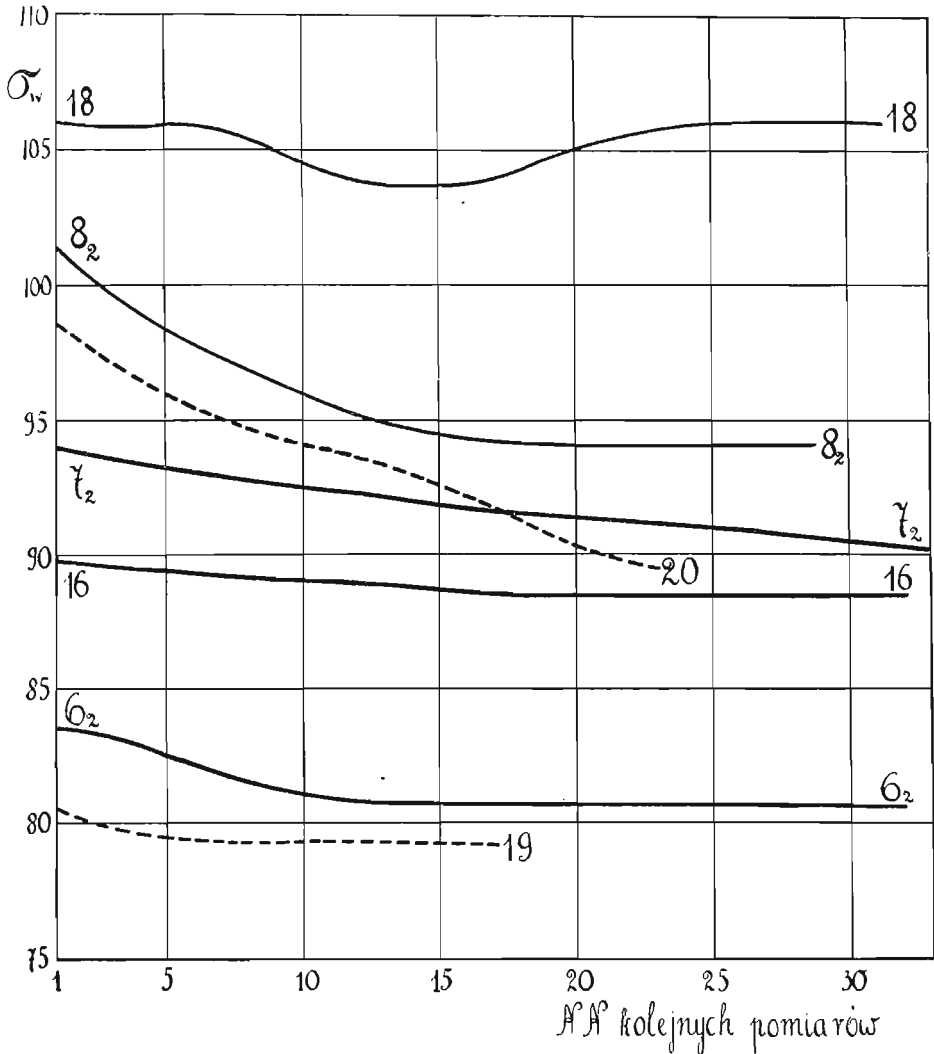
Rafinada suszona (w Passburgu) posiada napięcie nieco niższe od rafinady wilgotnej; wahania dla poszczególnych części głowy leżą w granicach błędów pomiaru. Również kostka rąbana posiada napięcie nieco niższe od pierwotnych lasek wilgotnych. Puder, otrzymany przy piłowaniu rafinady z głów, posiada względnie bardzo niskie napięcie, bo zaledwie $\sigma_w = 79,6$; tak niskie napięcie można tłumaczyć albo zanieczyszczeniami ubocznymi, albo wytworzeniem przy piłowaniu — wskutek miejscowego przegrzania cukru — produktów rozkładu cukru, obniżających napięcie powierzchniowe. Odpadki wilgotne od prasowania lasek posiadają także względnie niskie napięcie (86,7).

Dla roztworów rafinady z głów i kostki prasowanej z innej rafinerji znaleziono $\sigma_w = 102 - 102,5$ przy $c = 25^\circ$ Bx. Efekt wybielania cukru wysokiej jakości w wirówce ilustrują cyfry: $\sigma_w = 96,4$ dla mączki kostkowej niewybielanej i 105,1 dla mączki wybielonej.

Dane dla cukrów białych — Nr.Nr. 1, 2, 3 i 4 — świadczą o tem, iż cukry białe różnią się znacznie między sobą wielkością napięcia powierzchniowego (od 94 do 76), przyczem σ_w stoi widocznie w związku z jakością

cukru, stopniem mętności i zabarwienia roztworu: cukry gorsze mają niższe napięcie powierzchniowe. Badamy obecnie w C. L. C. kilkaset próbek polskich cukrów białych z kampanji 1927/28 r. Jeżeli wypowiedziane tu mniemanie sprawdzi się na tym materiale, to w oznaczeniu napięcia powierzchniowego będziemy posiadali szybki i pewny sposób obiektywnej oceny cukrów białych.

Mączka rafinerska B_I (mączka III rzutu) jest ostatnią mączką, dodawaną bezpośrednio do ulepów rafinerskich (rafinadowego, zabiłowego, kostkowego); mączki dalsze — B_{II} i B_{III} — ulegają klarowaniu i przewarce. Mączka B_I, badana przez nas, zdaje się być gorszą, niż to bywa normal-



Rys. 21. Napięcia powierzchniowe ulepów rafinerskich. 18. Ulep zabiłowy po filtrach kostnych ($Q = 99,3$). 16. Ulep zabiłowy niecedzony. 8₂ Ulep rafinadowy po filtrach kostnych ($Q = 99,1$). 7₂ Ulep rafinadowy po cedzidłach mechanicznych. 6₂ Ulep rafinadowy niecedzony ($Q = 98,7$). 20. Ulep kostkowy po cedzidłach mechanicznych ($Q = 98,7$). 19. Ulep kostkowy niecedzony.

nie w rafinerji *D*. Mączka ostatniego rzutu, B_{III}, badana przez nas, wykazała $\sigma_w = 82,5$, a więc nie różniące się od napięcia mączki B_{II}.

4. Napięcia powierzchniowe ulepów rafinerskich niecedzonych i cedzonych.

Wykres Rys. 21 i Tablica VIII podają σ_w tych ulepów.

TABLICA VIII.

σ_w ulepów rafinerskich, niecedzonych i cedzonych.

Roztwory ok. 35° Bx.

Nr.	Rodzaj produktu	Spółcz. czystości	σ_w	U w a g i
16	Ulep zabiłowy niecedzony. .	—	88,5	Roztwór mętny.
18	Ulep zabiłowy po filtrach kostnych	99,3	103,7	zupełnie przezroczysty.
6	Ulep rafinadowy niecedzony .	98,7	80,7	bardzo mętny.
7	Ulep rafinadowy po cedzidłach mechanicznych	—	90,2	prawie przezroczysty
8	Ulep rafinadowy po filtrach kostnych	99,1	94,1	zupełnie przezroczysty.
19	Ulep kostkowy niecedzony . .	—	80,7	mętny.
20	Ulep kostkowy po cedzidłach mechanicznych	98,7	89,4	przezroczysty.

Z danych tablicy uwyraźnia się: 1) znaczny wzrost napięcia powierzchniowego, sprawiany przez cedzenie ulepów zarówno mechaniczne jako też przez węgiel kostny, wynosi on (sumarycznie) ok. 15—20% pierwotnego napięcia. Podobne rezultaty otrzymaliśmy dla ulepów rafinadowych innej rafinerji, stosującej karborafinę, zamiast węgla kostnego. 2) wzrost napięcia powierzchniowego ze wzrostem czystości cedzonych ulepów.

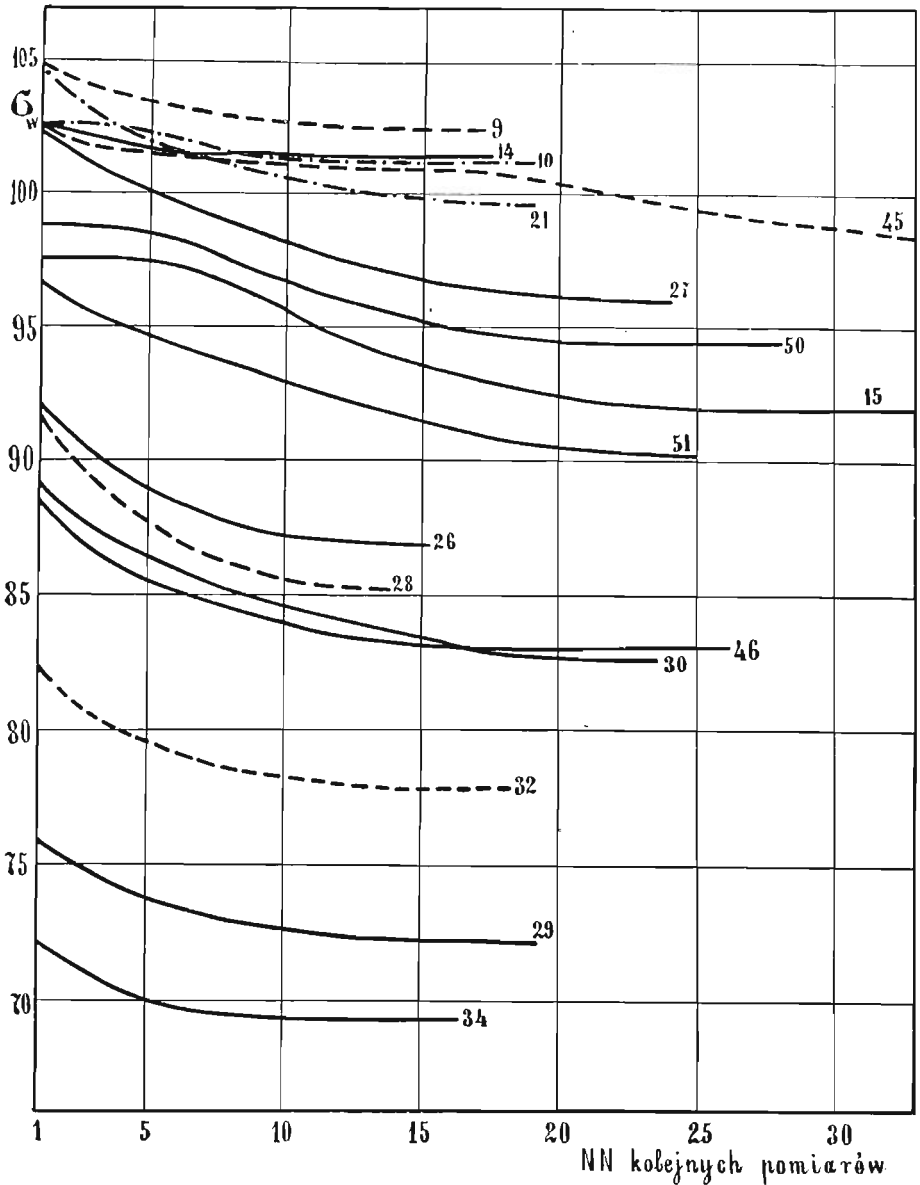
Sądząc ze znalezionych danych — oznaczanie napięcia powierzchniowego może być z korzyścią stosowane do oceny efektu cedzenia ulepów i do oceny wartości ulepów odcedzonych. Przez oznaczanie napięć powierzchniowych udało nam się w czasie pobytu w rafinerji *D* parokrotnie trafnie zwrócić uwagę personelu technicznego na obniżenie się jakości ulepu rafinadowego.

5. Napięcia powierzchniowe roztworów cukrzyc rafinerskich i odcieków od nich.

Wykres rys. 22 i tablica IX podają σ_w wskazanych w nagłówku produktów.

Z rozpatrzenia danych tej tablicy wolno wyprowadzić następujące wnioski:

1. W miarę przejścia od wyższych cukrzyc do niższych, t. j. w miarę spadku czystości, napięcie powierzchniowe spada początkowo silniej, po-



Rys. 22. Napięcia powierzchniowe roztworów cukrzyc rafinerskich i odcieków od nich. 9. Cukrzyca rafinadowa z warnika $Q=99,1$. 10. Cukrzyca rafinadowa z formy przed zabieleniem (śr. kr.). 14. Odciek od głów jasny. $Q=99,2$. 50. Odciek od głów ogólny. 15. Odciek od głów zielony. $Q=98,8$. 21. Cukrzyca kostkowa z warnika. $Q=98,5$. 27. Odciek lepszy od cukrzycy kostkowej. $Q=97,6$. 51. Odciek ogólny od cukrzycy kostkowej. 26. Odciek gorszy od cukrzycy kostkowej. $Q=96,6$. 45. Cukrzyca melisowa. $Q=98,6$. 46. Odciek od cukrzycy melisowej. $Q=96,5$. 28. Cukrzyca B1. $Q=97,1$. 30. Odciek lepszy od cukrzycy B1. $Q=94,1$. 29. Odciek gorszy od cukrzycy B1. $Q=93,8$. 32. Cukrzyca BII. $Q=93,4$. 34. Odciek od cukrzycy BII. $Q=85,7$.

TABLICA IX.

σ_w roztworów cukrzyc rafinerskich i odcieków od nich.
Roztwory: cukrzyc—45—46° Bx.; odcieków—około 40° Bx.

Nr.	Rodzaj produktu	Spółcz. czystości	σ_w	U w a g i
9	Cukrzyca rafinadowa przy spuszczeniu z warkana	99,1	102,4	
10	Cukrzyca rafinadowa w formach przed zabieleniem		101,2	
15	Odciek od głów zielony	98,8	92,0	
14	Odciek od głów jasny	(99,5)	101,4	
50	Odciek od głów ogólny		94,5	
21	Cukrzyca kostkowa	98,5	99,7	
26	Odciek gorszy od cukrzycy kostkowej	(96,6)	87,0	Roztwór żółtawy i mętnawy
27	Odciek lepszy od cukrzycy kostkowej	(97,6)	96,0	
51	Odciek ogólny od cukrzycy kostkowej		90,3	
28	Cukrzyca B _I	97,1	85,3	R. żółty, mętnawy
29	Odciek gorszy od cukrzycy B _I	93,8	72,2	R. mętny i mocno żółty
30	Odciek lepszy od cukrzycy B _I		82,6	R. żółty i mętnawy
45	Cukrzyca melisowa	(98,6)	98,2	R. przezroczysty
46	Odciek od cukrzycy melisowej	(96,5)	82,1	R. mętnawy i żółty
32	Cukrzyca B _{II}	93,4	77,8	R. b. mocno zabarwiony i mętny
34	Odciek od cukrzycy B _{II}	85,7	69,2	R. b. mocno zabarwiony i mętny
35	Cukrzyca B _{III}		[78,2]	R. b. mocno zabarwiony i mętny
37	Melas rafinerski		[74,9]	R. b. mocno zabarwiony i mętny

tem wolniej. [Wyjątkiem jest tu cukrzyca B_{III}, która ma napięcie powierzchniowe, równe napięciu cukrzy B_{II}; zauważyć jednak trzeba, że analizowano każdą z tych cukrzy tylko raz jeden, a skład ich i czystość wahały się w dość znacznych granicach; do badanego waru cukrzy B_{II} dociągnięto znaczną ilość wysłódów zagęszczonych z filtrów kostnych, materiału o niskim napięciu].

2. Odcieki posiadają napięcie niższe, niż cukrzyce, od których pochodzą; odcieki od wyższych cukrzy — napięcie wyższe, niż odcieki od cukrzy niższych [wyjątek — odciek od cukrzy B_{III}]; odcieki „lepsze”, otrzymywane przy zabieleniu cukrzy, posiadają napięcie wyższe, niż odcieki gorsze od tych samych cukrzy. Naogół mamy tu zgodność między napięciem powierzchniowym a współczynnikiem czystości.

6. Napięcia powierzchniowe wysłódów z filtrów kostnych.

(Wykres rys. 23).

W okresie prowadzenia naszych badań rafinerja D gospodarowała wysłodami z filtrów kostnych jak następuje.

Ulepy aż do 50—55° Bx., wypchnięte na samym początku wysładzania, kierowane były do zbiorników odpowiednich ulepów (zabiałowego, rafinadowego). Dalsze, właściwe wysłody aż do gęstości około 7° Bx. szły do klarownic rafinadowych na rozpuszczanie cukru. Wysłody rzadsze, od 7° Bx. aż do około 2° Bx., wraz z innymi wodami, zawierającymi cukier (wody od mycia form, od płókania worków), szły do warnika, gdzie podgęszczano je po dodaniu odpowiedniej ilości sody (tak ażeby posiadały słabą alkaliczność) aż do 55—60° Bx. i w tej podgęszczonej postaci dociągano je przy gotowaniu do cukrzy B_{II}. Współczynnik czystości tych podgęszczonych wysłódów wynosił przeciętnie 92,7; zawierały one około 1,0% „inwertu”. Napięcie powierzchniowe podgęszczonych wysłódów wynosiło 78,6.

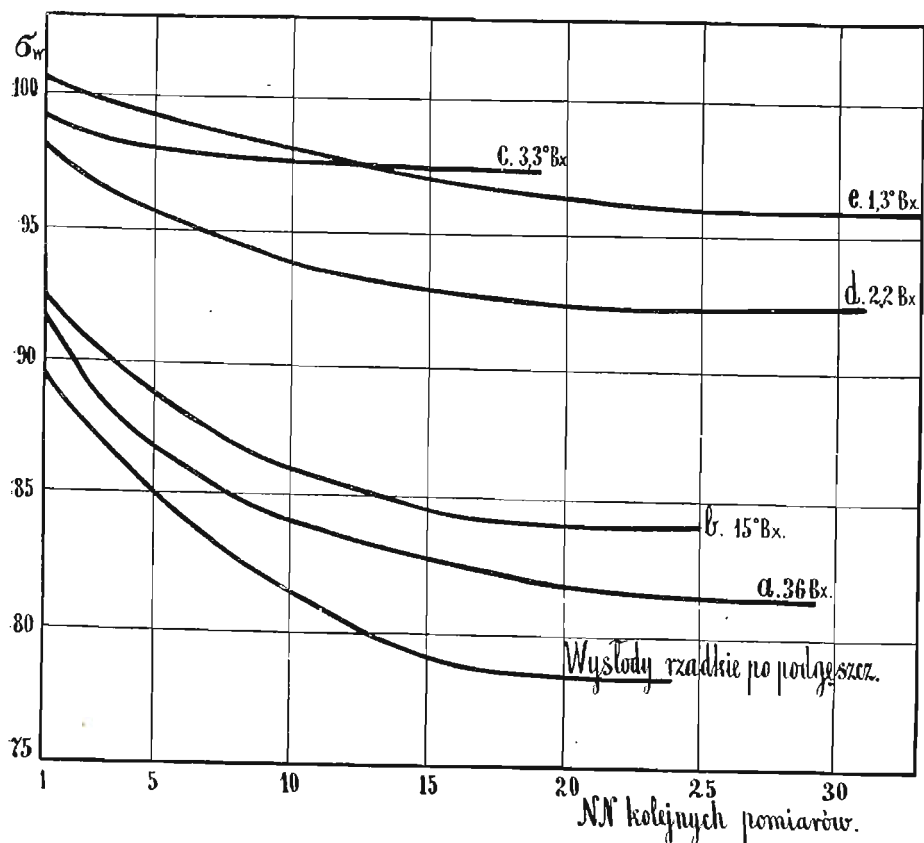
W czasie jednego z wysładzania pobrano szereg próbek wysłódów w miarę posuwania się wysładzania naprzód i oznaczono dla nich napięcie powierzchniowe. Oto znalezione rezultaty:

Próbka —	Bx —	σ_w
a —	35,0°	81,4
b —	14,9°	84,0
c —	3,3°	97,3
d —	2,2°	92,4
e —	1,3°	95,9.

Jak widzimy, wysłody gęste, pomimo bardzo wysokiej czystości (ok. 98,5 — 99,0), posiadają względnie niskie napięcie powierzchniowe. Świadczy to o tem, iż przy wysładzaniu zachodzi częściowe wymywanie substancji powierzchniowo czynnych. Wysłody rzadsze posiadają wyższe napięcia, pochodzi to jednak zapewne z tego, iż są to roztwory bardzo rozcieńczone, zawierające substancje powierzchniowo czynne w słabym stężeniu. Te same wysłody po zagęszczeniu posiadają σ_w niskie, równe 78,6.

7. Napięcia powierzchniowe wody czystej, wód od mycia form, od płókania worków i t. p. (Wykres rys. 24).

Woda czysta, stosowana w rafinerji D do przygotowania ulepów, pobierana ze stawu, ulega zagrzaniu i cedzeniu przez odpadkowy (zużyty) węgiel kostny. Analiza tej wody wykazała:



Rys. 23. Napięcia powierzchniowe wysłodów z filtrów kostnych.

	Woda ze stawu	Woda zagrzana	Woda po filtrach
Twardość	—	14° (niemieck.)	11,2°
Utlenialność	—	119 mg	80 mg
pH	7,82	8,30	8,10
σw	—	100,0	100,4
	zlekka mętna		przezroczysta, zlekka opalizująca.

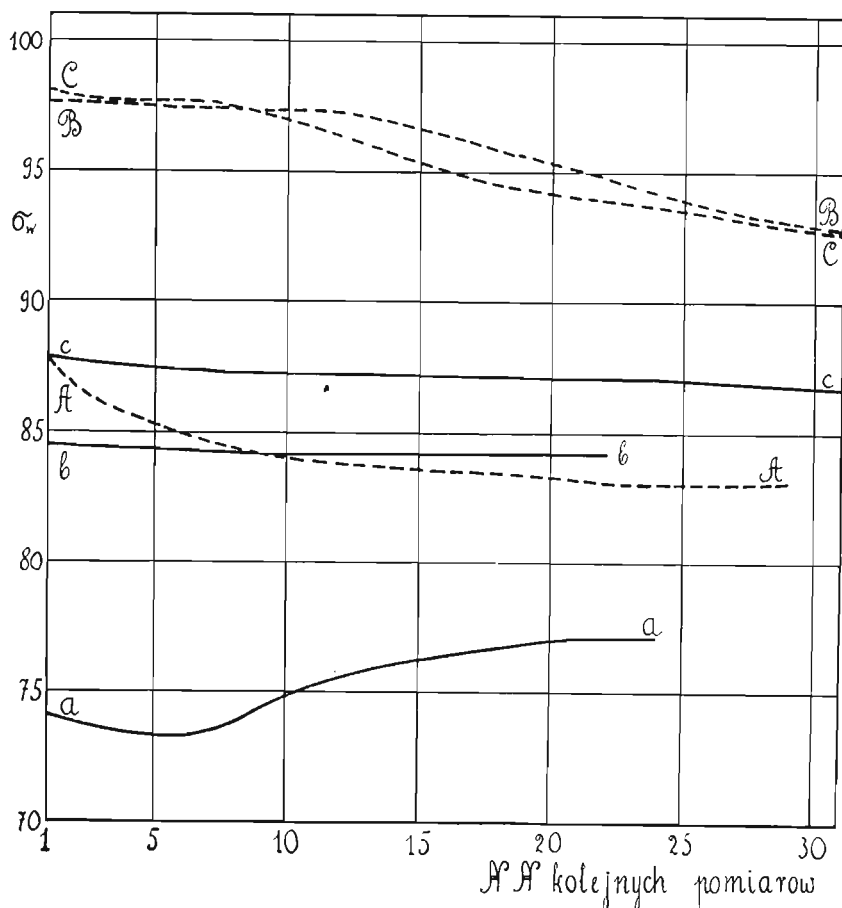
Względnie wysoka utlenialność wskazuje na znaczniejszą zawartość substancyj organicznych, która niekorzystnie odbijać się musi na procesach rafinowania. Napięcie powierzchniowe wody nie różni się od napięcia chemicznie czystej wody¹⁾.

¹⁾ W jednej z cukrowni, cierpiącej na brak dostatecznej ilości rzeczywiście czystej wody, znaleźliśmy dla t. zw. „czystej” wody σw = 92,5. Woda była mocno mętna i kwaśnawa.

Woda od mycia form, która, jak wiadomo, jest najprzykrzejszą wodą rafinerji ze względu na to, iż prawie zawsze ulega kwaśnieniu (fermentacji), dała następujący wynik:

Woda od mycia form: Bx. Cz. pH σ_w
 7,1° — 87,0 — 7,8 — 86,6—Mętna.

Woda ta, jak wyżej wspomniane, idzie razem z wysłodami z filtrów kostnych na podgęszczenie i do cukrzycy B_{II}.



Rys. 24. Napięcia powierzchniowe wód od płókania worków i od mycia form. a — a woda od płókania worków, gęstsza, 9,5 Bx. A — A woda od płókania worków odciedzona przez bibułę. b — b woda od płókania worków rzadsza, 1,6 Bx. B — B woda od płókania worków odciedzona przez bibułę. c — c woda od mycia form, 6,2 Bx. C — C woda od mycia form odciedzona przez bibułę.

Również przykre są wody od mycia worków. Analizy tych wód dały następujące wyniki:

	Bx.	Cz.	pH	σ_w
a) woda gęstsza:	9,5°	82,5	7,48	73,3
b) „ rzadsza:	1,6°	80,0	7,92	83,2

b. mętna (mleczna), zawiera znaczną ilość włosków z worków.

I ta woda, po podgęszczeniu, idzie do cukrzycy B_{II}.

[Wzrost napięcia przy kolejnych pomiarach dla wody gęstszej tłumaczy się przystawianiem włosków do kółeczka].

Napięcie powierzchniowe wód od mycia form i płókania worków znacznie się poprawia przez odcedzenie (przez bibułę);

	σ_w wprost	σ_w po odcedzeniu
woda od mycia form:	c) 86,6	— 92,7
woda od płókania	a) 73,3	— 83,0
worków:	b) 83,2	— 92,8

Wartoby może wykonać próby fabryczne cedzenia mechanicznego tych wód w celu poprawienia ich jakości. Dla uniknięcia fermentacji cedziłyby należało wody te po uprzednim zagrzaniu prawie do wrzenia.

Woda z łapacza pyłu cukrowego przy 0,7° Bx. i $Q=90,0$ miała σ_w 97,0

8. Wnioski ogólne.

Materiał, przytoczony w rozdziałach 3—7, upoważnia do wyprowadzenia następujących wniosków ogólnych:

1) Napięcie powierzchniowe naogół dość trafnie charakteryzuje wartość różnych produktów z punktu widzenia rafinera; dotyczy to szczególnie produktów o wysokiej czystości.

2) Napięcie powierzchniowe naogół dobrze określa jakość cukrów białych (rafinady, kryształy białego, mączek białych): cukry najwyższej jakości (rafinada, kryształy rafinowane) posiadają najwyższe napięcia (σ_w powyżej 100), zwykłe cukry białe posiadają $\sigma_w=85-95$, zależnie o jakości, gorsze cukry posiadają niskie napięcie, np. 75—85. W tym więc przypadku mamy w mierzeniu napięcia kryterjum o wiele bardziej precyzyjne, niż w oznaczaniu współczynnika czystości, który dla cukrów białych zmienia się w wąskich granicach: 99,5—100.

3) Cedzenie ulepów, zarówno mechaniczne jak przez węgiel kostny (również przez węgle aktywowane), daje znaczne podwyższenie napięcia (o 15—20%), pomimo iż wzrost współczynnika czystości jest minimalny.

4) Obecność mętów (subtelnych zawiesin) w roztworze produktów nawet bardzo wysokiej czystości znacznie obniża ich napięcie powierzchniowe, odpowiada to ustaleniemu przez praktykę rafinerską pogładowi, iż roztwory wyższych produktów rafinerskich (cedzone ulepy) winny być zupełnie przezroczyste.

Na zasadzie tych wniosków wolno wypowiedzieć pogląd, iż mierzenie napięć powierzchniowych może być z korzyścią wprowadzone do kontroli jakości produktów w rafinerjach.

Ostateczne orzeczenie w tej sprawie należy do chemików fabrycznych: tylko oni przez systematycznie przez całą kampanję wykonywane oznaczanie napięć powierzchniowych produktów rafinerskich, w związku z praktycznymi wynikami rafinowania, ustalić mogą zakres zastosowania i wartość praktyczną nowej metody kontroli.

Panom Dyrektorom cukrowni i rafinerji, w których wykonane były badania niniejsze, oraz personelowi technicznemu tych fabryk składamy serdeczne podziękowanie za łaskawą gościnność i pomoc, okazaną nam przy wykonywaniu niniejszej pracy.

STRESZCZENIE.

W pracy niniejszej podane są w odpowiednich zestawieniach wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego soków i produktów w cukrowniach i rafinerjach, wykonane przez autorów w r. 1926 i 1927 w szeregu cukrowni i w dużej rafinerji D.

We wstępie omówiona jest, na zasadzie wykonanych doświadczeń, metoda pomiarów. Z przyrządów, proponowanych do pomiarów, stalagmometr Traube'go daje napięcie dynamiczne, zaś tensiometr du Noüy napięcie statyczne, jeżeli pomiar był wykonany po upływie dostatecznie długiego czasu stania roztworu w naczynku pomiarowym. Autorzy stosowali wyłącznie tensiometr. Stężenie roztworu okazuje znaczny wpływ na napięcie, które spada ze wzrostem stężenia (Rys. 14, krzywa dla melasu) początkowo znacznie, potem coraz słabiej; należy więc wykonywać pomiar zawsze w tem samym stężeniu, według propozycji autorów w 25° Bx. Na sposób przygotowania roztworu, który okazuje także wpływ na wynik pomiaru, podany jest przepis; sączenie uważane jest za zbyt czyste. Pomiar winien być wykonany: po 5 min., po 10 min. i t. d. aż do osiągnięcia wyników, różniących się nie więcej niż o 0,3 dyn/cm.

W części I podane są wyniki pomiarów, wykonanych w szeregu cukrowni. Napięcie soku, wyciśniętego z buraka, wynosi $\sigma_w = 91-97\%$ (σ_w wody = 100); zbadana została zależność napięcia od pH : w granicach od $pH = 6,2$ do $2,4$ — σ_w spada z 92 aż do około 80, tyleż mniej więcej wynosi σ_w soku, z którego usunięto koloidy przez zakwaszenie, ogrzanie i odciedzenie; zbadano zależność lepkości od pH i od usunięcia koloidów (Tabl. I i Rys. 15). σ_w soków dyfuzyjnych wynosi 82-88 (Tabl. II). Tabl. III podaje σ_w soków po I saturacji, soku rzadkiego i gęstego oraz cukrzycy I; w każdej z fabryk napięcia tych soków i cukrzycy różnią się mało, w różnych natomiast fabrykach — dość znacznie, według cyfr przeciętnych od 74 do 82; naogół napięcia soków oczyszczonych są niższe, niż soku dyfuzyjnego. Tablica IV podaje σ_w odcieków i cukrzycy dalszych rzutów; ze spadkiem współczynnika czystości spada napięcie, początkowo szybko, potem powoli (Rys. 16), np. σ_w cukrzycy I ($Q = 93,4$) wynosi 77,0, cukrzycy II ($Q = 87,3$) — 72,2, cukrzycy III ($Q = 76,2$) — 67,8, melasu ($Q = 61,5$) — 62,8. Tablica V podaje σ_w roztworów cukrów surowych i żółtych mączek: dla cukrów surowych ($Q = 96,5$) $\sigma_w = 81,0$; dla mączek ($Q = 95,0$) — 78,2; dla klarówek ($Q = 92,1$) — 76,0. Dla cukrów białych — $\sigma_w = 85-95$, przyczem lepszej jakości odpowiada wyższe napięcie.

Na zasadzie tych pomiarów autorzy sądzą, że w dzisiejszym stanie badań mierzenie napięć powierzchniowych soków i produktów w cukrowniach nie może jeszcze posiadać praktycznego znaczenia dla kontroli fabrykacji; jedynym produktem cukrowni, do którego oceny mierzenia napięcia już dzisiaj z korzyścią zastosowane być może, są cukry białe.

W części II, traktującej o napięciach powierzchniowych produktów rafinerskich, poddana jest szczegółowemu rozbirowi metoda pomiarów napięcia produktów o bardzo wysokiej czystości. Na zasadzie licznych własnych doświadczeń proponowany jest przepis, uwzględniający główne czynniki, wpływające na wynik pomiaru: stężenie roztworu winno wynosić 25° Bx.; kryształ i rafinadę należy rozpuszczać bez uprzedniego tłuczenia lub rozcierania na proszek; rozpuszczać należy szybko w gorącej wodzie (70° — 80°), zaraz po rozpuszczeniu ochłodzić do pokojowej temperatury; roztwór winien stać 30 min. przed nalaniem do naczynka pomiarowego, a przed tem nalaniem winien być energicznie wymieszany; mętnych roztworów nie trzeba przesączać; naczynko pomiarowe winno być płytkie, a ilość nalewanego roztworu zawsze jednakowa; po wlaniu roztworu do naczynka pozostawia się go bez poruszania przez 10 min., poczem wykonywa się pierwszy pomiar, po upływie dalszych 10 min. wykonywa się drugi pomiar i t. d. póty, póki następny pomiar nie będzie się różnił od poprzedniego nie więcej niż o jakie 0,1—0,2 dyn/cm, w każdym jednak razie nie przedłużając czasu całkowitego stania roztworu w naczynku ponad 30 min.

Systematyczne badania nad napięciem powierzchniowym produktów rafinerskich wykonane były w dużej rafinerji D. Na Rys. 19 podany jest schemat fabrykacji tej rafinerji, a w Tabl. VI spis głównych produktów z przytoczeniem analizy i znalezionych σ_w . Ze spadkiem współczynnika czystości napięcie naogół spada, np. dla rafinady z głów ($Q = 100$) $\sigma_w = 104,3$, dla ulepu zabiłowego ($Q = 99,3$) $\sigma_w = 103,7$, dla ulepu rafinadowego ($Q = 99,1$) $\sigma_w = 94,1$ i t. d.; prócz tego napięcie znacznie spada, bez widocznej różnicy w czystości, z pogorszeniem rafinerskiej jakości produktu, np. ze wzrostem mętności i zabarwienia roztworu, widać to szczególniej dobrze na cukrach białych, dla których σ_w waha się od 93,7 do 76,1.

Rys 20 i Tabl. VII podają σ_w roztworów rafinady, cukrów białych i mączek rafinerskich; napięcie zmienia się naogół zgodnie z wartością rafinerską produktu. Rys. 21 i Tabl. VIII podają σ_w ulepów rafinerskich; ulepy cedzone (mechanicznie i przez filtry kostne) posiadają napięcie o 15—20% wyższe od niecedzonych. Rys. 22 i Tabl. IX podają σ_w roztworów cukrzyc rafinerskich i odcieków od nich; mamy tu naogół dobrą zgodność między współczynnikiem czystości a napięciem powierzchniowym. Rys. 23 podaje σ_w wysłódów z filtrów kostnych; napięcie zagęszczonych wysłódów rzadkich jest względnie niskie, ok. 78. Rys. 24 podaje napięcie wody od mycia form, od płókania worków i t. d.; posiadają one pomimo nieznacznej gęstości niskie napięcia, napięcie to wzrasta po odcedzeniu. Wysłody z filtrów i wody od mycia form i worków niewątpliwie znacznie obniżają napięcie powierzchniowe produktów i ich wartość rafinerską.

Na zasadzie wykonanych badań autorzy wypowiadają pogląd, iż mierzenie napięcia powierzchniowego może być z korzyścią wprowadzone do kontroli jakości produktów w rafinerjach.

Prof. K. SMOLENSKI et Ing. M. WERKENTHIN.

Tensions superficielles des jus et des produits dans les sucreries et dans les raffineries,

Résumé.

L'étude présente contient les résultats de nombreuses déterminations de la tension superficielle des jus et des produits de la sucrerie de betteraves et du raffinage. Ces déterminations avaient été exécutées par les auteurs en 1926 et en 1927 dans plusieurs sucreries et dans la grande raffinerie de D.

L'introduction contient la description de la méthode appliquée pour déterminer la tension superficielle. Cette méthode est fondée sur de nombreuses expériences faites par les auteurs. Les appareils qu'on propose pour déterminer la tension superficielle sont: le stalagmomètre de Traube et le tensiomètre de Du Noüy; le premier indique la tension superficielle dynamique, le second — la tension superficielle statique si la solution reste préalablement pendant assez longtemps dans la capsule de mesurage sans être remuée. Dans leurs recherches les auteurs appliquèrent exclusivement le tensiomètre de Du Noüy. La concentration des solutions exerce une influence considérable sur la tension superficielle, la tension superficielle des solutions diminue à mesure que leur concentration augmente (fig. 14, courbe pour la mélasse) — plus rapidement d'abord, de plus en plus faiblement ensuite. La concentration des solutions étudiées doit en conséquence toujours être la même: selon la proposition des auteurs égale à 25 Bx. Les auteurs donnent ensuite des instructions spéciales sur la manière de préparer les solutions, vu qu'elle influence aussi les résultats des déterminations. La filtration des solutions est considérée comme superflue. Le premier mesurage de la tension superficielle d'une solution doit être exécuté dans 5 minutes, le second — dans 10 minutes, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne deux résultats différant l'un de l'autre pas plus que de 0,3 dyne/cm.

La première partie de l'article contient les résultats des déterminations de la tension superficielle faites dans les sucreries de betteraves. La tension superficielle σ_w du jus de betterave est 91—97% (la tension superficielle de l'eau pure est égale à 100). On étudia la dépendance de la tension superficielle des jus de leur pH: entre pH 6,2 et 2,4 la tension superficielle diminue de 92 jusqu'à environ 80; la même tension superficielle fut aussi constatée pour du jus de betterave dont on élimina les colloïdes à l'aide d'acidification, de réchauffement et de filtration. On étudia ensuite la dépendance de la viscosité du jus de betterave de son pH et du point de l'élimination des colloïdes (Table I et fig. 15). La tension superficielle (σ_w) des jus de diffusion est de 82—88 p. c. (Table II). Table III contient des données sur la tension superficielle (σ_w) des jus de 1-ère carbonatation, des jus épurés, des sirops et des masses-cuites de 1-er jet. Dans chacune des sucreries les tensions superficielles de ces produits diffèrent peu les unes des autres, dans les différentes sucreries elles sont cependant différentes; selon les données moyennes pour les produits de chaque sucrerie elles varient de 74 p. c. pour l'une des sucreries

à 82 p. c. pour une autre. Les tensions superficielles des jus épurés sont en général inférieures aux tensions superficielles du jus de diffusion. Table IV présente les tensions superficielles des égouts et des masses-cuites de II-ième et de III-ième jets. La tension superficielle de ces produits diminue à mesure que leur pureté s'abaisse, plus rapidement d'abord plus faiblement ensuite (fig. 16), par exemple: masse-cuite de I-er jet $Q = 93.4$, $\sigma_w = 77.0$, masse-cuite de II-ième jet $Q = 87.3$, $\sigma_w = 72.2$, masse-cuite de III-ième jet $Q = 76.2$, $\sigma_w = 67.8$, mélasse $Q = 61.5$, $\sigma_w = 62.8$. Les tensions superficielles des solutions des sucres bruts et des sucres de II-ième et de III-ième jets sont contenues dans Table V: sucres bruts: $Q = 96.5$, $\sigma_w = 81.0$, sucres des arrière-produits: $Q = 95.0$, $\sigma_w = 78.2$, sirops de refonte: $Q = 92.1$, $\sigma_w = 76.0$. Les solutions des sucres blancs ont une tension superficielle σ_w de 85 p. c. à 95 p. c., où les tensions superficielles supérieures répondent à une meilleure qualité de sucre.

En se basant sur les résultats obtenus, les auteurs sont de l'avis, que dans l'état où ces études sont à présent — la détermination de la tension superficielle des jus et des produits dans les sucreries de betteraves ne pourrait guère posséder une importance pratique pour le contrôle de la fabrication. Le seul produit des sucreries de betteraves qui pourrait être qualifié avec succès déjà à ce moment par la détermination de sa tension superficielle — c'est le sucre blanc.

La seconde partie de l'article contient des données sur la tension superficielle des produits de raffinerie. Les auteurs examinent en premier ordre la méthode de la détermination de la tension superficielle des produits de haute pureté. En se fondant sur leurs propres expériences les auteurs proposent un procédé dans lequel les principaux facteurs qui influencent la tension superficielle sont pris en considération: la concentration des solutions doit être de 25° Bx.; le sucre cristallique et le sucre en morceaux doivent être dissouts sans être broyés préalablement en poudre; la dissolution doit être exécutée rapidement avec de l'eau chaude à la température 70°—80°; la solution doit être refroidie à la température normale immédiatement après la dissolution complète du produit. La solution doit rester pendant 30 minutes dans le récipient sans être remuée, ensuite elle doit être mélangée énergiquement et transvasée dans la capsule de mesurage. On ne filtre pas les solutions troubles. La capsule de mesurage doit être plate et la quantité de solution qu'on y verse doit toujours être la même. Après être versée dans la capsule de mesurage, la solution doit y rester sans être remuée pendant 10 minutes, après lesquelles on exécute le premier mesurage, 10 minutes après — le second mesurage — et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on obtienne deux résultats successifs différant l'un de l'autre pas plus que de 0.1—0.2 dyne/cm. environ. Il est cependant recommandable de ne pas prolonger le temps entier, pendant lequel la solution reste dans la capsule, au-delà des 30 minutes.

Les études systématiques sur la tension superficielle des produits de raffinerie furent exécutées dans la grande raffinerie de D. Fig. 19 représente le cours de la fabrication dans cette raffinerie. Table VI contient l'énumération des principaux produits, leurs analyses et leurs tensions superficielles σ_w . En général — la tension superficielle diminue avec la diminution de la pureté des produits, par exemple: sucre raffiné (des pains

de sucre pilés): $Q = 100$, $\sigma_w = 104.3$, liqueur de clairçage: $Q = 99.3$, $\sigma_w = 103.7$, liqueur pour la cuite du sucre raffiné: $Q = 99.1$, $\sigma_w = 94.1$, etc. On constata aussi que la tension superficielle diminue considérablement sans qu'il y ait différence évidente dans la pureté des produits, mais lorsque la valeur des produits sous rapport de raffinage s'abaisse, par exemple si il y a augmentation de turbidité, ou de coloration des solutions. Ce fait est particulièrement évident pour les sucres blancs, pour lesquelles σ_w varie entre 93.7 — 76.1.

Fig. 20 et Table VII contiennent les données sur la tension superficielle des sucres raffinés, des sucres blancs de betteraves et des sucres raffinés des arrière-produits. La tension superficielle change en général en concordance avec la valeur des produits pour le raffinage. Fig. 21 et Table VII donnent les tensions superficielles des liqueurs servant à la cuite du sucre raffiné: les liqueurs qui ont subi la filtration mécanique et la filtration à noir possèdent une tension superficielle supérieure à celle des liqueurs non-filtrées, la différence est de 15 à 20 pour cent. Fig. 22 et Table IX présentent les tensions superficielles des masses-cuites et des égouts; on peut y constater une bonne concordance entre la pureté des produits et leur tension superficielle. Les tensions superficielles des eaux de lavage des filtres à noir sont représentées sur fig. 23; les eaux plus diluées provenant de la fin du lavage des filtres à noir et concentrées ensuite par procédé de fabrication ont une tension superficielle relativement basse, près de 78. Fig. 24 représente la tension superficielle des eaux de lavage des formes des pains de sucre et des sacs des filtres mécaniques; les tensions superficielles de ces eaux sont basses, quoique leur concentration n'est pas considérable; après être filtrées ces eaux montrent une tension superficielle plus élevée. Les eaux de lavage qu'on rentre dans la fabrication abaissent indiscutablement la tension superficielle des produits et diminuent leur valeur pour le raffinage.

En se basant sur les résultats de leurs études, les auteurs sont de l'opinion que la détermination de la tension superficielle peut être introduite avec succès dans le contrôle des produits de raffinerie.