

O wpływie niektórych czynników na wartość klejową krochmalu ziemniaczanego

Sur l'influence de quelques facteurs sur le rendement de l'amidon de pomme de terre

Inż. HENRYK NIEWIADOMSKI

Zakład Technologji Chemicznej Przemysłu Rolniczego Politechniki Lwowskiej

Laboratorjum Fabryki Krochmalu Ziemniaczanego firmy „Lubań-Wronki“ S. A. Oddział w Toruniu

Nadeszło 27 grudnia 1935

Część I.

Metodyka pracy.

Badania nad wartością klejową krochmalu, w pierwszym rzędzie interesujące dla przemysłu, stanowią również pewną drogę wiodącą do rozwiązania zagadnienia budowy drobin skrobiowej. Dlatego też zbadanie zjawiska klejkowania oraz całego kompleksu różnych czynników, wpływających pośrednio lub bezpośrednio na wiskozę kleiku krochmalowego, leży zarówno w sferze zainteresowań naukowych jak też i przemysłowych. Idąc po myśli tych zapatrywań, poświęcono powyższym, jak też i im pokrewnym tematom wiele doświadczeń laboratoryjnych oraz rozważań teoretycznych, nie wyjaśniono jednak dotychczas bezspornie wielu zagadnień z tej dziedziny.

I tak na przykład wśród badań czysto naukowych H. Staudinger (1) przyznaje, że skrobia zajmuje wyjątkowo stanowisko wśród ciał wysoko-drobinowych i że ze względu na łatwość odbudowy istnieją poważne trudności przy oznaczeniu jej ciężaru drobinowego przy pomocy określenia lepkości kleików. Tak samo K. Meyer i H. Mark (2) dla wytłomaczenia powodów zmienności wiskozy kleików przytaczają kilka różnych hipotez, co też dowodzi niezupełnego zbadania tego ciała pod względem fizyko-chemicznym.

Nie inaczej też przedstawiają się stosunki w dziedzinie badań o znaczeniu praktycznym. Samo pojęcie bowiem wartości klejowej nie jest ściśle określone, metody jej oznaczania i obliczania często się zmieniają, a na temat różnych wpływów, od jakich jest ona zależną, ukazało się wiele publikacyj, których wyniki

nie rzadko są sobie wręcz przeciwne. Cóż więc zdarza się często, że ten sam autor po pewnym czasie zmienia swoje poglądy, gdyż rezultaty prac doświadczalnych zmuszają go do tego. Wszelkie takie częściowe zmiany zapatrywań czy też diametralne ich różnice znajdują wprawdzie tłumaczenia, ale są to jedynie usiłowania często nie przemawiające zbyt do przekonania. Nic więc dziwnego, że temat o tylu możliwościach badawczych jest bardzo wdzięczny dzięki swej użyteczności dla celów przemysłowych. Wobec bowiem znacznej ilości wysuniętych teoryj z dziedziny budowy skrobi i związku różnych jej własności z jej budową warto pokusić się o zebranie materiału doświadczalnego, z pominięciem strony czysto teoretycznej. Zebrane w ten sposób wiadomości będą nabytkiem nie tylko dla późniejszych teoretyków, ale już obecnie skorzysta z nich przemysł krochmalniczy. Przemysł ten wszedł na drogę naukowo-badawczą, by w ten sposób dostosować swą produkcję do wymogów odbiorców. Przyczyny bowiem wad, czy też zalet pewnych gatunków krochmalu ziemniaczanego były nieznane i znaczne powstały trudności, gdy chciano w sposób dowolny nadawać produktom te, czy inne cechy.

Jedną z takich ważnych dla krochmalu cech jest wartość klejowa, której znaczenie, a zarazem pojęcie i normy już cyfrowo ujęte, rozpowszechniły się szeroko pośród konsumentów krochmalu ziemniaczanego.

Wobec znależenia któregoś nabrąta ta kwestja, postanowilem określić szczegółowo metody oznaczania i obliczania wartości klejowej, a następnie znaleźć sposób otrzymywania krochmalu o określonej z góry klejkowości.

Rozwiązanie tego zadania przez zbadanie metodyki pomiarowej, oraz całego szeregu wpływów różnorodnych czynników na wartość klejową, pozwoli między innymi wyjaśnić też powody różnorodności wniosków i wyników otrzymywanych przez poszczególnych badaczy. Muszę jednak zgóry zaznaczyć, że aczkolwiek opisane poniżej doświadczenia i ich wyniki nasuwają pewne przypuszczenia sięgające w głąb istoty badanych tu procesów zachodzących w ziarnie skrobi — to jednak nie są one bezwzględnie wskaźnikiem dla obalenia czy też budowania teorii; należy je raczej uważać za punkty wyjścia dla dalszych w tych kierunkach badań.

Metoda oznaczania wartości klejowej.

Wartość klejowa czyli klejkowatość nie jest pojęciem ściśle określonym, wyraża ona tylko w wielkościach względnych zdolności krochmalu wywoływania pewnego efektu, ważnego dla danego toku fabrykacji. I aczkolwiek przy przemysłowym zastosowaniu krochmalu wymagania odbiorców idą pod tym względem w różnych kierunkach, to jednak na dnie innych cech, objętych tą nazwą, leży jako czynnik główny lepkość czyli wiskoza kleiku.

Tak na przykład przemysł włókienniczy poszukuje krochmalu, które mają jaknajwiększą wiskozę kleiku — podczas gdy dla fabrykantów opłatków najodpowiedniejszym okazał się krochmal o dużej zdolności usztywniania, która zawsze chodzi w parze z małą lepkością, podobnie, jak to jest u krochmalu ryżowego.

Wartość klejową określa się wiskożą kleiku, a oblicza, wyrażając w procentach, według pewnego wzorca. Przy oznaczaniu więc trudności eksperymentalne wiążą się głównie z przyrządzaniem kleiku zawsze w tych samych, aż do najdrobniejszych szczegółów, warunkach.

Metodę oznaczania lepkości kleiku w wiskozymetrze opartym na pomiarze czasu wpływu badanej cieczy, ogłosił początkowo O. Wolff (3); następnie zaś A. Parlow (4, 5), podając przepis oznaczenia, zaproponował ulepszony przez siebie wiskozymetr, nadający się specjalnie do prac z kleikami. Opis metody został później przez autora uzupełniony i zmieniony (6), w międzyczasie jednak (w roku 1930/31) panowała niejasność pod względem długości czasu klejkowania, co miało wielki wpływ na wyniki oznaczeń.

Rozpoczynając w roku 1930 prace moje nad klejkowatością, przystąpiłem przede wszystkim do wyznaczenia tego czasokresu, by na tej drodze, usuwając brak, jaki posia-

dała metoda Parlowa, podać zupełnie jasną metodykę pomiarową.

Koncentracja: Stosownie do przepisu Parlowa stężenie kleiku miało wynosić 0,48% suchej substancji, czyli 0,6% krochmalu z 20% wody, a w 250 cm³ roztworu 1,5 g. Jeżeli więc badany krochmal posiadał inną, niż 20%-ową, zawartość wody, odważyłem go tyle, by po przeliczeniu na suchą substancję wykazał stężenie kleiku 0,48%. Gdy zawartość wody nie różniła się zbytnio od 20%, to brałem do oznaczenia normalną ilość 1,5 g, a procent wilgotności uwzględniałem przy obliczeniu. Odważanie krochmalu następowało z dokładnością $\pm 0,005$ g.

H. Staudinger (7) twierdzi, że przy oznaczaniu wiskozy roztworów koloidów drobinowych — do których zalicza się skrobi — należy stosować koncentracji wyższej niż graniczna a więc ta, przy której sol przechodzi w żel. Powyżej bowiem tego punktu wchodzi w grę zjawiska bardzo skomplikowane, a uzyskane wyniki nie dadzą się porównywać. Staudinger przytacza koncentracje graniczne dla szeregu koloidów drobinowych i aczkolwiek między niemi niema skrobi, to jednak przypuszczalnie stężenie to wynosi mniej niż 0,2% (celuloza 0,24%). Ponieważ jednak niniejsza rozprawa w swym temacie i doświadczeniach ujęta jest przede wszystkim z technologicznego punktu widzenia, więc musiałem pracować z większymi stężeniami, a mianowicie takimi, które zarówno w przemyśle jak i w laboratorjach badawczych są stosowane.

Klejkowanie: Po odważeniu próbki, krochmalu (1,5 g) przenosiłem ją do kolby na 300 — 350 cm³ i dodawałem 247 g wody (lub też 3 g krochmalu z 497 g wody) poczem energicznie mieszając pałeczką stawiałem kolbę do wrzącej łaźni wodnej, zanurzając ją aż po szyjkę. Od chwili gdy woda w łaźni zaczęła ponownie wrzeć (po chwilowym oziębieniu) prowadziłem klejkowanie przez różną ilość minut, by znaleźć niepodaną w przepisie wartość. Następnie przenosiłem kolbę na siatkę i ogrzewałem palnikiem do miernego wrzenia przez trzy minuty. Licząc od ukazania się pierwszej bańki. Podczas tych operacji kleik ciągle mieszałem pręcikiem szklanym. Po schłodzeniu kolbki w bieżącej wodzie wodociągowej uzupełniałem drogą ważenia zawartość wody do 250 cm³ i ustalałem temperaturę na 20°.

Dokładność uzupełnienia wody była $\pm 0,1$ g, mierzenia czasu $\pm 0,2$ sek, ustalania temperatura $\pm 0,5$).

Gotowe kleiki wlewałem do próbek i pozostawiałem przez 24 godz w spokoju — o ile po tym czasie płyn zachował w całej swej masie jednolity wygląd i nie nastąpiło wy-

dzielenie wodnistej warstwy u góry, to sklejkowanie było całkowite. W ten sposób okazało się, że już po 12 — 13 min ogrzewania w łaźni wodnej wszystkie krochmale zostają sklejowane, co było podstawą do przyjęcia przeze mnie czasokresu 12,5 min za normę pomiarową. Oczywiście niezależnie od tego, każdy kleik poddawałem bezpośrednio po tym czasokresie 3-minutowemu gotowaniu. Okres 12,5 min jest wystarczający do zupełnego sklejkowania w temperaturze poniżej 100°, a nie wpływa jeszcze obniżająco na lepkość. Przy skróceniu go możnaby wprowadzić uzyskać u niektórych krochmali większą wiskozę, ale wtedy czułość oznaczenia na najdrobniejsze nawet wpływy uboczne stałaby się nadmiernie wielka. Im bowiem dłużej ogrzewamy kleik do temperatury nieco poniżej 100°, tembardziej obniża on swą lepkość, ale też tem silniej się ona stabilizuje wobec wpływów ubocznych. Przyjęty przeze mnie okres 12,5 min wydaje się też dlatego optymalnym dla prac porównawczych większych ilości próbek, a więc dla badań naukowych, że podaje wartości rzeczywiste, nie sztucznie wyśrubowane, które nietylko za najdrobniejszym zanieczyszczeniem, ale nawet samorzutnie w bardzo krótkim czasie silnie opadają.

Próby te wykazały przytem, że nawet nieznaczne różnice pod względem długości czasu ogrzewania są niedopuszczalne. Dlatego też stosowaną przezemnie metodę należałoby uznać za właściwszą niż sposób zaproponowany przez A. Parlowa (6), w którym długość klejkowania regulowana jest wyznaczeniem temperatury do jakiej należy kleik ogrzewać, wzamian za podanie odpowiedniego czasokresu, co jest najistotniejszym.

Pomiar lepkości kleiku: Przygotowany, jak wyżej opisano, kleik wlewałem do wiskozymetru Parlowa, którego temperatura była przy pomocy płaszczka wodnego ustalona na 20° i następnie oznaczałem (z dokładnością — 0,5 sek) przy pomocy stopera czas wypływu ustalonej (wiskozymetrem) objętości.

W ten sposób wykonywałem oznaczenia wartości klejkowych w ciągu tej pracy.

Szczegóły oznaczeń podane są częściowo w wymienionej już pracy O. Wolffa (3), w artykułach A. Parlowa (10) i pozatem wynikają z doświadczeń M. Sameca (8, 9). Autor ten badał różnice, jakie zachodzą między lepkością kleiku przyrządzonego z krochmalu wypłókanego z ziemniaków wodą dystylowaną oraz wodociągową. Okazało się przytem, że zelknięcie się skrobi z wodą wodociągową podnosiło wiskozę kleiku, choć był on w każdym wypadku sporządzony na wodzie dystylowanej. M. Samec tłumaczy to zjawisko tworzeniem się soli kwasu amylo-

fosforowego, znajdującego się w skrobi ziemniaczanej, dzięki zasadom zawartym w wodzie wodociągowej.

Wprost przeciwnie natomiast działa obecność wody wodociągowej w samym kleiku. Już O. Wolff (3) wypowiedział pod tym względem pewne przewidywania, które doświadczeniami mojemu na kilku próbkach (A, B, C) potwierdziłem. Jak bowiem z zestawienia widać, dodatek trzech kropli wody wodociągowej do wody dystylowanej jaką użyłem do normalnie zresztą przeprowadzonego pomiaru wywołał rzeczywiście obniżający skutek:

Krochmal próbka	Czas wypływu kleiku w sekundach	
	woda dyst.	woda dystylowana zanieczyszczona
B	69,5	66,5
A	186,0	109,0
C	115,0	93,5

Wogóle należy podkreślić konieczność jaknajwiększej czystości podczas całej pracy. Materiał kolby nie jest obojętny, najlepiej używać naczyń kwarcowych, ewentualnie można wykonywać pomiary w szkłe jenajskiem, ale rzeczą nader pożądaną, by pręcik użyty do mieszania był również z tego samego szkła. Przy oznaczeniach moich używałem kolb i pręcików ze szkła jenajskiego. Wszystkie przyrządy, z którymi styka się krochmal i następnie kleik, musi się wygotować wodą dystylowaną i nie można ich następnie wycierać płótnem. Naczynko wagowe osuszać najlepiej w suszarce, lub też przy pomocy bibuły.

Jak z powyższego opisu metody oznaczania lepkości zdaje się wynikać, ścisłość rezultatu tak dalece zależy od warunków doświadczenia, których cyfrowo nie da się ująć, że zapewne wyznaczenie błędu bezwzględnego byłoby niecelowe. Błąd spowodowany ważeniem krochmalu i wody oraz mierzeniem temperatur i czasu w normalnych warunkach laboratoryjnych będzie wielokrotnie mniejszy od rzeczywistego błędu, wynikłego z niezależnych od nas procesów, zachodzących wewnątrz ziarna skrobi. Nie mniej jednak badacze jak A. Parlow (10) stwierdzają, że błąd doświadczalny po przeliczeniu na wartość klejową w stosunku do wzorca może wynosić dla tych oznaczeń 5% wartości klejowej.

Obliczanie wartości klejowej.

Oznaczony w opisany wyżej sposób czas wypływu, będący funkcją lepkości, przelicza się na procent wartości klejowej w stosunku do wzorcowego krochmalu. Jeżeli jednak wyrażone w ten sposób wielkości mają mieć

wszędzie tę samą wartość, to oczywiście musi być tylko jeden krochmal wzorcowy. Dotychczas jednak panuje pod tym względem brak definitywnego ustalenia, co uzewnętrznia się podawaniem podwójnych wyników, opartych na dwóch różnych krochmalach wzorcowych, zaproponowanych przez O. Wolffa.

Pierwszy z nich (A) był to krochmal, wzięty w r. 1924 przez O. Wolffa za podstawę pomiaru lepkości innych krochmalii. Zależność czasu wypływu 200 cm³ tego kleiku z wiskozymetru Englera o wartości wodnej 52 sek, od jego stężenia przedstawia rycina 1. Wzorca tego O. Wolff sam nie publikował tylko wspomina o nim w swej pracy (3). Krzywą wyrażającą powyższą zależność według Wolffa opublikował W. Bielicki (11) na podstawie wykresu dostarczonego mu przez O. Wolffa w drodze prywatnej.

Drugi wzorzec (B) zaproponowany był przez O. Wolffa (3) w postaci krochmalu, dla którego tenże autor podał lepkość kleiku w różnych stężeniach według pomiarów wiskozymetrem Lavaczek'a. Te lepkości przeniesiono potem (Schulz-Parlow) w Instytucie berlińskim (Forschungsanstalt für Stärkefabrikation) na stosunki lepkości roztworów gliceryny mierzonych wiskozymetrem Parlowa i podano je w tablicy identycznej z tablicą 1 (5). Przez to ułatwiono naturalnie w sposób zasadniczy pomiar wartości klejowej według tego wzorca.

Oba wyżej scharakteryzowane krochmale wzorcowe były podstawą dla obliczeń w przemyśle krochmalniczym, wynikały więc z tego powodu nieporozumienia, a laboratorja miały niepotrzebne trudności, podając w każdym wypadku równoległe oba wyniki obok siebie. W ostatnich jednak czasach (rok 1930) zaczęto wyraźnie zwracać się do wzorca B, opierając obliczenia na podanej poniżej tablicy 1, czego dowodem jest naprzykład artykuł A. Parlowa (12), późniejsze publikacje w Z. Spiritus Ind. oraz zwyczaj używane w stosunkach pomiędzy fabrykami krochmalu ziemniaczanego. Obliczenia te według oryginalnego przepisu przedstawiały się w sposób następujący:

1) Oznaczona ilość sekund czasu wypływu odpowiada pewnemu stężeniu gliceryny, co odczytuje się z krzywej cechowania wyznaczonej dla każdego wiskozymetru.

2) Stężenie gliceryny przelicza się z pomocą tablicy 1 na ilość *g* krochmalu wzorcowego B w 500 *g* kleiku.

3) Określoną ilość *g* krochmalu wzorcowego B (*a*) wstawia się do wzoru: $\%K = 2667 a : (100 - w)$ i oblicza szukaną wielkość $\%K$.

TABLICA 1.

Tablica charakteryzująca wzorzec B. Ilości *g* krochmalu wzorcowego w 500 *g* kleiku i różne roztwory wodne gliceryny, które w t 20^o wykazują ten sam czas wypływu.

% g		% g		% g	
glic.	kroch. B.	glic.	kroch. B.	glic.	kroch. B.
0	0	63,4	5,21	67,2	5,81
5	0,15	63,5	5,22	67,4	5,84
10	0,48	63,6	5,24	67,6	5,87
20	1,40	63,7	5,26	67,8	5,90
25	1,90	63,8	5,27	68,0	5,94
30	2,22	63,9	5,29	68,2	5,98
32	2,36	64,0	5,31	68,4	6,02
34	2,44	64,1	5,33	68,6	6,05
36	2,56	64,2	5,35	68,8	6,09
38	2,72	64,3	5,37	69,0	6,12
40	2,86	64,4	5,39	69,5	6,22
42	3,04	64,5	5,40	70,0	6,32
44	3,22	64,6	5,42	71,0	6,50
46	3,47	64,7	5,44	71,5	6,62
48	3,65	64,8	5,45	72,0	6,74
50	3,83	64,9	5,46	72,5	6,85
52	4,02	65,0	5,47	73,0	6,99
54	4,20	65,2	5,50	73,5	7,13
56	4,38	65,4	5,52	74,0	7,28
58	4,56	65,6	5,55	74,5	7,43
60	4,75	66,8	5,58	75,0	7,60
61	4,88	66,0	5,62	75,5	7,77
62	5,01	66,2	5,65	76,0	7,94
63	5,15	66,4	5,68	76,5	8,11
63,1	5,16	66,6	5,71	77,0	8,25
63,2	5,18	66,8	5,74	77,5	8,39
63,3	5,19	67,0	5,78	78,0	8,54

Podany wyżej wzór jest uproszczoną formą wywodzącą się w sposób następujący:

$$\%K = \frac{100 \cdot \text{ilość } g \text{ krochmalu wzorcowego } (a)}{\text{ilość } g \text{ odważona do pomiaru}}$$

gdy zaś do pomiaru bierze się 3 *g* w 500 *g* kleiku, to wzór brzmi:

$$\%K = 100 a : 3$$

jeżeli jednak krochmal ma inną zawartość wody (*w*) niż 20%, to

$$\%K = \frac{100 \cdot a \cdot 80}{3 (100 - w)}$$

lub

$$\%K = 2667 a : (1000 - w)$$

Przy przeliczaniu zaś wartości klejowej wyrażonej podług wzorca A na wzorzec B należy:

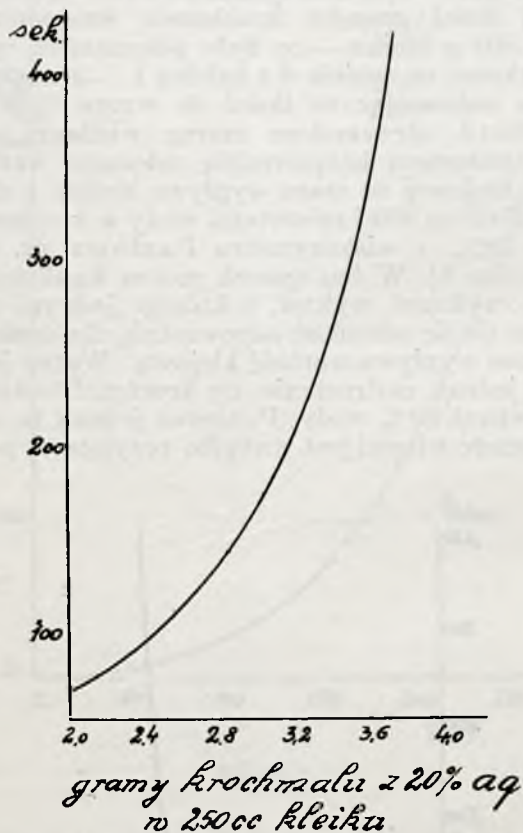
1) Pomnożyć tę wartość przez 1,5 i podzielić przez 100 celem znalezienia ilości gramów krochmalu wzorcowego A, odpowiadającej tej klejkowości.

2) Odczytać z krzywej (Rycina 1) ilość sekund określoną dla wypływu 200 cm³ kleiku przyrządzonego ze znalezionej ilości gramów krochmalu wzorcowego.

3) Tę ilość sekund przeliczyć przy użyciu wykresu (Rycina 2) na czas wypływu z wiskozymetru Parlowa.

4) Znaleziony w ten sposób czas przeliczyć jak to wyżej podano na wartość klejową według wzorca B.

Celem przyjęcia w pracach moich jednego z dwóch wyżej opisanych krochmali (A, B) za wzorzec, oraz zanalizowania różnic między oboma, przeprowadziłem odpowiednie



Rycina 1.

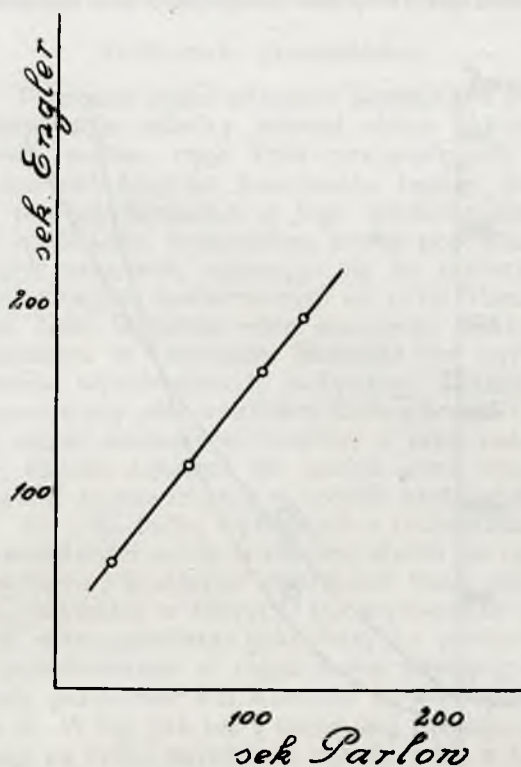
Zależność czasu wpływu 200 cm kleiku od jego stężenia w wiskozymetrze Englera przy t 20°.

Krzywa charakterystyczna dla wzorca A.

przeliczenie. Ponieważ jednak oba krochmalle określone były w zupełnie inny sposób, zarówno pod względem wiskozymetrów jak i koncentracji kleików, więc należało sprowadzić je do wspólnej platformy, przez porównanie czasu wpływu kleików, przyrządzonych w różnych ilości gramów danego krochmalu wzorcowego (A, B) w 250 g kleiku, z wiskozymetru Parlowa. By dojść do tego stadjum, należało wykonać z krochmalen wzorcowym A następującą operację graficzno-rachunkową:

Czasy wpływu z wiskozymetru Englera podane na rycinie 1 przeliczyć na czasy wpływu z wiskozymetru Parlowa Nr. 68 (takim aparatem pracowałem). Zasada obu aparatów jest ta sama, gdyż tarcie wewnętrzne cieczy określa się w nich czasem wpływu znanej objętości przez zwężony otwór.

Ponieważ zależność czasów wpływu z obu tych wiskozymetrów będzie prosta, więc po znalezieniu dwóch punktów przy pomocy roztworów gliceryny można wykreślić odpowiednią prostą (rycina 2).



Rycina 2.

Czas wpływu z Parlowa	30	70	110	130 sek
„ „ z Englera	67	119	170	195 „

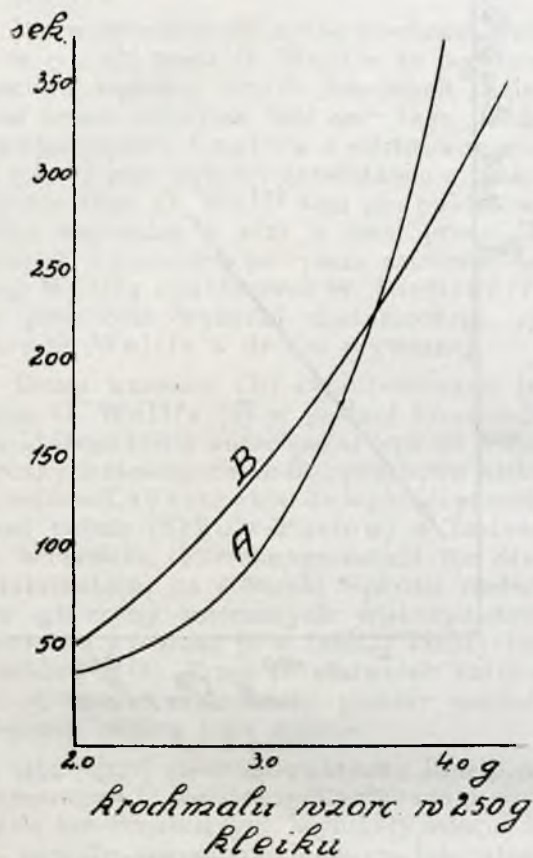
Przy pomocy tego wykresu, przeliczając poszczególne punkty, otrzymałem zależność czasu wpływu kleiku przyrządzonego z krochmalu wzorcowego A z wiskozymetru Parlowa, od jego stężenia (ilości g tego krochmalu w 250 g kleiku (rycina 3).

Następnie przystąpiłem do odpowiednich przeliczeń dla krochmalu wzorcowego B:

1) Wycechowałem wiskozymetr Parlowa nr. 68 różnymi roztworami gliceryny; stężenia tych roztworów oznaczane były przy pomocy piknometru i odpowiedniej tablicy; temperaturę utrzymywałem z dokładnością $\pm 0,5^\circ$. W ten sposób powstał wykres na rycinie 4, przedstawiający zależność czasu wpływu różnych roztworów gliceryny od ich stężeń, w wiskozymetrze Parlowa nr. 68.

2) Przy pomocy tego wykresu i tablicy 1 przeliczyłem czasy wpływu, określone dla różnych ilości gramów krochmalu w 500 g kleiku na ilości gramów w 250 g kleiku, a temsamem uzyskałem identyczne z krochmalen wzorcowym A podstawy porównań (rycina 3).

Otrzymany w ten sposób materiał można było przedyskutować i na tej podstawie zakwalifikować jeden z tych dwóch krochmali wzorcowych jako odpowiedniejszy wzorzec. Porównanie obu krzywych na wykresie (rycyna 3) prowadzi do następujących wniosków:



Rycina 3.

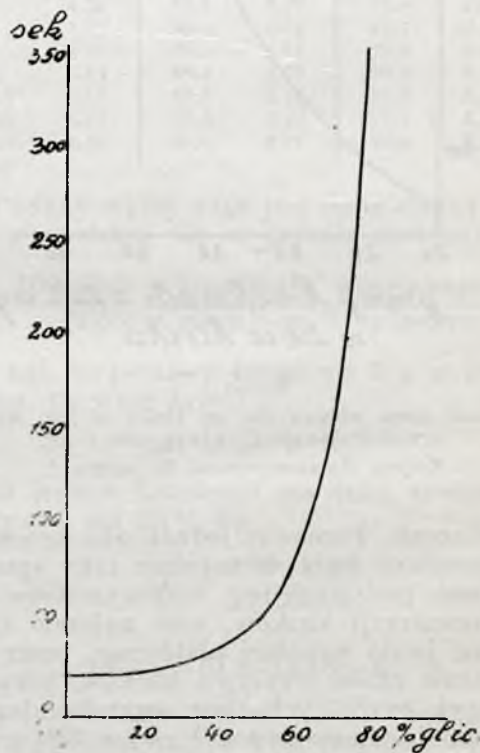
1) Oba krochmala wzorcowe A. i B posiadają stosunkowo bardzo niską wartość klejową (jeżeli wartość klejową będziemy wyrażać procentowym stosunkiem lepkości wobec dawnego wzorca) i poważna większość kadanych próbek będzie wykazywać wielkość powyżej 100%. Dlatego też krochmal wzorcowy B, posiadający w niższych stężeniach większą lepkość kleiku, będzie odpowiedniejszy jako wzorzec.

2) W interwale najczęstszych porównań krochmal B wykazuje prawie że prostą zależność lepkości swego kleiku od jego stężenia, dlatego też będzie lepiej liczbowo charakteryzował wartości klejowe innych krochmali, gdyż cyfry, określające tę wielkość, dadzą wyraz w sposób jaśniejszy rzeczywistej wiskozie kleików. Krochmal wzorcowy A reprezentowany jest krzywą o charakterze parabolicznym, dlatego też duże nawet różnice w lepkościach kleików będą wyrażone sto-

sunkowo niewielkimi różnicami cyfrowymi ich wartości klejowych.

Z tych więc dwóch względów uznałem krochmal wzorcowy B za odpowiedniejszy jako wzorzec.

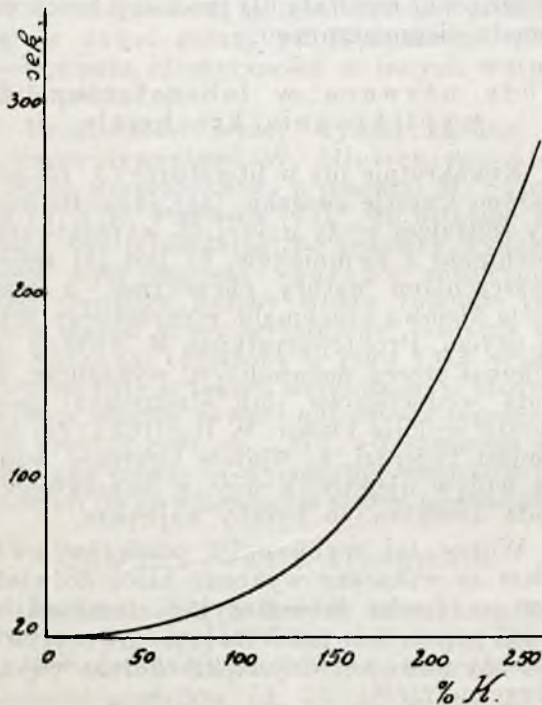
Pozatem dla uproszczenia obliczeń wykreśliłem krzywą, określającą zależność czasu wypływu (z wiskozymetru Parlova nr. 68) od ilości gramów krochmalu wzorcowego w 500 g kleiku — co było połączeniem cyfr wykresu na rycinie 4 z tablicą I — a następnie wstawiając te ilości do wzoru $\%K = 100a : 3$ otrzymałem szereg wielkości K, a temsamem bezpośrednią zależność wartości klejowej od czasu wypływu kleiku, o stężeniu 3 na 500 i zawartości wody w krochmalu 20%, z wiskozymetru Parlova nr. 68 (rycyna 5). W ten sposób można każdorazowo wykonać wykres, z którego jednym odtem da się odszukać odpowiednią dla danego czasu wypływu wartość klejową. Ważne jest tu jednak zastrzeżenie, by krochmal badany zawierał 20% wody. Ponieważ jednak ta zawartość wilgoci jest nietylko przyjęta w nor-



Rycina 4.

mach handlowych za obowiązującą, ale jest też w naszych warunkach atmosferycznych wyrazem stanu równowagi między krochmallem a wodą, o czym pisze Sprockhoff (26), a więc znaczna większość próbek wykazuje tę właśnie wilgotność. Jeżeli jednak ilość wody w krochmalu różni się o kilka procent od normalnej zawartości 20%, to należy wyko-

nać odpowiednią poprawkę przy odczycie z krzywej (rycina 5). Poprawka ta jest bardzo zbliżona do stosunku: 0,5% różnicy w zawartości wody odpowiada 1% *K*. Jeżeli więc na przykład krochmal zawierał 21% wody, to po odczytaniu z krzywej jego klejkowości np. 145%, należy dodać 2% jako poprawkę, czyli że wynik brzmieć będzie



Rycina 5.

147% *K*. Jakkolwiek poprawka taka przy wyższych wartościach klejowych jest niezupełnie ścisła, to jednak nie odgrywa to większej roli wobec tego, że same pomiary mogą wykazywać 5%-owe różnice w wynikach, co jest dopuszczalne ze względu na niemożność ustalenia wszelkich warunków. Gdy więc dwa wyniki oznaczeń tej samej próbki różnią się o 4% *K*, np. 192 i 196, to obliczanie miejsc dziesiętnych niema żadnego celu, a więc szczegółowe poprawki zmieniające wartość poniżej 1% *K* byłyby bezprzedmiotowe.

Reasumując te wywody, przyszedłem do przekonania, że należałoby wykreślać dla każdego wiskozymetru krzywą dla wartości klejowej i czasu, opartą na wycechowaniu go gliceryną i przeliczeniu roztworu tejże na krochmal wzorcowy B, oraz obliczać wyniki bezpośrednio przez jeden odczyt z tak otrzymanego wykresu. Zmniejszący to wielokrotnie ilość czasu, potrzebną do osiągnięcia wyników na podstawie wykonanego pomiaru.

W pracy tej wartości klejowe (*K*) obliczałem w sposób wyżej opisany, naturalnie

z uwzględnieniem ilości branej do pomiaru i wilgotności krochmalu.

CZEŚĆ II.

Badania nad wpływami różnych czynników.

Gatunek ziemniaka.

Ponieważ różne odmiany ziemniaków charakteryzuje między innymi różna skrobiowość, można więc było przypuszczać, że i wartość klejowa krochmalu będzie stała w pewnej łączności z jego pochodzeniem. W myśl tego, wykonałem szereg porównawczych oznaczeń, opierając się na materiale wyjściowym, dostarczonym mi przez Pomorską Izbę Rolniczą oraz niemiecki Związek Rolników w Chelmnie. Materiał ten był ze strony wymienionych instytucji dokładnie opracowany pod względem hodowlanym tak, że mimo wielkiej ostrożności z jaką należy się zawsze zabierać do takich prac, rozpocząłem doświadczenia w sposób następujący:

10 — 15 bulw, wybranych z zachowaniem przeciętności co do wielkości, starto na ręcznej tarce i krochmal wypłokano wodą rzecznaną, używaną w fabryce. Po wysuszeniu próbek w temperaturze pokojowej na powietrzu i przechowaniu w ciągu 5-ciu miesięcy zostały oznaczone ich wartości klejowe (tablica 2). W tej, jak też i następnej tablicy, podane są tylko najwyższe wyniki jakie z każdej serji otrzymano, podstawą bowiem porównań są maksymalne lepkości kleików, wykazane w określonych warunkach pomiaru. Wyniki niższe należy uznać za niemiarodajne czyto dzięki zanieczyszczeniu krochmalu, czy też niezupełnemu sklejkowaniu.

TABLICA 2.

Serja I.	Serja II.
Gleba: humusowa, lekka, słabo piaszczysta-gliniasta.	silnie piaszczysta-gliniasta
Nawożenie: obornik jesienią 1929, przed sadzeniem 40 kg, siarczanu amonu na 0,25 ha.	obornik jesienią 1929, przed sadzeniem 25 kg, siarczanu amonu na 0,25 ha.
Sadzenie: 7-go maja 1930	9-go maja 1930
Zbiór: 18-go września 1930	30-go września 1930
Wapniowanie: w roku 1927	nie było

Gatunek	Skrobiowość		Klejkowość	
	I serja	II serja	I serja	II serja
Rosafolja	16,0	16,0	123	123
Pepo	17,0	18,2	123	138
Sickingen	17,7	19,0	136	162
Richters Jubel	17,0	16,4	144	152
Preussen	16,7	16,7	155	137
Erdguld	15,1	15,8	155	152
Delbrück	17,7	19,0	136	162
Parnassia	19,2	19,0	160	125
Paul Wagner	14,0	16,6	184	183

Jak widać na tablicy 2, uszeregowanie poszczególnych gatunków jest trudne, gdyż w zależności od gleby i nawożenia wyniki są różne. Ogólnie jednak można stwierdzić, że w zakresie badanych odmian Paul Wagner posiada skrobię o zdecydowanie najwyższej wartości klejowej i Rosafolja oraz Pepo zajmują krańcowo przeciwne stanowisko pod tym względem.

Nawożenie.

Drugim ważnym czynnikiem, wpływającym zazwyczaj na własności skrobi ziemniaczanej, jest nawożenie. Materiał wyjściowy, na którym oparłem swoje doświadczenia, pochodził z majątku *Konarskie* (powiat Sremski) i wyhodowany został przez Pomorską Izbę Rolniczą.

Poletka doświadczalne były w różny sposób nawożone i obsadzone ziemniakami *Wollman Stiegler* (drugi odsiew). Z wyhodowanych ziemniaków wzięto średnie próbki po 10 kg i przerobiono w sposób poprzednio podany w laboratorium. Wyniki oznaczeń podane są w tablicy 3.

TABLICA 3.

Nawożenie na 1 ha	Skrobiowość	Wartość klejowa
—	17,2	200
Soli potasowej 20% . . . 3 g	17,8	183
Soli potasowej 20% . . . 3 „	18,3	197
Tomasyny 3 „		
Soli potasowej 20% . . . 3 „	17,9	182
Siarczanu amonu 2 „		
Soli potasowej 20% . . . 3 „	18,3	180
Tomasyny 3 „		
Siarczanu amonu 1 „		
Soli potasowej 20% . . . 3 „	17,7	178
Tomasyny 3 „		
Siarczanu amonu 2 „		
Soli potasowej 20% . . . 3 „	17,8	184
Tomasyny 3 „		
Siarczanu amonu 3 „		

Jak z doświadczeń tych zdaje się wynikać, nawożenie sztuczne ma wpływ ujemny na wartość klejową. Rezultaty wskazują, że sprawa warta jest dalszych badań i aczkolwiek obecne doświadczenia są jedynie preliminarne, to jednak pozwalają już na wyżej podany wniosek.

Przy znacznej różnorodności czynników, wchodzących w grę w badaniach opartych na materiale rolniczym, potrzebna jest, jak wiadomo, szczególnie wielka ilość powtórzeń danych doświadczalnych. Ponieważ materiałem takim nie rozporządzałem, przeto nie czuje się upoważniony do dalej idących wnio-

sków. Gdyby jednak wyniki moje zostały jeszcze potwierdzone na zasadzie precyzyjnych (z hodowanego punktu widzenia) doświadczeń poletkowych, to miałyby to poważne znaczenie dla przemysłu krochmalniczego. Wyraźne wskazanie najodpowiedniejszych dla przeróbki odmian ziemniaków oraz sposobu nawożenia (na przykład jak się zdaje zaniechanie sztucznych nawozów) mogłoby wydać cenne rezultaty dla produkcji krochmalu ziemniaczanego.

Woda używana w laboratorium do wypłókiwania krochmalu.

Kilkakrotnie już w literaturze (3, 13) poruszano kwestję związku, jaki zachodzi między rodzajem wody użytej do wypłókiwania krochmalu z ziemniaków, to jest jej zanieczyszczeniami natury chemicznej, a wartością klejową krochmalu, otrzymanego przy jej użyciu. Przedewszystkiem M. Samec (8) wykonał szereg doświadczeń, wykazując, że woda wodociągowa (lub studzienna) podwyższa wiskozę kleiku. W Bielicki (14) natomiast twierdzi, że właśnie twardość wody ma wpływ ujemny, a więc w konsekwencji woda dystylowana byłaby najlepsza.

Wobec tej rozbieżności poglądów uważałem za wskazane wykonać kilka doświadczeń na drodze laboratoryjnej, tembardziej że już poprzednio przekonałem się o wpływie kwasoty wody na wiskozę krochmalu w skali fabrycznej (15).

By usunąć ewentualne wpływy morfologiczne, uwzględniłem w oznaczeniach porównawczych różne odmiany ziemniaków. Bulwy potraktowane zostały w sposób powyżej opisany, z tą jednakże różnicą, że raz użyto do wszystkich operacji wody wodociągowej, a drugi raz dystylowanej. Otrzymane wyniki przedstawiają się następująco:

TABLICA 4.

Gatunek ziemniaka	Wartość klejowa krochmalu przyrządzonego na wodzie	
	dystylowanej	wodociągowej
Woltmann Dańków	296	148
„ „	290	138
Weltwunder	267	156
nieznany	226	147

Jak widać na tablicy 4, wpływ czystości wody jest bardzo znaczny a różnice wartości klejowych w obu wypadkach przekraczają znacznie błąd doświadczalny. Tem też można tłumaczyć opinię W. Ekharda (16), że krochmal otrzymany fabrycznie ma bardzo często niższą wartość klejową od otrzy-

manego laboratoryjnie. Zapatrywanie to jest o tyle zgodne z rzeczywistością, o ile w obu wypadkach użyte wody są różne (wodociągowa i dystylowana), w przeciwnym bowiem razie, jeżeli naprzykład użyjemy w laboratorium wody tej samej co w fabryce, otrzymany krochmal nie będzie się różnił w swej wartości klejowej od wyprodukowanego w krochmalni — a jeśli w krochmalni zastosuje się kwaszenie wód, to laboratoryjny produkt będzie nawet gorszy od fabrycznego, przy zachowaniu identyczności w innych warunkach produkcji.

Przytoczone wyżej wyniki zgodne są z przewidywaniami W. Bielickiego (14), a stoją w sprzeczności z pracami M. Sameca (8) i E. Parowa (13). Te ostatnie nie mogą być miarodajne, bo pomiary wykonywane były metodą Saarego; rozbieżność więc wyników byłaby wobec zupełnie różnych metod pracy wyjaśniona. Badania zaś M. Sameca, ogłoszone w roku 1913, wykonywane były w takich warunkach, w których skrobia ulegała pewnej odbudowie (ogrzewanie przez 2 godz. do 120°), a temsamem nie dają one możności wyciągania wniosków dotyczących się jej własności w stanie pierwotnym

Odwirowywanie krochmalu.

Podobnie jak w innych kierunkach tak i w sprawie wpływu wielkości ziarna skrobi na jej wartość klejową istnieje znaczna rozbieżność poglądów (3, 10 11 13 17 18 19 20, 21, 22). Ta niezgodność wyników prac różnych autorów skłoniła mnie do wykonania kilku doświadczeń o podwójnym znaczeniu. W pierwszym rzędzie miały być one przyczynkiem do omawianej wyżej kwestji, w drugim ugruntować moje przypuszczenie o nieuwzględnieniu pewnych czynników przy badaniach kilku autorów nad wpływem, jaki wywiera proces odwadniania krochmalu przez wirowanie, na jego wartość klejową.

Co do pierwszego problemu: twierdzenie M. Sprockhoffa i O. Wolffa (20, 22) o wyższości ziarn drobnych — opozycyjne stanowisko A. Parlwa (10, 12, 21) — odrzucanie wogóle jakiegokolwiek zależności przez W. Bielickiego (11) doprowadziły mnie do przekonania, że tak wielka rozbieżność opinji winna być usunięta przez proste jednoznaczne doświadczenie.

Przy drugim problemie zwróciłem uwagę na to, że W. Ekhard (16) i O. Wolff (3) poruszając wpływ wirowania na klejkowatość krochmalu nie uwzględniają selekcji ziarn, jaka następuje w bębnie wirującym dzięki różnemu ich ciężarowi; innemi słowy, że nie będzie rzeczą obojętną, z którego miejsca weźmie się próbkę po odwirowaniu wody z krochmalu.

Z tych więc powodów wykonałem oznaczenia wartości klejowej próbek pobranych z trzech warstw odwirowanego krochmalu.

TABLICA 5.

Serja	Fabryka	warstwa w bębnie wirówki		
		zewn.	środk.	wewn.
I	Toruń	188,5	220,5	222,0
II	Luboń	183,0	—	238,0

Jak z tych cyfr widać, w miarę zwiększonej odległości od środka wirówki krochmal wykazuje mniejszą klejkowatość, jest to więc zgodne z moimi przypuszczeniami o następującej podczas wirowania selekcji ziarn. Większe bowiem galeczki, znajdujące się dzięki swemu ciężarowi w warstwach zewnętrznych, wykazują mniejszą lepkość. Doświadczenie więc to potwierdziło z jednej strony opinię M. Sprockhoffa (20, 22) i J. Janickiego (17) o wyższości małych ziarn pod względem wartości klejowej, a z drugiej strony wysunęło pewne zastrzeżenia wobec sądów wszystkich tych autorów, którzy wyciągali wnioski o wpływie wirowania na wartość klejową, bez uwzględnienia selekcji ziarn, wyrażonej w różnym jakościowo uwarstwieniu odwirowanej skrobi.

Przebieg fabrykacji.

Kilku autorów zwróciło uwagę na ujemny wpływ, jaki wywiera przebieg produkcji krochmalu na wartość klejową skrobi, zawartej w ziemniaku; w szczególności zaś rozpatrywano zmiany, zachodzące podczas suszenia. Poglądy jednak nie były w zupełności zgodne ze sobą. I tak M. Samec (9 — str. 131) przytacza doświadczenia, które wskazują na pewne zmiany w kierunku peptyzacji skrobi w miarę suszenia i związany z tem spadek jej wartości klejowej. Podobnego zdania jest też O. Wolff (3), który przytem twierdzi, że wysokość temperatury suszenia nie odgrywa tu roli, natomiast W. Ekhard (16), przytaczając doświadczenia Browna i Heronan wykazuje, że lepkość suchego krochmalu jest tem wyższa, im krótszy był czas suszenia. Oprócz tych badań na drodze laboratoryjnej wykonane zostały przez W. Bielickiego (14) doświadczenia podczas ruchu fabryki, bezpośrednio na aparatach suszących (plótniarkach). Wyniki wskazują, że w tych warunkach, to jest przy niskiej temperaturze i czasie suszenia do 30 min. wpływ ujemny się nie uwidocznia. Autor przypuszcza, że brak tego wpływu wiąże się jednak ściśle z niską twardością wody fabrycznej.

Poza badaniami nad wpływem kwaszenia, wirowania oraz suszenia, o czem już wy-

zej pisałem, napotyka się w literaturze jedynie ogólnikowe wzmianki o niekorzystnym wpływie procesu przeróbki na wartość klejową krochmalu. Dlatego też chcąc rozpatrzyć szczegółowo, jakim zmianom uogóle ulega wartość klejowa krochmalu podczas wszystkich etapów fabrykacji, wykonałem w fabryce krochmalu ziemniaczanego firmy Lubań-Wronki w Toruniu dwie serje oznaczeń przy dwu różnych dawkowaniach kwasu siarkowego (tablica 6).

TABLICA 6.

Miejsce pobrania próbki	Wartość klejowa	
	Serja I kwaszenia 0,261 kg SO ₂ na 100 kg krochmalu	Serja II kwaszenie 0,710 kg SO ₂ na 100 kg krochmalu
sita rafinujące . . .	350 ¹⁾	143
baseny przepływowe .	236	167
po I praniu	193	167
po II praniu	194	166
przed wirowaniem . .	191	161
po wirowaniu	181	210 ²⁾
początek suszenia . .	179	186
koniec suszenia . . .	187	163
silos	175	163
worki	175	160

Jak widać na tablicy 6, dałoby się tu różne wnioski wyciągnąć, zmiany bowiem wartości klejowej w poszczególnych punktach przerobu możnaby uzasadnić w następujący sposób:

Serja I. Kwaszenie 0,261 kg SO₂ na 100 kg krochmalu z 20% aq. Dzięki temu, że ilość dodawanego kwasu była za mała, by zneutralizować wodę fabryczną, próbki poszczególnych etapów zachowały się względem siebie w sposób zupełnie naturalny i nie uległy wpływowi kwasu siarkowego — dlatego też porównanie ich jest rzeczą prostą i jasną.

Przed zetknięciem się krochmalu z kwasem stwierdzamy bardzo dużą klejkowatość, wywołaną zdrowym stanem ziemniaków na początku kampanji przed mrozami oraz wzmoczeniem wiskozy dzięki mechanicznemu wiązaniu wody, warunkowanemu zawartością drobnych włókien, występujących jeszcze w tym punkcie fabrykacji. Następnie widzimy stopniowy spadek wartości klejowej z biegiem przerobu, uzasadniony niedostatecznym kwaszeniem. Woda bowiem rzeczna niezneutralizowana kwasem siarkowym działa ujemnie, co zostało zresztą stwierdzone podczas kampanji w roku 1930 w fabryce krochmalu ziemniaczanego firmy „Lubań-

Wronki”, oddział w Toruniu, pomiarami wartości klejowej przy różnym dawkowaniu SO₂. Produkt więc gotowy wykazuje wartość klejową o połowę mniejszą aniżeli była ona w ziemniaku.

Serja II. Kwaszenie 0,710 kg SO₂ na 100 kg krochmalu z 20% aq. Poszczególne człony tej serji poddawane były działaniu kwasu, a to od próbki „po sitach rafinujących” aż do „po wirowaniu”. Kwas ten stosowany był w nadmiarze, wobec czego wartości klejowe jako wypływające nietylko z samego procesu mechanicznej przeróbki ziemniaka nie dadzą się bez zastrzeżeń porównać. Pomiary wykonane były przy końcu kampanji w czasie zimy po wielokrotnych silnych mrozach. Ziemniaki zmarznięte, dzięki częstemu zamrażaniu i tajeńniu, tracą wewnętrzną strukturę morfologiczną, zetknięcie jednak z silnym kwaszeniem podnosi znacznie wartość klejową i utrzymuje ją na tym poziomie aż do końca przerobu, tak, że w rezultacie o ile w serji I obserwowaliśmy zniżkę początkowej wartości klejowej o 50% dzięki niedostatecznemu kwaszeniu, o tyle w serji II widzimy jej wzrost o 12%, wywołany dużymi dawkami SO₂.

Należy również zwrócić uwagę na chwilowe podniesienie się wartości klejowej krochmalu po odwirowaniu go. Objaw ten wywołany jest niedomaganiem używanych dziś sposobów takich doświadczeń, a nie rzeczywistą zmianą cechy krochmalu. Wszystkie bowiem próbki przed odwirowaniem odważałem do oznaczeń lepkości natychmiast po ich pobraniu, czyli w stanie „zielonym” (50% wody), w ten więc sposób wprowadzałem do kleiku tę ilość kwasu, która znajdowała się w wodzie, zawartej w krochmalu. Jak wiadomo, nawet te małe ilości SO₂ musiały wpłynąć deprymująco na lepkość kleiku. Po odwirowaniu zaś próbka brana do oznaczenia zawiera już mniejszą ilość wody (35%) stąd też i ilość kwasu siarkowego wprowadzona do kleiku była mniejsza, a więc i wykazana lepkość podniosła się. Podczas suszenia kwas siarkawy zawarty w wodzie zostaje usunięty zupełnie, ale równocześnie wartość klejowa, podniesiona jego działaniem, częściowo opada. W serji I nie obserwowaliśmy tego zjawiska, gdyż z powodu niedostatecznego kwaszenia alkaliczność wody nie została zupełnie zneutralizowana, a więc SO₂ nie występując w stanie wolnym, nie mógł wywołać depresji lepkości kleiku podczas pomiaru.

Badania te wykazały więc, że kategoryczne uznanie kwaszenia za zabieg szkodliwy dla wartości klejowej nie jest trafne. Kwaszenie bowiem przy pomocy bezwodnika siarkowego na wpływ zasadniczo dodatni

¹⁾ Wartość ekstrapolowana, ponieważ tablica 1 nie uwzględnia tak wysokich lepkości.

²⁾ Średnia z klejkowatości z trzech warstw w wirówce.

a jedynie ilości kwasu i temperatura wód fabrycznych decydują o wielkości tego wpływu (Niewiadomski. 15).

Wpływ czasu.

a) Zmiany samorzutne.

Dość dawno już zwrócono uwagę na samorzutną obniżkę wartości klejowej krochmalu z biegiem czasu jako na jeden z objawów procesu „starzenia się”. Wyrazu „starzenia się” będę używał w dalszym ciągu dla wyrażenia samorzutnego spadku klejowatości.

Przyczyny tej obniżki były niezupełnie jasne, a przypuszczenia badaczy jak W. Bielickiego (11), T. Chrzęszcza (dotąd niepublikowane), J. Janickiego (17) dość różne. Doświadczenia moje nad tym objawem nasuwają przypuszczenia, że starzenie się krochmalu jest już końcowym etapem przemian, jakim ulega krochmal od chwili swego powstania w stanie suchym. Zmiany zachodzące po wyprodukowaniu krochmalu w pierwszych dniach są bardzo znaczne. Mogły uchodzić jednakowoż dotychczas obserwacji, ponieważ w laboratorium, zajmujące się studjami w tej dziedzinie, dysponowały materiałem nie najświeższym, natychmiast po opuszczeniu fabryki, tylko już po pewnym czasie, gdy najciekawszy i najbardziej decydujący okres minął. Dlatego też badania w tym kierunku powinny być przeprowadzone jedynie w laboratorium fabrycznym, gdzie można było wyprodukowany krochmal natychmiast zbadać, unikając kilkuniedniowego transportu, który usuwał już tę możliwość.

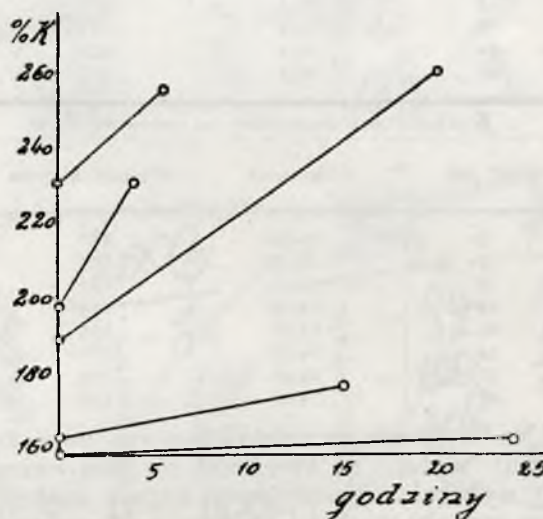
Chcąc uchwycić te pierwsze zmiany, brałem próbki krochmalu w fabryce w momencie wpadania do silosa i natychmiast oznaczałem wartość klejową, nazywając ją początkową, następnie z tą samą próbką powtarzałem rez oznaczenie po pewnym czasie.

TABLICA 7.

Wartość klejowa początkowa:	Po upływie:	Wartość klejowa:
125	5 dni	143
131	3 „	142
140	16 „	155
140	3 „	146
154	7 godz.	159
157	3 dni	165
160	24 godz.	164
160	3 dni	175
160	3 „	169
160	5 „	174
165	15 godz	178
169	8 „	188
176	3 dni	180
191	20 godz.	262
200	4 „	233
233	5,5 „	258

Prócz wymienionych wyżej wyników dalszymi dowodami są rezultaty podane w tabelicy 8 i 10.

Dla lepszego zobrazowania przytaczam graficznie niektóre wyniki, łącząc na wykresie liniami prostymi punkty, odnoszące się do tych samych próbek (rycina 6).



Rycina 6.

Jak z tego wykresu widać, krochmal z chwilą jego wyprodukowania w fabryce zaczyna podnosić swą wartość klejową; wielkość jednak tego wzrostu zależy od początkowej klejowatości w tym sensie, że im ona jest wyższa, tem większy i szybszy będzie wzrost. Wpływ ten uwidocznia się wyraźnie jedynie w pewnym obszarze, zresztą najważniejszym o ile chodzi o techniczne zastosowanie krochmalu. Poniżej bowiem wartości klejowej 150 — 160% wzrost jej początkowy jest bardzo nikły, powyżej zaś 230% wpływ czasu zaczyna ponownie maleć. Wartość klejowa, jaką posiada krochmal bezpośrednio po swym wyprodukowaniu decyduje więc o wielkości i prędkości dalszego wzrostu, czyli że zmiany w zachowaniu się krochmalu zależą w pierwszym rzędzie od jego początkowej klejowatości.

b) Sposób przechowywania.

Scharakteryzowawszy zmiany wartości klejowej krochmalu w pierwszych chwilach po ukończeniu jego fabrykacji, należało rozpatrzyć dalsze zmiany w okresach już dłuższych. Okazało się przytem, że ważną rolę odgrywa tu sposób przechowywania.

Badany krochmal o wartości klejowej początkowej 160% przechowywany był częściowo w słoiku ze szklanym korkiem (I) a częściowo na otwartej parownicy (II); w obu wypadkach temperatura była pokojowa (tablica 8, rycina 7).

TABLICA 8.

Krochmal przechowywany w słoiku		
Ilość dni	Wilgotność	Wartość klejowa:
0	20,4	160
3	20,4	169
5	20,4	173
19	20,2	186
24	20,2	179
46	20,1	178

Krochmal przechowywany na parownicy		
Ilość dni	Wilgotność	Wartość klejowa
0	20,40	160
3	16,15	175
5	15,10	181
14	14,05	195
19	14,21	192
24	14,20	180
31	14,00	179
46	14,00	178

Na wykresie przedstawiającym nam te zmiany widać, że krochmal na parownicy (II) wykazał wcześniejsze i wyższe maksimum wzrostu wartości klejowej niż krochmal zamknięty w słoiku (I).

Następnie jednak spadek klejkowości był również większy w pierwszym wypadku niż w drugim tak, że po kilku tygodniach obie krzywe zetknęły się w jednym punkcie i od tej chwili nastąpiła obniżka obu wartości w zupełnie identyczny sposób. Jest to więc już okres starzenia się, który był wielokrotnie obserwowany, ale o którym mylnie sądzono, że trwa od chwili wyprodukowania krochmalu. Jednakże początkowa faza, nawet tego okresu, nie podlega ściśle pojęciu starzenia się gdyż, wartość klejowa jest jeszcze wyższa niż ta, którą posiadał krochmal bezpośrednio po wyprodukowaniu. Dopiero z chwilą, gdy spadnie ona poniżej 160% K, czyli poniżej swej wielkości początkowej, będzie można już z całą ścisłością mówić o starzeniu się krochmalu, czyli o samorzutnej niższe jego wartości klejowej.

Różnica w zachowaniu się w obu wyżej podanych wypadkach warunkowaną być może jedynie utratą wody przez krochmal na parownicy, który ustalił swą wilgotność na 14%, podczas gdy początkowo posiadał 20%. Nie może być to jednak istotnym powodem zmian wartości klejowej wogóle, gdyż przeczy temu: a) następujący po wzroście spadek klejkowości, b) zmiany w krochmalu zamkniętym hermetycznie, który przez miesiąc, nie wykazując żadnych różnic wilgotności, ulegał wzrostowi, a potem spadkowi wartości klejowej. Niewątpliwie więc objawy te powodowane są zmianami bardziej skomplikowanymi, niż sama kwestja wilgotności krochmalu, a te odbywają się na podłożu pew-

nych reakcyj w układzie „krochmal-woda”; w ten sposób wpływ odparowania części wody, zawartej w skrobi, na różnice wartości klejowej w zależności od sposobu przechowywania, przenosimy na zmiany wewnętrznej natury.

c) Wpływ temperatury.

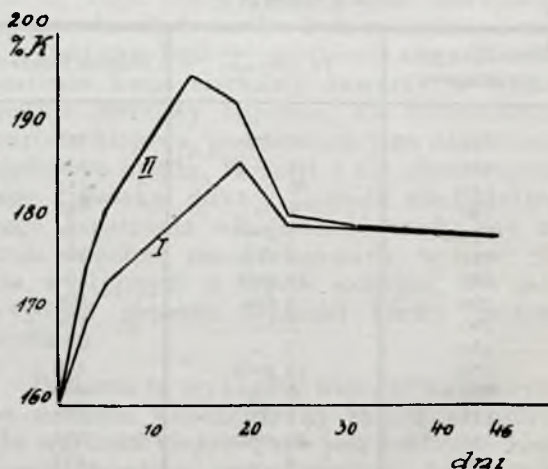
Wobec nieuwzględniania w dotychczasowych pracach nad klejkowatością krochmalu zmian jego z biegiem czasu, należało rozpatrzyć z tego punktu widzenia wpływ temperatury. W tym celu wykonano odpowiednie doświadczenie, w którym dwie próbki tego samego krochmalu przechowywano przez kilka dni w otwartych naczyniach w temperaturze 0° oraz + 30°. Temperatura 0° utrzymywana była przez zanurzenie naczynia w mieszaninie wody z lodem, temperatura zaś + 30° wahała się w granicach $\pm 2^\circ$. Doświadczenia te dały następujące wyniki:

TABLICA 9.

I Temperatura 30°		
Ilość dni	Wilgotność	Wartość klejowa
0	20,3	160
2	5,3	155
3	4,2	153
5	3,7	144

II Temperatura 0°		
Ilość dni	Wilgotność	Wartość klejowa
0	20,3	160
3	20,3	167
5	21,6	178
8	21,2	179

Jak z tych cyfr zdaje się wynikać, temperatura 30° powoduje już tak energiczne paro-



Rycina 7.

wanie wody, że struktura galeczki wykazuje pewne zmiany, które wpływają niekorzystnie na jej zdolność klejkowania. W temperaturze zaś 0° reakcja w układzie „skrobia-woda” zachodzi w sposób podobny jak w temperaturze pokojowej (rycina 7).

d) Stopień przeróbki.

Dalszym czynnikiem decydującym o wpływie czasu na wartość klejową krochmalu jest stan jego pod względem stopnia przeróbki, a w łączności z tem i stopnia zakwaszenia.

Obie opisane już poprzednio serie próbek z różnych punktów fabryki były przez przeciąg 5 miesięcy przechowywane w papierowych torebkach w temperaturze pokojowej, poczem wykonano oznaczenia wartości klejowej (tablica 10).

TABLICA 10.

Miejsce pobrania próbki	Wartość klejowa			
	Serja I		Serja II	
	Początk. (Tabl. 6)	Po 5-ciu miesiąc.	Początk. (Tabl. 6)	Po 5-ciu miesiąc.
sita rafinujące	350	163	143	220
baseny przepływowe	236	206	167	189
po pierwszym praniu	193	213	167	240
po drugim praniu	194	223	166	269
przed wirowaniem	191	195	161	232
po wirowaniu	181	194	210	233
początek suszenia	179	183	186	240
koniec suszenia	187	180	163	243
silos	175	172	163	153
worki	176	169	160	146

Jak w zestawieniu możemy zauważyć:

1) Wartość klejowa w serji II po pięciu miesiącach podniosła się (z wyjątkiem gotowego produktu), z czego wynika, że dodatek kwasu siarkawego wpływa korzystnie w sensie zwiększania klejkowości nie tylko w czasie przerobu, ale też i, po jego ukończeniu.

2) W obu serjach wartość klejowa jest najwyższą w próbce „po drugim praniu”, a więc w punkcie, gdzie kwaszenie było najsilniejsze.

3) Wielkość wartości klejowej w próbce „po wirowaniu” na tle sąsiednich potwierdza przypuszczenie poprzednio już skonkretyzowane. Po 5 miesiącach próbka ta nie odznacza się wyższą klejkowością od sąsiadujących z nią, jak to miało miejsce poprzednio. Pewna ilość kwasu siarkawego, która pozostała w wodzie zawartej w próbkach zielonego krochmalu „po pierwszym i drugim praniu” i „przed wirowaniem”, przechodzący przy pomiarze do kleiku, wpływała deprymująco na jego wiskozę. Obecnie po wyparowaniu wody oraz SO_2 , wpływ ten ustał, a temsamem wymienione wyżej próbki zrównały się w swej wartości klejowej z próbką „po wirowaniu”.

4) W obu serjach obserwujemy w ostatnich dwóch pozycjach spadek lepkości w sto-

sunku do ich poprzednich wartości oraz obniżkę w odniesieniu do innych próbek danej serji. Objaw ten jest zgodny z poprzednio opisanymi doświadczeniami i tłumaczy się w sposób następujący:

a) Zupełne usunięcie SO_2 z krochmalu, jakie następuje podczas kompletnego wysuszenia (do zawartości 20% *aq*) oraz następne schłodzenie w prądzie powietrza pozbawia krochmal tych ostatnich resztek bezwodnika siarkawego, przez co odpada opisany pod 1) wpływ kwaszenia.

b) W serji I wartość klejowa początkowa była wyższa niż w serji II, a więc i wyższe było maksimum do jakiego ona później wzrosła, temsamem więc po upływie 5 miesięcy stan klejkowości musiał być też wyższy w serji I niż w serji II, gdzie ze względu na niski poziom wartości początkowej, być może żednego późniejszego wzrostu wogóle nie było (patrz rycinę 6).

5) W serji I obserwujemy w pierwszych dwóch pozycjach poważny spadek klejkowości po upływie 5 miesięcy. Sprawa ta wymaga osobnego wyłomaczenia. Wiemy o tem, że w tych dwóch stadjach przeróbki (a specjalnie po sitach rafinujących) ilość drobnych włókien zawarta w krochmalu jest bardzo znaczna i jakkolwiek W. Ekhard (23) w specjalnie przeprowadzonych badaniach wykazał, że obecność takich włókienek nie podnosi lepkości skrobi, to jednak wyniki te trudno uznać za niewątpliwe. Wymieniona w serji I próbka posiadała początkowo wartość klejową 350%, a po 5 miesiącach jedynie 163%, ponieważ żaden inny krochmal nie okazał podobnie znacznych depresyj klejkowości z biegiem czasu, a pobrane równocześnie próbki analogicznego produktu, tylko rafinowanego, wykazały mimo znacznie niższej wartości klejowej początkowej wzrost jej po wymienionym okresie czasu, więc zachowaniem swem tak różnym od innych krochmalu, ten jeden z naturalną domieszką włókien dowiódł wpływu tej zawartości na swą klejkowość. Świeże włókna mogą bowiem podwyższać tarcie wewnętrzne kleików wiążąc znaczne ilości wody i tworząc w ten sposób duże agregaty hamujące wypływ. Po dłuższym jednak czasie przebywania takiego krochmalu w stanie suchym, włókna te tracą zdolność wiązania się z galeczkami sklejkowanymi i zachowując się podobnie jak suspensje nie podnoszą widocznie lepkości kleiku. Dlatego to właśnie krochmale takie po dłuższym czasie nie wykazują już tej wiskozy co początkowo i dlatego też doświadczenia Ekharda przedstawiły zupełną niezależność obu tych czynników. Ten bowiem autor dodawał wysuszone włókna do próbek czystych krochmalu i badał zmiany ich klejkowości. Oczywiście, że w takich warunkach doświadczenia

zmiana taka nie mogła nastąpić, bo sztucznie dodane wysuszone włókno nie posiada tej zdolności wiązania, jaką wykazuje w stanie wilgotnym, pierwotnym. Doświadczenia W. Ekharda były więc jedynie pewnym wyjaśnieniem wpływu włókien i tłomaczą nam późniejsze zmiany wartości klejowej takich nierafinowanych krochmali, ale w żadnym wypadku nie mogą dowodzić braku wpływu ich obecności na klejkowość.

Wnioski.

Rozpatrzywszy wszystkie opisane wyżej wpływy zewnętrzne na dostrzeżony związek między zmianami, jakim ulega wartość klejowa krochmalu a czasem— możemy przystąpić do ujęcia całości działania tych czynników i wyciągnięcia stąd pewnych wniosków:

A. Dotychczasowe nieuwzględnianie czynnika czasu tłomaczyłoby nam wiele sprzeczności w wynikach prac różnych autorów i zmiany poglądów ich samych na pewne zbadane już przez nich poprzednio kwestje. Równocześnie jednak wiele doświadczeń należałoby poddać rewizji, by potwierdzić, lub zanulować otrzymane rezultaty po uwzględnieniu zmian lepkości krochmalu, zachodzących z biegiem czasu. Badania wskazywały dotąd jedynie na starzenie się jako na objaw wpływu czasu na klejkowość. Wszystkie bowiem pomiary, przeprowadzane poza fabryką, odbywały się na terenie zmian, które zachodzą już po przejściu wartości klejowej krochmalu przez maksimum a o ile nawet badano produkt przed osiągnięciem wartości szczytowej jego klejkowości, to okazany następnie wzrost a potem spadek tłomaczono błędami pomiaru, czy też niejednorodnością produktów. Ten sam krochmal badany z pominięciem czynnika czasu, wykazywał różne właściwości, których to różnic nie można było sobie wytłómaczyć.

B. Stosowana do dziś metoda obliczania wartości klejowej w odniesieniu do pewnego krochmalu wzorcowego zatracza właściwie swą rację bytu. Krochmal bowiem, jako substancja tak zmienna pod względem swej klejkowości, nie może być wzorcem w którego pojęciu mieści się jaknajdalej idąca stałość. Dlatego też należałoby przyjąć inny system obliczania wartości klejowej, opartej na wielkościach względnych w odniesieniu do ciał, nie ulegających z biegiem czasu zmianom swych własności fizyko-chemicznych.

C. Nieporozumienia między obdiorecami krochmalu a jego producentami stają się obecnie zrozumiałe. Przemysł tekstylny, wymagający dużej klejkowości, spotykał się często z produktami zupełnie dla siebie bezwartościowymi, jakkolwiek badania ich przez produkującą fabrykę wykazywały wysokie

lepkości kleiku. Nieporozumień tych dotychczas nie umiano sobie wytłómaczyć, czego dowodem jest artykuł A. Parlowa (12), w którym autor donosi o szeregu dyskwalifikacji gatunków krochmali, uznanych przez laboratorja za pełnowartościowe ($\% K=250$), a przez przemysł tekstylny odrzuconych. Różnice te tłomaczono były innymi warunkami pomiarów (naprzykład inna wody dystylowana) lub też niewłaściwym użyciem takich krochmali do szlicht. Obecnie jednak można przypuszczać, że należałoby wszelkie te niejasności tłomaczyć sobie nieuwzględnieniem czynnika czasu, który wywołał te zmiany. Krochmale bowiem musiały być używane w fazie maksimum lub blisko niego, wobec tego mimo bardzo wysokiej wartości klejowej miały tak olbrzymi spadek lepkości kleiku zarówno z biegiem czasu, jak i podczas jego gotowania, że nie wywoływały żadnego efektu, tembardziej, o ile stężenie kleików sporządzonych przez przedsiębiorcę opierało się na podawanej przez fabrykę czy laboratorjum „wydajności”. Na podstawie określonej czy też podanej wartości klejowej, fabryki włókiennicze, chcąc wykorzystać większą wydajność krochmalu, brały go odpowiednio mniej, co razem z poprzednio wymienionymi przyczynami oraz ewentualnym spadkiem wartości klejowej wywołanym przejściem jej przez maksimum dawało zupełnie bezwartościowe szlichty.

Wobec tego na przyszłość należałoby ustalić normy kwalifikacyjne wartości klejowej nie tylko co do jej wielkości, ale też i określić ściśle czas wykonania pomiarów (przy towarach świeżych). Niestety jednak napotykamy na istotną trudność, jaką jest ustalenie ogólnego terminu. Zmiany bowiem klejkowości z biegiem czasu zależą od jej wartości początkowej w tym sensie, że im ona jest wyższa, tem większe i wcześniejsze jest osiągnięcie wartości szczytowej, wobec tego jedynie miarodajną cyfrą jest wartość klejowa, oznaczona bezpośrednio po wyprodukowaniu. Jeżeli z jakichkolwiek względów oznaczenie takie jest niemożliwe, to znając czas wyprodukowania badanego krochmalu oraz posiadając zespół krzywych, przedstawiających zmiany klejkowości krochmali o różnych wartościach klejowych początkowych, w różnych czasach aż do chwili normalnego starzenia się, można odtworzyć szukaną wielkość zasadniczą. W związku zaś z tem proponuję nazywać wartością klejową początkową, oznaczoną symbolem K_p , tę klejkowość, jaką wykazuje krochmal świeżo wyprodukowany.

D. Wyniki tych prac mogą też służyć za podstawę do dalszych badań nad ustabilizowaniem zdolności krochmalu do tworzenia kleików o tej samej lepkości początkowej

(oczywiście tylko w pewnym czasokresie praktycznie wymaganym). Posiadając bowiem warunki uzyskania krochmalu o wysokiej wartości klejowej początkowej, należy obecnie się starać, by ta klejkowość była cechą stałą w swej wielkości.

CZEŚĆ III.

Zmiany lepkości kleiku.

Wpływ temperatury.

Przy technicznym zastosowaniu krochmalu występuje on prawie zawsze w postaci kleiku, dlatego też prócz własności jego w fazie stałej należy rozpatrywać zachowanie się w stanie sklejkowanym. Ma to tem większe znaczenie, że własności kleiku nie zawsze idą w parze z własnościami krochmalu. Przykładem tego są odwrotne wpływy kwasowości krochmalu i jego kleiku na tarcie wewnętrzne.

Zasadniczą cechą kleiku, o ile chodzi o jego wiskozę, jest odporność jej wobec dwóch czynników: temperatury i czasu.

Kwestja wpływu temperatury była już poruszona przez M. Sameca (9, 8), który stwierdza, że pod wpływem temperatury oraz czasu ogrzewania wiskoza kleiku spada. W późniejszych publikacjach kilku autorów rozpatrywało specjalnie związek jaki zachodzi między wielkością ziarn skrobi, a spadkiem lepkości kleiku podczas ogrzewania. W sprawie tej wyłoniła się dyskusja między M. Sprockhoffem i O. Wolffem (20, 22), a A. Palrowem i G. Düllem (6, 10, 21). Ci ostatni wyrazili bowiem opinię, że istnieją dwa typy kleików, z których jeden posiada wysoką początkową lepkość niewytrzymałą na dłuższe ogrzewanie, drugi natomiast o wiskozie niższej jest odporniejszy na działanie wysokiej temperatury; wyrażono przytem przypuszczenie, że kleiki mniej odporne pochodzą z małych ziarn skrobi. Przeciwno temu pogładowi wystąpili M. Sprockhoff i O. Wolff, uważając drobne ziarna za bardziej wartościowe, tak pod względem wiskozy początkowej, jak i jej odporności wobec dalszego ogrzewania. Dotyczy to oczywiście jedynie zdrowych ziarn krochmalu.

Jak z tego wynika, wszyscy autorzy twierdzą, że kleik skrobiowy w miarę dłuższego ogrzewania obniża swą lepkość. Twierdzenie to napotyka na pewien wyjątek, jaki podczas doświadczeń zaobserwowałem. Doświadczenia te były przeprowadzone w ten sposób, że wiskozę każdej próbki oznaczano dwa razy, przyczem oba pomiary różniły się jedynie czasem gotowania sklejkowanego już krochmalu. W jednym wypadku postępowano dokładnie tak jak we wszystkich oznaczeniach wartości klejowej, t. j. gotowano 3 min, w drugim zaś okres ten przedłużano do 30

lub 60 min. Po wykonaniu pomiaru oznaczono kwasowość krochmalu, miareczkując w ogólnie przyjęty sposób wodorotlenkiem sodowym oraz kwasem siarkowym i przeliczając wyniki na liczbę zmieszania Sørensen'a (tablica II). Celem zaś wyceliminowania wpływu wielkości ziarn brano do pomiaru próbki fabrycznie otrzymanego superioru, co w przybliżeniu gwarantowało tę samą średnią wielkość galeczek.

TABLICA II.

Gotowanie 1-godzinne			
Próbka	Liczba Sörens.	Wartość klejowa	
		normalna	po 1 godz.
I	10,6	129	104
II	2,4	145	119
III	0,9	160	119
IV	0,6	231	131

Gotowanie ½-godzinne			
Próbka	Liczba Sörens.	Wartość klejowa	
		normalna	po 1 godz.
I	S > 10	127	144
II	S < 10	135	132
III	S < 10	143	141
IV	S < 10	158	149

Gotowanie jednogodzinne, zgodnie z przewidywaniem, ma wpływ zdecydowanie ujemny na wszystkie krochmale, przytem spadek lepkości jest tem większy, im wyższą była jej wartość zasadnicza.

Gotowanie ½-godzinne wywiera również wpływ deprymujący, jednakowoż w stopniu znacznie mniejszym i z pewnym nieznanym zapewne dotąd wyjątkiem. Zauważono mianowicie, że kleik krochmalu alkalicznego w czasie 30 min wrzenia, w odróżnieniu od wszystkich innych, podwyższa swą lepkość Alkalicznym krochmalem nazywam taki, który zmieszany z wodą destylowaną wykazuje reakcję zasadową wobec fenolftaleiny (normalnie krochmale zachowują się kwaśno a więc $S < 10$). Ta cecha tłumaczy nam do pewnego stopnia zachowanie się tego krochmalu podczas gotowania jego kleiku, jak już bowiem zaznaczyłem, krochmale tembardziej tracą lepkość swoich kleików, im wyższą posiadają wartość klejową (naturalnie w pewnych granicach). Ponieważ klejkowość związana jest z kwasowością, więc można by powiedzieć, że im mniej kwaśny krochmal, tem mniej obniża swą wiskozę podczas gotowania i na tem tle zachowanie się krochmali alkalicznych staje się do pewnego stopnia wytłumaczone. Należy jednak zaznaczyć, że w grę może wchodzić jedynie niezbyt długi okres wrzenia (do 30 min), gdyż przy dłu-

gotowałem działaniu wysokiej temperatury następuje u wszystkich krochmali depresja ich wartości klejowych, a co zatem idzie, wyodrębnianie pewnych charakterystycznych zachowań się jest niemożliwością. Przy omawianiu tego interesującego zachowania się krochmalu alkalicznego należy podkreślić, że W. Ekhard (16) poruszał sprawę zależności jaka panuje między alkalicznością krochmalu, a jego lepkością, co jednak niema z powyższym widocznego związku.

Podane wyżej spostrzeżenia co do zachowania się krochmalu alkalicznego mogą mieć pewne znaczenie dla zastosowań przemysłowych. Przy poszukiwaniu bowiem krochmali, któreby podczas dłuższego gotowania zachowywały możliwie jaknajlepiej lepkość swoich kleików, należałoby zwrócić uwagę na krochmala alkaliczne, które pod tym względem mogą wykazać pewną wyższość nad kwaśnymi.

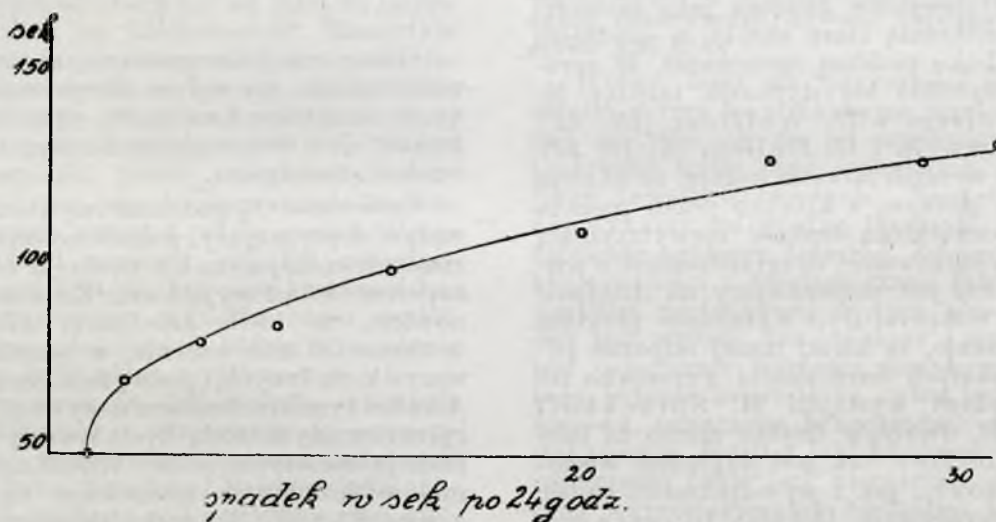
Zmiany samorzutne.

Podobnie jak krochmal w fazie stałej, tak i kleik ulega zmianom swej lepkości z biegiem czasu, a zmiany te zależą m. in. od trzech czynników: a) wartości klejowej początkowej, b) stopnia sklejkowania, c) czasu działania wysokiej temperatury.

Badania M. Sameca stwierdzają wprowadzie fakt starzenia się kleiku, czego objawem jest spadek jego lepkości, okresy jednak pomiarów są bardzo długie i wyrażają się dniami (8, 9).

Wobec tego zaś, że już na krochmalu przekonałem się, że najważniejsze i największe zmiany odbywają się w okresach czasu wyrażonych godzinami, a nie dniami, jak to traktuje Samec, więc kilkadziesiąt kleików poddałem badaniu bezpośrednio po ich wykonaniu i następnie obserwowałem zmiany zasze po upływie 24 godzin.

Doświadczenia przeprowadzałem w ten sposób, że sporządzałem kleik według normalnej metody, stosowanej przy oznaczaniu wartości klejowej, i określałem czas jego wypływu z wiskozymetru z dokładnością $\pm 0,5$ sek. Resztę nieużytego kleiku przechowywałem w kolbie zamkniętej korkiem z waty w temperaturze pokojowej, wykonując po upływie 24 godzin dalsze pomiary lepkości. Na podstawie tych pomiarów wykreśliłem krzywą, która przedstawia zależność spadku lepkości, wyrażoną w sekundach, po upływie 24 godzin od chwili sporządzenia kleiku, od początkowego czasu wypływu (rycina 8). Wykres ten charakteryzuje nam zachowanie się kleików normalnie przyrządzonych, któ-



Rycina 8.

A. Zależność od wartości początkowej.

Aczkolwiek wielokrotnie poruszano sprawę mniejszej odporności kleików, pochodzących z krochmali o wysokiej wartości klejowej, na działanie podwyższonej temperatury z biegiem czasu, to jednak nie napotkałem nigdzie rozpatrzenia samorzutnych zmian lepkości pod wpływem czasu w temperaturze normalnej (20°), w interwale kilku początkowych godzin.

re uległy pełnemu sklejkowaniu. Przedstawiając średnie wartości wybrane z większego materiału doświadczalnego, nie rości o sobie pretensyj do ścisłego, matematycznego zobrazowania tych zmian, jednak zdaje się jest on pierwszym ujęciem zależności między początkową lepkością kleiku a jej późniejszym spadkiem w interwale 24 godz. Poważniejsze odstępstwa od tego stosunku zdradzać będą pewne nienormalności w stopniu sklejkowania krochmalu, tak, że być może, iż dla zupełnie sklejkowanych w pewnej tempe-

raturze krochmali, można będzie ściśle określić spadek lepkości kleiku. W takim razie podana przeze mnie krzywa (rycina 8), była by pierwszą próbą na tej drodze.

B. Zależność od stopnia sklejkania.

Samorzutny spadek lepkości kleików będący jednym z objawów starzenia się, opisany i wielokrotnie stwierdzony pomiarami różnych autorów (np. Sameca (9)), jest do dziś dnia źródłem dyskusji na temat wewnętrznych przemian, wywołujących ten objaw.

Niezależnie jednak od kwestji stawiania hipotez na takie czy inne wytłómaczenie tego zjawiska, nasunął się w moich doświadczeniach fakt, który dotychczas pomijany milczeniem może jednak mieć znaczenie zarówno dla rozwiązania kwestji teorii kleiku skrobiowego, jak też i jego zużytkowania dla celów praktycznych.

Oдноśnie doświadczenia moje wykonywane były w sposób analogiczny jak opisane w poprzednim ustępie z tem jednakże, że lepkość przyrządzonego kleiku badano w ciągu 1 — 2 dni trzy razy, oznaczając każdorazowo czas wypływu (z dokładnością $\pm 0,5$ sek) no-

wą ilością cieczy. Więcej oznaczeń dałoby dokładniejszy obraz zmian, jakie zachodzą w wiskozie, ale niestety trudności eksperymentalne stoją temu na przeszkodzie. Ilość normalnie przyrządzonego kleiku wynosi 250 cm^3 co wystarcza jedynie na 3 pomiary, przyrządzenie zaś większej ilości nie da nam rzeczywistego obrazu, gdyż stosunki przy ogrzewaniu się zmieniają a jak wiadomo, najmniejsze zmiany przy takich pomiarach wywołują poważne różnice w wynikach. W łączności z temi trudnościami doświadczalnemi stoi też brak jednorodności punktów czasu przy oznaczaniu wiskozy oraz niezupełnie ściśle określenie okresu, w interwale którego wykonywane były pomiary. Wobec jednak długiego czasu, w jakim kleik podlega ciągłemu spadkowi swej lepkości aż do chwili stabilizacji, różnice między jednym a dwoma dniami nie odgrywają roli. W ostateczności przecież wszystkie kleiki okażą spadek swej wiskozy, jest to bowiem nieuchronnem następstwem sklejkania, ale jest rzeczą ważną zwrócić uwagę, że reakcja ta nie przebiega tak prosto, jak dotychczas sądzono. Wyniki opisanych wyżej doświadczeń przedstawiają nam tablica 12.

Jak już wyżej nadmieniono, wykres na

TABLICA 12.

Typ	Zmiany lepkości	Krochmal	I pomiar		II pomiar		III pomiar		
			czas wypływu	wyk. po upływie	czas wypływu	wyk. po upływie godzin	czas wypływu		
I	spadek normalny	według wykresu 8							
II	spadek normalny i następnie stabilizacja . . .	po odwirow	240	1 godz.	220	24	219		
		„ „	67	1 „	63	48	63		
		przed wir.	79	24 „	75	72	75		
III ₂	spadek normalny następ. gwałtowny	po odwirow. fabryczny	200	3,5 „	201	24	122		
			166	20 min.	144	5	54		
IV	spadek normalny i następny wzrost	suszenie (x)	157	1 godz.	150	24	171		
		wirowanie	134	16 „	132	24	133		
		sita raf.	167	1 „	110	20	123		
		baseny	146	18 „	104	24	106		
		po odwirow.	208	1 „	200	24	206		
		„ „	213	1 „	211	24	213		
V	wzrost	po odwirow. (x)	177	1 „	179	24	199		
		po I pran.	198	2 „	210	24	215		
VI	wzrost i stabilizacja . . .	laborat.	551	17 „	626	22	626		
VII	wzrost i spadek	baseny	336	1 „	347	24	294		
		suszenie (x)	130	1 „	133	48	56		
		silos (x)	117	1 „	120	48	80		
		suszenie (x)	136	16 „	138	24	133		
		sita (x)	93	1 „	95	40	89		
		przed wir. (x)	143	24 „	150	45	133		
		baseny (x)	121	19 „	129	62	85		
		po I. pran. (x)	258	1 „	275	24	236		
VIII	stabilizacja	fabryczny	60	1 „	60	46	60		

x) oznaczenia wykonano po upływie 6 miesięcy od chwili pobrania próbek.

rycynie 8 stosuje się jedynie do kleików normalnie sklejkowych, to zn. takich, których wszystkie gałeczki skrobi zostały maksymalnie spęcznione, a u których nie zaczęło się jeszcze zmniejszanie ich objętości jako objaw starzenia się. Przy zestawieniu jednak większej ilości pomiarów tarcia wewnętrznego krochmali o różnym pochodzeniu, okazało się, że taki normalny przebieg spadku lepkości wykazuje wprawdzie znaczną większość kleików, ale też oprócz wymienionego objawu można przytoczyć przykłady na zupełnie inne zachowanie się. Spotyka się bowiem takie, które wykazują wzrost lepkości, jej stabilizację lub też rozmaite kombinacje między spadkiem, wzrostem i stabilizacją. Przewidywaniem więc należy stwierdzić, że dotychczas istniejące zapatrywanie, jakoby, zmiany lepkości kleiku krochmalowego z czasem szły jedynie w kierunku ujemnym, nie jest zupełnie ścisłe.

Klasyfikacja przebiegu zmian lepkości kleików w interwale 1 — 2 dni pozwoliła wyodrębnić osiem typowych zachowań się, co można sobie przedstawić szeregiem krzywych w układzie lepkość/czas (patrz rycina 9). Takie zmiany kleików nie dadzą się wytłomaczyć przyjętą dotychczas teorią starzenia, fakt bowiem podniesienia lepkości nie był dotąd obserwowany; w przeciwnym bowiem razie zapatrywania na procesy występujące w kleiku musiałyby ulegnąć zmianie.

Wytłomaczenie tak złożonego zachowania się kleików nie jest rzeczą łatwą. Dość wymienić czynniki, które mogą tu grać rolę:

1) Desagregacja cząstek kleiku, będąca wyrazem przemian, zachodzących w koloidalnych roztworach skrobi, a wywołująca spadek lepkości dzięki zmniejszeniu się koncentracji soli.

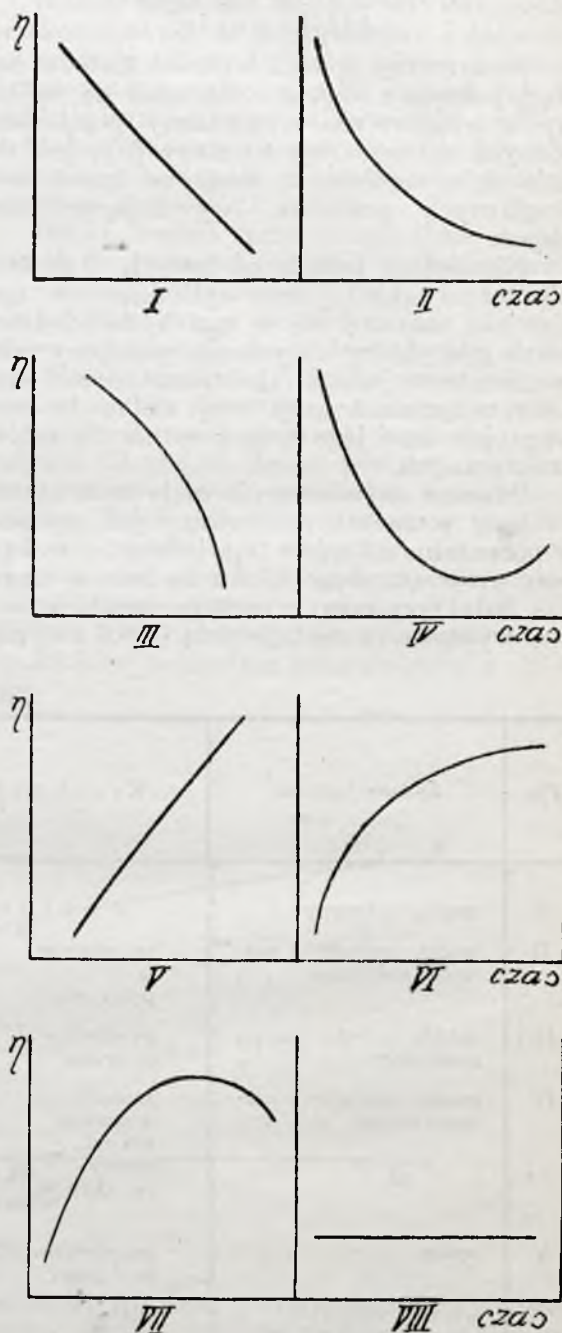
2) Agregacja jako objaw do pewnego stopnia odwrotny względem desagregacji, a znamionujący zdolność substancji składowych skrobi do łączenia się w zespoły bardziej złożone o innej wiskozie.

3) Rozpad amylopektyny z odczepieniem kwasu fosforowego, a temsamem ztrata zdolności klejkowania, a więc i wiskozy roztworu.

4) Spadek ciśnienia osmotycznego, które według hipotezy I. Nowopokrowskiego i N. Tschebotarewa (24), wywiera roztwór amylozy zamknięty wewnątrz gałeczki skrobiowej na jej ściankę. Amyloza bowiem dyfunduje stopniowo nazewnątrz przez błonę amylopektynową, tworzącą powłoczkę spęczniałej gałeczki, dzięki czemu koncentracje jej, początkowo różne, powoli się wyrównują. Z chwilą gdy stężenie amylozy w roztworze będzie po obu stronach powłoczki równe, nastąpi kurczenie się spęczniałych gałeczek, a co zatem idzie, lepkość kleiku spadnie.

5) Zjawiska kapilarne, które w myśl teo-

riji I. A. van der Hoeve, H. G. Bungenberg de Jong i H. F. Kruyt (25) wywołują klejkowanie, a tem samem są też podłożem następujących później zmian w roztworze koloidalnym skrobi.



Rycina 9.

Rozpatrzenie zmian wiskozy kleików w stosunku do pochodzenia krochmali, z których były wykonane, na podstawie wyników doświadczeń, zebranych w tablicy 12, pozwala nam niezależnie od wymienionych wyżej czynników na przyjęcie równoczesnego przebiegu dwóch odrębnych i odwrotnych sobie procesów:

1) doklejkowanie tych gałeczek na zimno, które nie zostały zupełnie sklejkowane na gorąco,

2) starzenia się.

ad 1) Jakkolwiek wiemy, że tworzenie kleiku następuje dopiero powyżej temperatury klejkowania, to jednak obecnie na podstawie doświadczeń możnaby przyjąć, że skrobia ogrzana z wodą do wrzenia tworzy kleik o lepkości początkowej, ulegającej również na zimno zmianie wskutek klejkowania. Jeżeli bowiem ogrzewanie do wrzenia było za krótkie, to gałeczki nie przyjęły maksimum objętości i dopiero w następnym okresie, to zn. na zimno, ulegają dalszemu uwodnieniu, podnosząc swą wiskozę. O ile więc np. w 20° sklejkowanie skrobi czystą wodą jest niemożliwe, o tyle częściowo już napęczniałe ziarna (przez ogrzanie do temperatury klejkowania i wyżej) mogłyby ulegać dalszej hydratacji w tej niskiej temperaturze. Przebieg więc pierwszego z wymienionych dwóch procesów, zachodzących w kleiku, zależy od długości czasu ogrzania do wrzenia i jest on tem intensywniejszy, im krótszy był ten czas, zanika zaś — o ile wszystkie gałeczki przyjęły maksimum swej objętości już w temperaturze wrzenia.

ad 2) Drugim procesem, zachodzącym w kleiku, jest znane ogólnie starzenie się. Nie wchodząc w jego istotę, możemy stwierdzić zgodnie z wynikami prac I. Nowopokrowski i N. Tschobotarewa (24), że objawia się ono spadkiem lepkości, spowodowanym zmniejszaniem się objętości sklejkowanych gałeczek.

Jeżeli się przyjmie hipotetyczny przebieg obu omówionych procesów, to wynika wtedy, że każde ziarno musi przejść pewne maksimum swego spęcznienia i o ile ten okres wzrostu objętości odbywa się powyżej temperatury klejkowania, to nazywamy go klejkowaniem, o ile zaś następuje poniżej tego punktu, to doklejkowaniem. W konsekwencji należałoby więc przyjąć, że temperatura klejkowania jest wyrazem odporności gałeczki przeciwko pierwszemu działaniu gorącej wody na jej powłoczkę. Z chwilą bowiem przekroczenia tej temperatury, czyli przecięcia tej odporności, punkt ten traci swe znaczenie, bo bez względu na jego poziom, proces przebiega też w znacznie niższych rejonach. Po przejściu szczytowego punktu objętości przez gałeczkę, bez względu na drogę jaką się do tego doszło, następuje spadek lepkości; gałeczka traci swą objętość, więc wiskoza kleiku opada. Ponieważ odporność ziarn skrobi wobec gorącej wody jest różna, więc oba te procesy mogłyby występować w kleiku równocześnie. Zmiany lepkości byłyby objawem dwóch odrębnych i przeciwnych sobie procesów, a więc wypadkową

dwóch różnych reakcyj w układzie „skrobia-woda”. Analiza krzywych na rycinie 9, charakteryzujących osiem wyodrębnionych przemennie typów, potwierdza takie właśnie ujęcie zjawisk następujących w kleiku.

Typ I. reprezentuje kleiki powstałe przez sklejkowanie w temperaturze wrzenia wszystkich ziarn do maksimum. W tych warunkach obniżka lepkości, wywołwana deprymującym działaniem wysokiej temperatury na strukturę gałeczek, nie następuje. Kleiki takie zachowują się normalnie i wykazują z biegiem czasu spadek lepkości, określony w interwale 24 *godz* wykresem na rycinie 8. Znaczna większość w zwykły sposób przyrządzonych kleików (12,5 *min* klejkowania na łaźni wrzącej i 3 *min* gotowania na palniku) należy do tego typu; doklejkowanie więc tu nie występuje.

Typ II. Kleiki tu należące pochodzą z próbek wziętych z wirówki i wykazują początkowo spadek swej lepkości a następnie wczesną stabilizację w odróżnieniu od typu I, w którym następuje ona po bardzo długim okresie czasu. Widocznie więc następuje doklejkowanie, które jednak przebiegając wolniej niż starzenie się, nie uzewnętrznia się podwyżką lepkości. Dlatego też początkowo wiskoza opada w zmniejszonym tempie, a dopiero następnie, gdy szybkość starzenia się i doklejkowania stają się sobie równe, następuje stałość tarcia wewnętrznego.

Typ III. Spadek lepkości początkowo, wolny a następnie bardzo silny, zdradza niedługi okres doklejkowania, po którego ukończeniu następuje silna depresja wiskozy, wywołana zarówno dalszym starzeniem się jednej części gałeczek, jak i równoczesnym zmniejszaniem się objętości świeżo doklejkowanej części. Oba te procesy w sumie wywołują okres bardzo znacznego spadku lepkości.

Typ IV. Kleiki należące do tego typu są poważnym dowodem dla przedstawionej wyżej teorii o procesach, zachodzących po sklejkowaniu. Pochodzą one w znacznej większości z krochmali starych, których lepkość określano po upływie około 6 miesięcy od chwili ich wyprodukowania. Warunki 3-minutowego gotowania nie dały możliwości zupełnego sklejkowania na gorąco i dlatego występuje tu okres doklejkowania. Uzewnętrznia się on jednak dopiero po pewnym czasie wzrostem wiskozy, gdyż początkowo spadek, wywołany starzeniem się, jest tak silny, że doklejkowanie nie może go wyrównać, następnie jednak, gdy okres ten minie, proces dalszego klejkowania jako silniejszy od osłabionego już starzenia się, wywołuje wzrost lepkości. Starość krochmali, które należą do tego typu, tłumaczy nam to zachowanie się. Z biegiem bowiem czasu powłoczka gałeczki widocznie staje się odporniejszą zarówno na

działanie kwasu (np. SO_2) jak i wody gorącej i dlatego też normalne wyrunki klejkowania są niedostatecznymi dla osiągnięcia maksimum lepkości już podczas okresu ogrzewania.

Typ V. Typ ten jest szczególnym wypadkiem typu IV. Kleiki tu należące wykazują odrazu wzrost lepkości. Widocznie ilość gałeczek niedoklejkowanych na gorąco jest większa niż przy typie IV i dlatego uzewnętrznia się jedynie wzrost lepkości, który pokrywa zupełnie równoczesny spadek wiskozy, wywołany starzeniem się nielicznych spęczniających ziarn skrobi. Do tej grupy należą również krochmale stare, których powłoczki gałeczek stały się widocznie jeszcze bardziej odporne na pierwsze działanie gorącej wody.

Typ VI. jest również szczególnym wypadkiem typu IV. Początkowy wzrost lepkości wkrótce się kończy i następuje stabilizacja. Widzimy więc, że efekt doklejkowania stał się równy starzeniu i dlatego w wyniku lepkości się nie zmienia.

Typ VII. Do tej grupy należy stosunkowo dużo kleików. Wykazują one początkowo wzrost, a potem spadek lepkości. Doklejkowanie jest więc tu silne, ale prędko się kończy i wtedy występuje normalne starzenie się. Są to w znacznej większości krochmale stare, co też tłumaczy nam silny objaw doklejkowania.

Typ VIII. przedstawia kleiki o ustabilizowanej lepkości, jest to więc wypadek szczególny, trudny do otrzymania. Doklejkowanie bowiem winno następować powoli i w tym samym stosunku co starzenie się tak, by rezultatem tego była niezmiennosc lepkości. Kleik taki został otrzymany przez klejkowanie 3 g krochmalu z 500 g wody, a więc podwójnej ilości normalnej. Ponieważ jednak klejkowanie odbywało się przez równie długi okres czasu, więc oczywiście ilość ciepła pobrana przez kleik była znacznie mniejsza (ze względu na dwukrotnie większą ilość wody), dlatego też krochmal, który wykazał przy

normalnem sporządzeniu kleiku czas wypływu 70 sek, w wyżej wymienionych warunkach posiadał jedynie 60 sek, ale zato też utrzymał tę wiskozę przez szereg dni bez zmian.

C. Zależność od czasu działania wysokiej temperatury.

Jak z doświadczeń, opisanych w poprzednim ustępie wynika, kleik badany pod względem zmian swej lepkości z biegiem czasu gotowany był przez 3 minuty. Wobec tego pozostało jeszcze rozpatrzyć, jak zmieniać się będą kleiki gotowane przez czas dłuższy.

W tym celu przyrządzano kleiki w sposób opisany w poprzednim rozdziale i następnie poddawano je pomiarom co do zmian lepkości tak, jak to opisałem. Wyniki tych doświadczeń podano na tablicy 13.

Jak więc zdaje się wynikać, bez względu na to, czy kleik gotujemy pół godziny czy jedną godzinę, występuje potem spadek lepkości jako objaw starzenia się; przypuszczalnie doklejkowanie nie może w tych warunkach wystąpić, więc jedynym objawem procesów zachodzących w kleiku na zimno będzie wymieniona już depresja wiskozy. Wziąwszy pod uwagę jednak wyniki, podane w tablicy 12, należałoby uznać teoretyczną możliwość znalezienia takich krochmali, które się też inaczej pod tym względem inaczej zachowają.

Gotowanie przez 30 — 60 minut prowadzi zapewne do zniszczenia struktury mniej trwałych gałeczek, co uwiadcza się deprymującym wpływem na lepkość kleiku, ale pozostawia też pewną część ziarn w stanie zupełnego sklejkowania bez zmiany. Z chwilą oziębienia się, kleik obniża z biegiem czasu swą lepkość, bo nieuszkodzone gałeczki zaczynają zmniejszać swą objętość. Jak więc może wynikać z rozpatrzenia zmian lepkości kleików z biegiem czasu, w tych warunkach podczas klejkowania różne ziarna tej samej

TABLICA 13.

Krochmal	Czas wypływu w sekundach					
	gotowanie 3 min			gotowanie 30 min		
	natychmiast	po upływie 1 godz	po upływie	natychmiast	po upływie 1 godz	po upływie
1	59	58,0	40 godz: 54,0	57,0	51	48 godz: 47,0
2	52	49,0	24 „ 47,0	49,5	47	24 „ 45,0
3	77	73,5	24 „ 67,5	65,0	60	24 „ 46,0
	gotowanie 3 min			gotowanie 1 godz		
4	50,5	48,5	14 godz: 42,0	38,5	37,0	24 godz: 28,0
5	89	90,5	23 „ 81,5	47,2	46,0	24 „ 42,0
6	131	125,5	23 „ 100,0	45,5	43,0	21 „ 36,5
7	69,5	68,5	23 „ 61,0	47,0	45,0	20 „ 44,0
8	103	100,0	24 „ 93,0	53,0	51,5	49 „ 49,0

skrobi zachowują się różnie, w zależności od swej odporności na działanie wody. Ta niejednorodność w zachowaniu się różnych galeczek tej samej skrobi powoduje skomplikowane wpływy na wiskozę powstałego kleiku. Zapatrywanie to jest poparte różną wielkością ziarn krochmalu, a ponieważ różna wielkość pociąga za sobą szereg innych różnic (ilość amylopeptyny, wiskoza) więc być może, że w związku z tem stoi też różna odporność wobec działania wody.

Praca powyższa została w części doświadczalnej wykonana w latach 1930 — 1931.

Pozwalam sobie na tem miejscu złożyć jaknajserdeczniejsze podziękowanie JWP. Dr. Adolfowi Josztowi, Profesorowi Politechniki we Lwowie, za uprzejme umożliwienie mi prac badawczych w laboratorium Katedry Technologji Chemicznej Przemysłu Rolniczego oraz za szereg cennych wskazówek, dotyczących części teoretycznej i doświadczalnej niniejszej rozprawy.

Równocześnie dziękuję serdecznie JWP. Inż. Władysławowi Bielickiemu, dyrektorowi firmy „Lubań-Wronki” Sp. Akc., za danie mi możności częściowego wykonania tej pracy w laboratorium fabryk krochmalu ziemniaczanego w Toruniu, oraz za bardzo życzliwe ustosunkowanie się przy moich doświadczeniach i poszukiwaniach odnośnej literatury.

Wyniki.

1) Ze względu na rolę, jaką odgrywa czas kleikowania przy wykonywaniu pomiarów wartości klejowej, zaproponowano na podstawie doświadczeń tę wielkość na 12½ minut.

2) Przez porównanie i przedysputowanie używanych dotychczas dwóch krochmalii, wzorcowych ustalono wyższość krochmalu wzorcowego opisanego przez A. Parlwa (5).

3) Podano uproszczony i skrócony sposób obliczania wartości klejowej bezpośrednio z krzywej właściwej dla danego wiskozymetru, a określającej stosunek czasu wpływu do klejkowości.

4) Zbadano wpływ odmiany ziemniaka oraz sposobu nawożenia na wartość klejową skrobi. Wyniki zdają się wskazywać na wyższość odmiany *Paul Wagner* oraz na szkodliwy wpływ sztucznego nawożenia.

5) Potwierdzono doświadczalnie wyraźne już w literaturze zapatrywanie, że wartość klejowa krochmalu, przyrządzonego na wodzie destylowanej, jest wyższa niż przy użyciu wody wodociągowej.

6) Zwrócono uwagę na selekcję ziarn skrobi według ich wielkości, występującą podczas wirowania i wynikłe stąd skutki dla badań nad wpływem tego procesu na wartość klejową krochmalu.

7) Przez zbadanie wartości klejowej kro-

chmalu w różnych etapach przeróbki, stwierdzono korzystny wpływ kwaszenia wód i określono optymalną dawkę kwasu, który winna wynosić conajmniej ilość konieczną do zneutralizowania wody używanej do przerobu.

8) Znalezione, że krochmal świeżo otrzymany podnosi znacznie swą wartość klejową w stosunkowo krótkim czasie i dopiero po osiągnięciu pewnego maksimum wiskoza zaczyna opadać tak, jak to dotychczas obserwowano.

9) Określono następujące wpływy na zmiany wartości klejowej z biegiem czasu:

a) Wielkość początkowa — przyczem przekonano się, że im ona jest wyższa, tem większy i szybszy będzie jej wzrost.

b) Sposób przechowywania — gdyż okazało się, że suszenie krochmalu w temperaturze pokojowej z 20% do 14% wilgotności, powoduje wcześniejsze i wyższe maksimum wartości klejowej.

c) Temperatura przechowywania krochmalu, której podwyżka do 30° wywołuje z biegiem czasu spadek wartości klejowej, podczas gdy przechowywanie w temperaturze 0° niema widocznego wpływu.

d) Kwaszenie, — którego dodatni wpływ stwierdzono na serji próbek, pochodzących z różnych etapów fabrykacji.

10) Zbadano, że zawartość w krochmalu włókien pochodzenia naturalnego, ma dodatni wpływ na jego wartość klejową.

11) Z powodu zmian, jakim podlega krochmal z biegiem czasu, wysunięto zastrzeżenie przeciwko stosowaniu go jako wzorca.

12) Podano sposób unormowania metody określania wartości klejowej przy pomocy krzywych, przedstawiających zmiany klejkowości krochmalii o różnych wartościach początkowych z biegiem czasu. Sposób ten jako zbyt skomplikowany dla użytku serjowych oznaczeń fabrycznych, należy uważać za tymczasowy.

13) Stwierdzono, że alkaliczny krochmal, w przeciwieństwie do kwaśnego, podnosi lepkość swego kleiku podczas półgodzinnego gotowania.

14) Stwierdzono, że im wyższa jest wartość klejowa krochmalu — tym większy jest spadek lepkości jego kleiku z biegiem czasu.

15) Zaobserwowano, że stopień sklejkowania ma decydujący wpływ na zmiany lepkości kleiku z biegiem czasu, pod względem ich kierunku.

16) Stwierdzono doświadczalnie możliwość zmian wiskozy kleików skrobiowych z biegiem czasu nie tylko w kierunku ujemnym, jak to było dotychczas znanem, ale i w innych siedmiu, razem w ośmiu różnych modyfikacjach, oraz podano próbę teoretycznego wytłomaczenia tych zmian.

17) Zbadano, że zarówno pół-godzinne jak i jednogodzinne gotowanie kleiku nie wywołuje żadnych zmian w spadku jego lepkości, powodowanym procesem starzenia się.

Wykaz literatury.

1. H. Staudinger i Schneitzer. Viskositätsmessungen an Polysacchariden und Polysaccharid-Derivaten. — Ber. **63**, 2317, (1930).
2. K. H. Meyer i H. Mark. Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. — Leipzig 1930.
3. O. Wolff. Ueber die Ergiebigkeit von Kartoffelmehlen. — Chem. Zgt. **51**, 1001, (1927).
4. A. Parlow. Ueber die Messung der Ergiebigkeit von Stärken, insbesondere von Kartoffelstärken. — Z. Spiritusind. **53**, 56, (1930).
5. Schulz i Parlow. Die Bestimmung der Ergiebigkeit (Klebekraft) von Stärken. — Z. Spiritusind. **53**, 187, (1930).
6. A. Parlow. Ueber Fehlerquellen in der Bestimmung der Ergiebigkeit (Klebekraft) einer Stärke und Richtlinien zu ihrer Vermeidung. — Z. Spiritusind. **54**, 236, (1931).
7. H. Staudinger. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. — Berlin, 1932.
8. M. Samec i F. v. Hoefft. Entaschungs- und Lösungsvorgänge bei Stärke. — Kolloidchem. Beihefte. **5**, 141, (1913).
9. M. Samec. Kolloidchemie der Stärke. — Dresden und Leipzig 1927.
10. A. Parlow i G. Düll. Die Widerstandsfähigkeit verkleisterter Stärkelösungen gegenüber höherer Temperatureinwirkung als wichtiger Faktor bei Wertbestimmung der Ergiebigkeit einer Stärke. — Z. Spiritusind. **53**, 356, (1930).
11. W. Bieliński. Przyczynki do nowych metod kwalifikowania gatunków krochmalu ziemniaczanego. — Przemysł Rolny **6**, 282, (1929).
12. A. Parlow. Jahresbericht über die analytische Tätigkeit der Forschungsanstalt für Stärkefabrikation. — Z. Spiritusind. **53**, 311, (1930).
13. E. Parow, A. Stirnus i W. Ekhard. Ueber die Klebfähigkeit von Kartoffelmehl. — Z. Spiritusind. **50**, 246, (1927).
14. W. Bieliński. Klejkowatość krochmalu ziemniaczanego. — Przemysł Rolny **7**, 295, 327, 360, (1930).
15. H. Niewiadomski. Ueber die Säuerung des Betriebswassers in Kartoffelstärkefabriken. — Z. Spiritusind. **57**, 46, (1934).
16. W. Ekhard. Ueber die mangelhafte Klebfähigkeit von Kartoffelmehl. — Z. Spiritusind. **52**, 86, (1929).
17. J. Janicki. Kwas fosforowy w skrobi ziemniaczanej. — Roczniki Chem. **12**, 381, (1932).
18. E. Parow, A. Stirnus i W. Ekhard. Die Klebfähigkeit von Reis-, Mais- und Weizenstärke im Vergleich zum Kartoffelmehl. — Z. Spiritusind. **51**, 23, (1928).
19. M. Sprockhoff i A. Parlow. Die Ergiebigkeit grosser und kleiner Kartoffelstärkekörner. — Z. Spiritusind. **53**, 62, (1930).
20. M. Sprockhoff i O. Wolff. Ueber die Ergiebigkeit von Kartoffelmehlen unter besonderer Berücksichtigung der grossen und kleinen Stärkekörner. — Z. Spiritusind. **54**, 101, (1931).
21. A. Parlow i G. Düll. Bemerkungen zur Ergiebigkeit von Kartoffelstärken. — Z. Spiritusind. **54**, 168, (1931).
22. M. Sprockhoff i O. Wolff. Zur Frage der Ergiebigkeit von Kartoffelstärke. — Z. Spiritusind. **54**, 249, (1931).
23. W. Ekhard. Fasergehalt und Klebfähigkeit von Kartoffelmehl. — Z. Spiritusind. **50**, 322, (1927).
24. I. Nowopokrowsky i N. Tschebotarewa. Ueber die Verkleisterung der Kartoffelstärke und über einige kolloidchemische Eigenschaften der Verkleisterungsprodukte. — Kolloid. Z. **52**, 302, (1930).

25. J. A. van der Hoeve, H. G. Bungenberg de Jong i H. R. Kruyt. Kapillarelektische Ladung und Hydratation als Zustandsvariablen der hydrophilen Gele: Die Verkleisterung der Kartoffelstärke. — Kolloid. Beihefte. **39**, 105, (1933).
26. M. Sprockhoff. Warum muss Kartoffelstärke 20 Prozent Wasser haben. — Z. Spiritusind. **52**, 110, (1929).

ZUSAMMENFASSUNG:

1) Mit Rücksicht auf den Einfluss, welchen die Verkleisterungszeit auf die Bestimmung der Klebfähigkeit ausübt, wurde auf Grund experimenteller Erfahrung diese Grösse zu 12½ Minuten vorgeschlagen.

2) Beim analytischen Vergleich der beiden bisher benutzten Normalstärken wurde die von A. Parlow (5) b) beschriebene als die geeignetere erkannt.

3) Es wurde eine vereinfachte und abgekürzte Berechnungsmethode für die Ergiebigkeit der Stärke direkt auf Grund einer Kurve angegeben, welche das Verhältnis zwischen Ausflusszeit und Klebfähigkeit für das angewandte Viskosimeter darstellt.

4) Es wurde untersucht, welchen Einfluss die Kartoffelsorte einerseits und die Art der Düngung andererseits auf die Ergiebigkeit der Kartoffelstärke haben. Das Ergebnis scheint darauf hinzuweisen, dass von den untersuchten Sorten die Marke Paul Wagner die beste ist, und dass die künstliche Düngung schädlich wirkt.

5) Die bereits in der einschlägigen Literatur ausgesprochene Meinung, dass die Zubereitung mit destilliertem Wasser eine grössere Ergiebigkeit der Stärke zur Folge hat, als die Anwendung von Leitungswasser, hat sich bestätigt.

6) Es wurde hingewiesen auf die durch das Zentrifugieren hervorgerufene Segregation der Stärkekörner nach ihrer Grösse und auf die daraus sich ergebenden Folgen für die Untersuchung über den Einfluss dieses Fabrikationsvorganges auf die Klebfähigkeit der Stärke.

7) Die Untersuchung der Klebfähigkeit der Stärke in ihren verschiedenen Verarbeitungsphasen ergab, dass ein Säurezusatz zu dem Fabrikationswasser von günstigem Einfluss ist. Dabei wurde der günstigste Säurezusatz festgestellt. Dieses Säurequantum muss mindestens so gross sein, dass die zur Produktion benutzte Wassermenge neutralisiert wird.

8) Die Beobachtung hat ergeben, dass die Klebfähigkeit der frischen Stärke in verhältnismässig kurzer Zeit stark zunimmt. Nachdem aber das Maximum erreicht ist, beginnt sie in bisher bereits beobachteter Weise zu sinken.

9) Es wurden folgende Einflüsse auf die zeitlichen Änderungen der Ergiebigkeit der Stärke untersucht:

a) die Anfangsklebfähigkeit — wobei festgestellt wurde, dass je höher diese Anfangsgrösse ist, desto schneller und bis zu einem desto höheren Maximum auch der darauf folgende Zuwachs der Ergiebigkeit verläuft.

b) die Art der Aufbewahrung — es hat sich dabei herausgestellt, dass ein Wasserverlust der Stärke bei Zimmertemperatur, von 20% auf 14% Wassergehalt, ein höheres und früheres Maximum der Klebfähigkeit zur Folge hat.

c) die Temperatur während der Aufbewahrung der Stärke; die Erhöhung der Temperatur bis 30° bewirkt mit der Zeit ein Sinken der Klebfähigkeit, dagegen hat die Aufbewahrung bei einer Temperatur von 0° keinen bemerkenswerten Einfluss;

d) die Säuerung — deren günstige Einwirkung bei einer Reihe verschiedener, aus allen Fabrikationsphasen stammender Proben festgestellt wurde.

10) Es hat sich ergeben, dass dem Gehalt an natürlichen Fasern in der Stärke eine günstige Einwirkung auf ihre Klebfähigkeit zuzuschreiben ist.

11) Wegen der Veränderungen, denen die Stärke im Laufe der Zeit unterliegt, kann die Benutzung von Stärke selbst als Normalsubstanz bei der Klebfähigkeitsbestimmung nur mit Vorbehalt geschehen.

12) Es wurde eine Bestimmungsmethode der Klebfähigkeit unter Zuhilfenahme von Kurven angegeben, die die zeitlichen Änderungen der Ergiebigkeit von Stärken verschiedener

Anfangswerte darstellen. Diese nicht einfache Methode muss man als eine vorläufige betrachten.

13) Es wurde festgestellt, dass, im Gegensatz zur sauren, die alkalische Stärke die Viskosität ihres Kleisters während eines halbstündigen Kochens erhöht.

14) Es wurde festgestellt, dass die Grösze der durch die Zeit bewirkten Viskositätsabnahme des Kleisters, mit der Grösze der Klebfähigkeit der Stärke wächst.

15) Es wurde beobachtet, dass der Verkleisterungsgrad in entscheidender Weise die Richtung der zeitlichen Viskositätsänderungen beeinflusst.

16) Es wurde experimentell die Möglichkeit der zeitlichen Änderungen der Viskosität des Stärkekleisters nicht nur

in negativer Richtung, was bisher bekannt war, sondern auch in sieben anderen, zusammen acht verschiedenen Modifikationen festgestellt. Dabei wurden auch Versuche zur theoretischen Erklärung dieser Änderungen gemacht.

17) Es wurde festgestellt, dass das $\frac{1}{2}$ - oder 1-stündige Kochen des Kleisters eine Änderungen der Abnahme der Klebfähigkeit im Prozess des Alterns bewirkt.

Institut für chemische Technologie der landwirtschaftlichen Gewerbe der Polytechnischen Hochschule. Lwów.

Laboratorium der Kartoffelstärkefabrik der Firma „Lubań-Wronki“, Abteilung Toruń.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

IX Zjazd Naftowy w Borysławiu. Tegoroczny Zjazd Naftowy kolejno dziewiąty odbył się w dniach 9 i 10 maja b. r. poraz pierwszy w terminie wiosennym. Zjazd ten połączono z uroczystością 10-lecia Stowarzyszenia Polskich Inżynierów Przemysłu Naftowego. Otwarcia Zjazdu dokonał prezes Rady Zjazdów Naftowych Prof. Z. Bielski, witając obecnych i odczytując telegramy i listy od szeregu instytucji, związków i osób prywatnych, które w Zjeździe udziału wzięć nie mogły. Zjazd przesłał telegram hołdowniczy do Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Prof. Ignacego Mościckiego oraz do Pana Ministra Przemysłu i Handlu Dra Romana Góreckiego. Po wyborze Prezydium odbyła się uroczystość 10-lecia Stowarzyszenia Polskich Inżynierów Przemysłu Naftowego. Inż. Wł. Klimkiewicz wygłosił obszerny referat na temat działalności Stow. Pol. Inż. Przem. Naft. w Borysławiu. W przeciągu okresu lat dziesięciu (1926 — 1936) dało Stowarzyszenie wiele dowodów swej żywotności i spełniło szereg poważnych zadań, tak w zakresie obrony interesów swych członków jak również na polu usprawnienia polskiej techniki naftowej. Życie i praca Stowarzyszenia była ściśle związana z życiem gospodarczym przemysłu. Wielka ruchliwość i działalność techniczna, naukowa i wydawnicza w licznych Sekcjach i komisjach opierała się na bezinteresownym i wytężonym wysiłku dla dobra polskiego wiertnictwa. W czasie ogólnego kryzysu rozpoczyna Stowarzyszenie nowy okres pod hasłem poprawy gospodarczej i pragnie w tej walce wziąć czynny udział.

Następnie Dyr. Z. Biluchowski, Wiceprezes Rady Zjazdów odczytał uchwałę tejże Rady o nadaniu Prof. Z. Bielskiemu Medalu Im. Ignacego Łukasiewicza, za wybitne zasługi położone dla rozwoju kopalnictwa naftowego, przez wprowadzanie i przyswojenie przemysłowi naftowemu metod naukowej organizacji prac, przez publikację prac naukowych na temat nowych systemów wiertniczych i racjonalnej eksploatacji, oraz za 40-letnią pracę na polu naukowym i w przemyśle naftowym. Jest to trzecie skolei odznaczenie, pierwszy Medal otrzymał w roku 1929 Pan Prezydent Rzeczypospolitej Prof. Ignacy Mościcki, drugi nadano w roku 1931 Prezesowi Krajowego Towarzystwa Naftowego Senatorowi Władysławowi Długoszowi.

Posiedzenie plenarne rozpoczęto referatem wygłoszonym przez Prof. Z. Bielskiego: *Kierunki postępu technicznego w najbliższej przyszłości*. Referent przedstawił zebrany

rozwój przemysłu naftowego w Polsce i pracę na tym polu jego pionierów, oraz kierunki jakie należy nadać postępowi przemysłowemu, przez utrzymywanie odpowiednich instytucji badawczych w celu metodycznego poszukiwania nowych złóż ropy naftowej, przez zmodernizowanie przestarzałej techniki eksploatacyjnej i racjonalne ujęcie gospodarki złożem ropnym i gazowym.

Drugi skolei referat wygłosił Dr. Stanisław Schactzel: *Znaczenie przemysłu naftowego w całokształcie naszego życia gospodarczego*. Produkcja Przemysłu Naftowego stanowi około 1,25% całego dochodu społecznego Polski a wartość brutto produktów naftowych w roku 1935 wynosi 200 milj. zł. Tak ważna gałąź przemysłu ze względu na rozwój motoryzacji, zapotrzebowanie materiałów świetlnych oraz ogromne znaczenie jego dla obrony Państwa, musi posiadać odpowiednie warunki rozwoju przez stabilizację stosunków tak w organizacji handlowej jak i ustawodawstwie kopalnianem oraz przez obniżenie nadmiernych obciążeń fiskalnych ropy i produktów naftowych.

W obradach poszczególnych Sekcyj wygłoszono następujące referaty i komunikaty pod ogólnym hasłem: *Produkty naftowe a motoryzacja*.

W Sekcji Kopalnianej wygłoszono między innymi następujące odczyty: Prof. Inż. K. Bohdanowicz: *W sprawie naszych rezerw i terenów ropnych*. Inż. R. Orel: *O termicznych i dynamicznych podstawach spalania metanu*. Inż. W. Kulczycki: *Z pomiarów ciśnień na dnie odwiertu w Bitkowie*. Inż. Oberfeld: *Wyniki doświadczeń nad różnymi metodami wzorcowania zbiorników mierniczych*. Inż. St. Sulimski: *Gaz ziemny a uprzemysłowienie kraju*.

W Sekcji Rafineryjnej. Inż. J. Tiszyński: *Nowoczesne paliwa lotnicze*. Inż. J. Sereda: *O próbach zastosowania pochodnych kwasów naftenowych jako środków przeciwstukowych*. Inż. J. Borowski: *Stabilizacja gazoliny*. Prof. Dr. K. Kling i Inż. B. Więclawek: *O przyrządzie analitycznym do technicznego oznaczania składu gazu ziemnego*. Dr. M. Godlewicz: *Nowe normy olejów*. Inż. J. Sereda: *O postępie w badaniu sulfokwasów naftowych*. Inż. F. Chierer, Dr. E. Holzman i Inż. J. Nowicka: *Przyczynę do znajomości rafinacji olejów mineralnych kwasem siarkowym*. Inż. St. Niementowski: *Rafinacja rozpuszczalnikami ważniejszych pozostałości rop naftowych*. Inż. E. Neyman-Pilatowa:

O zdolności zwilżania olejów smarowych. Dr. F. Chierer: *Temperatura krzepnięcia olejów i jej znaczenie w warunkach pracy silnika samochodowego*. Inż. W. Grossman: *Nowe normy olejów silnikowych a stan wiskozymetrii technicznej w Polsce*. Prof. Dr. St. Pilat: *Znaczenie pomiarów lepkości olejów*.

W drugim dniu Zjazdu na posiedzeniu plenarnym wygłosił bardzo ciekawy referat Inż. W. Bóbr: *Motoryzacja a zapotrzebowanie produktów naftowych*. Był naszego przemysłu i możliwość spełnienia ciężących na nim obowiązków w mechanizmie gospodarczym i obronnym państwa uzależniona jest całkowicie od wzrostu konsumpcji krajowej, wzrost zaś konsumpcji zależy jest całkowicie od rozwiązania całokształtu zagadnienia motoryzacji. Mimo stosunkowo niewielkiej produkcji benzyny w ubiegłym roku około 46% musieliśmy eksportować, a nasze produkty naftowe są sprzedawane zagranicą po cenie o 30 do 40% niższej od ceny kosztów własnych. Główną przyczyną małej konsumpcji benzyny w kraju jest nieszczęśliwa polityka motoryzacyjna. W obecnym stanie mamy w Polsce 34 129 pojazdów mechanicznych (łącznie z motocyklami na dzień 1.I 1936 r.), a w porównaniu z rokiem ubiegłym o 0,13% mniej. W roku 1925 sprzedano nowych wozów zaledwie 2 200 sztuk a statystyka pojazdów używanych do zarobkowego przewozu osób w Warszawie wykazuje za ostatnie 6 lat zmniejszenie się o 34% stanu posiadania na korzyść dorożek konnych, których liczba wzrosła w tym samym czasie o 35%. Koń żywy zwyciężył na całej linii konia mechanicznego, ograniczonego w swoich możliwościach rozwojowych. Po gorącej dyskusji na temat podniesienia motoryzacji, a tem samym zwiększenia konsumpcji benzyny w Polsce zamknięto posiedzenie plenarne, uchwalając następujące rezolucje:

I. Zjazd Naftowy stwierdza, że postulaty przemysłu naftowego, przedłożone i omówione na komisjach Międzyministerjalnych dnia 1 i 2 listopada 1935 r. oraz 21 i 22 stycznia 1936 r. nie zostały dotychczas zrealizowane, z jednym tylko wyjątkiem uruchomienia Funduszu dla popierania wiertnictwa naftowego. Zjazd Naftowy podkreśla stwierdzoną przez reprezentantów poszczególnych Ministerstw słuszność i wykonalność przedłożonych postulatów oraz decydujące dla przemysłu naftowego ich znaczenie, i prosi Rząd z całym naciskiem o możliwie rychłe ich zrealizowanie.

II. Zjazd Naftowy stwierdza, że rozwój motoryzacji kraju jest koniecznym warunkiem przywrócenia rentowności przemysłu naftowego i umożliwienia mu rozwiązania stojących przed nim zagadnień. Zjazd podkreśla, że bez zwiększenia krajowego spożycia benzyny i olejów samochodowych, drogą ożywienia motoryzacji, niemożliwe jest utrzymanie i odrodzenie przemysłu naftowego, — zwraca się przeto do Rządu z apelem podjęcia właściwej i energicznej polityki motoryzacyjnej.

III. Zjazd Naftowy stwierdza, że poszukiwania nowych złóż ropy naftowej wymagają metodycznych badań przygotowawczych, geologicznych, geofizycznych i wierzeń poszukiwawczych. Całokształt tych prac winien stanowić jedną z istotnych części każdego gospodarczego planu przemysłu naftowego. Zjazd Naftowy wyraża przekonanie, że badania

te przeprowadzone będą jednolicie i w sposób skoordynowany przez instytucje specjalne, jak Państwowy Instytut Geologiczny, Karpacki Instytut Geologiczno-Naftowy, Instytut Przemysłu Naftowego w Krośnie i S. A. „Pionier”, oraz że wszystkie te instytucje będą miały zapewnione niezbędne środki materialne, tak na cele badawcze, jak również i wydawnicze.

IV. Zjazd Naftowy wyraża przekonanie, że zadaniem najbliższej przyszłości jest zmodernizowanie i usprawnienie zarówno pod względem kosztów, jak i wydajności, naszej przestarzałej techniki eksploatacyjnej, jak również dokładne zbadanie warunków złożowych naszych kopalń. Aby ten cel osiągnąć, należy rozwinąć istniejące biuro techniczne, wyposażając je w odpowiednią ilość sił fachowych i pomocniczych środków pracy.

B. Więclawek.

Projekt Norm właściwości produktów naftowych.

Sekretarjat Komisji Przetworów Naftowych P. K. N. zawiadamia, że w numerach 8, 9 i 10-tym *Przemysłu Naftowego* ukazuje się protokół plenarnego posiedzenia Komisji Przetworów Naftowych z dnia 16 i 17 grudnia 1935 r., który zawiera *Projekt Norm Właściwości Produktów Naftowych*. Uprasza się wszystkich zainteresowanych o dokładne przestudjowanie tych Norm i nadesłanie ewentualnych uwag na adres Sekretarza Komisji Przetworów Naftowych inż. W. J. Piotrowskiego, Drohobycz „Galicja” S. A.

Curosium. Kto pragnie znaleźć objaśnienie obcych wyrazów, które nie są z dziedziny jego specjalnych zainteresowań, sięga najczęściej do encyklopedji, czasami do t. zw. słowników encyklopedycznych. Niedawno miałem możność przejrzenia książki „Mały słownik wyrazów obcych”, wydanie nowe (1936 r., str. 352). Wydawca — jedna z największych księgarń krajowych. Trudno mi ocenić wszystkie zalety czy wady „Słownika”, lecz wystarczy przytoczyć parę przykładów objaśnień wyrazów — na litery A, B, C — z dziedziny chemji, aby zdać sobie sprawę do jakiego stopnia może dojść niedbalstwo:

Amonjak l. sól gryząca, z mocną wonią, związek chem. azotu z wodorem.

Brom* g. metal, alkaloid, pierwiastek barwy czerwono-brunatnej, o przykrym zapachu i smaku, używany w lecznictwie. zwłaszcza na uspokojenie nerwów.

Cement l. mieszanina wapna, piasku, żwiru i wody, twardniejąca w powietrzu i pod wodą, służy do spajania cegieł, kamieni i t. p.; przen. to, co łączy (ludzi, narody).

Chloroform nł. mieszanina chlorku wapna, alkoholu i gorącej wody (bezbarwny plyn lotny, znieczulający i usypiający).

Za sprzedaż fałszowanych produktów spożywczych, np. chleba, masła, mleka i t. d. pociąga się winnych do odpowiedzialności sądowej, lub administracyjnej. A czy nie należałoby stosować tych samych przepisów karnych względem osób, lub przedsiębiorstw, które sprzedają fałszowaną strawę umysłową?

ituj.