

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM EPURÁCIE REPNEJ ŠŤAVY (V) STANOVENIE ELEKTROKINETICKÉHO POTENCIÁLU SUSPENZOIDOV KALNEJ PRVEJ SATUROVANEJ ŠŤAVY

R. KOHN, J. VAŠÁTKO

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Stanovili sme ζ -potenciál kalových častíc prvej saturovanej šťavy pre šťavu nedosaturovanú až hlboko presaturovanú. Stanovili sme ζ -potenciál frakcie najťažších častíc saturačného kalu, separovaných opakovaným centrifugovaním z kalnej šťavy, a ζ -potenciál častíc čistého uhličitanu vápenatého v čirej prvej saturovanej šťave.

V predchádzajúcej práci sme sa zaoberali stanovením elektrokinetického potenciálu na časticiach CaCO_3 , vytvorených saturáciou cukrovápenného roztoku kyslíčnikom uhličitým [1]. Ukázali sme, že elektrokinetický potenciál týchto častíc je vždy *kladný*, či šlo o častice uhličitanu vápenatého v nedosaturovanom cukrovápennom roztoku s vysokou koncentráciou Ca(OH)_2 , alebo v roztoku presaturovanom, ktorý obsahoval bikarbonát vápenatý.

Pri saturácii vápnom čerenej repnej šťavy kyslíčnikom uhličitým sa vytvára CaCO_3 v cukornom roztoku za prítomnosti organických necukrov, z ktorých početné sú koloidnej povahy. Tieto koloidné necukry z veľkej časti koagulovali pri predchádzajúcom čerení repnej šťavy vápnom.

Saturačný kal je zmesou rôznorodých častíc. Okrem jemnozrnnej zrazeniny koloidov a kryštalického CaCO_3 nachádzame tu aj kalové agregáty, vytvorené z častíc uhličitanu vápenatého a koagulovaných organických koloidov. Výstavba agregátov závisí okrem zloženia repnej šťavy hlavne od spôsobu čerenia a saturácie.

Rôznorodosť častíc saturačného kalu, ktoré sa dajú podľa svojej špecifickej váhy a veľkosti separovať napr. centrifugovaním [2], viedla tiež k výrobe saturačnej $V-K$ kriedy [3].

Recirkulácia prvej hlboko presaturovanej kalnej šťavy poskytuje v spojení s progresívnym predčerením $D-V$ veľmi dobré podmienky pre tvorbu veľkých agregátov [2, 4]. Wiklund a Lindblad [2] sa snažia vo svojej štúdii objasniť tvorbu týchto kalových agregátov. Predpokladajú, že v prvej kalnej saturovanej šťave sa nachádzajú vedľa seba častice kladne nabitého uhličitanu vápenatého a častice vyvločkovaných repných koloidov, ktoré nesú záporný náboj. Kalové agregáty sa môžu vytvoriť len pri hlbokom presaturovaní, keď sa dosahuje maximálny potenciálový rozdiel medzi vyššie uvedenými časticami zvýšením záporného náboja jemnozrnnej frakcie vyzrážaných koloidov (napr. uvoľnením vápnika viazaného na karboxylové skupiny pektínov). Autori predpokladajú, že je potrebné dosiahnuť určitý potenciálový rozdiel,

aby jemnozrnná frakcia vyzrážaných koloidov lipla na povrchu kladne nabitého hrubozrnného uhličitanu vápenatého.

Tento predpoklad sme podrobili experimentálnemu rozboru:

1. Stanovili sme ζ -potenciál častíc saturačného kalu tel quel pre šťavu nedosaturovanú (alk. 0,130% CaO) až po šťavu hlboko presaturovanú (alk. 0,006% CaO).

2. Stanovili sme ζ -potenciál frakcie najťažších častíc saturačného kalu, separovaných z prvej saturovanej šťavy o optimálnej alkalite (pH = 10,8) niekoľkokrát po sebe opakovaným centrifugovaním.

3. Stanovili sme kvalitatívne ζ -potenciál na časticiach CaCO_3 , ktoré sme vyzrážali saturáciou vo vodnom a cukornom roztoku, separovali sme ich a znovu suspendovali v čirej prvej saturovanej šťave. To isté meranie sme vykonali na časticiach CaCO_3 , vytvorených saturáciou vápenného mlieka pridaného priamo do sfiltrovanej prvej saturovanej šťavy.

Experimentálna časť

1. Príprava saturovanej šťavy

Na prípravu surovej šťavy sme použili repu z rozličných repných oblastí Slovenska. Pracovali sme jednak s repnou šťavou získanou vylisovaním repnej kaše, jednak s difúznou šťavou pripravenou v laboratóriu. Lisovanú repnú šťavu sme precedili cez hustú plachetku a centrifugovaním sme z nej odstránili jemné suspenzoidy. Sacharizáciu šťavy sme upravili prísadou destilovanej vody tak, aby odpovedala sacharizácii továrenskej difúznej šťavy.

Na čerenie repnej šťavy sme použili vápenné mlieko z prevádzky cukrovaru v Seredi, aby sme sa čo najviac priblížili podmienkam výroby. Toto vápenné mlieko sme odobrali v čase pokusov. Vápenné mlieko, ktoré v 1 ml obsahovalo 0,21 g CaO a 0,02 g sacharózy z výsledov, sme po zriedení destilovanou vodou precedili cez sústavu sít, z ktorých posledné malo 4900 ôk/cm². Precedené vápenné mlieko sme dekantáciou znovu zahustili na pôvodnú hustotu.

Surovú repnú šťavu sme progresívne predčeri po dobu 10 minút pri teplote 85 °C na alkalitu 0,30 % CaO. Pri rovnakej teplote sme šťavu dočeriili vápenným mliekom na celkovú alkalitu 1,30—1,40 % CaO a vysaturovali na požadovanú alkalitu kyslíčnikom uhličitým z bomby. Saturácia trvala 10—15 minút. Kalnú saturovanú šťavu sme ochladili na 20 °C a saturačný kal sme separovali na kadičkovej centrifúge.

2. Separácia frakcie najťažších častíc saturačného kalu

Pri centrifugovaní kalnej saturovanej šťavy sa uložia na dne kadičky najťažšie čiastočky saturačného kalu. Pri diskontinuitnej saturácii, ktorú sme použili na prípravu kalu, nevytvárajú sa veľké kalové agregáty, takže je možné očakávať, že najťažšie čiastočky sú z veľkej časti uhličitán vápenatý. Vyzrážané repné koloidy sa nachádzajú v hornej vrstve odstredeného kalu, ktorá sa farbou a celkovým vzhľadom podstatne líši od najťažšej frakcie. Číry roztok nad usadeninou sme zliali a hornú polovicu odstredeného kalu oddelili. Zostávajúcu spodnú polovicu kalu sme dôkladne rozmiešali s tou istou odstre-

denou saturovanou šťavou. Suspenziu sme znovu odstredili a opäť oddelili hornú polovicu kalu usadeného na dne kadičky. Tento proces frakcionácie sme trikrát až štyrikrát po sebe opakovali. Pri postupnom odstredovaní sa horná vrstva vyzrážaných koloidov podstatne zmenší a na svojom rozhraní sa ostro odlišuje od ostatných častíc. Pri centrifugovaní opakovanom tretíkrát sa oddelí už len veľmi malé kvantum koloidov. V tomto prípade tvorí frakcia najťažších častíc saturačného kalu len 1/8 pôvodného kalu.

3. Analytické metódy

Rozbor šťavy sme vykonali podľa *Jednotných analytických cukrovarníckych metód* [5].

Pektín repnej šťavy sme vyzrážali prísadou dvojnásobného množstva 96% alkoholu k surovej repnej šťave. Kyselinu pektínovú sme stanovili dekarboxylačnou metódou podľa Dicksona, Ottersona a Linka [6], pričom sme použili niektoré skúsenosti M. Vendera [7]. Kyslíčnik uhličitý sme zachytávali v roztoku 0,02 N-Ba(OH)₂. Úbytok hydroxydu bárnateho sme stanovili titračne. Titrovaný roztok sme pred účinkom vzdušného CO₂ [8] chránili vrstvou najčistejšieho paraffinového oleja.

pH roztokov sme merali sklenenou elektródou, pričom sme brali do úvahy jej solnú chybu.

Viskozitu štiav sme stanovili Ostwaldovým viskozimetrom pri 20,0 °C.

4. Stanovenie elektrokinetického potenciálu

ζ-potenciál sme merali metódou elektroosmotickou, ktorú sme už opísali [9]. Centrifugovaním sa z kalnej šťavy oddelil saturačný kal ako nehomogénna vrstva na spodku kadičky. Zo zahusteného kalu sme pripravili diafragmu v sklenej trubičke. Každá diafragma obsahovala v rovnomernom zastúpení všetky druhy častíc saturačného kalu. Kal dobre lipol v trubičke, takže koncové plochy diafragmy boli natoľko kompaktné, že ich nebolo treba chrániť pred drobením počas elektroosmózy priložením plachetiek. Prístroj sme plnili filtrovanou saturovanou šťavou. Urobili sme všetky opatrenia, aby v priebehu prípravy diafragmy a merania ζ-potenciálu nedochádzalo ku karbonizácii saturovanej šťavy účinkom kyslíčnika uhličitého zo vzduchu.

Na rozdiel od predchádzajúcich meraní ζ-potenciálu bolo treba zaviesť elektrický prúd do pravej vetvy prístroja (pozri [9]) pomocou agar-agarovej elektrolytickej spojky namiesto priameho prívodu elektrického prúdu drôtkovou platinovou elektródou. Za použitia tejto elektródy vytváral plyn, ktorý sa uvoľňoval pri elektrolyze, trvalú penu v úzkej prívodnej trubici. Elektrolytická spojka z agar-agaru (2,7 g agar-agaru v 100 ml roztoku 0,9 N-KCl) ústila do 5 % roztoku CuSO₄ s medenou elektródou. Chlorid draselný, ktorý v malej miere difundoval z elektrolytickej spojky do roztoku v aparátúre, nemôže ovplyvniť merania ζ-potenciálu, pretože saturovaná šťava sama obsahuje značný podiel solí.

Radom pokusov sme sa presvedčili, že pri všetkých diafragmách zo saturačného kalu je možné bez ohľadu na stupeň vysaturovania šťavy zanedbať vplyv povrchovej vodivosti na úhrnnú vodivosť roztoku v kapilárach diafragmy.

V tab. I uvádzame výsledky dvoch sérií meraní. V prvom prípade sme vypočítali hodnotu pomeru dĺžky kapilár diafragmy a ich sumárneho prierezu l/q z odporu diafragmy R a špecičického odporu saturovanej šťavy ρ ($l/q = R/\rho$). V druhom prípade sme pripravili diafragmu zo saturačného kalu odstredeneho z kalnej saturovanej šťavy, do ktorej sme vopred pridali nasýtený roztok KCl, aby výsledný roztok obsahoval 0,3—0,4 ekvivalentu KCl v 1 litri. V takom roztoku môžeme už bezpečne zanedbať povrchovú vodivosť kvapaliny v pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy oproti vlastnej vodivosti roztoku v kapilá-

rač. Hodnotu l/q sme vypočítali z odporu diafragmy a špecifického odporu príslušnej saturovanej šťavy s prísadou KCl.

V tab. 1 sú uvedené priemery viacerých meraní. Pre obidva rady pokusov majú diafragmy o rovnakej váhe prakticky rovnakú aj hodnotu výrazu l/q . Váha diafragmy napojenej saturovanou šťavou s prísadou KCl je prepočítaná na váhu, akú by vykazovala tá istá diafragma, keby jej kapiláry vyplňovala pôvodná saturovaná šťava, lebo obidva roztoky majú odlišnú špecifickú váhu. Saturovaná šťava je sama osebe značne vodivá.

Tabuľka 1

diafragma a roztok	váha diafragmy g	l/q
diafragma s roztokom saturovanej šťavy	1,32	25,5
diafragma s roztokom saturovanej šťavy s prísadou KCl	1,33	25,3

Jej vodivosť je blízka vodivosti roztoku 0,02 N-KCl. Ako ukazujú výsledky v tab. 1, povrchová vodivosť v kapilárach diafragmy je zanedbateľná. Vodivosť roztoku v kapilárach diafragmy má rovnakú vodivosť ako roztok, ktorý vyplňuje aparáturu.

Pre výpočet ζ -potenciálu sme mohli preto použiť výraz [9]

$$\zeta = 3,6 \cdot 10^5 \frac{\pi V \eta}{D \rho l},$$

kde V = elektroosmotický prevod v ml/sek.,

η = koeficient vnútorného trenia v poisocho,

D = dielektrická konštanta čistého rozpúšťadla,

I = intenzita elektrického prúdu v ampéroch,

q = špecifický odpor skúmanej saturovanej šťavy v ohmoch,

ζ = elektrokinetický potenciál vo voltoch.

Pri výpočte ζ -potenciálu je problematickou voľba dielektrickej konštanty. Saturovaná šťava je zhruba 15 % roztok sacharózy, znečistený rozpustenými vápenatými, horečnatými a alkalickými soľami organických a anorganických kyselín vedľa celého radu ďalších organických látok. Za dielektrickú konštantu sa obyčajne dosadzuje konštanta čistého rozpúšťadla, ak obsah elektrolytov v roztoku nepresahuje 0,5 % [10].

Obsah sulfátového popola v šťave nepresahoval pri našich pokusoch nikdy 0,5 %. Podľa priemeru analýz z 31 kampaní obsahuje napr. ťažká šťava 1,99 % popola na 100 dielov polarizačného cukru [11]. To odpovedá zhruba 0,30—0,35 % popolovín v ľahkej šťave. Preto na výpočet ζ -potenciálu sme dosadili dielektrickú konštantu, ktorá prináleží čistému cukornému roztoku o rovnakej polarizácii, akú vykazovala saturovaná šťava [12]. Sme si vedomí, že ide len o približnú hodnotu dielektrickej konštanty, ktorá však nebude príliš odlišná od neznámej presnej hodnoty. Preto aj v tejto sérii merania vyjadrujeme elektrokinetický potenciál v milivoltoch. Z údajov, ktoré uvádzame v tabuľkách, je konečne možné charakterizovať elektrokinetický potenciál len pomocou elektroosmotického prevodu prepočítaného pre štandardné podmienky.

Výsledky a diskusia

1. Stanovenie elektrokinetického potenciálu kalových častíc prvej saturovanej šťavy o alkalite 0,130 až 0,006 % CaO

V tab. 2 uvádzame rozbor repnej šťavy, rozbor saturovanej šťavy a všetky údaje potrebné na výpočet ζ -potenciálu.

Pri všetkých meraniach sme pozorovali elektroosmotický prevod kvapaliny smerom ku katóde. Roztok pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy má teda nadbytok kladného elektrického náboja, zatiaľ čo kalové častice nesú *záporný* náboj. *Záporný* ζ -potenciál kalových častíc vzrastá s klesajúcou alkalitou

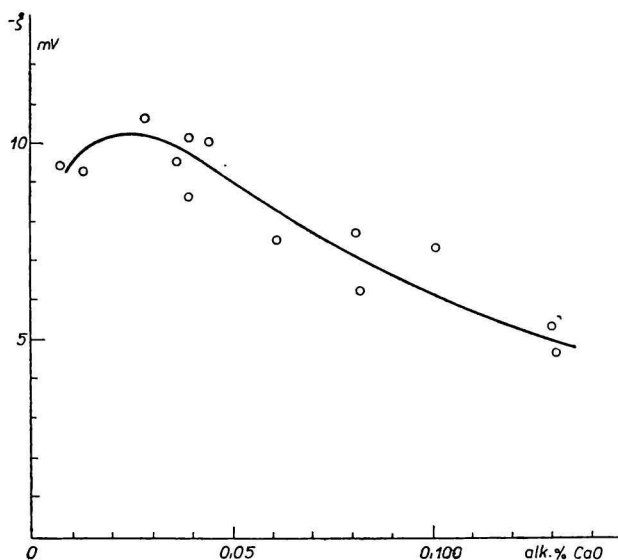


Diagram 1. Elektrokinetický potenciál ζ kalových častíc pri rôznej alkalite prvej saturovanej šťavy.

na úsečke: alkalita saturovanej šťavy v % CaO

na poradnici: záporný elektrokinetický potenciál v mV

saturovanej šťavy a dosahuje najvyššiu hodnotu $\zeta = -10,3$ mV pri alkalite druhej saturácie (diagram 1). Väčší rozptyl hodnôt ζ -potenciálu od výslednej krivky je pochopiteľný, lebo každé jednotlivé meranie sme vykonali s čerstvo pripravenou repnou šťavou. Je prirodzené, že vlastnosti týchto štiav neboli rovnaké. Tým cennejšie sú však výsledky, lebo ukazujú jednoznačnú závislosť ζ -potenciálu kalových častíc od alkality vysaturovanej šťavy pripravenej z repy rôznej kvality.

Intenzita elektrického prúdu je pri meraní elektroosmózy pomerne veľká, čo je spôsobené veľkou vodivosťou saturovanej šťavy. Napriek tomu môžeme

Tabuľka 2

označenie pokusu		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
lisovaná repná šťava	sacharizácia °Bg	17,5	18,1	17,7	17,8	18,3	19,2	19,15	18,3	17,9	18,3	18,4	17,3	18,7
	čistota Q	90,5	89,5	90,2	90,7	89,7	91,2	—	90,4	90,9	90,1	90,9	90,2	89,7
	acidita % CaO	0,030	0,031	0,028	0,024	0,029	0,025	0,028	0,025	0,030	0,028	0,028	0,029	0,030
progresívne predčerenie	alkalita % CaO	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30	0,28	0,30	0,27	0,27	0,30	0,29	0,29	0,29
dočerenie	alkalita % CaO	1,35	1,34	1,41	1,31	1,39	1,30	1,43	1,31	1,34	1,43	1,28	1,38	1,31
I. saturovaná šťava	sacharizácia °Bg	17,9	17,95	18,5	17,8	18,7	19,8	19,15	19,9	18,3	19,5	18,7	18,1	19,2
	alkalita % CaO	0,130	0,129	0,100	0,081	0,080	0,060	0,043	0,038	0,038	0,035	0,027	0,012	0,006
	pH	11,15	11,1	11,0	10,9	10,85	10,5	10,2	9,95	10,0	9,4	9,35	8,7	8,4
	koefficient vnútorného trenia η cp	1,78	1,77	1,76	1,76	1,82	1,88	1,85	1,87	1,77	1,88	1,80	1,75	1,87
	špecifický odpor ρ Ω	314	322	308	344	386	450	372	447	472	390	458	335	360
	dielektrická konštanta D	77,5	77,4	77,1	77,5	77,0	76,3	76,7	76,2	77,2	76,5	77,0	77,4	76,7
doba zapojenia elektrického prúdu sek.	600	600	600	600	600	300	600	600	600	600	600	600	600	300
priemerná intenzita elektrického prúdu I mA	6,21	7,01	7,40	4,42	5,62	9,52	5,80	5,87	3,66	5,19	5,25	5,06	10,67	
priemerný elektroosmotický prevod v_1 ml	0,021	0,028	0,039	0,022	0,038	0,035	0,048	0,049	0,041	0,042	0,058	0,037	0,040	
priemerný elektroosmotický prevod za 1 sek. v ml. 10^4	0,35	0,47	0,65	0,37	0,63	1,17	0,80	0,82	0,68	0,70	0,97	0,62	1,33	
elektrokinetický potenciál $-\xi$ mV	4,7	5,4	7,4	6,25	7,8	7,6	10,1	8,7	10,2	9,6	10,7	9,35	9,5	

zanedbať elektrolytický prevod kvapaliny, ktorý prebieha súčasne vedľa elektroosmotického prevodu (pozri [13, 14]).

Nameraný elektroosmotický prevod je výsledkom prevodu vyvolaného všetkými elektricky nabitými časticami saturačného kalu, ktorý je nehomogénny. Wiklund a Lindblad [2] predpokladajú, že najťažšie častice saturačného kalu, prevažne uhličitan vápenatý, nesú kladný elektrický náboj.

Stanovením ζ -potenciálu častíc saturačného kalu ako celku bez ohľadu na jeho rôznorodosť nemôžeme určiť, či frakcia najťažších častíc saturačného kalu nesie kladný alebo záporný náboj. Preto sme urobili ďalšie merania.

2. Stanovenie elektrokinetického potenciálu frakcie najťažších častíc saturačného kalu

Na pokusy sme použili jednak lisovanú repnú šťavu, jednak difúznu šťavu pripravenú laboratórne. Dobu a teplotu difúzie sme zvolili tak, aby sme pripravili pre jednotlivé pokusy difúznu šťavu, ktorá by obsahovala rozdielne množstvo koloidov, najmä pektínov. Prípravu prvej saturovanej šťavy a separáciu frakcie najťažších častíc saturačného kalu sme už opísali.

ζ -potenciál sme stanovili elektroosmotickou metódou.

Výsledky experimentov uvádzame v tab. 3. Vo všetkých prípadoch sme zistili *záporný* elektrický náboj na najťažších časticách kalu normálnej prvej saturovanej šťavy. Záporný ζ -potenciál vykazoval v priemere hodnotu $\zeta = -4,8$ mV.

Tento poznatok je v rozpore s predpokladom o tvorbe kalových agregátov, ktorý sme vyššie uviedli, lebo práve na najťažších frakciách saturačného kalu sa predpokladal kladný náboj. Je možné namietat, že ani po niekoľkokrát opakovanom oddelovaní častíc saturačného kalu centrifugovaním nepodarí sa nám izolovať v čistej forme častice CaCO_3 , ktorým sa práve prisudzuje kladný náboj.

Aby sme našli odpoveď na tento problém, vykonali sme nasledujúce meranie:

3. Elektrokinetický potenciál častíc čistého CaCO_3 v čírej prvej saturovanej šťave

Elektrický náboj častíc sme sledovali pomocou kataforézy. Skúmanú suspenziu sme nechali sedimentovať v U-trubici po dobu 30 minút v elektrickom poli o potenciálovom spáde ca 6,5 V/1 cm. Rozhranie sedimentujúcej suspenzie sa dalo bezpečne sledovať až v spodnej časti U-trubice. Ku koncu merania kataforézy dochádzalo však pre obmedzenú pohyblivosť častíc CaCO_3 i k elektroosmóze. Z toho dôvodu sme sledovali elektrický náboj častíc len kvalitatívne, namiesto kvantitatívneho stanovenia ζ -potenciálu. Elektrický náboj sa však dal v tomto pokusnom usporiadaní posúdiť ako podľa kataforézy

Tabuľka 3

druh repnej šťavy		lisovaná	difúzna		
			1	2	3
surová repná šťava	sacharizácia °Bg	18,45	15,9	18,3	19,5
	čistota Q	90,6	90,9	91,8	90,3
	acidita — % CaO	0,021	0,021	0,024	0,027
	pH	6,3	6,3	5,95	6,0
	dusík amidický mg/100 g repy	23	20	15	20
	dusík celkový N_C mg/100 ml	102,5	92,8	88,0	102,0
	dusík tanínový N_T mg/100 ml	43,5	26,7	27,6	25,0
	N_C/N_T	2,36	3,48	3,19	4,08
	špecifický odpor ρ Ω	339	364	403	352
	kyselina pektínová mg/100 ml	39	52	193	283
progressívne predčerenie; alkalita % CaO	0,31	0,27	0,23	0,21	
dočerenie; alkalita % CaO	1,28	1,25	1,15	1,16	
I. saturovaná šťava	sacharizácia °Bg	18,0	15,6	17,2	19,7
	alkalita % CaO	0,094	0,094	0,059	0,074
	pH	10,9	10,85	10,65	10,7
	špecifický odpor ρ Ω	286	282	336	301
	koeficient vnútorného trenia η cp	1,72	1,60	1,73	1,90
doba zapojenia elektrického prúdu sek.	600	600	600	600	
priemerná intenzita elektrického prúdu I mA	8,01	7,88	6,73	7,59	
elektroosmotický prevod v_1 ml	0,026	0,028	0,026	0,024	
elektroosmotický prevod za 1 sek. v ml · 10 ⁴	0,43	0,47	0,43	0,40	
dielektrická konštanta D	77,5	78,8	77,7	76,5	
elektrokinetický potenciál $-\xi$ mV	4,7	4,9	4,8	4,9	

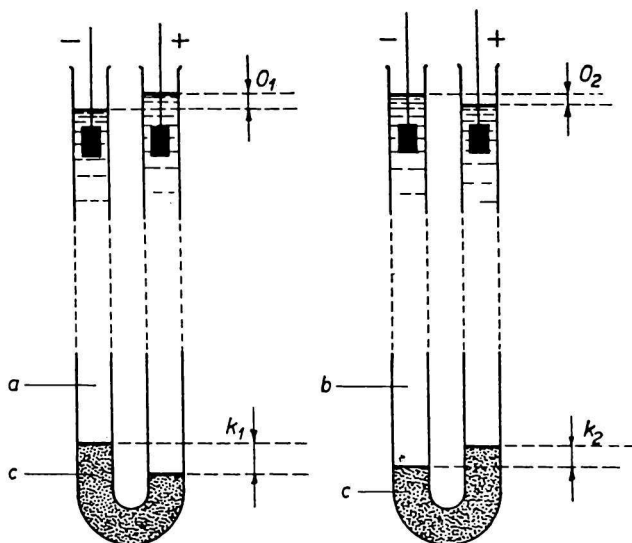


Diagram 2. Priebeh kataforézy a elektroosmózy častíc kryštalického CaCO_3 v 15 % roztoku sacharózy a v čírej prvej saturovanej šťave.

Uhlíčan vápenatý bol vyzrážaný saturáciou cukrovápenného roztoku kyslíčikom uhlíčitým.

a 15 % roztok sacharózy s vápennou alkalitou 0,003 % CaO

b číra I. saturovaná šťava o alkalite 0,089 % CaO

c častice kryštalického CaCO_3

k_1, k_2 kataforéza

o_1, o_2 elektroosmóza

I. Častice kryštalického CaCO_3 suspendované v 15 % roztoku sacharózy majú *kladný* náboj (k_1). Roztok v pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy má *záporný* náboj (o_1).

II. Častice kryštalického CaCO_3 suspendované v čírej I. saturovanej šťave majú *záporný* náboj (k_2). Roztok v pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy má *kladný* náboj (o_2).

aj podľa elektroosmózy. Schematický náčrtok priebehu kataforézy a elektroosmózy uvádzame na diagrame 2.

1. Najčistejší kryštalický CaCO_3 (Kahlbaum p. a.) sme suspendovali v destilovanej vode a stanovili jeho náboj. Elektrický náboj častíc bol *kladný*. Ten istý preparát sme v množstve 5,3 g CaCO_3 suspendovali do 100 ml čírej prvej saturovanej šťavy pripravenej jednak v laboratóriu, jednak v továrni. V oboch prípadoch sme zistili *záporný* náboj častíc.

2. Pripravili sme cukrovápenný roztok, ktorý obsahoval 15 % sacharózy a 2,7 g CaO v 100 ml roztoku. Na tento účel sme použili vápenné mlieko pripravené z kvalitného cukrovarníckeho vápenca. Cukrovápenný roztok sme diskontinuitne vysaturovali pri 85 °C na alkalitu 0,003 % CaO . Po ochladení suspenzie na 20 °C sme sledovali náboj častíc.

Častice CaCO_3 vo vysaturovanom cukrovápennom roztoku vykazovali *kladný*

elektrický náboj. Tieto častice sme potom separovali odstredením a suspendovali sme ich v čírej prvej saturovanej šťave, pripravenej ako v laboratóriu, tak aj v závode. V oboch prípadoch sme našli častice uhličitanu vápenatého slabo *záporne* nabité.

3. Do čírej prvej saturovanej šťavy sme pridali pri 85 °C vápenné mlieko v množstve 0,35—0,44 g CaO na 100 ml šťavy. Roztok sme vysaturovali pri tej istej teplote na alkalitu 0,075 % CaO a po ochladení na 20 °C sme stanovili náboj častíc. Častice uhličitanu vápenatého vytvorené saturáciou vápenného mlieka priamo v čírej prvej saturovanej šťave mali opäť *záporný* náboj.

4. Do čírej prvej saturovanej šťavy vyhriatej na 85 °C sme pridali veľký nadbytok vápenného mlieka v množstve 1,5 g CaO na 100 ml šťavy. Roztok sme vysaturovali na pôvodnú optimálnu alkalitu saturovanej šťavy (0,080 % CaO). Častice uhličitanu vápenatého vytvorené pri tejto saturácii boli podľa povahy použitej repnej šťavy alebo slabo *záporne* elektricky nabité, alebo *bez elektrického náboja*. Len v jednom prípade sme našli častice slabo kladne nabité.

Všetky merania (ad 1—4) sme niekoľkokrát po sebe opakovali. Pracovali sme s prvou saturovanou šťavou pripravenou ako v laboratóriu, tak aj v prevádzke. Merania dávali jednoznačný výsledok okrem pokusov uvedených ad 4. V tomto extrémnom prípade, keď sme do čírej saturovanej šťavy pridávali veľký nadbytok vápenného mlieka, t. j. 1,5 % CaO, a šťavu vysaturovali na optimum prvej saturácie, boli častice CaCO₃ slabo záporne nabité alebo bez elektrického náboja. V jednom prípade sme našli aj kladný náboj častíc.

Tento zdanlivý nesúlad s predchádzajúcimi meraniami môžeme vysvetliť takto: Pri príprave čírej prvej saturovanej šťavy sme už odstránili v saturačnom kale značnú časť organických necukrov. Ak teda do tejto čírej šťavy pridáme *ďalší veľký podiel* vápna, vytvoríme saturáciou kyslíčnikom uhličítym značný počet častíc uhličitanu vápenatého v šťave s podstatne menším obsahom necukrov, než ako to bolo pri difúznej šťave. Je preto možné nájsť častice uhličitanu vápenatého bez elektrického náboja, resp. i častice slabo kladne nabité. Ale ak v čírej prvej saturovanej šťave vytvoríme menší počet častíc kryštalického CaCO₃ (pozri ad 3), častice uhličitanu vápenatého sú vždy *záporne* nabité.

Uvedené merania kataforézy, ako aj elektroosmózy potvrdili naše predchádzajúce pozorovania, že totiž najťažšie častice saturovanej šťavy (prevažne uhličitan vápenatý) sú *záporne* nabité. Uhličitan vápenatý je pri saturácii „in statu nascendi“ kladne nabitý [1], avšak ihneď adsorbuje početné organické látky saturovanej šťavy, ďalej farbivá, vápenaté soli organických a anorganických kyselín atď. Okrem toho sa uhličitan vápenatý zúčastňuje spolu s vyzrážanými koloidmi na vytvorení kalových agregátov. Pri značnom obsahu

rozpustených a čiastočne aj ionizovaných organických a anorganických látok v saturovanej šťave nie je možné predpokladať existenciu kladne nabitého uhličitanu vápenatého. Látky adsorbované zo saturovanej šťavy udeľujú časticiam čistého CaCO_3 záporný elektrický náboj.

Súhrn

V tejto práci sme sa zapodievali stanovením ζ -potenciálu kalových častíc prvej saturovanej šťavy metódou elektroosmotickou.

Stanovili sme závislosť ζ -potenciálu kalových častíc od alkality saturovanej šťavy pre štavu nedosaturovanú (alk. 0,130 % CaO) až po štavu hlboko presaturovanú (alk. 0,006 % CaO). Častice saturačného kalu majú záporný ζ -potenciál, ktorý vzrastá s klesajúcou alkalitou šťavy a dosahuje maximum $\zeta = -10,3$ mV pri alkalite druhej saturácie 0,023 % CaO (tab. 2, diagram 1).

Stanovili sme ζ -potenciál najťažších častíc saturačného kalu (prevažne uhličitanu vápenatého), ktoré sme separovali niekoľkokrát po sebe opakovaným centrifugovaním z kalnej prvej saturovanej šťavy. Tieto častice majú tak isto záporný elektrokinetický potenciál, v priemere $\zeta = -4,8$ mV (tab. 3).

Stanovili sme kvalitatívne ζ -potenciál častíc čistého CaCO_3 suspendovaných v čírej saturovanej šťave. Meranie sme vykonali ako na základe kataforézy, tak aj na základe elektroosmózy, a to: a) na časticiach kryštalického CaCO_3 suspendovaných v čírej saturovanej šťave; b) na časticiach CaCO_3 vytvorených saturáciou vápenného mlieka pridaného priamo do čírej saturovanej šťavy. V oboch prípadoch sme zistili záporný ζ -potenciál.

Z uvedených poznatkov a našich predchádzajúcich štúdií môžeme urobiť tento záver: častice CaCO_3 vytvorené saturáciou vápnom čerenej repnej šťavy účinkom CO_2 , ktoré majú „in statu nascendi“ kladný elektrický náboj, adsorbujú ihneď početné organické necukry repnej šťavy, farbivá, vápenaté soli organických kyselín atď., resp. tvoria spolu s vyzrážanými koloidmi kalové agregáty, takže ich výsledný elektrokinetický potenciál je záporný. Podľa našich meraní nemôžeme teda predpokladať, že by v kalnej saturovanej šťave existovali častice čistého uhličitanu vápenatého s kladným elektrickým nábojom.

ФИЗИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ
СВЕКЛОВИЧНОГО СОКА (V)
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
СУСПЕНЗОИДОВ НЕФИЛЬТРОВАННОГО СОКА ПЕРВОЙ
САТУРАЦИИ

Р. КОHN, И. ВАШАТКО

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии наук
в Братиславе

В ы в о д ы

В этой работе мы занимались определением ζ -потенциала частиц фильтрпрессной грязи сока первой сатурации при помощи электроосмотического метода.

Мы определяли зависимость ζ -потенциала частиц фильтрпрессной грязи на щелочности сока у недосатурированного сока (щелочн. 0,130 % CaO) вплоть до сока глубоко пересатурированного (щелоч. 0,006% CaO). Частицы фильтрпрессной грязи имеют *отрицательный* ζ -потенциал, который возрастает с уменьшающейся щелочностью сока и достигает максимума $\zeta = -10,3$ мВ при щелочности второй сатурации 0,023 % CaO (таб. 2, диаграмма 1).

Мы определяли ζ -потенциал самых тяжелых частиц фильтрпрессной грязи (главным образом углекислого кальция), который мы сепарировали повторным центрифугированием нефильтрованного сока первой сатурации. Эти частицы имеют тоже *отрицательный* электрокинетический потенциал, в среднем $\zeta = -4,8$ мВ (таб. 3).

Мы определяли качественно ζ -потенциал частиц чистого CaCO₃, суспендированного в чистом сатурированном соке. Измерение было проведено как катафорезом так и электроосмосом: а) на частичках кристаллического CaCO₃, суспендированного в чистом сатурированном соке; б) на частичках CaCO₃, полученных сатурацией известкового молока, приданного прямо к прзрачному высатурированному соку. В обоих случаях мы нашли *отрицательный* ζ -потенциал.

На основании приведенных сведений в наших предыдущих исследованиях можно сделать следующее заключение: частички CaCO₃, полученные сатурированием сока, дефектованного известью, действием CO₂, которые в момент возникновения имеют положительный электрический заряд, адсорбируют сейчас же в большом количестве органические несахара свекловичного сока, красящие вещества, кальциевые соли органических кислот итд. или же дают совместно с осажденными коллоидами грязевые агрегаты, так что их окончательный электрокинетический потенциал является поэтому *отрицательным*. На основании наших рассуждений не можем предположить, что в нефильтрированном соке существовали-бы частички чистого углекислого кальция с положительным электрическим зарядом.

Поступило в редакцию 28. III. 1956 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER EPURATION
VON RÜBENSAFT (V)BESTIMMUNG DES ELEKTROKINETISCHEN POTENTIALS ζ DER
SUSPENSOIDE DES TRÜBEN ERSTEN SATURATIONSSAFTS

R. KOHN, J. VAŠÁTKO

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In dieser Arbeit haben sich die Autoren mit der Bestimmung des ζ -Potentials der Schlamnteilchen des ersten Saturationssafts durch die elektroosmotische Methode befasst.

Die Autoren bestimmten die Abhängigkeit des ζ -Potentials der Schlamnteilchen von der Alkalität des Saturationssafts für einen untersaturierten Saft (Alkalität 0,130 % CaO) bis zu einem stark übersaturierten Saft (Alkalität 0,006 % CaO). Die Teilchen des Saturationsschlammes haben ein *negatives* ζ -Potential, das mit fallender Alkalität des Safts anwächst und ein Maximum $\zeta = -10,3$ mV bei einer Alkalität der zweiten Saturation 0,023 % CaO erreicht. (Siehe Tabelle 2, Diagramm 1.)

Die Autoren bestimmten das ζ -Potential der schwersten Teilchen des Saturationsschlammes (vorwiegend Kalziumkarbonat), welche sie durch einigemal nacheinander folgendes Zentrifugieren aus dem trüben ersten Saturationssaft isolierten. Diese Teilchen haben gleichfalls ein *negatives* elektrokinetisches Potential, u. zw. im Durchschnitt $\zeta = -4,8$ mV (Tabelle 3).

Die Autoren bestimmten qualitativ das ζ -Potential der reinen CaCO_3 -Teilchen, suspendiert in reinem Saturationssaft. Die Messungen wurden sowohl auf der Grundlage der Kataphorese, als auch auf der Grundlage der Elektroosmose durchgeführt, u. zw. a) auf kristallischen CaCO_3 -Teilchen, suspendiert in reinem Saturationssaft; b) auf CaCO_3 -Teilchen, gebildet durch Saturation von Kalkmilch, welche direkt dem reinen Saturationssaft zugegeben wurde. In beiden Fällen fanden die Autoren ein negatives ζ -Potential.

Aus obenangeführten Erkenntnissen und vorangegangenen Studien der Autoren kann folgender Schluss gezogen werden: die CaCO_3 -Teilchen, die durch Saturation mittels CO_2 mit Kalk geschiedenen Rübensafts gebildet wurden und welche „in statu nascendi“ eine positive elektrische Ladung aufweisen, adsorbieren sofort zahlreiche organische Nichtzuckerstoffe des Rübensafts, Farbstoffe, Kalksalze organischer Säuren usw., bzw. bilden zusammen mit ausgefallten Kolloiden Schlammaggregate, so dass ihr schliessliches elektrokinetisches Potential deshalb ein *negatives* ist. Nach den Richtlinien der Autoren kann deshalb nicht vorausgesetzt werden, dass im trüben Saturationssaft Teilchen des reinen Kalziumkarbonat mit einer positiven elektrischen Ladung existieren können.

In die Redaktion eingelangt den 28. III. 1956

LITERATÚRA

1. Vašátko J., Kohn R., Chem. Zvesti 10, 405 (1956).
2. Wiklund O., Lindblad L., Socker 5, 157 (1949).
3. Vašátko J., Križan V., Chem. Zvesti 7, 299 (1953).
4. Vašátko J., Kohn R., Závodský L., Chem. Zvesti 5, 402 (1951); 7, 45

(1953). 5. *Jednotné analytické metody — cukrovarské suroviny, výrobky a pomocné látky*, Ministerstvo potravinářského průmyslu, Praha 1953. 6. Dickson A. D., Otterson H., Link K. P., J. am. chem. Soc. 52, 775 (1930). 7. Vender M., Listy cukrov. 69, 11 (1953). 8. Čůta F., Kohn R., Chem. Listy 40, 17 (1946). 9. Kohn R., Vašátko J., Chem. Zvesti 9, 589 (1955). 10. Velíšek J., *Elektroforesa, elektroosmosa a zjevy inverzní*, Praha 1952.

11. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O., Listy cukrov. 69, 133 (1953). 12. Fürth, *International Critical Tables: Phys. Chem. and Technol.*: VI, 1929, 101. 13. Vašátko J., Kohn R., Chem. Zvesti 10, 141 (1956). 14. Kohn R., Vašátko J., Chem. Zvesti 10, 212 (1956).

Došlo do redakcie 28. III. 1956