

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM EPURÁCIE REPNEJ ŠŤAVY (VI) UVOLNENIE VÁPNIKA Z PEKTANU VÁPENATÉHO SATURÁCIOU KYSLIČNÍKOM UHLIČITÝM

J. VAŠÁTKO, R. KOHN, Z. KOHNOVÁ

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V predloženej práci hovoríme o teoretických predpokladoch pre uvoľnenie vápnika z pektanu vápenatého saturáciou kysličníkom uhličitým. Teoretické predpoklady sme si experimentálne overili na modelových pokusoch so suspenziou gélovitého pektanu vápenatého jednak v destilovanej vode, jednak v 15 %-nom roztoku sacharózy.

V našich predchádzajúcich štúdiách [1, 2] sme sa zaoberali stanovením elektrokinetického potenciálu častíc čistého uhličitane vápenatého, vytvorených saturáciou hydroxydu vápenatého kysličníkom uhličitým v roztoku sacharózy, a častíc saturačného kalu v saturovanej šťave. ζ -potenciál sme sledovali v závislosti od stupňa vysaturovania. Zatiaľ čo čistý CaCO_3 má v cukrovápenných roztokoch vždy *kladný* ζ -potenciál, elektrický náboj častíc saturačného kalu je vždy *záporný*.

Závislosť ζ -potenciálu vyššie uvedených častíc od alkality cukrovápenného roztoku, resp. saturovanej šťavy vykazujú typické krivky s maximom [1, 2].

Vzrast kladného ζ -potenciálu častíc čistého CaCO_3 s klesajúcou alkalitou roztoku môžeme vysvetliť zväčšením difúznej časti elektrickej dvojvrstvy, v ktorej prevažujú ióny OH^- . Pri vyšších alkalitách sa naopak vo väčšej miere vytvára Helmholtzova elektrická dvojvrstva, a preto ζ -potenciál klesá.

Záporný elektrický náboj častíc saturačného kalu je spôsobený jednak elektrickým nábojom koagulovaných necukrov repnej šťavy lipnúcich na časticiach CaCO_3 , jednak adsorpciou aniónov kyselín na uhličitane vápenatom.

Vzrast záporného ζ -potenciálu kalových častíc s klesajúcou alkalitou saturovanej šťavy môžeme vysvetliť obdobným spôsobom, ako je vyššie uvedené, s tým rozdielom, že v difúznej časti elektrickej dvojvrstvy prevažujú ióny Ca^{2+} . Okrem toho môže pri nízkej alkalite saturovanej šťavy prichádzať do úvahy vytvorenie negatívnych ionizovaných skupín (napr. aniónov G.COO^-) na povrchu koagulovaných organických koloidov, ako uvádzajú Wiklund a Lindblad [3]. Autori predpokladajú, že pri hlbokom presaturovaní kalnej saturovanej šťavy dochádza sčasti k uvoľneniu vápnika viazaného na karboxylové skupiny v pektane vápenatom, čím sa zvýši záporný náboj kalových častíc.

Stanovením ζ -potenciálu na časticiach sólu pektínu sa zaoberali Kušneruk a Ward, Swenson a Owens. Kušneruk [4] zistil na časticiach sólu pektínu záporný ζ -potenciál v hodnote približne -10 mV, ktorý sa zväčšoval prísadou organických kyselín. Dochádzalo tu k výmene iónov Ca^{2+} a Mg^{2+} za ióny H^+ a k zvýšeniu záporného ζ -potenciálu adsorpciou aniónov organických kyselín.

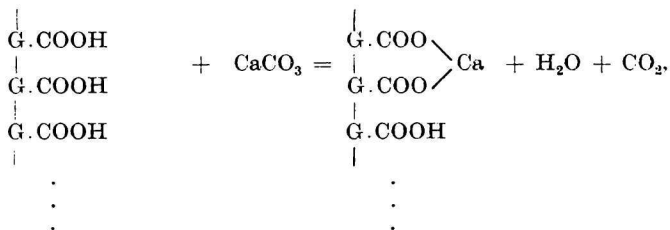
Ward, Swenson a Owens [5] sledovali kataforetickú pohyblivosť častíc pektínových sólov v závislosti od stupňa esterifikácie. Táto kataforetická pohyblivosť je blízka nule pri $\text{pH} = 6,7\text{--}6,8$ pri pektínových sóloch úplne esterifikovaných. Rastie s poklesom esterifikačného stupňa a dosahuje maximum pri pektíne, ktorý nie je esterifikovaný. Disociované karboxylové skupiny sú nositeľmi záporného náboja častíc pektínu.

Uvoľnenie vápnika z pektanu vápenatého saturáciou kysličníkom uhličitým nebolo dosiaľ osvetlené ani po teoretickej ani po experimentálnej stránke. Je známe, že voluminózne pektan vápenatý, ktorý sa vytvorí pri čerení repnej šťavy bohatej na pektíny, v priebehu prvej saturácie sa nerozkladá, ale sa strhuje do saturačného kalu a spôsobuje ťažkosti pri filtrácii štiav a vysladení kalu [6].

V našej práci sa preto snažíme predpoklad O. Wiklunda a L. Lindblada podrobiť teoretickej úvahe a experimentálne bližšie osvetliť okolnosti, za akých môže platiť.

Základom makromolekuly pektínu je kyselina polygalakturónová, ktorú pri dĺžke reťazca odpovedajúceho rozmerom koloidných častíc nazývame kyselinou pektínovou.

Kyselina polygalakturónová ako polyvalentná kyselina nemá konštantnú hodnotu disociačnej „konštanty“. Disociačná „konštanta“ kolíše v závislosti od stupňa esterifikácie polygalakturónovej kyseliny, jej koncentrácie a neutralizačného stupňa. Disociačná „konštanta“ polygalakturónovej kyseliny má podľa vyššie uvedených podmienok väčšiu alebo menšiu hodnotu ako disociačná konštanta jej monoméru, t. j. kyseliny *d*-galakturónovej, pre ktorú $K = 3,25 \cdot 10^{-4} - 3,81 \cdot 10^{-4}$ [7]. Extrémne hodnoty kolísania pK kyseliny polygalakturónovej sú zhruba $\text{pK} = 3\text{--}5$ [7]. Je teda kyselina polygalakturónová natoľko silná kyselina, že sama uvoľňuje z CaCO_3 slabšiu kyselinu uhličitú a vytvára nerozpustný pektan vápenatý. (Kyselina uhličitá: $\text{pK}_1 = 6,5$; $\text{pK}_2 = 10,2$ [8]). Túto reakciu opisuje schematicky rovnica



kde $\text{G} \cdot \text{COOH}$ sú anhydridy kyseliny *d*-galakturónovej navzájom glykozidicky viazané v polohe 1,4.

Pektan vápenatý je soľ silnejšej zásady a slabšej kyseliny. Jeho suspenzia v destilovanej vode neobsahujúcej CO_2 bude mať pre veľmi malú rozpustnosť

pektanu vápenatého len celkom slabo alkalickú reakciu, blízku $\text{pH} = 7$. Disociáciu kyseliny polygalakturónovej a kyseliny uhličitej na jednotlivé ióny opisuje diagram 1. Pre kyselinu polygalakturónovú sme zvolili pK , ktoré

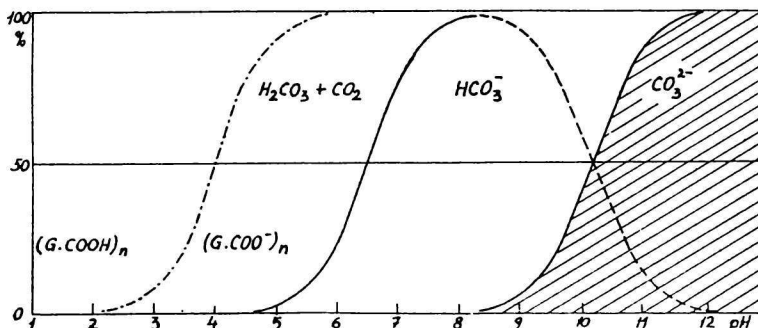


Diagram 1. Disociácia kyseliny polygalakturónovej a kyseliny uhličitej.
na úsečke: pH
na poradnici: % disociácie

$(G.COOH)_n$ = schematicky písaný vzorec kyseliny polygalakturónovej, ktorá sa chová obdobne ako jej monomér kyselina *d*-galakturónová.

Uvedené krivky určujú existenčné oblasti pre jednotlivé ióny.

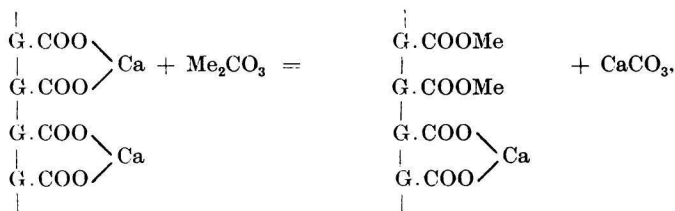
spravidla máva hodnotu $\text{pK} \doteq 4$. pH vodnej suspenzie pektanu vápenatého je také nízke, že ak zavedieme do tejto suspenzie CO_2 , koncentrácia iónov CO_3^{2-} je také malá, že sa nedosiahne ani súčin rozpustnosti $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$.

Ak chceme, aby reakcia prebiehala opačným smerom, t. j. aby sa saturáciou kyslíčnikom uhličitým uvoľnil vápnik viazaný na kyselinu polygalakturónovú, treba:

1. vytvoriť dostatočne vysokú koncentráciu iónov CO_3^{2-} ,
2. viesť reakciu tak, aby namiesto kyseliny polygalakturónovej, ktorá spätne rozkladá CaCO_3 , rezultovala jej alkalická soľ.

Zvýšením pH sa dosiahne posunutie rovnováhy $[\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}]$ na stranu $[\text{CO}_3^{2-}]$ a súčasne sa prenikavo zvýši rýchlosť hydratácie CO_2 [9, 10]. Zvýšenie pH suspenzie pektanu vápenatého môžeme dosiahnuť napr. prísadou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Saturáciou tohto systému kyslíčnikom uhličitým nemôžeme však uvoľniť vápnik viazaný v pektane vápenatom. Pri saturácii reaguje kyslíčnik uhličitý najskorej s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH roztoku opäť klesne, bez toho, že by došlo k reakcii medzi kyslíčnikom uhličitým a pektanom vápenatým.

Keď však pridáme k suspenzii pektanu vápenatého vo vode alebo v roztoku sacharózy alkalický hydroxyd, vytvorí sa pri saturácii kyslíčnikom uhličitým alkalický karbonát, ktorý potom vstúpi do podvojnovej reakcie s pektanom vápenatým:



kde Me je alkalický kov.

Vyzráža sa CaCO_3 a utvorí sa ekvivalentné množstvo disociovanaj alkalickéj soli kyseliny polygalakturónovej. Záleží potom len na pomere karboxylových skupín viazaných na vápnik a na alkalický kov, či zostane zrazenina ešte nerozpustná alebo prejde do roztoku.

Podvojná reakcia alkalického karbonátu s organickými necukrami saturačného kalu je už dávno známa, bez toho, že by bola podrobená hlbšiemu teoretickému rozboru. Napríklad Andrlík [11] ukázal, že organické dusíkaté necukry saturačného kalu sa dajú uvoľniť z kalových častíc v oveľa väčšej miere účinkom alkalického karbonátu než účinkom alkalického hydroxydu.

Vyššie uvedené predpoklady sme si overili experimentálne.

Experimentálna časť

Príprava pektanu vápenatého

Ako východiskovú surovinu na prípravu pektanu vápenatého sme použili jednak obchodný preparát jablčného pektínu, jednak roztok repného pektínu, ktorý sme získali varom čerstvo vylúhovaných repných rezkov s destilovanou vodou. Na východiskovej surovine nezáležalo, lebo sme pripravovali vápenatú soľ pektínovej (polygalakturónovej) kyseliny. Rozdiel v molekulových váhach jablčného a repného pektínu nijako neovplyvňoval naše pozorovanie, pretože v oboch prípadoch išlo o prácu s nerozpustným pektanom vápenatým.

Práškový preparát jablčného pektínu sme najprv čistili premývaním 60 % okysleným alkoholom, neutrálnym alkoholom atď. podľa postupu, ktorý sa používa pri titračnom stanovení pektínu podľa Deuela [6].

Roztok čisteného pektínu v destilovanej vode sme zmydelnili prísadou NaOH pri laboratórnej teplote rovnakým spôsobom, akým sa postupuje pri stanovení pektínu kalciumpektanovou metódou [6]. Zo zmydelneného pektínu sme pripravili kyselinu pektínovú opakovaným zrážaním alkoholom okysleným kyselinou soľnou a rozpúšťaním kyseliny pektínovej vo vode po jej prevedení na sodnú soľ. Z pektanu sodného sme pripravili pektan vápenatý zrážaním chloridom vápenatým v prostredí kyseliny octovej [6]. Gélovitú zrazeninu premytého pektanu vápenatého sme potom použili pre ďalšiu prácu. V texte ďalej uvádzame len označenie „pektan vápenatý“ bez uvedenia východiskovej suroviny na jeho prípravu, pretože výsledky experimentov boli rovnaké, bez ohľadu či šlo o pektan vápenatý pripravený z repného alebo jablčného pektínu.

Usporiadanie pokusov

1. Z gélovitého pektanu vápenatého sme pripravili rad suspenzií v *destilovanej vode*, ktoré okrem prísady chemických reagensí všetky obsahovali rovnaké váhové množstvá pektanu vápenatého. Jeho obsah v 100 ml suspenzie, vyjadrený ako kyselina pektínová, bol 0,170 g.

1.1. Suspenziu pektanu vápenatého v destilovanej vode sme saturovali kyslíčnikom uhlíčitým po dobu 10 min. pri teplote 85 °C.

1.2. Pektan vápenatý sme suspendovali vo vápennej vode (pH = 12,4) a vyhrievali 10 min. pri teplote 85 °C.

1.3. Pektan vápenatý sme suspendovali vo vápennej vode, vyhrievali 10 min. pri 85 °C a potom vysaturovali pri tej istej teplote kyslíčnikom uhlíčitým.

1.4. Pektan vápenatý sme suspendovali v roztoku NaOH tak, aby výsledný roztok bol 0,100 N-NaOH. Suspenziu sme vyhrievali 10 min. pri teplote 85 °C.

1.5. Pektan vápenatý sme suspendovali v roztoku NaOH tak, aby výsledný roztok bol 0,025 N-NaOH. Suspenziu sme vyhrievali 10 min. pri teplote 85 °C a potom vysaturovali pri tej istej teplote kyslíčnikom uhlíčitým.

1.6. Postupovali sme rovnako ako ad 1.5, avšak pektan vápenatý sme suspendovali v roztoku 0,050 N-NaOH.

Po vykonanom zákroku sme vzorky hneď za horúca sfiltrovali a po ochladení na 20 °C podrobili filtrát analýze.

2. Podobné reakcie sme sledovali v *roztoku sacharózy*. Suspenzie pektanu vápenatého sme pripravili tak, aby po prísade reagensí 100 ml suspenzie obsahovalo vždy rovnaké množstvo pektanu vápenatého vedľa 15,0 g sacharózy. Jeho obsah v 100 ml suspenzie, vyjadrený ako kyselina pektínová, bol 0,230 g.

2.1. Suspenziu pektanu vápenatého v čistom roztoku sacharózy sme saturovali 10 min. kyslíčnikom uhlíčitým pri 85 °C.

2.2. Suspenziu pektanu vápenatého sme alkalizovali vápenným mliekom na alkalitu 1,26 % CaO (pH = 12,1) a potom vyhrievali 10 min. pri teplote 85 °C.

2.3. Rovnako ako ad 2.2. Po vyhrievaní pri teplote 85 °C sme suspenziu saturovali kyslíčnikom uhlíčitým pri tej istej teplote.

2.4. K suspenzii pektanu vápenatého sme pridali roztok NaOH tak, aby výsledný roztok bol 0,100 N-NaOH. Rostok sme zahrievali 10 min. pri teplote 85 °C.

2.5.—2.8. K suspenzii pektanu vápenatého sme pridali roztok Na₂CO₃ tak, aby výsledný roztok bol 0,005, 0,010, 0,020 a 0,040 N-Na₂CO₃. Suspenzie sme vyhrievali 10 min. pri 85 °C.

Po vykonanom zákroku sme suspenzie ihneď za horúca sfiltrovali a po ochladení na 20 °C sme filtráty podrobili analýze.

Vo filtrátoch ad 1 a 2 sme stanovili pH a obsah kyseliny pektínovej. pH roztoku sme merali pomocou sklenej elektródy potenciometrom „Radiometer“ s ohľadom na solnú chybu elektródy. Kyselinu pektínovú sme stanovili dekarboxylačnou metódou podľa Dicksona, Ottersona a Linka [12, 2].

Výsledky a diskusia

Výsledky meraní uvádzame v tab. 1, kde sú opísané reakčné podmienky, pH filtrátu suspenzie, obsah kyseliny pektínovej vo filtráte a percento pektínu prevedeného vyššie uvedenými reakciami do roztoku.

Tabuľka 1

Označenie pokusov	Opis reakcie		Filtrát		% pektínu prevedeného do roztoku
			pH	kyselina pektínová g v 100 ml	
1.1	suspenzia pektanu vápenatého v destilovanej vode teplota 85 °C	+ CO ₂	5,95	0,00	—
1.2		+ Ca(OH) ₂	12,2	0,00	—
1.3		+ Ca(OH) ₂ + CO ₂	8,2	0,00	—
1.4		+ 0,100 N-NaOH	13,0	0,009	5
1.5		+ 0,025 N-NaOH + + CO ₂	9,6	0,174	100
1.6		+ 0,050 N-NaOH + + CO ₂	9,3	0,169	100
2.1	suspenzia pektanu vápenatého v roztoku sacharózy (15 g sacharózy v 100 ml) teplota 85 °C	+ CO ₂	6,5	0,00	—
2.2		+ 1,26 % CaO	12,1	0,00	—
2.3		+ 1,26 % CaO + CO ₂	8,2	0,00	—
2.4		+ 0,100 N-NaOH	12,0	0,00	—
2.5		+ 0,005 N-Na ₂ CO ₃	8,6	0,00	—
2.6		+ 0,010 N-Na ₂ CO ₃	9,15	0,056	24
2.7		+ 0,020 N-Na ₂ CO ₃	9,85	0,224	100
2.8		+ 0,040 N-Na ₂ CO ₃	10,0	0,235	100

Vo filtráte vzoriek 1.1—1.3 sa z okysleného roztoku nevylučuje prísadou alkoholu žiadna zrazenina; pektan vápenatý zostal nerozpustený. Filtrát vzorky 1.4 vykazoval po prísade alkoholu len malé množstvo zrazeniny; vo vzorkách 1.5—1.6 zrazenina pektanu vápenatého prešla kvantitatívne do filtrátu ako pektan sodný. Filtrácia týchto vzoriek bola veľmi pomalá.

Rozdiel v analýzach vzoriek 1.5, 1.6, resp. 2.7, 2.8, keď všetka zrazenina prešla do roztoku, je v medziach pokusných chýb. Je spôsobený jednak chybou samotnej analytickej metódy stanovenia kyseliny pektínovej, jednak tým, že je obťažné pripraviť paralelne vzorky suspenzií tak, aby ich obsah pektanu vápenatého bol úplne rovnaký.

Z radu pokusov (1) je zrejmé, že prevedenie pektanu vápenatého vo vodnej suspenzii do roztoku je možné iba podvojnou reakciou medzi pektanom vápenatým a alkalickým karbonátom. Pri silne alkalickú reakciu vyvolanej prísadou samotného hydroxydu sodného ($\text{pH} = 13,0$) prešlo do roztoku ca 5 % pektanu peptizačným účinkom.

V pokusnom rade (2), kde sme skúmali vyššie uvedené reakcie v roztoku sacharózy (15 g sacharózy v 100 ml), neprešiel vo vzorkách 2.1—2.4 pektan vápenatý vôbec do roztoku. Uvoľnenie vápnika viazaného na karboxylové skupiny pektínovej kyseliny je opäť podmienené podvojnou reakciou medzi pektanom vápenatým a alkalickým karbonátom.

Na úplné prevedenie pektanu vápenatého do roztoku je potrebné, aby vápnik bol uvoľnený z istého minimálneho počtu karboxylových skupín. Pri prísade malého kvanta alkalického uhličitanu nedochádza buď vôbec k prevedeniu pektanu vápenatého do roztoku (2.5), alebo dochádza len čiastočne (2.6), i keď pektan vápenatý obsahuje už určitý počet ionizovaných karboxylových skupín s negatívnym nábojom. Toto vytvorenie ionizovaných karboxylových skupín na makromolekule pektanu vápenatého, bez toho, že by pektan vápenatý prešiel do roztoku, prejavilo sa predovšetkým podstatným zhoršením filtrácie suspenzie. Zhoršenie filtrácie je spôsobené iba zmenou povrchových vlastností gélu, pretože filtrát (neobsahujúci pektín) má rovnakú viskozitu ako voda, resp. roztok sacharózy príslušnej koncentrácie.

Výsledky meraní uvedené v tab. 1 plne potvrdili naše predchádzajúce teoretické úvahy.

Z modelových experimentov vyplýva, že je možné uvoľniť vápnik viazaný na karboxylové skupiny pektínovej, resp. polygalakturónovej kyseliny saturáciou kyslíčnikom uhličitým iba za prítomnosti alkalického hydroxydu. Tento uzáver platí rovnako pre saturáciu pektanu vápenatého suspendovaného v destilovanej vode, ako aj v roztoku sacharózy.

Vyššie uvedená podmienka môže byť za určitých okolností splnená aj pri presaturovaní kalnej saturovanej šťavy kyslíčnikom uhličitým až k pH druhej saturácie.

Repná šťava obsahuje totiž celý rad alkalických solí organických i anorganických kyselín, ktoré pri čerení vápnom vytvárajú nerozpustné vápenaté soli príslušných kyselín a uvoľňujú alkalický hydroxyd — prirodzenú alkalitu.

Obsah prirodzenej alkality, správnejšie *efektívnej alkality* (Brüniche—Olsen [13, 14]), má značný význam pre odvápnenie štiav pri druhej saturácii.

Ide o podvojnú reakciu alkalických karbonátov s rozpustnými vápenatými soľami organických i anorganických kyselín. (O problémoch chemizmu druhej saturácie pozri napr. práce: Brüniche—Olsen, Brieghel—Müller [13, 14], Burianek, Durdík, Čihal [15, 16, 17].)

Pri saturácii čerenej repnej šťavy na optimálnu alkalitu prvej saturácie reaguje kysličník uhličitý predovšetkým s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, takže tu nemôže prichádzať do úvahy podvojná reakcia alkalického karbonátu s vápenatými soľami v zmysle chemizmu druhej saturácie. Iba pri znížení pH kalnej prvej saturovanej šťavy ďalšou saturáciou až k pH druhej saturácie môže prebiehať vyššie uvedená reakcia. Alkalický karbonát reaguje predovšetkým s rozpustnými vápenatými soľami kyselín. Pri istom nadbytku efektívnej alkality je možné uvažovať aj o podvojnnej reakcii medzi alkalickým karbonátom a nerozpustnými vápenatými soľami, ktoré sú súčasťou kalových častíc. Okrem pektanu vápenatého môžu, pravda, do úvahy prichádzať aj iné nerozpustné vápenaté soli.

Ako ďaleko prebehne reakcia a vytvoria sa ionizované skupiny (napr. $\text{G}.\text{COO}^-$) na kalových časticiach v priebehu presaturovania kalnej prvej saturovanej šťavy, nemôžeme dosiaľ posúdiť. Ide o značne zložitý systém organických látok. Zodpovedanie tejto otázky by si vyžiadalo ďalšie experimenty. Priebeh vyššie uvedenej reakcie a jej rovnovážny stav bude závisieť okrem efektívnej alkality šťavy predovšetkým od disociačných konštánt príslušných kyselín a súčinu rozpustnosti ich vápenatých solí, ako aj od obsahu rozpustených vápenatých solí v šľave.

Súhrn

V predloženej práci sme rozoberali príčiny rastu hodnoty ζ -potenciálu častíc saturačného kalu v priebehu saturácie vápnom čerenej šťavy kysličníkom uhličitým.

Po teoretickej stránke sme rozobrali podmienky pre uvoľnenie vápnika viazaného v pektane vápenatom saturáciou kysličníkom uhličitým.

Teoretické predpoklady sme experimentálne overili. Podľa našich výsledkov dá sa v čistom systéme uvoľniť vápnik viazaný na karboxyly pektínovej (polygalakturónovej) kyseliny a vytvoriť tak ionizované karboxylové skupiny saturáciou kysličníkom uhličitým iba za prítomnosti alkalického hydroxydu. Ide o podvojnú reakciu pektanu vápenatého s alkalickým karbonátom, ktorá je obdobou reakcií prebiehajúcich pri druhej saturácii.

Táto podmienka môže byť za určitých okolností splnená i pri saturácii vápnom čerenej repnej šťavy kysličníkom uhličitým. Pri určitom nadbytku efektívnej alkality je možné predpokladať, že pri hlbokom presaturovaní kalnej prvej saturovanej šťavy až k pH druhej saturácie dôjde k podvojnnej

reakcii alkalického karbonátu s pektanom vápenatým, resp. s podobnými nerozpustnými vápenatými soľami, ktoré sú súčasťou kalových častíc. Ako ďaleko táto reakcia prebehne, nie je zatiaľ možné stanoviť. Jej priebeh a dosiahnutie rovnováhy bude závisieť okrem efektívnej prirodzenej alkality predovšetkým od disociačných konštánt príslušných kyselín a súčiny rozpustnosti ich vápenatých solí, ako aj od obsahu rozpustených vápenatých solí v šťave.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ СВЕКЛОВИЧНОГО СОКА (VI) ОСВОБОЖДЕНИЕ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПЕКТАТА КАЛЬЦИЯ САТУРАЦИЕЙ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

И. ВАШАТКО, Р. КОН, З. КОНОВА

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук
в Братиславе

Выводы

В предыдущей работе мы говорили о причинах повышения значения ζ -потенциала частиц фильтрпрессной грязи в течении сатурирования углекислым газом сока, дефекованного известью.

По теоретической стороне мы исследовали условия освобождения кальция, связанного в пектате кальция, сатурацией углекислым газом.

Теоретические обоснования были оверены экспериментально. На основании наших результатов является возможным и в чистой системе освободить кальций, связанный карбоксилатами пектиновой (полигалактуроновой) кислоты и образовать так ионизированные карбоксильные группы сатурацией углекислым газом, только в присутствии щелочного гидроксида. В основном, здесь проходит обменная реакция кальциевого пектата со щелочным карбонатом, которая подобает реакции, проходящей при второй сатурации.

Это условие может быть исполнено при определенных обстоятельствах и при сатурации сока, дефекованного известью, углекислым газом. При определенном избытке эффективной щелочности можно предполагать, что и при глубоком пересатурировании нефилтрованного сока первой сатурации даже до значения pH второй сатурации, может настать обменная реакция щелочного карбоната с пектатом кальция или же подобными нерастворимыми солями, которые являются составной частью частиц фильтрпрессной грязи. Как далеко эта реакция может проходить, пока что нельзя определить. Ее течение и досягаемость равновесия будет зависеть не только на эффективной натуральной щелочности, но прежде всего на константах диссоциации соответствующих кислот и на произведении растворимости их кальциевых солей а также и от содержания растворимых кальциевых солей в соке.

Поступило в редакцию 2. 1. 1957 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER EPURATION
VON RÜBENSAFT (VI)
FREIWERDEN VON CALCIUM AUS CALCIUMPEKTAT DURCH
SATURATION MIT KOHLENDIOXYD

J. VAŠÁTKO, R. KOHN, Z. KOHNOVÁ

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

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ursachen des Anwachsens des Werts für das ζ -Potential der Sättigungsschlammteilchen im Verlauf der Sätturation des mit Kalk geklärten Safts mit Kohlendioxyd behandelt.

In theoretischer Hinsicht wurden die Bedingungen für das Freiwerden des an Calciumpektat gebundenen Calciums durch Sätturation mit Kohlendioxyd auseinandergesetzt.

Die theoretischen Voraussetzungen wurden experimentell beglaubigt. Nach den Ergebnissen der Autoren lässt sich im reinen System das an die Carboxylgruppen der Pektinsäure (Polygalakturonsäure) gebundene Calcium freimachen und damit lassen sich ionisierte Carboxylgruppen bilden, u. zw. durch Sätturation mit Kohlendioxyd nur in Gegenwart von Alkalihydroxyd. Es handelt sich um eine Doppelreaktion des Calciumpektats mit Alkalicarbonat, welche ein Analogon zu den bei der zweiten Sätturation ablaufenden Reaktionen darstellt.

Diese Bedingung kann unter gewissen Umständen auch bei der Sätturation des mit Kalk geklärten Rübensafts mit Kohlendioxyd erfüllt sein. Bei einem bestimmten Überschuss der effektiven Alkalität kann vorausgesetzt werden, dass es bei einem tiefgreifenden Übersätturieren des ersten trüben Sätturationssafts bis zum pH der zweiten Sätturation zu einer Doppelreaktion des Alkalicarbonats mit Calciumpektat, resp. mit ähnlichen unlöslichen Calciumsalzen kommt, welche ein Bestandteil der Schlammteilchen sind. Wieweit sich diese Reaktion erstreckt, kann bisher noch nicht bestimmt werden. Ihr Verlauf und die Erreichung des Gleichgewichts wird ausser von der effektiven natürlichen Alkalität vor allem sowohl von den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Säuren und dem Produkt der Löslichkeit ihrer Calciumsalze, als auch von dem Gehalt an löslichen Calciumsalzen im Saft abhängen.

In die Redaktion eingelangt den 2. 1. 1957

LITERATÚRA

1. Vašátko J., Kohn R., Chem. Zvesti 10, 405 (1956). — 2. Kohn R., Vašátko J., Chem. Zvesti 10, 496 (1956). — 3. Wiklund O., Lindblad L., Socker 5, 157 (1949). — 4. Kušneruk A. M., Kolloid Ž. (SSSR) 6, 523 (1940). — 5. Ward W. H., Swenson H. A., Owens H. S., J. phys. & Colloid Chem. 51, 1137 (1947). — 6. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O., Friml M., Štolcová Z., Zafouk V., *Řepný pektín*, Praha 1952. — 7. Pallmann H., Deuel H., Chimia 1, 51 (1947). — 8. Tomíček O., *Chemické indikátory*, Praha 1946, 13. — 9. Fauerholt C., Kgl. Danske Vid. Selsk. Medded III, 1921, No 20; D. Kong. Vet.-Landbohøjskole Aarskrift 1924, 3. — 10. Vašátko J., *Čistenie repnej šlavy*, Bratislava 1950, 50—51.

11. Andrlík J., Listy cukrovar. 12, 181 (1916/17). — 12. Dickson A. D., Otterson H., Link K. P., J. am. chem. Soc. 52, 775 (1930). — 13. Brüniche—Olsen H., Sugar 42, No 10, 34 (1947). — 14. Brieghel—Müller A., Brüniche—Olsen H., Sugar 44, 36 (1949); Zucker 6, 443 (1953). — 15. Burianek J., Listy cukrovar. 71, 6 (1955). — 16. Burianek J., Durdík F., Číhal K., Listy cukrovar. 72, 133 (1956). — 17. Burianek J., Durdík F., Listy cukrovar. 72, 136, 151 (1956).

Došlo do redakcie 2. 1. 1957