

FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM EPURÁCIE REPNEJ ŠŤAVY (I) ELEKTROOSMOTICKÁ METÓDA STANOVENIA ELEKTROKINETICKÉHO POTENCIÁLU SUSPENZOIDOV KALNEJ SATUROVANEJ ŠŤAVY

R. KOHN, J. VAŠÁTKO

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V celej štúdii sa budeme zaoberať objasnením vzniku agregátov kalových častíc, t. j. komplexov látok anorganických a organických, ktoré sa vytvárajú účinkom vápna a kyslíčnika uhličitého v repnej šťave.

Podrobnejšie rozoberieme elektroosmotickú metódu stanovenia elektrokinetického potenciálu na kalových suspenzoidoch.

1. Progresívne predčerovanie

Progresívnym predčerovaním repnej šťavy zdokonaľujeme podstatnou mierou štruktúru zrazeniny organických látok, takže dosahujeme ich zlepšenú sedimentovateľnosť a odfiltrateľnosť [Vašátko, 1]. Filtrácia prvej saturovanej šťavy na vákuových rotačných filtroch vyžaduje obzvlášť dobrú kvalitu kalu. Je síce známe, že i po samom progresívnom predčerovaní *D-V* uskuutočňovanom za vyššej teploty môžeme saturačný kal bez ťažkostí separovať na vákuových rotačných filtroch [Hojdem, 2], čo však do značnej miery súvisí aj s akosťou spracovanej repy.

Preto sa otázkou ďalšieho zlepšenia sedimentácie a filtrácie saturovanej šťavy zaoberali odborníci, ktorí pracovali na zdokonalení epurácie repnej šťavy. Určitým prínosom bolo napr. simultánne čerenie repnej šťavy vápnom a saturácia kyslíčnikom uhličitým, ktorým dosahujeme väčšie kryštáliky uhličitanu vápenatého [Vašátko, 1]. Novšie nadobúda značný význam tvorba agregátov kalových častíc, ktorá je predmetom tejto práce.

Wiklund so svojimi spolupracovníkmi Lindbladom, Anderssonom a Askom [3, 4] navrhli *recirkuláciu* prvej kalnej *presaturovanej* šťavy do difúznej šťavy. Na obširných pokusoch ukázali, že táto recirkulácia neobyčajne zlepšuje filtráciu prvej saturovanej šťavy práve vtedy, keď je v spojení s *progresívnym predčerovaním* (Dědek-Vašátko). Touto metódou epurácie sa súčasne dosiahne pomerne dobrá kvalita šťavy v porovnaní so spôsobom epurácie podľa Dorra, kde sa síce dosahujú požadované filtračné vlastnosti prvej saturovanej šťavy, avšak často na úkor jej kvality [3].

Úspešné výsledky dosiahnuté v praxi podkladajú uvedenie autori teóriu [3, 4], ktorú sme opísali v jednej z našich skorších prác [5]. Tvorbu veľkých agregátov kalových častíc objasňujú z elektrochemického stanoviska, najmä na príklade koagulácie repných pektínov. Upozorňujú na práce Buzághove [6], Michaelisove a Dokanove [7], ktorí zistili pozitívny elektrický náboj na sóloch BaCO_3 , resp. na čiastočkách CaCO_3 v destilovanej vode a vo vodných roztokoch niektorých solí, najmä vápenatých. Ďalej sa opierajú jednak o výsledky pokusov Vašátkových [8], ktorý sledoval rýchlosť kataforézy koloidov repnej šťavy v závislosti od pH, jednak o vlastné mikroskopické pozorovania charakteru zrazeniny vytvorenej pri epurácii šťavy vápnom a kyslíčnikom uhličitým.

Brieghel-Müller [9] odporúča progresívne predčerovanie $D-V$ za súčasnej prítomnosti uhličitanu vápenatého pri koagulácii v metastabilnej oblasti. Prítomné, pokiaľ možno rovnorodé kryštáliky CaCO_3 pôsobia podľa autora ako zárodky pre adsorpciu organických látok (pektíny a proteíny), ktoré sa koagulujú počas progresívneho predčerovania v uvedenej oblasti presýtenia. Význam *metastabilnej oblasti* pri koagulácii organických látok repnej šťavy je na základe nášho obširneho experimentálneho materiálu predmetom knižnej publikácie [Vašátko, 1].

Brieghel-Müller zdôrazňuje ďalej význam tzv. stabilizácie koloidov repnej šťavy pri nízkej alkalite, napr. 0,02 % CaO , ktorú dosahuje recirkuláciou určitého podielu prvej saturovanej šťavy do difúznej šťavy. Tým sa má dosiahnuť zvýšenie efektu filtrácie, resp. zrýchlenie sedimentácie kalnej saturovanej šťavy.

O význame uvedených spôsobov z teoretického hľadiska písal Dědek [10].

Kac [11, 12] a Japaskurt [13] odporúčajú recirkuláciu prvej kalnej *nedosaturovanej* šťavy a touto šťavou zároveň progresívne predčerojú. Takto sa dosahuje lepšia filtrovateľnosť saturačného kalu pri zníženej spotrebe vápna. Dosiahnutá dobrá kvalita saturovanej šťavy sa pripisuje adsorpcným vlastnostiam koloidne vyzrážaného uhličitanu vápenatého, ktorý sa vracia do difúznej šťavy. Postupom času sa odporúčalo viacej variantov tejto metódy. Podmienky pre tvorbu agregátov kalových častíc sú však oniečo menej priaznivé než pri recirkulácii presaturovanej šťavy.

Uvedené procesy epurácie repnej šťavy, ktorých základom je progresívne predčerovanie $D-V$, dali podnet k ďalšiemu prieskumu a zdokonaľovaniu [Vašátko, Kohn, Závodský, 5, 14; Vašátko, Kohn, 15; Tibenský, 16].

Pri štúdiu teoretických podkladov vyššie uvedených zdokonalených metód epurácie repnej šťavy nás zaujímal rad otázok, z ktorých najdôležitejšie uvádzame:

1. Akú hodnotu má elektrokinetický potenciál ζ častíc suspenzie CaCO_3 vo vodných roztokoch Ca(OH)_2 a $\text{Ca(HCO}_3)_2$ o rôznej koncentrácii.

2. Akú hodnotu má ζ -potenciál čiastočiek CaCO_3 , vyžraňaného z cukrovápenného roztoku kysličníkom uhličítým v závislosti od stupňa vysaturovania.

Tvorba uhličitanu vápenatého saturáciou z cukrovápenného roztoku je totiž komplikovaný dej, ktorý prebieha cez nestále komplexy cukrokarbonátov vápenatých.

3. Akú hodnotu má ζ -potenciál vyžraňaných repných koloidov, najmä rôzne ťažkých frakcií saturačného kalu v závislosti od zloženia šťavy a stupňa vysaturovania.

4. Akú hodnotu má ζ -potenciál častíc vápenného mlieka, ktorým čeríme repné šťavy.

5. Napokon nás zaujímalo, aký je predpoklad, aby sa saturáciou kysličníkom uhličítým uvoľnil vápnik viazaný na karboxylové skupiny kyseliny polygalakturónovej, ktorá tvorí základ makromolekúl pektínu. Je totiž známe, že pektát vápenatý v čerenej repnej šťave sa saturáciou kysličníkom uhličítým nerozloží a prechádza do saturačného kalu, kde je jednou z hlavných príčin filtračných ťažkostí [17].

Všetky tieto otázky úzko súvisia s problémom, ktorý dosiaľ nie je dostatočne objasnený: či totiž skutočne dochádza pri hlbokom presaturovaní čerenej šťavy k tvorbe väčších agregátov kalových častíc.

Wiklundove a Brieghel-Müllerove spôsoby dosahujú prenikavé výsledky práve v spojení s progresívnym predčerovaním (Dědek-Vašátko), ktoré je v podstate jednou z ich základných operácií [McGinnis, 18]. V oboch prípadoch sa predpokladá adsorpčný účinok CaCO_3 , ktorý sa však má dosiahnuť rozličnými procesmi.

Silin [19] v obširných prevádzkových pokusoch zistil, že vracaním prve nedosaturovanej kalnej šťavy do difúznej šťavy na progresívne predčerovanie sa rovnako podstatne zlepšuje sedimentovateľnosť kalu a jeho filtrovateľnosť.

Preto na základe výsledkov našich fyzikálno-chemických experimentov sme sa pokúsili objasniť podstatu význačného zlepšenia filtračných a sedimentačných vlastností saturačného kalu, ktoré dosiahneme pri uvedených procesoch v spojení s progresívnym predčerovaním. Naše výsledky môžu byť podkladom pre ďalšie zdokonaľovanie epurácie repnej šťavy vápnom a kysličníkom uhličítým.

2. Elektroosmotická metóda stanovenia elektrokinetického potenciálu ζ

A. Na styku tuhej fázy s tekutou fázou sa vytvára elektrická dvojvrstva, ktorá je charakterizovaná jednak fázovým potenciálom, jednak elektrokinetickým potenciálom. Elektrokinetický potenciál ζ vyjadruje potenciál difúznej časti elektrickej dvojvrstvy. Zložité pomery v rozložení nábojov elektrickej dvojvrstvy najlepšie vystihol vo svojej formulácii Stern, ktorý predstavu klasickej Helmholtzovej dvojvrstvy spojil s difúznou dvojvrstvou, ako ju definovali Gouy a Chapman [20, 21].

Elektrokinetickému potenciálu sa v chémii koloidov pripisuje význačná úloha. Koagulácia lyofóbných koloidov do značnej miery závisí od elektrického náboja častíc, ktorý sa posudzuje podľa elektrokinetických javov. Pri koagulácii lyofilných koloidov je oveľa viac rozhodujúcim faktorom dehydratácia koloidov. Avšak aj tu vlastnej koagulácii predchádza zníženie elektrokinetického potenciálu ζ , ktoré súčasne vyvoláva zníženie viskozity, tzv. „elektroviskózný jav“ [22]. Napríklad optimum koagulácie rečných proteínov v kyslej oblasti odpovedá i polohe izoelektrického bodu [Vašátko, 8].

Úspechy pri vyriešení zložitých otázok v koloidnej chémii stanovením ζ -potenciálu, ktoré viedli nielen k teoretickému objasneniu dejov, ale aj k aplikácii v praxi, nás zaiste oprávňujú, aby sme túto metódu použili pri riešení nášho problému.

Elektrokinetický potenciál sme stanovili na kryštálickom CaCO_3 v vodných a cukorných roztokoch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, na čistočkách $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v suspenzii vápenného mlieka, na čistočkách saturačného kalu atď. Preto považujeme za dôležité najskôr podrobnejšie rozobrať vlastnú metodiku merania ζ -potenciálu.

B. Na stanovenie elektrokinetického potenciálu sme predovšetkým použili *elektroosmotickú metódu*, pretože metóda kataforézy vo väčšine prípadov nevyhovovala. Pre tento účel sa najčastejšie používa rovnica odvodená Smoluchovskim [20], ktorá určuje závislosť elektroosmoticky prevedeného objemu kvapaliny od elektrokinetického potenciálu. Pre ζ -potenciál platí rovnica:

$$\zeta = \frac{4\pi V \eta l}{DEq}, \quad \text{resp. } \zeta_{\text{Volt}} = 3,6 \cdot 10^5 \cdot \frac{\pi V \eta l}{DE_{\text{Volt}} q}, \quad (1)$$

kde ζ = elektrokinetický potenciál v absolútnych jednotkách, resp. vo voltoch,

V = elektroosmotický prevod kvapaliny v ml/sek ,

D = dielektrická konštanta čistého rozpúšťadla,

η = koeficient vnútorného trenia v poisocho,

E = elektrické napätie na diafragme v absolútnych jednotkách, resp. vo voltoch,

q = sumárny prierez kapilár v cm^2 ,

l = dĺžka kapilár v cm.

Rovnica bola odvodená okrem iných predpokladov pre kapiláry valcového tvaru. Ak na difúznu časť Sternovej dvojvrstvy pozeráme ako na elektrický kondenzátor, elektrický náboj jednotky povrchu tejto dvojvrstvy súvisí s jej potenciálom vo vzťahu:

$$\zeta = \frac{4\pi \delta \epsilon}{D}, \quad (2)$$

kde ϵ = hustota elektrického náboja,

δ = efektívna hrúbka elektrickej dvojvrstvy,

D = dielektrická konštanta rozpúšťadla,

ζ = elektrokinetický potenciál.

Na stanovenie ζ -potenciálu okrem výrazu (1) používame rovnicu:

$$\zeta = \frac{4\pi V \eta \kappa}{DI}, \quad (3)$$

ktorú dostaneme, ak za E v rovnici (1) dosadíme

$$E = RI = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{q} \cdot I,$$

kde κ = úhrnná špecifická vodivosť roztoku v kapilárach,

R = odpor diafragmy,

I = intenzita elektrického prúdu.

Úhrnná špecifická vodivosť v kapilárach κ je súčtom špecifickej vodivosti roztoku v kapilárach a povrchovej vodivosti v pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy. Úhrnná špecifická vodivosť roztoku v kapilárach sa v zriedených roztokoch často podstatne líši od vodivosti roztoku, s ktorým je diafragma v rovnováhe. Preto sa pre každé meranie musí κ osobitne stanoviť. Z vyššie uvedeného dôvodu je výhodnejšie použiť na výpočet ζ -potenciálu rovnicu (1) s určením pomeru dĺžky a prierezu kapilár.

Experimentálna časť

A. Stanovenie veličín potrebných na výpočet ζ -potenciálu

a) *Elektroosmotický prevod* V sme sledovali pomocou aparatury, ktorej schematický náčrtok podávame na diagrame 1. Diafragma 1 pripravená vhodným spôsobom zo skú-

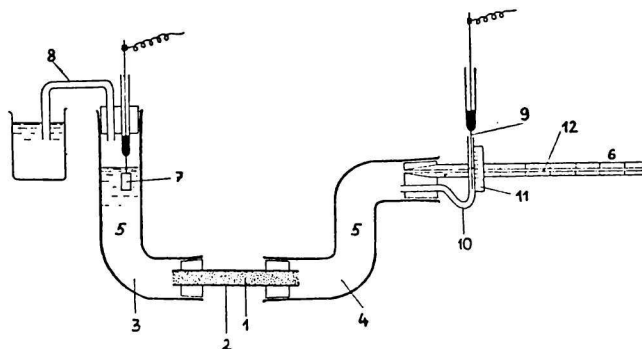


Diagram 1. Aparatúra na meranie elektrokinetického potenciálu elektroosmotickou metódou.

1. diafragma z častíc skúšanej látky
2. sklená trubica diafragmy
- 3, 4. široké sklené trubice
5. číry skúmaný roztok
6. odmerná kapilára
7. pliešková platínová elektróda
8. vodný uzáver
9. drôtková platínová elektróda
10. úzka sklená trubica, ktorou sa privádza elektrický prúd
11. milimetrová stupnica
12. meniskus kvapaliny v odmernej kapiláre

Aparatúra je priebehom merania temperovaná na vodnom kúpeli o teplote 20 °C.

šanej látky tvorí náplň sklenej trubice so zabrúsenými okrajmi 2. Sklená trubica s diafragmou je gumovými zátkami upevnená do širších sklenených trubíc 3 a 4, ktoré sú naplnené čírym filtrátom skúšanej suspenzie 5. Presvedčili sme sa, že gumové tesnenie je dokonalé, takže neprepúšťa vodným kúpeľom merateľné množstvo elektrického prúdu. V ľavom ramene privádzame elektrický prúd platínovou elektródou 7. Vodný uzáver 8 chráni roztok pred karbonizáciou vzdušným kyslíčnikom uhlíčitým. Prívod druhého pólu elektrického prúdu tvorí tenký platínový drôtik 9, ponorený do roztoku, ktorý vyplňuje

útku prívodnú sklenú trubičku 10. Táto trubička je opatrená dielkovanou stupnicou 11. Elektroosmotický prevod roztoku sa stanoví podľa zmeny polohy menisku 12 v kalibrovannej kapiláre 6.

Prívod elektrického prúdu polarizovateľnými platinovými elektródami sme úmyselne, zaviedli preto, aby sme sa vyhli akémukoľvek znečisteniu roztoku iónmi elektrolytu, ktorý by difundoval napr. z agar-agarovej elektrolytickej spojky. Meranie elektroosmózy neruší ani vývoj plynu, ani tu nie je na závalu polarizovateľnosť elektród, lebo napätie na diafragme E sa určuje nepriamo zo súčiny jej odporu R a intenzity elektrického prúdu I .

Funkciu úpravy zavedenia elektrického prúdu pochopíme z tohto príkladu: Priebehom merania zostáva výška hladiny roztoku v úzkej zvislej prívodnej trubici 10 vplyvom hydrostatického tlaku vždy na tej istej výške. Jej poloha sa nesmie pri odčítaní menisku v kalibrovannej kapiláre 6 zmeniť ani na začiatku, ani na konci merania elektroosmotického prevodu. Eventuálnu úpravu polohy menisku v prívodnej trubici do pôvodnej polohy dosiahneme miernym nasávaním alebo tlakom vzduchu na otvorenom konci kapiláry 6. Pena, ktorá sa v úzkej prívodnej trubici vytvorí vývojom plynu pri elektroosmóze, zmizne sama, ak prerušíme elektrický prúd.

Opísaná aparátúra (diafragma s pripojenými trubicami) bola priebehom merania temperovaná na vodnom kúpeli o teplote $20 \pm 0,1$ °C.

Objem elektroosmoticky prevedeného roztoku V sme takto mohli odčítať s presnosťou $\pm 0,001$ ml. Elektroosmotický prevod sme sledovali niekoľkokrát za sebou, a to pri striedavej zmene pólův elektród. Na výpočet ζ -potenciálu sme brali priemer šiestich meraní elektroosmotického prevodu.

b) *Napätie na diafragme.* ζ -potenciál sme stanovili na suspenzoidoch o rozmere $d \geq 1\mu$. O príprave diafragmy hovoríme osobitne pre každý druh diafragmy.

Napätie na diafragme sme stanovili nepriamo ako súčin odporu diafragmy R a intenzity prúdu I priebehom elektroosmotického merania. Dosadzovali sme priemernú hodnotu odporu diafragmy na začiatku a na konci merania. Odpor sme stanovili ciachovaným konduktoskopom pri frekvencii 500—800 cyklov za jednu sekundu a pri teplote 20 °C. Kontakt medzi koncovými plochami diafragmy a prívodnými platinovými elektródami konduktoskopu sme sprostredkovali ortuťou (diagram 2).

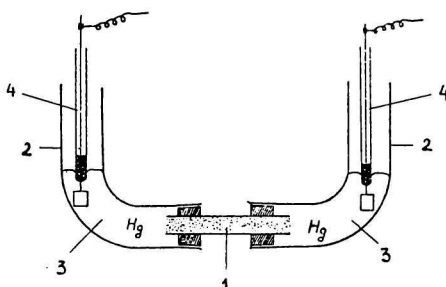


Diagram 2. Meranie odporu diafragmy.

1. diafragma
2. sklené trubice
3. čistá ortuť
4. platinové elektródy

Aparátúra je priebehom merania odporu temperovaná na vodnom kúpeli o teplote 20 °C.

Ako zdroj jednosmerného prúdu sme použili lampový usmerňovač. Zložka striedavého napätia usmerneného prúdu nepresahovala pri obvyklom pracovnom zaťažení 0,1 % celkového napätia. Intenzitu I sme v pravidelných časových intervaloch merali ciachovaným miliampérmetrom a vypočítali sme priemernú intenzitu počas celého elektroosmotického merania. Intenzita prúdu sa totiž v priebehu merania menila, čo bolo zapríčinené zmenou vodivosti, vyvolanou elektrolýzou, v okolí elektródy 9 v úzkej prívodnej trubici.

Z jemnozrnej suspenzie sa dala pripraviť diafragma o dobrej súdržnosti, zatiaľ čo pri diafragme z hrubozrnných častíc dochádzalo pri elektroosmóze k miernemu drobeniu okrajových plôch diafragmy. Preto bolo potrebné chrániť tieto koncové plochy riedkou tkanou plachetkou. Ochranná plachetka zvyšovala odpor diafragmy približne o 1,5 % (korekcia). Súčin priemerného odporu diafragmy a priemernej intenzity dával *priemerné napätie* na diafragme počas merania.

c) *Koeficient vnútorného trenia* η sme jednak vyhladali z tabuliek, jednak sme ho stanovili Ostwaldovým viskozimetrom pri 20 °C.

d) *Dielektrickú konštantu rozpúšťadla* D (vody, resp. cukorného roztoku o danej koncentrácii) sme vyhladali v tabuľkách.

e) Stanovenie *pomeru dĺžky kapilár* a ich *sumárneho prierezu* l/q . Hodnotu l/q treba vždy stanoviť tam, kde nemožno zanedbať povrchovú vodivosť v pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy v porovnaní s vlastnou vodivosťou roztoku v kapilárach. Jav povrchovej vodivosti sa prejavuje najmä pri veľmi zriedených roztokoch a okrem zloženia roztoku závisí aj od vlastností povrchu tuhej fázy.

Ak roztok v kapilárach nahradíme silne vodivým roztokom (napr. 1 N-KCl), môžeme povrchovú vodivosť zanedbať. Potom zmeriame odpor takto upravenej diafragmy (R_0) a špecifický odpor dobre vodivého roztoku (ϱ_0). Pre hodnotu l/q teda platí:

$$\frac{l}{q} = \frac{R_0}{\varrho_0}.$$

Všetok roztok, ktorý vyplňuje diafragmu, nezúčastní sa vedenia elektrického prúdu; zúčastní sa ho len roztok v kapilárach, ktoré majú na svojich koncoch potenciálový spád. (Štruktúrou kapilár v diafragmách sa u nás podrobnejšie zaoberali Vašíček [23] a Horák [24].)

Stanovenie pomeru dĺžky kapilár a ich sumárneho prierezu ukážeme na najjednoduchšom systéme, t. j. na diafragme z kryštálikov CaCO_3 v rovnováhe s rôzne koncentrovanými roztokmi Ca(OH)_2 . Pri tomto systéme budeme súčasne sledovať vplyv povrchovej vodivosti kapilár na celkovú vodivosť roztoku v diafragme.

Na prípravu diafragmy sme použili:

1. hrubokryštalický CaCO_3 p. a. (Kahlbaum); priemerná veľkosť častíc 5–10 μ ,
2. jemnokryštalický CaCO_3 p. a. (Spolek pro chemickou a hutní výrobu); priemerná veľkosť častíc 1,0–1,8 μ .

Koncentráciu roztoku Ca(OH)_2 sme zvolili od $1,0 \cdot 10^{-4}$ N až po nasýtený roztok vápennej vody.

Kryštalický CaCO_3 sme dôkladne premyli vyvarenou destilovanou vodou laboratórnej teploty. 5 g premytého preparátu sme suspendovali v 300 ml skúmaného roztoku Ca(OH)_2 v zatvorenej banke, kde sme potom nechali suspenziu sedimentovať. Zahustenú suspenziu sme pomocou vákua nasávali do sklenej trubice opatrenej pod spodným okrajom tkaninovou upchávkou. Filtrácia zahustenej suspenzie prebiehala tak dlho, pokiaľ filtračný

koláč nevyplnil celú trubicu a nevytvoril tak diafragmu. Diafragma bola počas prípravy stále chránená pred účinkom atmosferického CO_2 , ktorý by karbonizoval hydroxyd vápenatý. Hotovú diafragmu sme ešte premyli čírym skúmaným roztokom a stanovili jej odpor R pri 20°C .

Potom sme diafragmu premyli roztokom 1 N-KCl. Pritom bolo treba dbať o to, aby sa pri odsávaní premývacej tekutiny neporušila štruktúra diafragmy. Koncové plochy diafragmy sme po jej príprave a premývaní zarovnali ostrým nožíkom. Odpor premytej diafragmy R_0 sme stanovili pri 20°C . Z odporu R_0 a špecifického odporu 1 N-KCl ϱ_0 sme podľa vyššie uvedeného výrazu vypočítali hodnotu l/q .

O správnosti pracovného postupu sme sa presvedčili týmto pokusom: Z kryštalického uhličitanu sme pripravili 3 diafragmy. Uhličitan vápenatý sme suspendovali v destilovanej vode, v 15 % cukornom roztoku a priamo v roztoku 1 N-KCl. Objem roztoku v diafragmách bol približne 0,60—0,63 ml.

Diafragmy pripravené zo suspenzie uhličitanu vápenatého v destilovanej vode a v 15 % cukornom roztoku sme premyli roztokom 1 N-KCl. Výsledky sú uvedené v tab. 1. Sta-

Tabuľka 1

druh suspenzie uhličitanu vápenatého použitého na prípravu diafragmy	odpor diafragmy		špecifický odpor ϱ_0 1 N-KCl; 20°C Ω	$\frac{R_0}{\varrho_0} = \frac{l}{q}$
	pôvodné $R_1 \Omega$	po premytí 1 ml 1 N-KCl $R_0 \Omega$		
kryštalický CaCO_3 suspendovaný v destilovanej vode	109 000*	475	9,80	48,5
kryštalický CaCO_3 suspendovaný v 15 % roztoku sacharózy	365 000	471	9,80	48,1
kryštalický CaCO_3 suspendovaný v roztoku 1 N-KCl	470	470	9,80	48,0

* Pomerne nízky odpor diafragmy je spôsobený povrchovou adsorpciou $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ktorý vznikol pri jej príprave pôsobením kyslíčnika uhličitého prítomného v destilovanej vode.

čilo teda diafragmu zvolna premyť 1 ml roztoku 1 N-KCl a dostali sme prakticky tie isté hodnoty odporu premytej diafragmy ako pri diafragme pripravenej priamo zo suspenzie CaCO_3 v roztoku 1 N-KCl. To dokazuje, že spôsob stanovenia hodnoty l/q je správny.

B. Povrchová vodivosť roztoku v kapilárach diafragmy

Povrchovú vodivosť roztoku v kapilárach sme pri diafragme z hrubokryštalického a jemnokryštalického CaCO_3 sledovali pre roztok $1,0 \cdot 10^{-4}$ N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ až po nasýtený roztok vápennej vody. Stanovili sme priamo odpor R_1 každej diafragmy a súčasne špecifický odpor roztoku ϱ_1 , s ktorým boli kryštáliky v rovnováhe. Diafragmu sme potom premyli roztokom 1 N-KCl a stanovili sme príslušný pomer dĺžky kapilár a ich sumárneho prierezu.

Z hodnôt l/q a ϱ_1 vypočítame teoretický odpor diafragmy R_0 , ktorý v prípade zanedbateľnej povrchovej vodivosti musí súhlasiť s priamo nameraným odporom diafragmy R_1 . Pomer týchto odporov $R_0 : R_1$ je mierou zmeny úhrnnej vodivosti roztokov v kapilárach,

spôsobenej adsorpciou iónov v pohyblivej časti elektrickej dvojvrstvy. Ak je povrchová vodivosť zanedbateľná, potom

$$R_0 = R_1 \quad \text{a} \quad R_0 : R_1 = 1.$$

Čím viac sa uplatní povrchová vodivosť, tým väčší bude tento pomer. Výsledky pokusov znázorňuje diagram 3. Krivka *a* udáva závislosť $R_0 : R_1$ od koncentrácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$

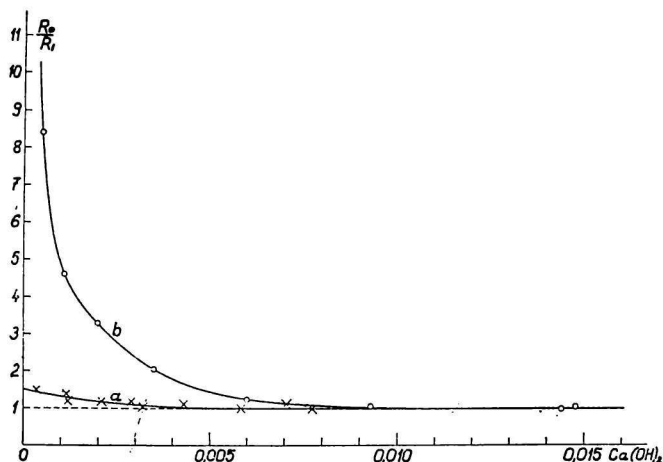


Diagram 3. Vplyv povrchovej vodivosti na úhrnnú vodivosť roztoku v kapilárach. na úsečke: ekvivalenty $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 1000 ml roztoku

na poradnici: pomer odporu diafragmy R_0/R_1

R_0 = odpor diafragmy vypočítaný zo špecifického odporu roztoku použitého na prípravu diafragmy, dĺžky kapilár a ich sumárneho prierezu

R_1 = nameraný odpor diafragmy

a = závislosť R_0/R_1 od ekvivalentnej koncentrácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pre diafragmu z hrubokryštalického CaCO_3

b = závislosť R_0/R_1 od ekvivalentnej koncentrácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pre diafragmu z jemnokryštalického CaCO_3

pre diafragmu z hrubokryštalického CaCO_3 , krivka *b* pre diafragmu z jemnokryštalického CaCO_3 . Pri tejto diafragme sa v oveľa väčšej miere prejavila povrchová vodivosť v zriedených roztokoch ako pri diafragme z hrubokryštalického CaCO_3 . Okrem veľkosti častíc, s ktorými súvisí celkový povrch kapilár, pravdepodobne sa uplatnia odlišné adsorpčné vlastnosti povrchu skúšaného uhlíkatu vápenatého, ktoré budú závisieť predovšetkým od spôsobu zrážania CaCO_3 a od prostredia, v ktorom zrážanie prebehlo.

Pri diafragme z hrubokryštalického CaCO_3 možno v koncentrovanejších roztokoch, ako je 0,005 N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zanedbať povrchovú vodivosť. Pri nižšej koncentrácii klesá skutočný odpor diafragmy R_1 v porovnaní s teoretickým odporom R_0 . Napríklad pri 0,001 N roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pomer $R_0 : R_1$ je asi 1,30. To znamená, že úhrnná vodivosť roztoku v kapilárach je o 30 % väčšia ako vodivosť roztoku použitého na prípravu diafragmy. Pri jemnokryštalickom CaCO_3 možno povrchovú vodivosť zanedbať len v roztokoch koncentrovanejších, ako je 0,01 N- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pri nižšej koncentrácii sa silne prejavuje povrchová vodivosť. Napríklad pre 0,001 N roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je sumárna vodivosť roztoku v kapilárach diafragmy dokonca päťkrát väčšia ako vodivosť použitého roztoku.

Ak elektrokinetický potenciál počítame podľa výrazu

$$\zeta = \frac{4\pi V\eta\kappa}{DI},$$

musíme za κ dosadiť správne úhrnnú vodivosť roztoku v kapilárach. Pri stanovení ζ -potenciálu sa často za κ chybne dosadzuje špecifická vodivosť skúmaného roztoku namiesto úhrnnej vodivosti roztoku v kapilárach. Povrchová vodivosť sa jednoducho zanedbáva. Z predloženého diagramu 3 jasne vidieť, akej veľkej chyby sa môžeme dopustiť, ak zanedbáme povrchovú vodivosť roztoku v kapilárach diafragmy.

C. Vplyv príkonu elektrického prúdu priebehom elektroosmotického merania na teplotu diafragmy

Steny sklenej trubice diafragmy a najmä gumové tesnenie v prístroji zabraňuje rýchlejšej výmene tepla medzi diafragmou, ktorou prechádza elektrický prúd, a medzi vodným kúpeľom. Tak môže dôjsť k miernemu zvýšeniu teploty v diafragme, hoci táto je temperovaná vodným kúpeľom.

Odpor diafragmy môžeme pre roztoky s koncentráciou solí väčšou ako 0,01 M opísať výrazom:

$$R = \rho \frac{l}{q}.$$

Zmena odporu diafragmy R závisí len od zmeny špecifického odporu kvapaliny ρ v jej kapilárach (l/q je konštanta). Ak poznáme teplotný koeficient špecifického odporu kvapaliny, môžeme zo zmeny odporu diafragmy, spôsobenej prechodom elektrického prúdu, vypočítať aj zmenu teploty diafragmy.

Použili sme pokusné usporiadanie znázornené na diagrame 4. Diafragmu 1 sme pomocou gumového tesnenia 2 upevnili do širších sklenených rúrok 3, ktoré sme naplnili tým istým roztokom, akým vyplňujeme kapiláry diafragmy. Elektrický prúd, ktorého vplyv na zmenu teploty diafragmy sme sledovali, zaviedli sme platinovými elektródami 4.

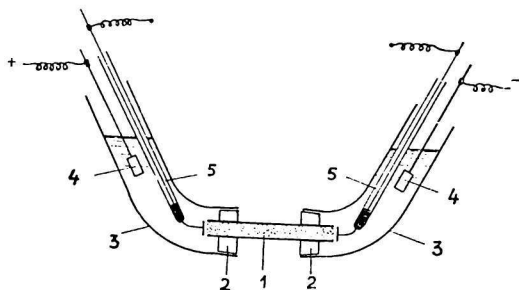


Diagram 4. Stanovenie vplyvu príkonu elektrického prúdu priebehom elektroosmotického merania na teplotu diafragmy.

1. diafragma
2. gumové tesnenie
3. sklené trubice
4. platinové elektródy zapojené na zdroj jednosmerného prúdu
5. platinové elektródy zapojené na konduktoskop

Aparatúra je počas merania temperovaná na vodnom kúpeli o teplote 20 °C

V tesnom susedstve koncov diafragmy sme upevnili druhý pár plieškových platinových elektród 5. Pliešky elektród boli rovnobežné s koncovými plochami diafragmy a boli od nich vzdialené len asi 0,5 mm. Týmito elektródami, ktoré boli pripojené cez vypínač ku konduktoskopu, sme mohli stanoviť zmenu odporu roztoku priamo v kapilárach diafragmy. Celá aparatúra bola temperovaná vo vodnom kúpeli pri teplote 20 °C.

Pri meraní sme najprv stanovili odpor diafragmy a zmenu špecifického odporu skúmaného roztoku, vyvolanú zvýšením jeho teploty o 1° C. Označujeme ju $\Delta\varrho_0$ a vyjadrujeme ju v percentách špecifického odporu roztoku pri 20 °C.

Diafragmou sme nechali 300 sekúnd prebiehať elektrický prúd zvolenej intenzity. Po vypnutí prúdu sme v najkratšom čase (priebehom 15—30 sekúnd) zmerali odpor medzi elektródami 5 a sledovali sme ďalej jeho časovú zmenu. Odpor stúpala rovnakou rýchlosťou, ako sa vyrovnávala teplota diafragmy s vodným kúpelom, až dosiahol konštantnú hodnotu R . Presvedčili sme sa, že vlastné meranie odporu pri temperovaní neplýva na teplotu diafragmy.

Časovú zmenu odporu diafragmy po vypnutí elektrického prúdu sme znázornili graficky (diagram 5). Extrapoláciou kriviek sme stanovili hodnotu odporu pre čas 0, t. j. pre

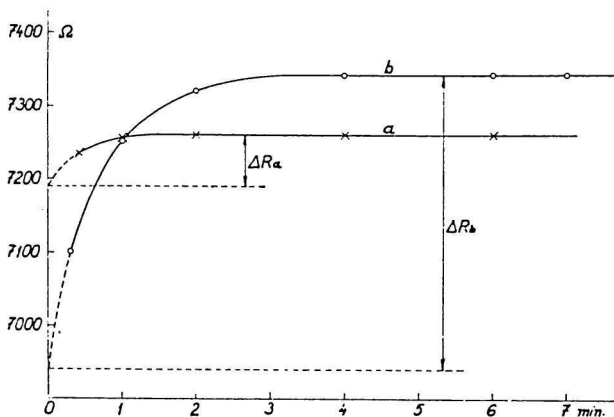


Diagram 5. Stanovenie zmeny odporu diafragmy, temperovanej pri 20 °C, vyvolanej prechodom elektrického prúdu.

na úsečke: čas v minútach po vypnutí elektrického prúdu
na poradnici: odpor diafragmy v ohmoch

a = časová zmena odporu diafragmy po vypnutí elektrického prúdu o príkone 0,07 wattov, ktorý priebehom 300 sekúnd prechádzal diafragmou

b = časová zmena odporu diafragmy po vypnutí elektrického prúdu o príkone 0,59 wattov, ktorý priebehom 300 sekúnd prechádzal diafragmou

ΔRa , ΔRb = zmeny odporu stanovené extrapoláciou

okamih vypnutia elektrického prúdu, a určili sme celkovú zmenu odporu, vyvolanú prechodom elektrického prúdu. Túto zmenu vyjadrujeme v percentách odporu R pri teplote 20 °C a označujeme ju ΔR .

Pre zvýšenie teploty diafragmy potom platí:

$$\Delta^{\circ}C = \frac{\Delta R}{\Delta \varrho_0} .$$

Vplyv príkonu elektrického prúdu na teplotu temperovanej diafragmy sme sledovali na dvoch typoch diafragmy:

1. na diafragme z kryštalického CaCO_3 s nasýteným roztokom vápennej vody,
2. na diafragme zo saturačného kalu s roztokom prvej saturovanej šťavy.

Tieto diafragmy a príslušné roztoky sme zvolili preto, lebo pri našich meraniach elektroosmotického prevodu dochádza práve pri podobných systémoch k najväčšej spotrebe elektrického prúdu. Doba zapojenia elektrického prúdu, ako aj ostatné experimentálne podmienky sme dodržiavali rovnaké ako pri vlastnom stanovení ζ -potenciálu.

Výsledky merania sú znázornené na diagrame 6.

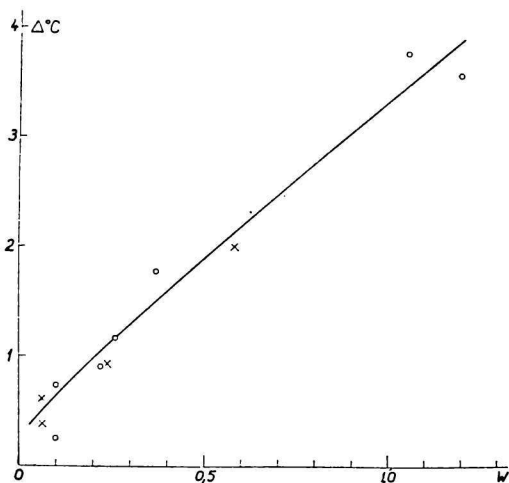


Diagram 6. Zvýšenie teploty diafragmy pri elektroosmotickom meraní v závislosti od príkonu elektrického prúdu.

na úsečke: príkon elektrického prúdu vo wattoch

na poradnici: zvýšenie teploty diafragmy v $^{\circ}\text{C}$

Doba prechodu elektrického prúdu diafragmou bola 300 sekúnd.

o = diafragma z kryštalického CaCO_3 ; roztok: vápenná voda

x = diafragma z častíc saturačného kalu; roztok: prvá saturovaná šťava

Pri väčšine našich pokusov sme pracovali s príkonom elektrického prúdu menším ako 0,2 wattov. Podľa vyššie uvedeného diagramu bola teplota diafragmy pri stanovení ζ -potenciálu približne o 0,5—1 $^{\circ}\text{C}$ vyššia ako teplota vodného kúpeľa.

D. Chyby pri meraní ζ -potenciálu elektroosmotickou metódou. Reprodukovateľnosť merania

Vzorec pre výpočet ζ -potenciálu sme pri našich meraniach upravili do tvaru:

$$\zeta = \frac{4\pi V\eta l}{DR I q}$$

Podľa vzorca je chyba, s ktorou stanovíme ζ -potenciál, daná súčtom relatívnych chýb elektroosmotického prevodu V , viskozity η , pomeru dĺžky a prierezu kapilár l/q , odporu diafragmy R a priemernej intenzity I .

Najväčším zdrojom chýb je zmena odporu diafragmy R počas elektroosmotického merania. Najviac sa prejavuje v najzriedenejších roztokoch a často súvisí aj so zvýšením vodivosti roztoku v kapilárach v priebehu merania. V roztokoch pomerne koncentrovaných, t. j. v roztokoch dobre vodivých zdrojom väčších chýb je malý elektroosmotický prevod a zvýšenie teploty temperovanej diafragmy, vyvolané prechodom elektrického prúdu o vyššej intenzite. Na výpočet ζ -potenciálu berieme priemerný odpor diafragmy, priemernú intenzitu prúdu a priemerný elektroosmotický prevod o šiestich opakovaných meraniach pri striedavej zmene pólov elektród. O vplyve elektrolytického prevodu kvapaliny pri elektroosmotickom stanovení ζ -potenciálu budeme hovoriť v ďalšej práci.

Relatívna chyba jednotlivých uvedených veličín je pre každé meranie individuálna. Preto by bolo správne urobiť rozbor chýb pre každé jednotlivé meranie osobitne. Jednako však môže vypočítaná chyba odporovať skutočnosti, pretože pri veľkom počte najrôznejších zdrojov chýb dochádza pravdepodobne aj k ich čiastočnej kompenzácii. Z tohto dôvodu sme pri našich elektroosmotických meraniach sledovali reprodukovateľnosť. Tento spôsob merania považujeme za najsprávnejší.

Reprodukovateľnosť uvádzame ako relatívnu chybu ζ -potenciálu v percentách. Chyba jedného merania ζ -potenciálu pre experimentálnu oblasť, kde je pravdepodobnosť najväčšej chyby, určená na základe reprodukovateľnosti, je $\pm 7\%$. Priemer z niekoľkých meraní je obvykle zaťažený chybou $\pm 2\%$ až $\pm 3\%$.

Súhrn

V práci sa na základe vlastných fyzikálno-chemických meraní objasňuje vznik agregátov kalových častíc, t. j. väzieb anorganických a organických látok, ku ktorým dochádza pri epurácii repnej šťavy. Ide predovšetkým o objasnenie význačného efektu, ktorý sa v najväčšej miere dosahuje recirkuláciou kalových častíc presaturovanej šťavy, resp. uhličitanu vápenatého do difúznej šťavy v spojení s progresívnym predčerovaním $D-V$.

V prvej úvodnej časti práce sa autori podrobnejšie zapodieávajú elektroosmotickou metódou stanovenia elektrokinetického potenciálu na suspenzoidoch saturovanej šťavy. Okrem opisu aparatury a experimentálnej práce si všímajú vplyv povrchovej vodivosti roztoku v kapilárach diafragmy na stanovenie elektrokinetického potenciálu a sledujú zmenu teploty temperovanej diafragmy, vyvolanú prechodom elektrického prúdu priebehom merania.

Relatívna chyba stanovenia elektrokinetického potenciálu ζ , ktorá sa určila na základe reprodukovateľnosti, je pre jednotlivé merania $\pm 7\%$. Pre priemer niekoľkých meraní je $\pm 2\%$ až $\pm 3\%$.

ФИЗИЧЕСКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ СВЕКЛОВИЧНОГО СОКА (I)

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА СУСПЕНЗОИДОВ НЕФИЛЬТРОВАННОГО САТУРИРОВАННОГО СОКА

Р. КОН, И. ВАШАТКО

Химический институт Словацкой Академии Наук, отделение глицидов
и биохимии в Братиславе

Выводы

Предметом комплектной работы является выяснение возникновения агрегатов частиц фильтрпрессной грязи, т. е. соединений органических и неорганических веществ, которые получаются при очистке свековичного сока. Основанием служат наши физическо-химические измерения. Прежде всего выясняется значительный эффект, который получается главным образом рециркуляцией частиц фильтрпрессной грязи или же углекислого кальция в диффузионный сок совместно с прогрессивной дефекацией $D-B$.

В предисловии этой работы подробно говорится о электроосмотическом методе определения электрокинетического потенциала на суспензоидах сатурированного сока. Кроме описи аппаратуры и экспериментальной работы, уделяется внимание поверхностной проводимости растворов в капиллярах диафрагмы для определения электрокинетического потенциала, сообщается о изменении температуры вытемперированной диафрагмы, получаемой прохождением электрического тока в течении измерений и т. д.

Относительная ошибка определения электрокинетического потенциала ϱ , которая была определена при помощи репродукции у отдельных измерений была $\pm 7\%$; у среднего нескольких измерений от $\pm 2\%$ до $\pm 3\%$.

Поступило в редакцию 4. V. 1955

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DER EPURATION VON RÜBENSAFT (I)

ELEKTROOSMOTISCHE METHODE DER BESTIMMUNG DES ELEKTROKINETISCHEN POTENTIALS DER SUSPENDOIDE DES TRÜBEN SATURATIONSSAFTES

R. KOHN, J. VAŠÁTKO

Abteilung Glyzide und Biochemie Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Gegenstand der kompletten Arbeit ist die Aufklärung der Entstehung von Schlammteilchenaggregaten, d. h. der Bindungen anorganischer und organischer Stoffe, zu der es bei der Epuration von Rübensaft kommt. Die Autoren stützen sich dabei auf eigene physikalisch-chemische Messungen. Es handelt sich vor allem um die Aufklärung des

hervorragenden Effektes, der in grösstem Masse durch die Rezirkulation der Schlammteilchen des übersättigten Saftes, resp. des kohlelsauren Kalkes in den Diffusionssaft in Verbindung mit der progressiven Vorklärung erzielt wird.

Im ersten Einführungsteil dieser Arbeit behandeln die Autoren ausführlicher die elektroosmotische Methode der Bestimmung des elektrokinetischen Potentials an den Suspensoiden des saturierten Saftes. Ausser der Beschreibung der Apparatur und der experimentellen Arbeit behandeln die Autoren den Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit der Lösung in den Kapillaren des Diaphragmas auf die Bestimmung des elektrokinetischen Potentials, weiters beobachten sie die Temperaturänderung des temperierten Diaphragmas, hervorgerufen durch den Übergang des elektrischen Stromes während der Messung usw.

Der relative Fehler der Bestimmung des elektrokinetischen Potentials ζ , der auf Grund der Reproduzierbarkeit festgestellt wurde, beträgt für Einzelmessungen $\pm 7\%$, für den Durchschnitt einiger Messungen $\pm 2\%$ bis $\pm 3\%$.

In die Redaktion eingelangt den 4. V. 1955

LITERATÚRA

1. Vašátko J., *Čistenie repnej šľavy*, Bratislava 1950.
2. Hojdem B., *Listy cukrovar.* 69, 258 (1953).
3. Wiklund O., Lindblad L., Socker 5, 157 (1949).
4. Wiklund O., Andersson G., Ask W., Socker 6, 93 (1950).
5. Vašátko J., Kohn R., Závodský L., *Chem. Zvesti* 5, 402 (1951); *Listy cukrovar.* 67, 257 (1951).
6. Buzágh A., *Kolloid. Z.* 38, 222 (1926); 39, 218 (1926).
7. Michaelis L., Dokan Sh., *Kolloid. Z.* 37, 67 (1925).
8. Vašátko J., *Listy cukrovar.* 51, 415, 423 (1932—1933); 52, 165 (1933—1934).
9. Brieghel-Müller A., IX. Congresso Internazionale Industrie agrarie, Roma 27. mag. 1 g. (1952).
10. Dčdek J., *Sucrierie belge* 69, 73 (1949).
11. Kac V. M., *Sachar. Prom.* 22, č. 12, 14 (1948); ref. C. A. 7243 c (1949).
12. Kac V. M., *Sachar. Prom.* 25, č. 2, 21 (1951).
13. Japaskurt V. V., *Sachar. Prom.* 25, č. 4, 13 (1951).
14. Vašátko J., Kohn R., Závodský L., *Chem. Zvesti* 7, 45 (1953); *Listy cukrovar.* 69, 33 (1953).
15. Vašátko J., Kohn R., *Chem. Zvesti* 7, 495 (1953); *Listy cukrovar.* 70, 83 (1954).
16. Tibenský V., *Chem. Zvesti* 9, 296 (1955).
17. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O., Friml M., Štolcová Z., Zafouk V., *Řepný pektin*, Praha 1952, 112.
18. McGinnis R. A., *Beet-Sugar Technology*, New York 1951, 201.
19. Silin P. M., *Sach. Prom.* 29, č. 2, 6 (1955).
20. Velíšek J., *Elektroforesa, elektroosmosa a zjevny inverzni*, Praha 1952.
21. Brdička R., *Základy fyzikální chemie*, Praha 1952, 589.
22. Weiser H. B., *Colloid chemistry*, New York 1950, 298.
23. Vašíček A., *Sborník České vysoké školy technické v Brně VII*, spis 29, Brno 1933.
24. Horák J., *Saturační kaly*, dizertačná práca, Bratislava 1952.

Došlo do redakcie 4. V. 1955