

Електричні явища в дисперсних розчинах сахарози

А.Ф. Кравчук, технічний директор, «Фірма «ТМА»

Розглянуто деякі електричні явища в дисперсному перенасиченому розчині сахарози. Вважається, що джерелом приведених електричних явищ в розчині складу «сахароза-вода-кристал сахарози» є дипольні молекули рідинних бімолекулярних та тримірних молекулярних кристалів, що створюють в умовах гідратації розчину молекулярні комплекси, які вбудовуються в твердий кристал сахарози. Цьому процесу сприяють потенціали моторної сили та термічний електричний потенціал. При високій в'язкості лужна вода також підвищує електричний потенціал розчину. Електрокінетичні явища в перенасичених дисперсних розчинах кристалічної сахарози, як діелектрика мають велике теоретичне і практичне значення.

Ключові слова: дисперсні цукрові розчини сахарози, іонна молекулярна провідність, електромоторна сила, термодинамічне електричне поле, подвійний електричний прошарок.

Рассмотрены электрические явления в дисперсном перенасыщенном растворе сахарозы. Утверждается, что источником приведенных электрических явлений в растворах типа «сахароза-вода-кристаллы сахарозы» являются ионные молекулы жидких бимолекулярных и трехмерных молекулярных кристаллов, которые образуют в условиях гидратации раствора молекулярные комплексы, встраиваемые в твердый кристалл сахарозы. Этому процессу способствуют потенциалы моторной силы и термический электрический потенциал. При большой вязкости раствора щелочная вода также повышает электрический потенциал раствора.

Ключевые слова: дисперсные сахарные растворы сахарозы, ионная молекулярная проводимость, электромоторная сила, электрокинетические явления, термодинамическое электрическое поле, двойной электрический слой.

Electric phenomena in disperse oversaturated sucrose solution are studied. It is stated that presented electric phenomena in solutions of "sucrose-water-crystals of sucrose" type are caused by ion molecules of liquid bimolecular and trimeric molecular crystals, that form molecular complexes under solution hydration conditions that are embedding into solid sucrose crystals. Potentials of "electromotive force" and thermal electric potential contribute to this process. Alkaline water also increases electric potential of solution with large viscosity.

Keywords: disperse solutions of sucrose, ion conductivity of molecular, "electromotive force", electrokinetic phenomena, thermodynamic electric field, double electric layer

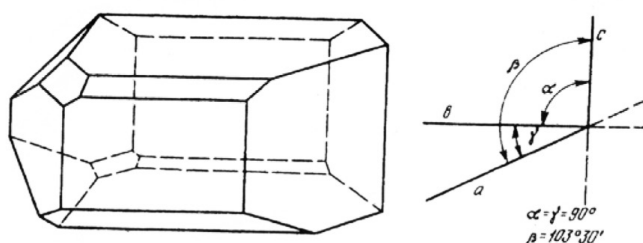
В даному випадку ми розглядаємо перенасичений розчин чистої сахарози в воді в присутності кристалів.

Кристал сахарози:

- ізолятор;
- п'єзоелемент;
- діамант;
- дипольний момент - $3,1 \cdot 10^{-18}$ дин см;

- константа діелектричної проникності - 3,5-3,85;
- питома магнітне сприйняття - $0,57 \cdot 10^{-6}$;
- лінійне термічне розширення кристалів сахарози при зміні температури на 1°C по всім кристалу - 0,0028 - 0,0050 - 0,0029 %;
- густина кристалів сахарози при 20°C - $1,5915 \text{ г/см}^3$;
- питомий об'єм - $0,628 \text{ см}^3 / \text{г}$;

- температура плавлення сахарози - $186-188^\circ\text{C}$;
- форма кристалу сахарози: кристал з 15 і більше граней; по формі - сфеноїдально-полупризматичного класу (комбінація з 6 кристалографічних форм) і належить до клиноромбічної або моноклінічної систем з трьома кристалографічними всіями в просторі: вертикальної



ТЕХНОЛОГІЇ

(с), горизонтальної (b) і вісью (a), нахиленої під кутами $103^\circ 30'$ до вертикальної вісі і 90° до горизонтальної;

- співвідношення довжин вісей всередині кристалу $a : b : c = 1,2595 : 1,0 : 0,8782$.

Сахароза в розчині:

- емпірична формула – $C_{12}H_{22}O_{11}$;

рівнює $104^\circ 27'$;

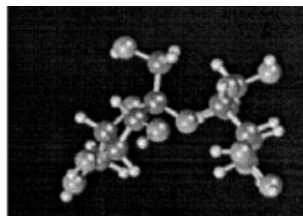
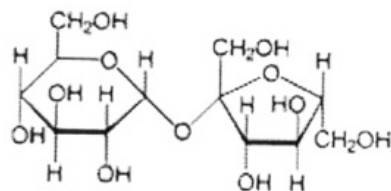
- зв'язок Н - О – ковалентний, полярний;

- електронна густина має зміщення до атому кисню в результаті він здатний притягувати атом водню сусідньої молекули води, утворюючи водневий зв'язок;

- вода – слабкий електроліт.

Ми привели характеристики компонентів, що знаходяться в

них з'єднань можуть відділятися валентні електрони, в результаті чого утворюються іонні молекули. Крім цього, в нашому випадку в воді, як розчиннику, електрони водню мають властивість зміщуватися від одного атома кисню до другого, в результаті утворюються два іони з протилежними електричними зарядами. Ці явища створюють дипольну структуру моле-



- моносахарид d – глюкози і моносахарид d – фруктози;
- молекулярна маса сахарози – 342,296, в якій – 42,11 % вуглецю, 6,43% водню і 51,46% кисню;

- коефіцієнт дифузії сахарози при $10^\circ C$ дорівнює 0,325;

- сахароза поверхнево неактивна;

- сахароза оптично активна;

- чистий розчин сахарози вважається не електропровідним;

- чистий розчин сахарози нейтральний, тобто $pH = 7,0$;

- питомий електричний опір розчину сахарози в інтервалі температур $5-60^\circ C$ дорівнює $17,0-128,0$ Ом м;

- при перенасичені сахарози $1,06$ і температурі $70,0^\circ C$ лінійна швидкість кристалізації дорівнює $0,2644$ мм / ч;

- осмотичний тиск розчину сахарози в воді прямо пропорційний концентрації при постійній температурі: 1% розчин сахарози при $6,8^\circ C$ має осмотичний тиск 505 мм рт.ст., а при $22,0^\circ C$ – 548 мм рт.ст.

Вода:

- емпірична формула – H_2O ;
- густина води при $t = +4,0^\circ C$ – 1 г/мл;

- густина льоду – $0,91$ г/см³;

- молекула води – нелінійна;

- кут між зв'язками Н-О-Н до-

дисперсному розчині, для того, що б можна було зрозуміти електричні явища в таких розчинах.

З врахуванням гідратації сахарози [1], ми будемо виходити з положень молекулярно-кінетичної та фізико-хімічної теорій розчинів, а це означає, що в дисперсних системах розчинів сахарози мають місце також і сольватні взаємодії молекул.

Необхідно відмітити, що електричні явища, які виникають в дисперсних колоїдних розчинах сахарози, дослідниками практично не вивчені. В практичних цілях електропровідність нечистих цукрових розчинів вивчалась П.М. Силіним, П. Хонігом та іншими дослідниками [2,3]. Досліджувалась можливість використання електропровідності утфелів з метою контролю процесу кристалізації цукру.

Розглянемо декілька факторів, що впливають на електропровідність розчину сахарози.

Природа іонів. Важливо знати про наявність в розчинах як позитивних, так і негативних іонів, тому що кожний з них здатний впливати на електропровідність.

В статті [1] ми відмітили, що в розчині чистої сахарози в результаті взаємодії компонентів розчину при утворенні хіміч-

кул, іонну провідність в розчині та Ван-дер-Ваальсові атомно-молекулярні взаємодії.

Безумовно, для отримання практичних результатів необхідно дослідити ці явища для широкого спектру концентрацій і температур розчину сахарози.

Концентрація електролітів в розчині є також причиною електропровідності.

В нашому випадку вода, будучи слабким електролітом, визначає електропровідність розчину сахарози. Чим менше в розчині сахарози, тим рівень іонізації молекул вищий.

В'язкість розчину сахарози сильно впливає на рух іонних молекул в розчині і, відповідно, на електропровідність. В'язкість чистих розчинів сахарози, як і в'язкість розчинів дисперсної структури, є окремим предметом наступних досліджень, зв'язаних з кристалізацією сахарози.

Температура розчину сахарози. Цей параметр є самим важливим. Він визначає два положення, що впливають на електропровідність розчину сахарози [4,5,6].

По-перше:

- електропровідність розчину сахарози сильно збільшується при підвищенні температури розчину.

Самий простий експеримент дозволяє впевнитись в тому, що тепло створює електричне поле. Для цього необхідно виміряти електропровідність дисперсного розчину сахарози при даній температурі, а потім нагріти розчин на 10 °С і знову виміряти електропровідність розчину. Електропровідність зростає. Зростання електропровідності є ознакою зростання в розчині потенціалу електричного поля. Потрібно звернути увагу на те, що при цьому проявляється комплексна величина електропровідності.

По-друге:

- поява в прикристалльному шарі комплексів сахарози колоїдної структури супроводжується електрокінетичними явищами: в дисперсному розчині проходить відносний «механічний» рух, який створює електричний потенціал в розчині.

Крім того, додаткове електричне поле створюється в залежності від температури розчину. В даних умовах має місце перетворення зовнішньої теплової енергії в електричну енергію через «механічне» переміщення іонних молекул. Дослідники відносять ці явища до електроосмосу і до електрофорезу. При електрофорезі розчин зневоднюється, бо колоїдні частинки переміщуються до аноду. Роль такого «джерела негативного потенціалу» може виконувати кристал сахарози.

В статті [1] ми також показали, що відбувається в молекулярному розчині сахарози при випарюванні води. Створюється гідратна термотронна рідиннокристалічна бімолекулярна і тримірна молекулярна структура. Ці молекулярні комплекси можна умовно назвати гідрозолями, бо вони гідратовані певною кількістю молекул води. Такі комплекси і взаємодіють на границі «твердий кристал - дисперсна рідиннокристалічна структура».

Тверді кристали і дисперсні рідинні кристалічні структури

заряджені і це забезпечує стійкість колоїдного стану розчину. Втрата заряду може мати місце при добавленні в розчин води, яка виконує роль електроліту, або від «розрядки» шляхом переходу рідинних кристалічних комплексів в кристалічну структуру твердого кристалу.

В нашому випадку рідинні кристалічні комплекси мають розвинену здатність до адсорбції, бо іони води, Н- і ОН-іон, є найбільш адсорбованими іонами, тим більше, що вони близькі молекулам по природі і можуть з'єднуватися хімічно. В зв'язку з тим, що процес кристалізації ми проводимо не в кислому середовищі, то молекули будуть адсорбуватись в Н-іони.

Один іон не може бути адсорбованим, бо він завжди присутній в комплексі. Електростатичні сили не дозволяють видаляти іони з розчинів. Досягти можливо тільки гіпотетичної рівноваги позитивних і негативних іонів.

Існування бімолекулярних і тримірних рідинних кристалів пособляє зарядці кристалів сахарози по відношенню до прикристалльного слою.

Біля поверхні двох фаз виникає різниця потенціалів.

Підвищенню рівня цієї різниці потенціалів для в'язких утфелів допомагає «вільна» вода, що добавляється в утфель при пересиченому стані міжкристалльного розчину.

Таким чином в промислових умовах ми інтенсифікуємо процес кристалізації утфелю при його охолодженні до температури 25-30°С, що збільшує вихід кристалічного цукру на 0,4-0,5% до маси утфелю.

В нашому випадку ми можемо стверджувати, що кристал сахарози в водному розчині заряджається негативно, бо вода має діелектричну сталу рівною 81 і стоїть вище, ніж сахароза по цьому параметру.

Коли ми маємо нечистий розчин цукру, то іонне число розчину визначає заряд адсорбованих молекул з іонами.

Розглядаючи ці процеси, ми повинні розрізнявати електричне переміщення іонів при електролізі і електричному переміщенні «диспергованих» іонних молекул (молекулярних комплексів) при електрофорезних явищах і явищах в прикристалльному шарі сахарози.

Швидкість переміщення органічних високомолекулярних іонів при різниці потенціалів в 1 вольт на 10 міліметрів дорівнює 2 мкм/с. Але Н-іон переміщується зі швидкістю біля 33,0 мкм/с.

Електромоторна сила і електричний потенціал прикристалльного розчину.

З безлічі явищ в колоїднодисперсних розчинах типу: «сахароза – вода – кристалічна сахароза» або «сахароза – вода – електроліт – кристалічна сахароза» нас інтересує перш за все вплив швидкості руху кристалів сахарози на виникаючу при цьому електромоторну силу (антиосмос), яка створює так званий потенціал потоку. Досліді по вивченню електромоторної сили ми поки що не проводили, але, без сумніву, наявність в розчині електролітів (солей) підвищує електромоторну силу. Електромоторна сила може впливати на стан енергетичної рівноваги біля поверхні кристалів.

Якщо осмотичний тиск, існуючий в розчинах сахарози без кристалів, приводить до зміни концентрації, то при електроосмосі це не проходить тому що переміщується не тільки чиста вода, а весь розчин дією різниці потенціалів. Таким чином, на перший погляд ці явища однакові в дії, а насправді вони різні. Дослідження руху розчину з молекулярними комплексами до кристалів і виникнення моторної сили, що впливає на електричні явища на границі фаз «кристал – колоїднодиспергований рідиннокристалічний комплекс молекул» має практичний інтерес. В практичних умовах встановлення циркуляторів в вакуум-апарати виявляє збільшення швидкості кристалізації

цукру, особливо при використанні сиропу чи клеровки цукру-сирцю з вмістом сухих речовин 70-75%. Установка для дослідження цих явищ розробляється. З нашої точки зору цей потенціал є одним з важливих факторів, що стабілізує колоїдний стан розчину і від нього залежить ефективність процесу кристалізації сахарози. Якщо врахувати, що любий колоїдний розчин має «власну» різницю потенціалів, то при наявності в розчині декількох компонентів ці потенціали потрібно також враховувати, що ми спостерігаємо при дослідженні розчинності сахарози.

Твердий кристал сахарози і подвійний електричний прошарок на його поверхні.

Важливо дослідити електричний потенціал на гранях кристалу сахарози. На сьогодні ми можемо прогнозувати, що поверхня кристалів, особливо пластинчастої форми, може нести в водному розчині негативний потенціал, а молекули сахарози в воді можуть нести позитивний потенціал. При цьому на поверхні кристалів утворюється так званий подвійний електричний прошарок. Основу подвійного електричного прошарку утворюють іони молекул, а не електрони. Можливо також допустити, що при наявності «зовнішнього» потенціального електричного поля обидва компоненти подвійного прошарку рухаються в протилежних напрямках, вносячи з собою дисперсні частинки або молекули з якими вони зв'язані. Але більш правдоподібно те, що прошарок при кристалі є «нерухомим», а прошарок дисперсної структури рухається. В залежності від концентрації і в'язкості дисперсної системи в подвійному електричному прошарку може проявлятися як перша так і друга ситуація. При цьому ми можемо розглядати і розраховувати енергію електричного поля, яка необхідна на подолання тертя прошарків. Ця енергія тертя може бути розрахована по формулі:

$$E = e H = \eta v / \pi \delta r^2, \quad (1)$$

де: E - електрична сила, віднесена до одиниці поверхні кристалу;

e – заряд подвійного прошарку;

H – різниця потенціалів;

η - коефіцієнт тертя води;

δ - товщина подвійного прошарку;

r^2 - площа поверхні тертя;

v - об'єм розчину що переміщується.

Різниця потенціалів між прошарками і подвійний прошарок вважаються електричним конденсатором потенціалу ζ в розчині з діелектричною сталою ϵ .

$$\zeta = (4\pi\eta) / (f H \epsilon), \quad (2)$$

де: ζ – потенціал;

f - площа перерізу одиничного комплексу (може бути «поле Лоренца»);

ϵ - діелектрична стала одиничного комплексу.

Якщо параметри, що впливають на тертя прошарків, в нашому випадку віднесені до води, то при кристалізації з нечистого розчину сахарози визначення або вимірювання ζ – потенціалу має теоретичний і практичний зміст [7].

Виходячи тільки з названих електричних явищ в розчині сахарози з кристалами, можна зробити висновки:

- в перенасиченому розчині сахароза гідратована, що створює умови для виникнення бімолекулярних і трьохмірних ріднокристалічних молекулярних комплексів іонізованих молекул, які створюють іонну провідність в розчині;
- в'язкість значно впливає на рух іонних молекул і на електропровідність розчину;
- чим менше в розчині сахарози, тим рівень іонізації розчину вищий;
- електропровідність розчину сильно збільшується при підвищенні температури;
- в перенасиченому розчині сахарози дисперсної структури

(сахароза-вода-кристал сахарози) при переміщенні частинок колоїдної дисперсності на поверхні кристалів виникає подвійний електричний прошарок іонних молекул, що рухаються, створюючи «електромоторну силу», яка має потенціал по напрямленню руху потоку;

- підвищення температури колоїднодисперсної системи веде до підвищення потенціалу електричного поля в розчині, яке впливає на підвищення швидкості кристалізації в зоні умов процесу рекристалізації.

Список використаних джерел

1. *Кравчук А.Ф.* Кристаллізація сахарози: молекулярные взаимодействия и молекулярные кристаллы. / Цукор України. – 2011. - № 8.- С 25-32.
2. *Силин П.М.* Технология свеклосахарного производства. / Пищепромиздат. – М : - 1948. 291 с.
3. *Хониг П.* Принципы технологии сахара./ Пищепромиздат. – М : – 1961. – 616 с.
4. *Garrod J.E., Herrington T.M.* Apparent molar volumes and temperatures of maximum density of delute aqueous sucrose solutions. // J. Phys. Chem. – 1970/ - vol. 74. – 363 – 370.
5. *Головин П.В., Герасименко А.А.* Химия и технология свеклосахарного производства. / Наукова думка. – К : - 1964. – 728 с.
6. *Хамский Е.В.* Кристаллізація из растворов. / «Наука». – Л : – 1967. – 150 с.
7. *Савостин А.В.* Электрокинетические свойства клеровок сахара-сырца. / Сахар. – 2011. - №2. – С 53-54.

Рецензент: С.М. Василенко, д.т.н., проф.