

УДК 621.798

С.В. САВІНСЬКИЙ

ТОВ «Нешкідливі технології і продукти «Грін Оул»

ДО ПИТАННЯ ПРО З'ЄДНАННЯ СПИРТУ З ВОДОЮ. ЧАСТИНА I

Висувається гіпотеза про те, що під час глибокої ректифікації спирту можуть утворюватись стійкі асоціати молекул етанолу, які не повністю розчиняються при з'єднанні з водою. Припускається, що ці кластери спирту потрапляють в алкогольні напої зі спиртом-ректифікатом і наносять людському організму більшу шкоду, ніж дистильований етанол.

Ключові слова: Менделєєв, етанол, спирт-ректифікат, кластер, шкідливість алкоголю.

В сучасних умовах масового виробництва алкогольних напоїв великого значення для збереження здоров'я громадян набуває правильне використання ресурсів ректифікованого спирту у приготуванні напоїв. Авторами цієї статті висувається гіпотеза про наявність у спирт-ректифікаті певної кількості асоційованих у групи-кластери молекул, які не дають можливості отримати повністю однорідний розчин ректифікованого спирту і води при будь-яких способах механічного з'єднання спирту з водою. Припускається, що при механічному способі отримання сортировки певна кількість молекул спирту залишається негідратованими, і саме ці молекули спирту надають алкогольним напоям жорсткості та наносять найбільшу шкоду організму людини.

Для теоретичної перевірки гіпотези використано лише дві бази даних, які, однак, мають беззаперечну репутацію. Першим джерелом є масив скрупульозних, отриманих на рівні метрології емпіричних даних, представлених у роботах класика проблеми з'єднання спирту з водою — геніального російського вченого Д.М. Менделєєва [1]. Другим, не менш авторитетним джерелом, служать перевірені десятиліттями практичного застосування «Таблиці для визначення вмісту етилового спирту у водноспиртових розчинах» Держкомстандарту СРСР [2].

Менделєєв вважав, що вода при з'єднанні із спиртом утворює так звані «кріогідрати», які характеризуються строго визначеною дольною кількістю молекул води, що припадають на одну молекулу спирту. Після двох десятиліть роботи над проблемою він зробив офіційну заяву на засіданні Відділення Хімії Російського Фізико-Хімічного Товариства 7 травня 1887 р. про свій виключний пріоритет на подальшу розробку цього питання і остаточно визначив три основних кристалогідрати спирту: $C_2H_6O + 12H_2O$; $C_2H_6O + 3H_2O$ і $3C_2H_6O + H_2O$ [1]. Одночасно Менделєєв стверджував, що розчини суть не щось інше, як продукти дисоціації таких кріогідратів (кристалогідратів). Продовжуючи логіку вченого можна ввести поняття водноспиртового дисоціату, тобто максимально дисоційованого водноспиртового розчину, міцність якого повинна знаходитись у проміжку між концентраціями мінімальної дисоціації кристалогідратів.

Вміст спирту у кристалогідратах Менделєєва та дисоціатах

Кристалогідрат спирту	% спирту по масі	густина спирту	% спирту по об'єму	% об. спирту у дисоціаті
1. $C_2H_6O + 12H_2O$	17,567	0,97194	22,0	38,0
2. $C_2H_6O + 3H_2O$	46,017	0,92260	54,0	73,0
3. $3C_2H_6O + H_2O$	88,469	0,82191	92,0	

Як можна бачити з таблиці, рівно посередині між першим і другим кристалогідратами Менделєєва лежить концентрація спирту 38 % по об'єму — так званий «винний полугар», або базова міцність водки в Російській імперії, яка пізніше для зручності обрахунку податку була округлена до нинішніх 40 %.

© С.В. Савінський, 2012

Між другим і третім кристалогідратами знаходиться середня концентрація 73 %, яка для зручності округлена виробниками до 75 % і на сьогоднішній день є граничною при виробництві дистильованих алкогольних продуктів, таких як віскі, текіла, ром та ін.

Ці оптимальні рівні спирту були здавна відомі піонерам виробництва алкогольних напоїв і застосовуються серйозними компаніями і по цей день, а в дослідженнях видатного російського вченого Менделєєва, який хоч ніколи і не займався технологіями алкоголю, можна все ж таки знайти деякі можливості їх обґрунтування.

Вивчаючи проблему стиснення водноспиртових розчинів (контракцію) Менделєєв встановив, що цей процес досягає свого максимального значення при концентрації спирту у 46 % по масі, що відповідає кристалогідрату спирту $C_2H_6O + 3H_2O$ [1]. В той же час, автор вказує, що його дані відрізняються від розрахункових для цього кристалогідрату на цілих 0,12 ваг. % по спирту [1]. Трохи дивним для аналітика, який працював з точністю до шостого знаку є те, що Менделєєв не дає цьому факту жодної інтерпретації. На нашу думку логічним поясненням феномену могла б бути лише наявність у розчині молекул спирту, які, з якихось причин, не розчинились у воді. Можливо припустити, що під час ректифікації спирту, а саме на завершальній стадії у голові колони, коли конденсуються максимально зневоднені пари спирту, його молекули «спікаються» між собою у щільне утворення — кластер, і настільки сильно утримують одна одну водневими зв'язками, що у подальшому їх неможливо сольватувати простим механічним перемішуванням. Менделєєв також користувався спиртом надзвичайно високого ступеню зневоднення, який міг мати такі утворення. Вчений спочатку обережно нашаровував спирт на воду, щоб уникнути раптового росту температури гідратації, і лише потім змішував його з водою повільними круговими рухами, періодично опускаючи пробірку у лід. Таке обережне перемішування не могло бути руйнівним для кластерів спирту, якщо там такі були присутніми.

З другого боку, можна спрогнозувати, що з підвищенням температури такого водноспиртового розчину частина молекул спирту покидала б тіло кластера, відриваючись від нього за рахунок зростання кінетичної енергії своїх коливань. Це б призводило до додаткового стиснення такого розчину за рахунок сольватації вивільнених молекул спирту і, як результат, незначного зміщення максимуму стиснення у бік вищих концентрацій спирту. Таке припущення суперечить теорії Менделєєва, який у висновках до своєї дисертації стверджував, що не дивлячись на те, що величина стиснення значно міняється з температурою, точка найбільшого стиснення не міняє свого положення [1].

На рис. 1. представлені криві ступеню такого стиснення в залежності від об'ємної концентрації спирту при різних температурах, отримані за даними з офіційних таблиць Держкомстандарту СРСР. Стиснення розчину у кожній точці є різницею між табличним значенням і теоретичною густиною розчину відповідної процентної концентрації, розрахованої

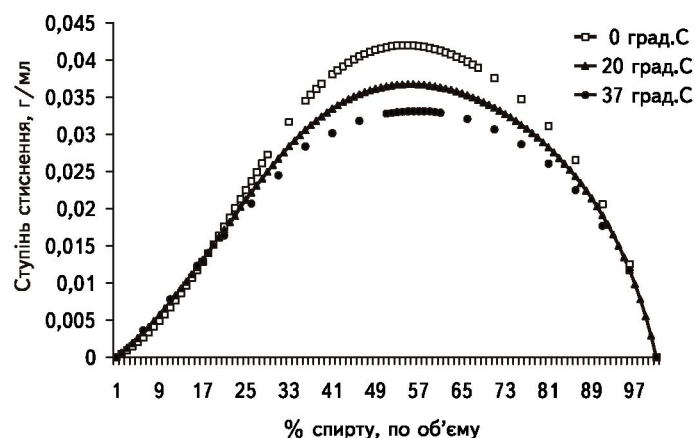


Рис. 1. Криві залежності ступеню стиснення водноспиртових розчинів від концентрації етанолу при різних температурах

при умові, що кінцевий об'єм при з'єднанні спирту з водою не змінюється і становить 100 мл.

З рис. 1 видно, що ступінь стиснення водноспиртового розчину значно зменшується із підвищенням температури. Максимум кривої знаходиться в районі 54 % об'ємних спирту, що відповідає визначенню Менделєєвим 46 % по масі. Також спостерігається не зовсім явне зміщення максимуму стиснення у бік більш високих концентрацій спирту із підвищенням температури. Детальніший математичний аналіз кривих у зоні максимумів рис. 1 з допомогою першої похідної дає можливість більш точного визначення положення цих локальних екстремумів.

Як добре видно з мал. 2, із зростанням температури від 0 °С до 20 °С і 37 °С точка найбільшого стиснення міняє своє положення від 53,6 % спирту по об'єму до 54,5 % і 55,7 % відповідно, тобто зміщується у бік більших концентрацій спирту.

Для підтвердження отриманого результату аналогічні розрахунки було виконано з використанням емпіричних даних Д.М. Менделєєва для чотирьох температур — 0 °С, 10 °С, 15 °С і 20 °С [1].

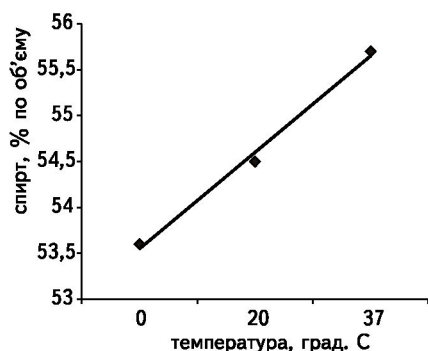


Рис. 2. Зміщення точки максимуму стиснення водноспиртового розчину за даними Держкомстандарту СРСР

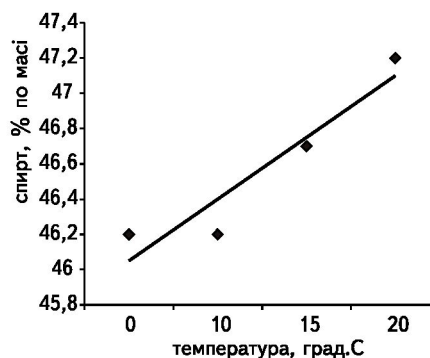


Рис. 3. Зміщення точки максимуму стиснення водноспиртового розчину за даними Менделєєва

Не зважаючи на те, що Менделєєв заперечував таку можливість, з його власних даних витікає, що із зростанням температури від 0 °С до 20 °С точка найбільшого стиснення міняє своє положення у бік більших концентрацій спирту.

Це підтверджує нашу гіпотезу про наявність у водноспиртових розчинах, отриманих механічним перемішуванням спирту-ректифікату з водою, кластерів несольватованих молекул спирту.

Неоднорідність водноспиртового розчину підтверджується також і прямими фізичними методами. Так, японські вчені К. Егашіра та Н. Ніші [3] використовуючи низькочастотну лазерну Раман-спектроскопію водноспиртових розчинів, яка реєструє коливання молекул, довели, що бінарні розчини етанол-вода не змішуються ідеально на молекулярному рівні, а водневі зв'язки між молекулами у кластерах води та між молекулами у кластерах спирту послаблюються, як загальним рухом розчину, так і тертям цих кластерів між собою. Останнє свідчить на користь вивільнення молекул спирту з кластерів при підвищенні температури і, відповідно, зсуву максимуму стиснення у бік високих концентрацій спирту.

Спираючись на дослідження Менделєєва можна припустити, що кількість таких молекул у кластерах спирту знаходиться на рівні 0,1 %, оскільки за його даними для 46 % по масі спирту при 0 °С, які ми вже згадували вище, різниця з теоретичними розрахунками для кристалогідрату спирту $C_2H_6O + 3H_2O$ складала 0,12 % по спирту, і саме цю різницю можна віднести на рахунок кластерів спирту, які, очевидно, утворюються при максимальних концентраціях парів спирту на останніх стадіях його ректифікації.

Вірогідно, також, що якби Менделєєв мав можливість у своїх дослідах замість ректифікованого спирту використовувати високоочищені водноспиртові розчини природного походження, його теорія була б повністю підтверджена. Оскільки біосинтез етанолу відбувається у водному середовищі, то весь спирт був би повністю гідратованим, і концентрація кристалогідрату на 100 % відповідала б його формулі. Не спостерігалось би також і температурних зсувів точки максимуму стиснення, як справедливо і передбачав геніальний вчений.

У практичній площині можна зробити висновок про підвищену шкідливість горілчаних напоїв вироблених з'єднанням ректифікованого спирту з водою. Такий продукт може містити молекули-монстри, тобто не гідратовані молекули етанолу у кластерах, які проникаючи через полярні пори у клітину буквально «рватимуть» на себе воду з біомолекул. Наслідком цього може бути миттєва денатурація функціональних білків-ферментів і навіть загибель окремих органел клітини. Не виключено, що цей фактор є набагато деструктивнішим для людського організму, аніж психотропний ефект етанолу.

Для вирішення проблеми виробникам алкогольних напоїв можна запропонувати наступні підходи:

- відмова від використання спирту-ректифікату і повернення до дистиляції;
- використання для харчових цілей етанолу ректифікованого не вище 75 % по об'єму;
- розробка нових методів з'єднання спирту-ректифікату з водою, які б забезпечували ідеальну суміш на молекулярному рівні.

Висновки. Виконані теоретичні дослідження дозволяють зробити такі висновки та припущення:

1. З підвищенням температури водноспиртового розчину на основі спирту-ректифікату максимум його стиснення зміщується в сторону вищих концентрацій спирту.
2. У спирті-ректифікаті можлива наявність молекул асоційованих у групи-кластери, які не повністю з'єднуються з водою при механічному змішуванні.
3. Частка негідратованих молекул спирту у водноспиртовому розчині, отриманому механічним з'єднанням спирту-ректифікату з водою складає приблизно 0,1 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Менделеев Д.М. Сочинения, т. 4; под общей редакцией акад. В.Е. Тищенко / Менделеев Д.М. — Ленинград.: ОНТИ, Химтеорет, 1937. — 563 с.
2. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водноспиртовых растворах. — М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, 1972. — 184 с.
3. Egashira K. Low-Frequency Raman Spectroscopy of Ethanol-Water Binary Solution Evidence for Self-Association of Solute and Solvent Molecules. / K. Egashira, N. Nishi. // *J. Phys. Chem. B.* — 1998, 102 (21). — pp. 4054 — 4057.

Выдвигается гипотеза о том, что вовемя глубокой ректификации спирта могут возникать стойкие ассоциаты молекул этанола, которые не полностью растворяются при соединении с водою. Предполагается, что эти кластеры спирта попадают в алкогольные напитки со спиртом-ректификатом и наносят человеческому организму больший вред, нежели дистиллированный этанол.

Ключевые слова: Менделеев, этанол, спирт-ректификат, кластер, вред алкоголя.

S.V. Savinskyi

To the question of association of spirit with water. Part I.

The hypothesis about ethanol associates arising during the deep rectification processes is put forward. It is supposed that these spirit clusters are stable and not water soluble. The hypothesis is supported by comparative analysis of two databases — Mendeleev's empirical data represented in his classical scientific studies and the USSR Goskomstandart's «Tables for determination of the ethanol spirit content in the water-spirit solutions», and also by straight physical methods results published by other scientists. Based on certain Mendeleev's data an assumption is done that amount of these molecules is on 0,1 % level. A presumption about higher harmfulness of alcohol drinks produced out of rectified ethanol compare to distilled ones is suggested. Such a product may content «molecules-monsters», i.e. clusters of the no hydrated molecules of ethanol which penetrating through the polar pores in to the cell would «tear off» water from biomolecules to themselves. It may result the instant denaturation of some functional proteins, enzymes and even to kill some cell organelles. It is not ruled out that this factor is much more destructive for the human organism than psychotropic effect of ethanol.

Key words: Mendeleev, ethanol, rectified spirit, cluster, alcohol harmfulness.

Одержана редколегією 12.05.2012 р.