

## O szybkości krystalizacji sacharozy.

Sur la vitesse de la cristallisation du saccharose.

(Otrzymano 30.V.1934).

Sprawa szybkości krystalizacji czy to substancyj roztopionych, czy to wydzielających się z roztworów,—pomimo jej wielkiej doniosłości zarówno teoretycznej, jak praktycznej—nie jest do dziś dnia wyjaśniona należycie w swej ogólnej postaci. Znane są badania Tammanna (streszczone w książce: „Krystallisieren und Schmelzen“, Leipzig, 1903), dotyczące linjowej szybkości krystalizacji ciał roztopionych (w wąskich rurkach) w zależności od temperatury (przechłodzenia); autor ten odróżnia szybkość powstawania zarodków krystalizacyjnych i właściwą szybkość krystalizacji. Co dotyczy bardziej nas tu interesującej szybkości krystalizacji z roztworów, to najciekawsze są badania Marc'a<sup>1)</sup> i jego szkoły. W pracach nad szybkością krystalizacji badano najczęściej zależność jej od stężenia roztworu, w którym zachodzi krystalizacja, przyczem zakładano, że zależność ta jest taka sama, jak dla lepiej zbadanego procesu rozpuszczania (prace: Noyesa i Whitney'a, Brunnera i Tołłoczki, Nernsta), a mianowicie:

$$v = k.F.(C_p - C_n),$$

t. j. że szybkość krystalizacji jest proporcjonalna do powierzchni kryształu ( $F$ ) i do różnicy stężeń roztworów: przesyconego ( $C_p$ ), z którego zachodzi krystalizacja, i nasyconego ( $C_n$ ), znajdującego się na powierzchni kryształu. Sprowadzono w ten sposób szybkość krystalizacji do szybkości dyfundowania cząsteczek krystalizującej substancji, przyjmując, że właściwy proces krystalizacji, t. j. wydzielania się krystalicznych cząsteczek na powierzchni kryształu, jest bardzo szybki w porównaniu z szybkością dyfundowania. Jest rzeczą więcej niż wątpliwą, ażeby założenie to, może dość słuszne dla procesu rozpuszczania, było we wszystkich przypadkach trafne dla krystalizacji. Proces krystalizacji jest niewątpliwie procesem bardzo złożonym. Mamy tu, przedewszystkiem, do czynienia najczęściej z dwoma różnymi procesami: z powstawaniem zarodków krystalicznych i z właściwą krystalizacją (na gotowej powierzchni), które trudno jest oddzielić od siebie. Szybkość krystalizacji sumuje się z szybkości kilku następnych procesów, których

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem., **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1910); **73**, 685 (1910); **76**, 58 (1911); **79** (1912); **77** (1911).

szybkości w poszczególnych przypadkach różnie się do siebie mogą ustosunkować. Będą to: 1) dyfundowanie cząsteczek rozpuszczonej substancji od sfery roztworu najbardziej przesyconego do sfery roztworu słabo przesyconego lub nasyconego, znajdującego się na powierzchni kryształu; szybkość dyfundowania w wysokim stopniu zależy od tarcia wewnętrznego (lepkości) roztworu; 2) ułożenie się cząsteczek substancji, odpowiadające ich układowi w kryształ; to ułożenie się zachodzić zapewne może dopiero w pobliżu powierzchni kryształu, pod wpływem sił orjentujących, wywieranym przez cząsteczki powierzchni kryształu; 3) wyjście systemu odpowiednio ułożonych cząsteczek z fazy ciekłej do stałej i wcielenie ich do kryształu. Ciekawe są badania Marc'a i inn. nad hamowaniem szybkości krystalizacji przez obce substancje, znajdujące się w roztworze. Szczególniej silny hamujący wpływ okazują substancje koloidalne lub półkoloidalne, jeśli są adsorbowane przez powierzchnię krystalizacji. Np. pewne barwniki („żółcień chinolinowa“, „brunat Bismarcka“, „czerwień Ponceau“) bardzo silnie hamują szybkość krystalizacji siarczanu sodowego, przyczem warstwy kryształu zostają zabarwione przez te barwniki (barwnik jest adsorbowany); inne barwniki, np. błękit metylenowy, nie hamują krystalizacji, i kryształy nie są przezeń zabarwione. Adsorbowane substancje zmieniają też często kształt kryształu.

Pierwszy Wulff<sup>1)</sup> zwrócił uwagę na pewien czynnik, wpływający na szybkość krystalizacji, szczególnie, jeśli ta jest prowadzona bez mieszania, mianowicie—na prądy krystalizacyjne, powstające na powierzchni kryształu z powodu różnicy ciężaru właściwego roztworów nasyconego i przesyconego. Prądy te mogą być spotęgowane, jeśli, jak to najczęściej bywa, krystalizacji towarzyszy dodatni efekt cieplny.

Przechodząc do właściwego tematu, t. j. do sprawy krystalizacji sacharozy, musimy przedewszystkiem wspomnieć, że pierwszym, który wykonał pomiary szybkości krystalizacji sacharozy, był badacz polski J. Babiński<sup>2)</sup>. Metoda Babińskiego była zupełnie oryginalna i polegała na tem, że przesycony roztwór sacharozy, do którego w odpowiednim momencie wsypywano kilka gramów pudru cukrowego, umieszczano w naczyniu kalorymetrycznem i mierzono wzrost temperatury w czasie krystalizacji.

Najpoważniejsze prace w dziedzinie szybkości krystalizacji sacharozy wykonał w latach 1921 — 1930 rosyjski badacz I. A. Kucharenko<sup>3)</sup>. Zastosowana przez niego metoda polega na oznaczaniu przyrostu wagi  $\Delta P$  w czasie  $\tau$  dość dużego kryształu sacharozy ( $P = 3 - 8$  g) o powierzchni

<sup>1)</sup> Z. Kristal., 34, 449 (1901).

<sup>2)</sup> Gazeta Cukrownicza, 39, 483 (1912/13); 39, 503 (1912/13).

<sup>3)</sup> Długi szereg prac badawczych, ogłoszonych drukiem w Wistn. Cukrow. Prom. w Naucz. Zapisk. Sach. Prom., w latach 1921—1930.

S, umieszczonego w dużej masie przesyconego roztworu cukru, tak iż stężenie tego roztworu w czasie krystalizacji może być uważane za niezmiennie. Jako miarę szybkości krystalizacji przyjmuje Kucharenko:

$$v = \frac{\Delta P}{S \cdot \tau}.$$

Wykonano doświadczenia nad roztworami czystej sacharozy o różnych współczynnikach przesyconienia i w różnych temperaturach. Z doświadczeń tych wynika, że szybkość krystalizacji wzrasta ze wzrostem temperatury. Autor nie pokusił się o ujęcie wyników swych doświadczeń we wzory matematyczne. Dalej zbadano wpływ na szybkość krystalizacji pewnych niecukrów, jako to: „karmelu“, CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (te substancje hamują szybkość krystalizacji), CaCl<sub>2</sub>, glukozy Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl.

K. Šandera<sup>1)</sup> zastosował do oznaczania szybkości krystalizacji oryginalną metodę, polegającą na oznaczaniu absorpcji światła przez roztwór, mętniejący coraz bardziej w miarę postępu krystalizacji. Autor zajmował się szybkością krystalizacji mocno przesyconych roztworów cukru i zależnością tej szybkości od stężenia, lepkości, temperatury i obecności pewnych niecukrów (betainy, CaCl<sub>2</sub>).

Dědek i Novaček<sup>2)</sup> oznaczali wpływ substancji koloidalnych (karmel, pektyna, koloidy z melasu, z soku gęstego i t. p.) na szybkość krystalizacji i znaleźli, że koloidy te znacznie hamują szybkość. Metoda Dědeka polegała na zarażaniu znajdującego się w eksykatorze przesyconego roztworu cukru miałem cukrowym, rozpylonym w powietrzu nad roztworem; po pewnym czasie krystalizacji odciągano syrop z nadkryształów i oznaczano refraktometrycznie jego *Bx*.

Nachmanowicz i Żalikman<sup>3)</sup>, pracując metodą Kucharenki, oznaczyli szybkość krystalizacji (w 70°) sacharozy z roztworów o różnym współczynniku czystości (*Q* = 100, 92, 80, 70).

E. O. Wittier i S. P. Gould<sup>4)</sup> oznaczali szybkość krystalizacji sacharozy w zależności od temperatury (od 0° do 60°); przesycony roztwór energicznie mieszano i zarażano drobnym przesianym kryształem; co pewien czas odciągano (pod próżnią) przez filtr z waty nieco syropu, którego gęstość oznaczano refraktometrycznie. Współczynniki szybkości *k*, obliczone według wzoru pierwszego stopnia, wzrastają prawie prostopadlinowo ze wzrostem temperatury.

#### NASZE DOŚWIADCZENIA.

Pierwszym celem naszych doświadczeń było opracowanie takiej metody oznaczania szybkości krystalizacji sacharozy, która łączyłaby wy-

1) Z. Zuckerind. Čechoslov. Rep., 54, 401 (1927).

2) Z. Ver. D. Zuckerind., 77, 495 (1927); Kolloid Z. 42, 163 (1927).

3) Naucz. Zap. Sacharn. Prom., 6, 32 (1928).

4) Ind. Eng. Chem., 23, 670 (1931).

starczającą dokładność pomiaru z prostotą, łatwością i szybkością wykonania; pozatem metodę tę winna była, oczywiście, cechować całkowita odtwarzalność; chodziło nam wreszcie o metodę, która pozwoliłaby obchodzić się niewielką ilością badanego roztworu. Potrzebę takiej metody odczuwaliśmy oddawna w studjach naszych nad różnymi sposobami oczyszczania soków i produktów cukrowniczych. Przy ocenie różnych sposobów oczyszczania soków szybkość krystalizacji byłaby jednym z najważniejszych kryterjów, szczególnie przy ocenie stopnia usunięcia koloïdów, np. węglami aktywowanymi.

*Wybór i opracowanie metody.* Metoda Kucharenki, posiadająca w dostatecznej mierze zalety dokładności i odtwarzalności, wydała się nam dla naszych celów nieodpowiednia ze względu na dość złożoną aparaturę, utrudniającą jednoczesne wykonanie licznych pomiarów, i konieczność użycia znacznej ilości roztworu. Więcej odpowiadała naszym celom stara, prosta metoda Marca, którą w różnych modyfikacjach stosowali już np. Dědek, Wittier i Gould i inni. Po przyjęciu, jako podstawy, tej metody, pozostawało ustalić: sposób zarażania przesyconego roztworu, wykonanie krystalizacji (np. bez ruchu lub z mieszaniem), wybór zmiennego czynnika, potrzebnego do obliczenia ilości wykrystalizowanej sacharozy, i sposób oznaczania tego czynnika.

Co do pierwszego ze wskazanych punktów, to zatrzymaliśmy się na zarażaniu przesyconego roztworu określoną porcją drobnego rafinowanego kryształu, stosując w ostatecznych doświadczeniach dodatek 10 g kryształu (drobnego  $n = 10800$  w 1 g) na 40 g przesyconego roztworu. Przez liczne specjalne doświadczenia przekonaliśmy się, że przy użyciu tego samego kryształu mamy całkowitą odtwarzalność procesu, t. j. znajdujemy w kilku oddzielnych próbach o jednakowym przesyconieniu tę samą ilość sacharozy, wykrystalizowanej w jednakowych okresach czasu. Doświadczenia te wykonano z roztworami o różnych spólczyownikach czystości i o różnym stopniu początkowego przesyconienia.

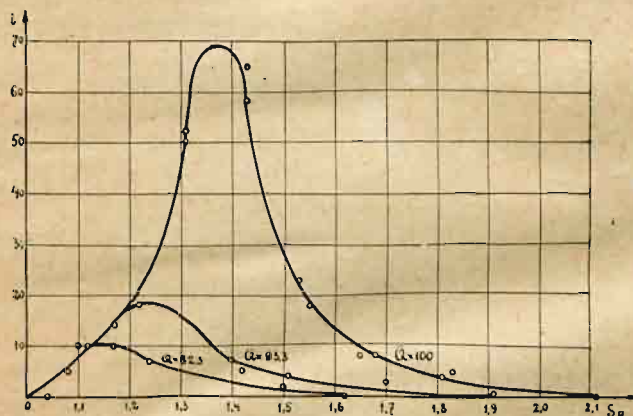
Z doświadczeń, wykonanych z jednej strony „w spokoju”, t. j. bez mieszania krystalizującej masy, z drugiej zaś — przy względnie słabem „mieszaniu”, przekonaliśmy się: 1) że i w przypadku „mieszania” proces jest całkowicie odtwarzalny, 2) że krystalizacja „w ruchu” zachodzi znacznie szybciej i 3) że przy krystalizacji „w ruchu” powstaje znacznie więcej „wtórnego” drobnego kryształu („mąki”). Główne doświadczenia niniejszej pracy wykonano „bez ruchu”.

Po krytycznem rozważaniu sprawy wyboru pomiarowego czynnika, zatrzymaliśmy się na oznaczaniu zawartości suchej substancji w międzykryształowym syropie metodą refraktometryczną. Przez odpowiednie obliczenia, uzupełnione doświadczeniami, przekonaliśmy się, że błąd względny w oznaczaniu ilości wykrystalizowanego cukru jest względnie nieznaczny (1—3%).

Ważnem uproszczeniem refraktometrycznego oznaczania  $Bx$  syropu było wprowadzone przez nas oznaczanie współczynnika załamania bez uprzedniego oddzielania syropu od kryształów, t. j. umieszczanie na pryzmacie kropli syropu razem z drobnymi kryształami. Liczne pomiary równoległe przekonały nas, że dokładność pomiaru nie na tem nie ucierpiała.

**Powstawanie „wtórnego” kryształu.** W licznych wstępnych doświadczeniach zauważyliśmy, że po pewnym czasie krystalizacji w roztworze — ponad dodanym kryształem, który opada na dno, — widać pewną ilość drobnego „wtórnego” kryształu, przyczem ilość tego kryształu, oceniana „na oko” była w różnych doświadczeniach dość różna. Sprawę tę poddaliśmy szczegółowemu zbadaniu. Po 4-ch godz. pobierano kroplę syropu i pod mikroskopem liczono liczbę „zarodków” w polu widzenia.

1. *Zależność liczby wtórnych kryształów („zarodków” krystalicznych) od współczynnika przesylenia i od czystości roztworu.* Wyniki przedstawione są graficznie (rys. 1.). Ze wzrostem współczynnika przesylenia



Rys. 1.

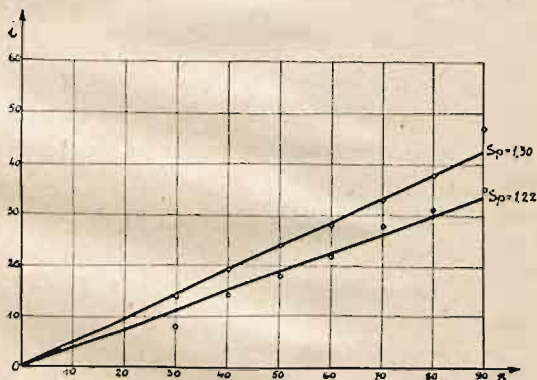
Zależność liczby zarodków krystalicznych ( $i$ ) od współczynnika przesylenia ( $S_p$ ) i współczynnika czystości ( $Q$ ) roztworów.

liczba „zarodków” początkowo wzrasta, dochodzi do maksimum (dla czystej sacharozy przy  $S_p=1,3-1,4$  w 19,6°), poczem stopniowo spada prawie do zera (przy  $S_p=ok. 2,0$ ). Roztwory o niższych współczynnikach czystości dają mniejszą liczbę „zarodków”, maksimum przesunę się w kierunku niższych stężeń, a spadek do zera następuje przy niższym  $S_p$ .

2. *Zależność od jakości (pochodzenia) kryształu.* Zarażano kryształem różnej wielkości ( $n$  w 1 g od 52 — 10800), użytym w takiej ilości, ażeby mieć jednakową powierzchnię dodanego kryształu (50 cm<sup>2</sup>). Otrzy-

mano różną liczbę zarodków (9—18), jednak bez związku z grubością kryształu.

3. *Zależność od powierzchni kryształu.* Dodano do tych samych syropów ( $Sp = 1,22$  i  $1,32$ ) różne ilości tego samego kryształu, tak iż powierzchnia wahała się od 30—100 cm<sup>2</sup>. Wykres (rys. 2) uwidocznia,



Rys. 2.

Zależność liczby zarodków krystalicznych ( $i$ ) od powierzchni ( $S$ ) dodanych kryształów.

iz liczba zarodków jest wprost proporcjonalna do powierzchni dodanego kryształu.

4. *Zależność od czasu.* Liczenie liczby wtórnych kryształów w różnych momentach krystalizacji wykazało, że liczba ich nie ulega zmianie, a tylko wielkość ich rośnie. Wtórne kryształy powstają od początku krystalizacji, prawdopodobnie—w momencie zarażenia.

5. *Zależność od mieszania.* Mieszanie znacznie zwiększa liczbę „zarodków”. Np. w tych samych pozostałych warunkach liczba zarodków wynosiła: bez ruchu  $i = 14$ — $16$ ; przy mieszaniu  $n = 4$  obr/m,  $i = 580$ ; przy  $n = 20$  obr/m —  $i = 1750$ .

Wyniki opisanych doświadczeń (ale nie wszystkie!) mogłyby znaleźć proste wytłumaczenie w przypuszczeniu, że na powierzchni kryształu znajdują się „pyłki” krystaliczne, które przechodzą do syropu, jako „zarodki” krystaliczne.

6. *Usunięcie „pyłu” z powierzchni kryształów,* uskutecznione albo przez „mycie” kryształów wodą, albo przez wilgotnienie (nad wodą w eksykatorze w 35°) i następne suszenie w eksykatorze — wielokrotnie zmniejszało liczbę zarodków: bez „mycia”  $i = 15$ — $17$ , po „myciu”  $i = 1$ — $2$  zarodki.

Zamiast przypuszczenia o „pyłkach” na powierzchni kryształu, możnaby też przyjąć koncepcję o „aktywności” powierzchni kryształu,

t. j. o zdolności jej cząsteczek do wywoływania zarodków w przesyconym roztworze.

### DOŚWIADCZENIA GŁÓWNE.

Oznaczyliśmy według opracowanej przez nas metody szybkość krystalizacji: 1) roztworów czystej sacharozy ( $Q=100$ ), 2) roztworów o czystości  $Q=95$  i 3) o czystości  $Q=80$ , a więc roztworów zbliżonych do ulepu rafinadowego, cukrzycy I i cukrzycy ostatniego rzutu. Przygotowaliśmy (w większej ilości) roztwory o  $Bx \approx$  ok. 50, które następnie szybko zagęszczaliśmy pod próżnią, zabezpieczając roztwór od zarazków cukrowych z powietrza (filtry z waty). Roztwory o niższej czystości otrzymaliśmy, dodając do roztworu rafinady odpowiednią ilość melasu. Przygotowaliśmy szereg roztworów o różnym współczynniku przesylenia (p. dalej).

Krystalizację prowadzono w termostacie w temperaturze  $25^{\circ}$  w naczyniach t. zw. wagowych. Do każdego naczynka odważano 40 g syropu, umieszczano w termostacie na 30 min., poczem dodawano 10 g specjalnego drobnego kryształu, uprzednio ogrzanego do  $25^{\circ}$ ; mieszano kilka razy bagietką i pozostawiano w termostacie. Co pewien czas (licząc od momentu zarażenia), np. po 10 min., 20 m., 40 m., 60 m. i t. d., wyjmuje się jedno z naczynek, miesza bagietką, pobiera parę kropli i oznacza  $Bx$  w refraktometrze Zeiss'a w  $25^{\circ}$ .

Każde doświadczenie było wykonywane dwukrotnie; otrzymywano zawsze zgodne wyniki. Ze znalezionych dla różnych momentów brixów  $Bx_t$  i z początkowego brixu  $Bx_0$  obliczano ilość wykrystalizowanego cukru  $a$  na 100 g pierwotnego syropu według prostego wzoru:

$$a = \frac{Bx_0 - Bx_t}{100 - Bx_t} \cdot 100.$$

Ilość wykrystalizowanego cukru przeliczaliśmy też na 100 cz. cukru zdolnego do krystalizacji:

$$H = \frac{a}{m} \cdot 100.$$

Ilość  $m$  cukru, zdolnego do krystalizacji ze 100 g pierwotnego syropu, oblicza się dla roztworów czystej sacharozy, jako

$$m = \frac{n_0(100 - Bx_0)}{100}.$$

We wzorze tym  $n_0$  wyraża ilość cukru, zdolnego do krystalizacji, obliczoną na 100 cz. w o d y zawartej w pierwotnym syropie. Mamy:

$$n_0 = R_0 - R_n,$$

gdzie  $R_0$  oznacza ilość cukru, rozpuszczonego w 100 cz. wody (w 25°), w pierwotnym przesyconym syropie, a  $R_n$  — w nasyconym roztworze.

Jako  $R_n$  przyjmowaliśmy rozpuszczalność cukru w wodzie (g cukru w 100 g wody), znaną w naszych doświadczeniach po upływie dostatecznie długiego czasu, kiedy  $Bx$  syropu międzykryształowego nie ulegał już zmianie, t. j. kiedy roztwór doszedł do stanu nasycenia. Dla roztworu czystej sacharozy znaleźliśmy  $R_n = 211,5\text{g}/100\text{ g wody}$ , w 25°, wielkość ściśle zgodną z danymi Herzfelda.

Dla roztworów o niższej czystości znaleźliśmy następujące dane.

$Q$ roztworu w końcu krystaliz.	$R_n$ w 25° g/100 g wody
94,4	210,0
93,8	207,8
92,1	201,2
78,3	218,4
76,1	221,1
73,1	230,3

Z danych tych widzimy, że rozpuszczalność sacharozy w wodzie przy początkowym spadku czystości (do 92, a może i poniżej) zmniejsza się; dopiero przy niższych współczynnikach rozpuszczalność wzrasta.

*Roztwory sacharozy o współczynniku czystości 100.* Zbadano roztwory o pierwotnym współczynniku prze-

sycenia  $Sp$ : 1,114, 1,164, 1,222, 1,298, 1,449 i 1,514 — w 25°.

Podajemy, dla oszczędności miejsca, jedną tylko tablicę wyników, dla  $Sp = 1,222$ .

T a b l i c a 1.

Szybkość krystalizacji sacharozy.

Początkowy współczynnik przesylenia  $Sp = 1,222$ . Spółcz. czystości = 100.

Czas krystaliz. ————>	0 mln.	10	20	40	60	120	180	240	$\infty$
$Bx_{20^\circ}$	72,1	70,65	69,9	69,25	68,8	68,45	68,2	67,95	67,9
$a$									
% wykryst. cukru na syrop	0	4,94	7,31	9,30	10,6	11,6	12,2	12,9	13,1
$H$									
% wykryst. cukru na cukier zdolny do kryst.	0	37,7%	55,8	71,0	80,9	88,4	93,1	98,5	100
$R_t$	258,4	240,7	232,2	225,2	220,5	217,0	214,4		211,5
$n_t$	46,9	29,2	20,7	13,7	8,0	5,5	2,9		0
$Sp$ w 25°	1,222	1,138	1,098	1,065	1,043	1,026	1,014		1,000

W tablicy tej  $R_t$  oznacza ilość cukru rozpuszczonego w 100 g wody w każdym momencie;  $n_t$  — „nadsycenie“,  $n_t = R_t - R_n$ , jest to ilość

cukru, zdolnego do wykrystalizowania w 100 g wody w każdym danym momencie.  $Sp$  — współczynnik przesylenia =  $\frac{R_t}{R_n}$ . Wykres (rys. 3) podaje

ilość cukru  $a$ , wykrystalizowanego w różnych momentach na 100 g pierwotnego syropu, dla różnych początkowych stężeń. Krzywe mają prawidłowy i harmonijny bieg; ilość wykrystalizowanego cukru wzrasta, oczywiście, ze wzrostem współczynnika przesylenia; zwraca uwagę, że niezależnie od absolutnej ilości cukru zdolnego do krystalizacji, krystalizacja dobiegła we wszystkich przypadkach końca po upływie jednakowego czasu (360 min.).

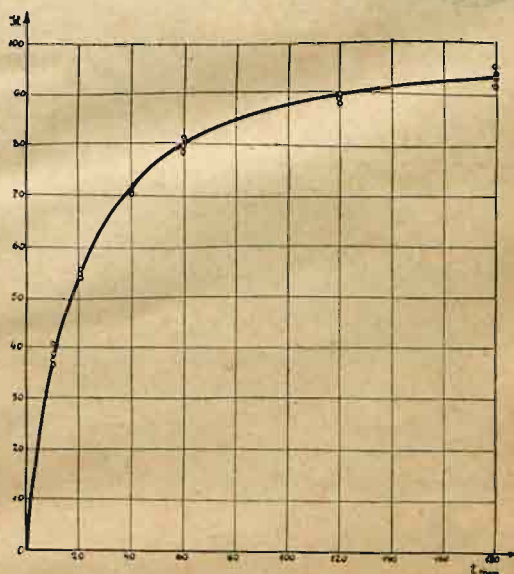
Wykres (rys. 4) podaje  $H$  ilość wykrystalizowanego cukru, wyrażoną w procentach ilości cukru, zdolnego do krystalizacji z danego roztworu. Jak widzimy, wyrażona w ten sposób procentowa „ułamkowa” ilość cukru jest niezależna od początkowego współczynnika przesylenia. Z wykresów widzimy, że krystalizacja idzie początkowo bardzo szybko (już po upływie 20 min. wykrystalizowała połowa cukru), potem coraz wolniej; krystalizacja kończy się po upływie ok. 360 min.

*Roztwory o współczynnikach czystości 95 i 80.* Dla oszczędności miejsca nie przytaczamy odpowiednich tablic, które, oprócz danych już omówionych, zawierają jeszcze łat-



Rys. 3.

ilość cukru ( $a$ ), wykrystalizowanego na 100 g roztworu w czasie „ $t$ ” min.;  $Q = 100$ .



Rys. 4.

ilość cukru ( $H$ ), wykrystalizowanego na 100 cz. cukru zdolnego do krystalizacji;  $Q = 100$ .

we do obliczenia rubryki: czystości syropu międzykryształowego, która, w miarę biegu krystalizacji, stopniowo spada, i zawartości cukru w każdym momencie krystalizacji.

Doświadczenia wykonano: z roztworami  $Q = 95$  dla współczynników przesycenia  $Sp = 1,118, 1,249$  i  $1,616$ ; dla  $Q = 80$  i  $Sp = 1,134, 1,290$  i  $1,508$ . Wykres (rys. 5) daje ilość  $a$  wykrystalizowanego cukru dla współczynnika  $Q=95$ ; krystalizacja kończy się po upływie ok. 600 min. Wykres (rys. 6) podaje ilość  $a$  dla  $Q = 80$ ; krystalizacja kończy się po upływie ok. 1800 min.

*Wzór szybkości krystalizacji.* W podstawie naszych rozważań teoretycznych kładziemy stary prosty wzór, zakładający, że szybkość krystalizacji jest proporcjonalna do powierzchni krystalizacji i do różnicy stężeń przesyconego roztworu (w danym momencie) ( $C_1$ ) i nasyconego ( $C_0$ )

$$v = \frac{dx}{dt} = k F \cdot (C_1 - C_0).$$

Zamiast różnicy ( $C_1 - C_0$ ) podstawiamy  $n_0 - x = n_t -$  „nadsylenie” w danym momencie (ilość cukru zdolnego do wykrystalizowania), wyrażone w g na 100 g wody.

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot F(n_0 - x) = k \cdot F \cdot n_t.$$

Z równania tego przez całkowanie otrzymujemy:

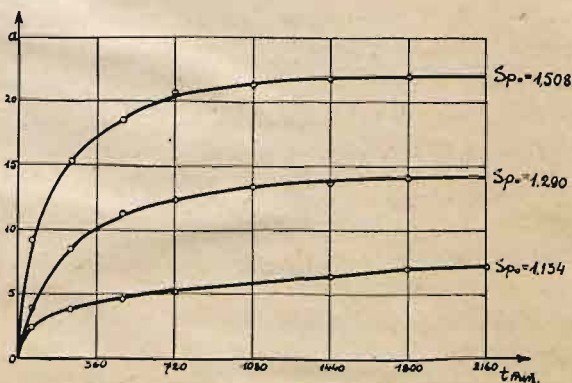
$$k = \frac{1}{t \cdot F} \ln \frac{n_0}{n_0 - x}.$$

W równaniu tem:  $n_0$  — jest początkowym „nadsyceniem”;  $x$  — ilością cukru wykrystalizowanego do danego momentu na 100 g



Rys. 5.

Ilość cukru ( $a$ ), wykrystalizowanego na 100 g roztworu w czasie „ $t$ ” min.;  $Q = 95$ .



Rys. 6.

Ilość cukru ( $a$ ), wykrystalizowanego na 100 g roztworu w czasie „ $t$ ” min.;  $Q = 80$ .

wody. Powierzchnia krystalizacji  $F$  zmienia się, wzrastając z biegiem krystalizacji. Jeżeli przypuścimy, że w czasie krystalizacji nie zachodzi powstawanie nowych kryształów, to możemy w przybliżeniu obliczyć dla każdego przypadku i dla każdego momentu powierzchnię krystalizacji w stosunku do pierwotnej. Dla roztworów o  $Q = 100$  otrzymujemy z naszych doświadczeń następującą tablicę współczynników  $k$  (w tablicy mamy:  $0,4343 k \cdot 10^4$ )

T a b l i c a II.

Współczynniki szybkości krystalizacji sacharozy, obliczone według wzoru:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot F (n_0 - x) = k \cdot F \cdot n_t \quad Q = 100.$$

$Sp \rightarrow$	1,114	1,164	1,222	1,298	1,449	1,514
$n_0 \rightarrow$	24,1	35,7	46,9	63,0	95,0	108,7
czas $t$ ↓	Współczynniki $k \cdot 0,4343 \cdot 10^4$					
10 min.	190,8	203,7	193,4	186,2	204,4	(137,8)
20 "	160,3	158,8	161,2	156,8	148,2	(132,8)
40 "	117,5	121,7	119,6	116,0	112,0	102,3
60 "	102,0	103,8	111,2	94,9	93,3	85,3
120 "	70,9	70,5	67,8	64,6	65,2	60,1
180 "	55,4	61,9	49,5	57,4	55,1	53,0

Z tablicy tej widzimy przede wszystkim, że współczynnik  $k$  dla przyjętego równania podstawowego (pierwszego stopnia) nie jest wielkością stałą, lecz z biegiem krystalizacji spada; ciekawy jest fakt, że zmiana współczynnika  $k$  jest we wszystkich przypadkach jednakowa.

W poszukiwaniu innego wzoru zależności szybkości od  $n_t$  zastosowaliśmy metodę całkową podaną w dziele J. Zawidzkiego „Kinetyka reakcyj chemicznych“ (str. 47) i znaleźliśmy, że stałość współczynników  $k$  zachodzi, jeżeli zamiast poprzedniego wzoru przyjąć wzór *drugiego stopnia*:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot F \cdot n_t^2 = k \cdot F (n_0 - x)^2$$

Ze wzoru tego mamy:

$$k = \frac{1}{F \cdot t} \left( \frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} \right)$$

Ze wzoru tego obliczyliśmy tablicę następującą:

T a b l i c a III.

Spółczynniki szybkości krystalizacji sacharozy, obliczone według wzoru

$$v = \frac{dx}{dt} = k.F.(n_0 - x)^2 = k.F.n_1^2 \quad Q = 100.$$

$Sp \rightarrow$	1,114	1,164	1,222	1,298	1,449	1,514
$n_0 \rightarrow$	24,1	35,7	46,9	63,0	95,0	108,7
czas $t$ ↓	Spółczynniki $k \cdot 10^5$					
10 min.	232	170	122	91,4	65,2	35,2
20 "	232	156	124	88,5	55,3	40,4
40 "	212	154	115	82,8	54,1	40,2
60 "	228	168	(153)	81,6	54,7	41,1
120 "	234	166	117	81,1	60,0	43,3
180 "	(235)	(233)	(156)	(152,2)	(78,4)	(69,2)
przeciętne $k \cdot 10^5$	225,6	162,8	119,5	85,1	57,9	40,0

Mamy teraz stałość  $k$  w obrębie każdego doświadczenia, natomiast  $k$  dla przypadku różnych stężeń początkowych znacznie się różni.

Łatwo jednak było zauważyć, że spółczynniki  $k$  są odwrotnie proporcjonalne do nadsyćen początkowych. Jeżeli zamiast spółczynnika  $k$  wprowadzimy spółczynnik

$$K = k.n_0,$$

czyli przyjmiemy jako wzór szybkości krystalizacji:

$$\frac{dx}{dt} = K.F.\frac{n_1^2}{n_0} = K.F.\frac{(n_0 - x)^2}{n_0},$$

to znajdujemy stałą wartość  $K$ .

T a b l i c a IV.

Spółczynniki szybkości krystalizacji sacharozy, obliczone według wzoru:

$$v = \frac{dx}{dt} = K.F.\frac{(n_0 - x)^2}{n_0} = K.F.\frac{n_1^2}{n_0}$$

$Sp \rightarrow$	1,114	1,164	1,222	1,298	1,449
$n_0 \rightarrow$	24,1	35,7	46,9	63,0	95,0
$K \cdot 10^5$	548,4	581,5	560,5	536,2	549,6

Co dotyczy szybkości krystalizacji roztworów o niższych spółczynnikach czystości ( $Q = 95$  lub  $80$ ), to osiągnięte przez nas dane nie dają się ułożyć ani we wzór pierwszej, ani drugiej potęgi (lepiej pasują do

wzoru drugiej potęgi). W obydwu przypadkach współczynnik  $k$  (przynajmniej w głównym okresie krystalizacji) maleje; stoi to zapewne w związku z tym faktem, że współczynnik czystości stopniowo spada, t. j. że krystalizacja zachodzi z roztworu o coraz to niższym współczynniku czystości, a więc coraz to wolniej.

Jeżeli porównamy szybkość krystalizacji roztworów o różnych współczynnikach czystości, to dojdziemy do pewnych ciekawych wniosków.

Według danych naszych obliczyliśmy czasy, potrzebne do wykrystalizowania 75% zdolnego do krystalizacji cukru, przy różnych początkowych współczynnikach przesylenia  $Sp$ ; czas, potrzebny do krystalizacji roztworów czystej sacharozy przyjęto za 1,0.

T a b l i c a V.

Czas trwania krystalizacji sacharozy w roztworach o różnych początkowych współczynnikach przesylenia ( $Sp$ ) i różnych współczynnikach czystości ( $Q$ ).

$Sp \rightarrow$	1,10	1,20	1,30	1,40	1,45	1,50
$Q \downarrow$	Czas potrzebny do wykrystalizowania 75% cukru:					
100	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
95	4,8	2,8	2,0	1,5	1,4	1,3
80	22,2	12,6	8,9	7,4	7,0	6,6

Przy współczynniku przesylenia 1,30 szybkość krystalizacji sacharozy z roztworu o początkowym  $Q = 95$  jest ok. 2,0 razy mniejsza, a przy  $Q = 80$  — ok. 9 razy mniejsza, aniżeli, z roztworu o  $Q = 100$ . Dla roztworów o  $Sp = 1,10$  mamy stosunek czasów: 1 : 5 : 22. Spadek współczynnika czystości wywołuje znaczne obniżenie szybkości krystalizacji.

Stosunek czasów krystalizacji przy tych samych współczynnikach przesylenia dla roztworów o pierwotnej czystości 80 i 95 wynosi ok. 4,5.

Jeżeli uprzytomnimy sobie, że zawartość niecukrów na 100 s. s., czyli współczynniki nieczystości tych roztworów mają się do siebie, jak  $20 : 5 = 4$ , to mamy prawo dojść do przekonania, że szybkość krystalizacji nieczystych roztworów sacharozy spada proporcjonalnie do wzrostu współczynnika nieczystości (zawartości niecukrów).

### S t r e s z c z e n i e.

Opracowano nową metodę oznaczania szybkości krystalizacji sacharozy, polegającą na zarażaniu przesyconego roztworu pewną ilością drobnego kryształu i na refraktometrycznym oznaczaniu stężenia roztworu międzykryształowego, bez oddzielania kryształów. Zapomocą tej metody zbadano szybkość krystalizacji (w 25°) roztworów czystej sacharozy.

rozy o różnych współczynnikach przesycenia oraz roztworów o współczynnikach czystości 95 i 80. Dla czystej sacharozy ustalono następujący wzór szybkości:  $v = \frac{dx}{dt} = K \cdot F \cdot \frac{n_t^2}{n_0}$ , w którym  $F$  oznacza powierzchnię krystalizacji,  $n_t$  — współczynnik „nadsycenia“ w danym momencie,  $n_0$  — początkowy współczynnik nadsycenia. Roztwory o czystości 95 krystalizują około 2 razy wolniej, a roztwory o czystości 80 około 9 razy wolniej, aniżeli roztwory czystej sacharozy.

Luty 1934.

Zakład Technologji Węglowodanów  
Politechniki Warszawskiej.

### R é s u m é.

Les auteurs ont élaboré une nouvelle méthode pour déterminer la vitesse de cristallisation du saccharose. Cette méthode consiste en l'inoculation d'une certaine quantité de grain fin à une solution sursaturée et dans la détermination directe de la concentration du sirop-mère à l'aide d'un réfractomètre sans séparer le sirop des cristaux de sucre. Au moyen de cette méthode on a étudié la vitesse de cristallisation du saccharose (à 25°) dans des solutions pures ayant différents coefficients de sursaturation et dans des solutions de pureté 95 et 80.

On trouva pour les solutions pures que la vitesse de cristallisation suit la formule:

$$v = \frac{dx}{dt} = K \cdot F \cdot \frac{n_t^2}{n_0}$$

( $F$ —surface de cristallisation,  $n_t$ —excédent de saturation au moment donné,  $n_0$  — excédent de saturation initiale).

La cristallisation du saccharose dans des solutions d'une pureté 95 est près de 2 fois, dans des solutions d'une pureté 80 près de 9 fois plus lente que dans des solutions pures.

Février 1934.

Warszawa, Institut de la Technologie des Hydrates  
de Carbone de l'École Polytechnique.