

CZ. II. POMIARY TEMPERATURY TOPNIENIA SACHAROZY

Andrej Smelik, Dymitr Ivančenko, Zuzanna Böhmerova

Katedra Chemii i Technologii Węglowodanów i Środków Spożywczych
Politechniki Słowackiej
Bratysława, Czechosłowacja

Na podstawie analizy termicznej różnicowej $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ustalono, że zależność temperatury topnienia od średniej intensywności ogrzewania substancji można wyrazić funkcją:

$$t = F(\eta)$$

którą wyraziliśmy następującym równaniem:

$$t = A \pm B\eta \pm C\eta^2$$

Otrzymane empiryczne równanie można przedstawić graficznie krzywą paraboliczną z maksimum. Łatwo wykazać matematycznie, że w przypadku $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, maksimum temperatury topnienia wynosi $48,7^\circ\text{C}$, jeśli średnia intensywność ogrzewania $\eta = 2,265^\circ\text{C}/\text{min}$. Wynika stąd, że związki chemiczne mogą wykazywać charakterystyczną intensywność ogrzewania, przy której występuje maksymalna temperatura topnienia. Znajomość tego faktu jest ważna w badaniach przebiegu procesu topnienia substancji. Konieczne jest na przykład zrewidowanie poglądu Koflera i Sittego o granicznej intensywności ogrzewania, wystarczającej do dokładnego oznaczenia temperatury topnienia. Ogrzewanie próby z określoną intensywnością prowadzi do uzyskania odpowiadającej tej intensywności temperatury topnienia, która nie jest charakterystyczna dla danego związku. Charakterystyczne jest maksimum temperatury topnienia.

Shah i Chakradeo [28] w 1936 r. stwierdzili: „Oznaczenie temperatury topnienia sacharozy w różnych warunkach daje wielkość 188°C , wynik

ten nie zależy od całkowitego czasu ogrzewania ani od intensywności ogrzewania. Wielkość ta zależy tylko od czystości substancji". Powstała grupa oponentów, którzy są zdania, że różnice wyników oznaczania temperatury topnienia pochodzą z różnych przyczyn. Po pierwsze, następuje rozkład sacharozy w procesie topnienia. W wyniku rozkładu sacharozy powstaje mieszanina produktów, które topią się znacznie szybciej niż poszczególne składniki mieszaniny oddzielnie. Długotrwałe ogrzewanie prób sacharozy w temperaturze 105°C, w wyniku którego można było spodziewać się zmiany składu zanieczyszczeń, nie doprowadziło jednak do spodziewanych rezultatów. Preparaty znacznie różniące się zawartością domieszek wykazywały tylko nieznaczne różnice temperatur topnienia, a mianowicie do 3°C (tab. 1).

Šandera i Mirčev [25, 26] oznaczali temperaturę topnienia przy intensywności ogrzewania $\eta = 0,3$ do $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Hirschmüller [12] rozważa wpływ zanieczyszczeń na wynik oznaczenia temperatury topnienia. Znaczna część zanieczyszczeń występuje w powierzchniowych warstwach kryształów. Usunięcie tych powierzchniowych warstw zwiększa czystość sacharozy, a tym samym podwyższa temperaturę topnienia do 185°C . Przeprowadzono doświadczenia, w których krystaliczną sacharozę o temperaturze topnienia 174°C mieszano z różnymi cieczami (woda destylowana, 80% wodny roztwór etanolu, woda destylowana zobojętniona amoniakiem), odwirowywano i suszono w temperaturze 105°C . Przewidywano podwyższenie temperatury topnienia w wyniku tych zabiegów, lecz wyniki zaprzeczyły przewidywaniom. Sacharoza w przypadku każdej z tych operacji wykazała znaczne obniżenie temperatury topnienia wy-

Tabela 1

Wpływ czystości i ogrzewania na temperaturę topnienia

	Sacharoza drob- nokrystaliczna	Absolutna sach- aroza wykrystali- zowana etanolem	Cukier w kostkach pilé
Inwert, %	0,0017	0,0024	0,046
Popiół, %	0,006	0,0047	0,036
Wilgotność, %	0,030	0,050	0,017
Temperatura top- nienia ($^\circ\text{C}$) przed dodatkowym ogrzewaniem	171	161,5	172,5
po 19 godzinach ogrzewania w 105°C	171	158,5	169,5

noszące 9—16°C. Jakież inny wniosek można wysunąć z tych doświadczeń poza tym, że usunięcie śladów soli buforowych z cukru powoduje zwiększenie cieplnej labilności sacharozy? Charakter zanieczyszczeń wpływa na proces topnienia. Cukry z zanieczyszczeniami alkalicznymi topią się trudniej od cukrów z zanieczyszczeniami o charakterze obojętnym lub kwasowym. Sole alkaliczne chronią sacharozę w procesie topnienia przed inwersją i rozkładem termicznym. W związku z tym ważnym zagadnieniem okazuje się występowanie soli alkalicznych w badanej substancji, które wyjaśnił już w 1932 r. Georg [7] i potwierdził Morton [18]. Autorzy wyszli z założenia, że przy oznaczaniu temperatury topnienia w szklanych kapilarach niezbędne jest branie pod uwagę wpływu składników szkła, w głównej mierze substancji alkalicznych. Dlatego oznaczali temperaturę topnienia węglowodanów w kapilarach o odczynie alkalicznym oraz w kapilarach z których usunięto substancje alkaliczne przed doświadczeniem. Dane Georga [7]:

	Temp. topnienia sacharozy
Oznaczenie w kapilarze świeżej	184—185°C
Oznaczenie w kapilarze bez usunięcia substancji al- kalicznych	180—185°C
Oznaczenie w kapilarze po usunięciu substancji al- kalicznych	150—160°C

Te nieoczekiwane wyniki potwierdzają wpływ alkaliów, wskazują na ich przechodzenie ze szkła. Do dalszych wniosków doszli w 1963 r. Segal i Stanonis [27]. Wykazali oni, że temperatura topnienia sacharozy wzrasta o 5—10°C pod wpływem oddziaływania boru ze szkła lub katalizy reakcji enolowej substancji, które posiadają aktywną grupę wodorotlenową, aldehydową lub ketonową. Dlatego przy oznaczaniu temperatury topnienia sacharozy i innych węglowodanów ma znaczenie rodzaj materiału pojemnika, w którym prowadzi się doświadczenie.

Na wynik oznaczenia temperatury topnienia sacharozy wpływają alkalia, które mogą pochodzić ze szkła, lub znajdować się na powierzchniach kryształów jako zanieczyszczenia. Dotąd próbki sacharozy zawsze topiono w szklanych kapilarach. Wpływ szkła ujawniał się w wynikach wszystkich badaczy. Zanieczyszczenia występujące na powierzchni kryształów można usunąć przez rozpuszczenie w wodzie i wykrystalizowanie metanolem lub etanolem. W ten sposób można zmniejszyć ogólną zawar-

tość popiołu i soli alkalicznych, co według Hirschmüllera powinno prowadzić do obniżenia temperatury topnienia sacharozy. Wyniki prac różnych autorów wykazują, że temperatury topnienia sacharozy oczyszczonej etanolem i metanolem znacznie się różnią. Dlatego można przyjąć, pomijając wpływ czystości, że temperatura topnienia sacharozy zmienia się przede wszystkim zależnie od sposobu jej krystalizacji (tab. 2).

Tabela 2

Wpływ sposobu krystalizacji sacharozy na temperaturę topnienia

Autor	Rok	Temperatura topnienia sacharozy °C	Sposób otrzymania sacharozy krystalicznej
z zastosowaniem metanolu			
Plato	1900	179—180	
Graf	1901	169—170	wytrącanie etanolem
Pictet	1930	170—171	
Smoleński	1931	180—182	
Šandera i Mirčev	1933/34	164	ekstrahowanie etanolem 3 miesiące
Kelly	1958	188	przemywanie metanolem
z zastosowaniem etanolu			
Graf	1901	179—180	wytrącanie etanolem
Pictet	1930	184—185	
Smoleński	1931	178—180	
Mirčev	1933/34	173,5	dwukrotne wytrącanie etanolem
		161,5	jednokrotne wytrącanie etanolem
		165,5	ekstrahowanie etanolem 3 miesiące
		180,5	rozpuszczenie w wodzie, wytrącanie etanolem
z zastosowaniem metanolu i etanolu			
Šandera	1933/34	148,5	ekstrahowanie metanolem i dwukrotne wytrącanie etanolem

Podsumowując nasze, jeszcze nie opublikowane, wyniki analizy termicznej różnicowej zwracamy uwagę na następujące fakty.

1. Na temperaturę topnienia mogą mieć wpływ warunki krystalizacji:

a) graniczna temperatura przygotowania roztworu, która określa stan cząsteczek w roztworze,

b) stężenie roztworu sacharozy, którym można ograniczyć metastabilność nasycenia,

c) temperatura krystalizacji, która w znacznym stopniu określa intensywność tworzenia i narastania kryształów,

d) hydratacyjne i asocjacyjne własności cząsteczek sacharozy, które są determinowane wpływem temperatury i stężenia składników.

2. Pod wpływem własności solwatacyjnych rozpuszczalników następuje zmiana temperatury topnienia sacharozy.

3. Substancja stała znajduje się pod wpływem powierzchniowego oddziaływania cząstek cieczy. To znaczy, że na zachowanie się cząsteczek sacharozy w stanie krystalicznym może mieć wpływ ciecz, mieszanie z cieczami obojętnymi lub przemywanie próbek rozpuszczalnikami. Temperaturę topnienia tej samej próbki sacharozy można w ten sposób zmieniać w pewnym przedziale, którego wielkość jest określona przede wszystkim przez polarny rozpuszczalnik — wodę. Wydaje się, że dla substancji niepolarnych istnieje określony przedział możliwości zmian temperatury topnienia pod wpływem bardziej polarnego rozpuszczalnika. W przypadku sacharozy stopień transformacji do osiągnięcia całkowitej polarności wzajemnego oddziaływania cząsteczek w siatce krystalicznej zależy od polarności cieczy. Wyciągnęliśmy ogólny wniosek, że faza stała nie zachowuje się obojętnie podczas przemywania cieczami i w wyniku tego może zmieniać się temperatura topnienia.

W związku z oznaczaniem temperatury topnienia chcielibyśmy podkreślić, że nie należy zbyt pochopnie odrzucać hipotez, które zakładają istnienie nieznanych dotąd cech fizyczno-chemicznych sacharozy, np. możliwość zmienności własności kryształów.

LITERATURA

1. Auschütz R., Schultz R.: *Berichte* 1877, 10, 1800—1802
2. Berzelius J.: *Poggendorff's Ann.* 1839, 47, 289
3. Calvet E., Prat H., Rossini F. D.: *Microcalorimetrie*, Paryż 1958
4. Dunbar R. E.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1959, 11, 516—517
5. Erdey-Grúz T., Proszk J.: *Fizikai kémiai praktikum*, Budapeszt 1955
6. Gélius M. A.: *Ztschr. d. Ver. Rübenzuckerind.* 1859, 9, 393—420
7. Georg A.: *Helv. chim. Acta*, 1932, 924—935, 15
8. Georg A.: *Helv. chim. Acta*, 1934, 17, 1566—1574
9. Graf L.: *Ztschr. f. angew. Chem.* 1901, 14, 1077—1082
10. Helder mann W. D.: *Physikalisch-chemische Studien am Rohrzucker. Ztschr. physikal. Chem.*, 1927, 130, 396—404
11. Hershberg E. B.: *Ind. Eng. Chem. Anal. wyd. 8*, 1936, 312—313
12. Hirschmüller H.: *Sucr. Belge*, 1955, 11, 11—12, 277—278
13. Irvine C. J., Oldham J. W. H., Skinner A. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1929, 51, 1279—1993
14. Kofler L., Hilbok K.: *Mikrochemie*, 3, 1931, 38—44
15. Kofler L., Sitte H.: *Monatsch.* 1950, 81, 619—626

16. Levi J., Purves C. B.: The structure and configuration of sucrose, In: *Advances in carbohydrate Chemistry*, rsg: M. L. Wolfrom, t. IV, Nowy Jork 1949
17. Merriam F. C.: *Annal. Chem.* 1948, 20, 1246—1247
18. Morton A. A.: *Laboratory technique in organic chemistry*, Nowy Jork 1938
19. Péligot E.: *Ann. chim. phys.* 67, 1838, 113; *J. prakt. Chem.* 15, 65
20. Pictet A., Vogel H.: *Helv. chim. Acta* 1928, 11, 905
21. Plato F.: *Ztschr. d. Ver. Deutsch. Zucker-Ind.* 1900, 50, 982—1015
22. Pictet A., Vogel H.: *Synthese der Saccharose*, *Helv. chim. Acta* 1928, 11, 436—442
23. Roth G. F.: *Berichte* 1886, 9, 1970—1973
24. Šandera K.: *Coll. cz. Chem. comm.* 1930, 2, 363—369
25. Šandera K., Mirčev A.: *Listy cukrovar.* 1933—1934, 52, 101—105
26. Šandera K., Mirčev A.: *Listy cukrovar.* 1934—1935, 53, 25—28
27. Segal L., Stanonis D. J.: *Analit. Chem.* 1963, 35, 1750—1751
28. Shah S., Chakradeo Y. M.: *Current Sci.* 1936, 4, 652—653
29. Siedentopf N.: *Z. Elek.* 12, 593, 1906, s.a. Houben J.: *Die Methoden der organischen Chemie I.*, Lipsk 1925
30. Smoleński K.: *Gaz. cukr.* 1931, 68, 9—26
31. Stolzenberg H.: *Berichte*, 1909, 42, 4322—4324
32. Thiele J.: *Berichte* 1907 40, 995—997
33. Thomson A., Wolfrom M. L.: *Melting point. Methods in carbohydrate chemistry.* I. Nowy Jork 1952
34. Ulmann M., Hess K.: *Berichte*, 1933, 66, 1957—1977

А. Смелик, Д. Иванченко, З. Бёмерова

Ч. II. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ САХАРОЗЫ

Резюме

Вследствие того, что плавление соединений является функцией интенсивности нагревания, возражается против значения предела времени Кофлера, который был бы достаточным для точного определения температуры плавления. Вносится критика положений о влиянии загрязнений на процесс плавления. Дается обзор точек зрения на действие продуктов разложения на изменение температуры плавления сахарозы, а также влияния неорганических примесей и сахарозы, а также влияния неорганических примесей и сахарозы, которые являются главным аргументом при объяснении неточностей в определении температуры плавления сахарозы.

Обсуждается исследование влияния стекла или щелочных металлов из стекла на точность определения температуры плавления с защитной гидроксильной, альдегидной и кетоновой группой. Обращается внимание на причины расхождения в значениях температур плавления сахарозы в зависимости от способа кристаллизации из раствора определенной концентрации. При исследовании процесса плавления и определения температуры плавления сахарозы с точки зрения дифференциально-термического анализа, можно получить новые познания и даже новые открытия.

A. Smelik, D. Ivančenko, Z. Böhmerová

PART II. INVESTIGATIONS OF MELTING POINT OF SACCHAROSE

Summary

As melting of mixtures is the heating intensity function, the value of the Koffer's time limit is opposed, which would be sufficient for a precise determination of melting. A criticism of the thesis of the effect of impurities on the process of melting is put forward. A review of opinions on the effect of decomposition products on the change of melting point of saccharose and on the interaction of inorganic admixtures and saccharose, which are an essential argument in justifying the indetermination of melting point of saccharose, is presented. The investigation of the effect on the determination precision of the melting point of mixtures with active hydroxyl-, aldehyde- and ketone-groups is estimated. Information on the cause of different values of the melting point of saccharose, which is the way of carrying out crystallization from the solution of a certain structure, is given. In studying the process of melting and determination of the melting point of saccharose new knowledge from the viewpoint of differential thermal analysis, if not some new discoveries, may be expected.