

GĘSTOŚĆ I WSPÓŁCZYNNIKI ZAŁAMANIA ŚWIATŁA
W UKŁADACH PODWÓJNYCH WODA-SACHAROZA
I WODA-GLICYNA
ORAZ POTRÓJNYCH WODA-GLICYNA-SACHAROZA

Carla Alberta Accorsi, Giorgio Mantovani

Studium Podyplomowe Cukrownictwa Fundacji Serafino Cevasco
Uniwersytet w Ferrarze, Włochy

Badania struktury roztworów sacharozy czystych lub w obecności niecukrów, polegające na pomiarach gęstości, dały już wiele interesujących wyników [8, 12, 13]. Na podstawie danych o roztworach sacharozy i soli nieorganicznych [8] i zgodnie z zaleceniami tematu nr 13 na 15 sesji ICUMSA [9] badaliśmy metodą pomiarów gęstości i współczynnika załamania układy trójskładnikowe woda-glicyna-sacharoza i dwuskładnikowe woda-sacharoza oraz woda-glicyna.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Stosowano sacharozę BDH Analar i glicynę C. ERBA R.S. suszone przez 24 godziny pod niskim ciśnieniem i przechowywane nad żelem krzemionkowym. Roztwory sporządzano z poprawką na próżnię, posługując się wodą demineralizowaną, destylowaną z nadmanganianu potasowego, o konduktacji właściwej w 20°C poniżej 10^{-6} S. Przyjęto gęstości: glicyny 1,601 a sacharozy 1,588. Do obliczania molarności przyjęto masy cząsteczkowe glicyny, sacharozy i wody: 75,07, 342,3 i 18,016. Przy stałej molarności glicyny obecność sacharozy powoduje tylko nieznaczny spadek pH, które w całym zakresie badanych stężeń zmieniało się z 6,2 do 5,8. W tym zakresie około 99,95% glicyny znajduje się w postaci jonu obojnaczego [18].

Gęstości, podobnie jak w poprzedniej pracy mierzono w zmodyfikowanym piknometrze Sprengela [5], który kalibrowano w łaźni termostatowanej w $20,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Gęstość wody w tej temperaturze wynosiła

0,99823 [7]. Biorąc pod uwagę dokładność kalibrowania piknometru i błąd ważenia roztworu, względny błąd pomiarów gęstości był rzędu $7 \cdot 10^{-6}$. Powtarzalność wielokrotnych pomiarów gęstości była rzędu $\pm 10^{-5}$.

Do pomiarów współczynników załamania użyto refraktometru Pulfricha dostosowanego do pomiarów w cieczach z regulacją temperatury $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, co uznaliśmy za wystarczające, biorąc pod uwagę, że według Schönrocka [14] zmiana o $\pm 0,05^\circ\text{C}$ powoduje zmianę współczynnika załamania roztworów cukrowych o $\pm 1 \cdot 10^{-5}$. Powtarzalność pomiarów refraktometru Pulfricha 5" odpowiada zmienności $\pm 2 \cdot 10^{-5}$. Posługiwano się światłem linii sodowej D. Charakterystykę pryzmatu sprawdzano okresowo mierząc współczynnik załamania wody. W temperaturze $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ znaleziona wartość 1,33298 była dostatecznie zgodna z danymi Tiltona [17].

Zmierzone gęstości roztworów korelowano z ich molarnością posługując się programem metody najmniejszych kwadratów analizy statystycznej wielomianów (maszyna cyfrowa program E 202 zbioru CERN 7090). Program ten pozwala, na podstawie sumy odchyłeń resztkowych, dobrać współczynniki wielomianu najbardziej zgodne z danymi doświadczalnymi. Otrzymane równanie ma ogólną postać

$$d = A + Bm + Cm^2 + Dm^3 \quad (1)$$

gdzie:

m — molarność badanego składnika,
 A, B, C, D — obliczane parametry.

Cząstkowe objętości molowe w mililitrach na 1 mol obliczano dla rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonych na podstawie trzech równań: (1) (2) i (3).

$$V_i = \frac{1}{d_2} \left[M_i d - 1000 \left(1 + \sum_{i=1}^q \frac{m_i M_i}{1000} \right) \frac{d}{m_i} \right] m_{K \neq i} \quad (2)$$

$$V_0 = M_0 \frac{1000 - c_1 V_1 - c_2 V_2}{1000d - c_1 M_1 - c_2 M_2} \quad (3)$$

gdzie:

M_i — masa cząsteczkowa substancji rozpuszczonej,

q — liczba substancji rozpuszczonych,

$\sum_{i=1}^q$ — suma mas cząsteczkowych mnożonych przez molarności, obejmująca wszystkie substancje rozpuszczone,

c_1 i c_2 — stężenia molowe substancji rozpuszczonych, glicyny i sacharozy.

Współczynniki załamania i gęstości badanych roztworów posłużyły do obliczenia refrakcji właściwych według wzoru Lorentza-Lorenza

$$r_D^{20^\circ} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (4)$$

Zakładając, że refrakcja właściwa rozpuszczalnika jest stała [6, 11], pozorne refrakcje właściwe i molowe substancji rozpuszczonych obliczono z równania

$$r_1 = \frac{r - r_0(1 - x)}{x} \quad (5)$$

gdzie:

r — refrakcja właściwa roztworu,

r_0 — refrakcja właściwa rozpuszczalnika,

x — stężenie substancji rozpuszczonej w gramach na 1 g roztworu.

WYNIKI *

Na rys. 1 przedstawiono cząstkowe objętości molowe sacharozy w funkcji molarności glicyny dla określonych molarności sacharozy. Wartości dodatnie m_1 obliczono ze wzoru (2) i z równań $d = f(m_2)$ odnoszących się do sacharozy przy stałej molarności glicyny. Dane odchylają się od wartości obliczonych z tych równań więcej niżby to wynikało z błędów doświadczenia ($5-16 \cdot 10^{-5}$). Fakt ten można przypisać ograniczonej liczbie badanych stężeń sacharozy albo też ograniczeniu się do wielomianu tylko trzeciego stopnia.

Wartości odpowiadające $m_1 = 0$ obliczano (zakładając, że $m_1 = 0$) z równań $d = f(m_1)$ po uprzednim obliczeniu pozornych objętości molowych z równania

$$\varphi_2 = \frac{1000}{m_2} \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) + \frac{M_2}{d} \quad (6)$$

gdzie:

d_0 — gęstość wody.

d — gęstość roztworu gdy $m_1 = 0$.

* Obliczenia wykonano w Ośrodku Obliczeniowym CINECA Uniwersytetu w Ferrarze.

Następnie wartości φ_2 przedstawiono jako funkcję molarności m_2 i z wartości otrzymanych przez interpolację obliczono gęstości, posługując się równaniem (6) i znanymi wartościami φ_2 . Gęstości skorelowano z molarnościami, co pozwoliło na obliczenie V_2 z równania (2).

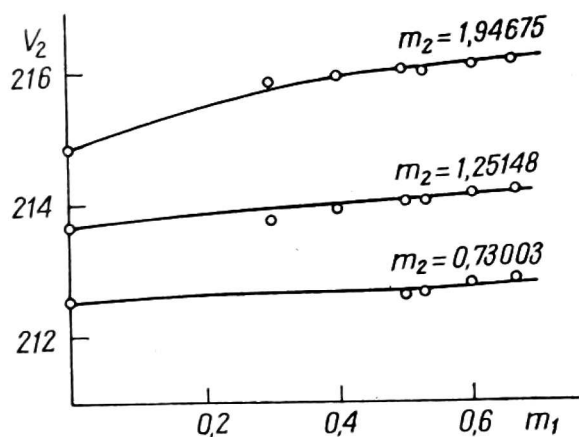
Tak otrzymane cząstkowe objętości molowe są nieco wyższe niż wartości, jakie znaleziono z gęstości w układzie dwuskładnikowym woda-sacharoza, posługując się tym samym sposobem liczenia i równaniami (6) i (2).

Na rys. 2 przedstawiono cząstkowe objętości molowe glicyny jako funkcję molarności glicyny dla określonych molarności sacharozy. W tym przypadku równania $d = f(m_1)$ były drugiego stopnia dla wszystkich molarności sacharozy. Odchylenia między gęstościami obliczonymi i doświadczalnymi były rzędu błędu pomiaru, nie przekraczając $1,5 \cdot 10^{-5}$.

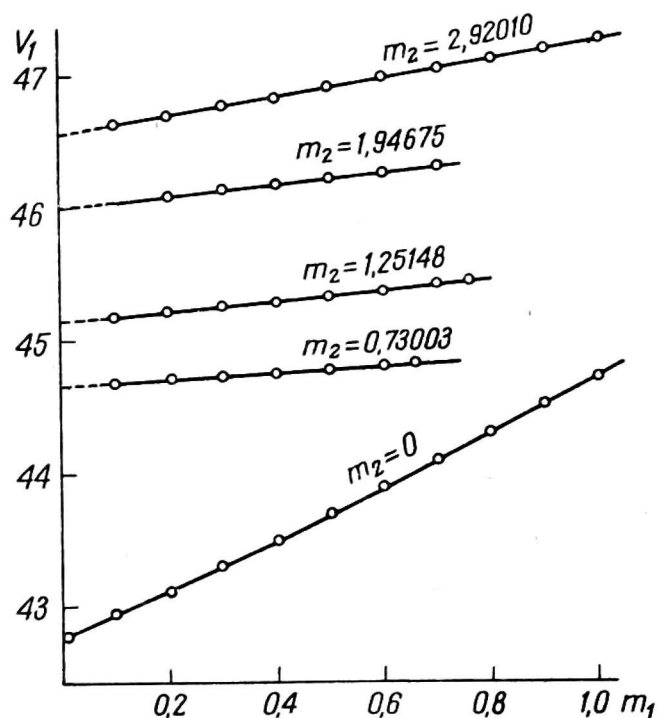
Na rys. 3 podano wartości cząstkowych objętości molowych rozpuszczalnika jako funkcję m_1 przy parametrze m_2 .

Wyniki pomiarów refraktometrycznych przedstawiono na rys. 4—6. Refrakcję właściwą roztworów dla określonych molarności sacharozy wykreślono jako funkcję procentowej zawartości glicyny w roztworze (rys. 4).

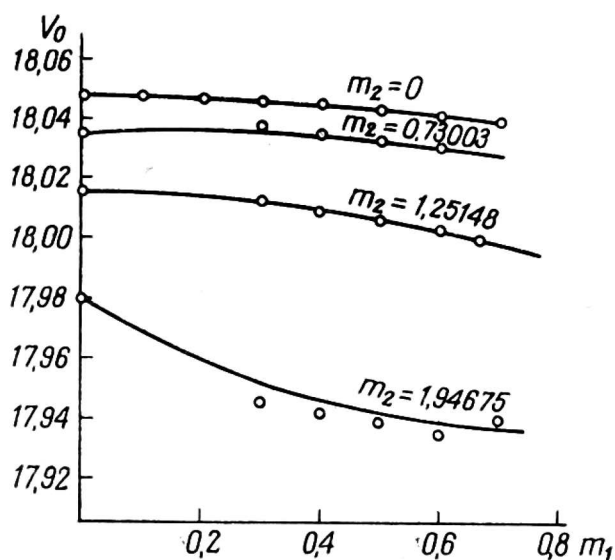
Na rys. 5 przedstawiono pozorną molową refrakcję sacharozy, którą obliczono z równania (5) posługując się danymi z rys. 4. W obliczeniach



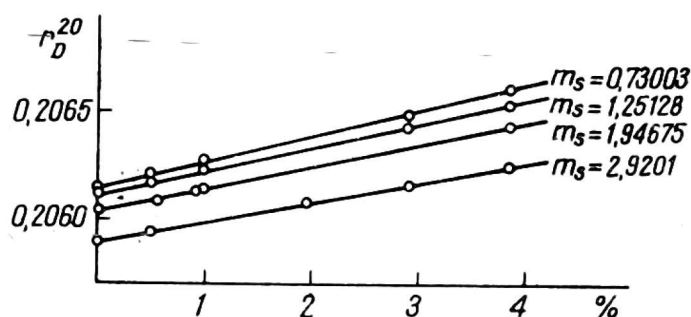
Rys. 1. Cząstkowe objętości molowe sacharozy V_2 w zależności od molarności glicyny m_1 i sacharozy m_2 w temperaturze $20,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$



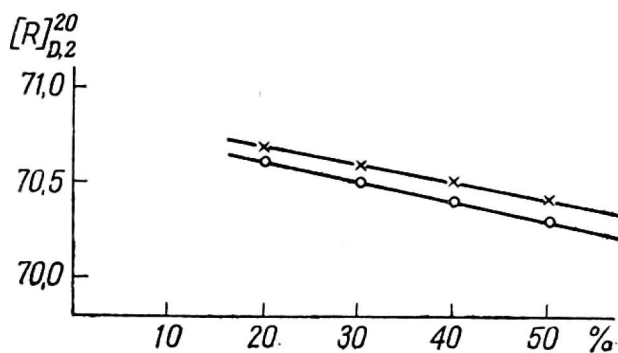
Rys. 2. Cząstkowe objętości molowe glicyny V_1 w zależności od molarności glicyny m_1 i sacharozy m_2 w temperaturze $20,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$



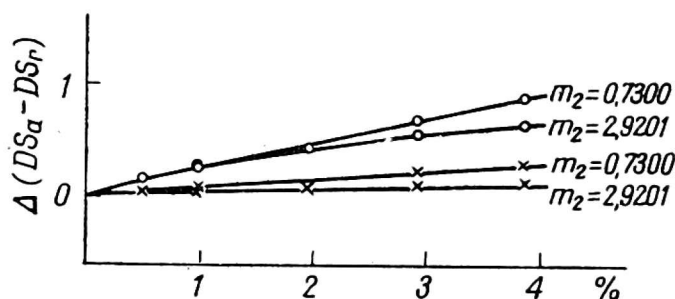
Rys. 3. Cząstkowe objętości wody V_0 w układzie glicyna-sacharoza-woda w temperaturze $20,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$



Rys. 4. Refrakcja właściwa r_D^{20} roztworu sacharoza-glicyna-woda w zależności od masowej procentowej zawartości glicyny



Rys. 5. Pozorna refrakcja molowa sacharozy $[R]_{D,2}^{20}$ w zależności od masowej procentowej zawartości sacharozy x — 0% glicyny, o — 3,84% glicyny



Rys. 6. Różnice pozornej (DS_a) i rzeczywistej (DS_r) zawartości suchej substancji roztworów sacharozy o molarności m_2 w zależności od masowej procentowej zawartości glicyny
 o — z pomiarów refraktometrycznych,
 x — z pomiarów densymetrycznych

górnjej krzywej r_0 jest to refrakcja wody; dla dolnej krzywej r_0 stanowi refrakcję roztworu wodnego zawierającego 3,84% glicyny, przy założeniu, że refrakcja właściwa glicyny, zmierzona w roztworach woda-glicyna, wynosi 0,21926.

Na rys. 6 pokazano różnicę pozornej i rzeczywistej zawartości suchej substancji roztworów sacharoza-woda-glicyna jako funkcję procentowej zawartości glicyny, przy dwóch różnych molarnościach sacharozy. Wartości pozornej zawartości suchej substancji wyznaczono z pomiarów współczynnika załamania lub gęstości roztworów i porównano ze znajdującymi się w literaturze wartościami dotyczącymi czystych roztworów sacharozy [1].

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wielu autorów zgadza się na ogół z istnieniem interakcji (wzajemnego oddziaływania) cząsteczek wody i sacharozy w wodnych roztworach cukru. Na podstawie danych termodynamicznych i wolumetrycznych dotyczących roztworów sacharozy i glukozy, Taylor i Rowlinson [16] zakładają istnienie silnych wiązań wodorowych między sacharozą i wodą. Wiązania te były rozpatrywane z punktu widzenia ilościowego przez Stigtera [15], który sądzi, że utworzenie wiązania wodorowego między sacharozą a wodą musi osłabiać wiązanie wodorowe między dwiema cząsteczkami wody. Schneider i współpracownicy [12, 13] zaproponowali model takich roztworów: cząsteczka sacharozy w roztworze wodnym jest uwodniona w stopniu malejącym ze wzrostem stężenia. Kiedy stężenie osiągnie wartość krytyczną, wówczas interakcje między cząsteczkami substancji rozpuszczonej zaczynają być tak silne, że powodują ich asocjację za pośrednictwem cząsteczek wody, które działają jak mostki i powodują powstanie pierwszych agregatów. Na tej podstawie można wyjaśnić wartości cząstkowych objętości molowych sacharozy w roztworach wodnych. Interpolacja do nieskończonego rozcieńczenia daje wartość 210,76, która jest zgodna z wartością 210,83 obliczoną z równania przedstawiającego zależność objętości w nieskończonym rozcieńczeniu od temperatury [4].

Zmiana cząstkowej objętości molowej sacharozy ze wzrostem jej stężenia dowodzi mniejszego uwodnienia albo skłonności do wzajemnej asocjacji cząsteczek sacharozy. Odpowiadająca temu cząstkowa objętość molowa rozpuszczalnika maleje, albo jako skutek solwatacji, albo z powodu zmiany struktury samego rozpuszczalnika. Warunki te sprzyjają istnieniu wolnych cząsteczek wody w przeciwieństwie do łańcuchów cząsteczek wody połączonych wiązaniami wodorowymi według modelu struktury wody zaproponowanego przez Nemethy'ego i Scheraga [10].

Wartości otrzymane dla różnych stężeń samej sacharozy, gdy $m_1 = 0$, są wyższe niż otrzymane w czystej wodzie, co dowodzi słabszego uwodnienia spowodowanego obecnością glicyny. Dane na rys. 1 dla różnych wartości m_1 oraz m_2 można wyjaśnić słabszym uwodnieniem i wzrastającą tendencją do asocjacji. Objętość rozpuszczalnika coraz bardziej maleje i biorąc nawet pod uwagę, że błędy V_2 mają wpływ na wartości V_0 , kontrakcja staje się wyraźna.

Zachowanie się substancji rozpuszczonych i rozpuszczalnika jest analogiczne do zaobserwowanego poprzednio w 25°C w układach woda-sacharoza-sole nieorganiczne [8].

Wahania refrakcji właściwej rozpuszczonego elektrolitu w zależności od stężenia, Fajans i współpracownicy [3] przypisywali zmianom inter-

akcji między jonami oraz między jonami i wodą, zależnej od stężenia. W szczególności obserwowano, że ze wzrostem stężenia wzrasta interakcja samych jonów, podczas gdy interakcja jonów z wodą wykazuje tendencję malejącą.

W przypadku roztworów nieelektrolitów, interakcje cząsteczek substancji rozpuszczonej oraz interakcje ich z cząsteczkami wody można rozpatrywać podobnie, stawiając hipotezę, że tendencja zmian tych dwóch zjawisk wraz ze zmianami stężenia może być podobna jak w przypadku roztworów elektrolitów.

Z górnej krzywej na rys. 5 można sądzić, że w czystych roztworach sacharozy w zakresie badanych stężeń rosnąca interakcja między cząsteczkami sacharozy powoduje spadek jej refrakcji molowej. Obecność glicyny (dolna krzywa) przy tych samych stężeniach sacharozy powoduje otrzymanie niższych wartości refrakcji molowej sacharozy niż w czystych roztworach cukru i dlatego wydaje się, że sprzyja ona silniejszej interakcji między cząsteczkami sacharozy.

Pomiary nasze rzucają światło na ocenę poprawności oznaczeń zawartości suchej substancji metodami densymetrycznymi i refraktometrycznymi. Jak przedstawia to rys. 6, pozorna zawartość suchej substancji roztworów cukrowych w obecności glicyny jest zawsze wyższa niż zawartość rzeczywista. Względna różnica wzrasta ze wzrostem stężenia glicyny. W szczególności należy zwrócić uwagę na to, że różnice dotyczące współczynników załamania światła są większe niż różnice dotyczące pomiarów gęstości.

LITERATURA

1. Browne C. A., Zerban F. W.: Physical and chemical methods of sugar analysis, N.Y., Wiley Ed. Londyn, 1941
2. Dunlop P. J., Gosting L. J.: J. Phys. Chem., 1959, t. 63, s. 86
3. Fajans K., Geffcken W.: Z. Physikal. Ch.(B), 1933, t. 23, s. 428
4. Garrod J. E., Herrington T. M.: J. Phys. Chem., 1970, t. 74, s. 363
5. Indelli A.: Annali di Chimica (Roma), 1963, t. 53, s. 605
6. Kruis A.: Z. Phys. Chem. 1936, t. 34, s. 93
7. Landolt Bornstein: Physikalisch-chemische Tabellen, Wyd. 5, 1923
8. Mantovani G., Indelli A.: Int. Sugar Journal, 1966, t. 68, s. 104
9. Mantovani G.: 13th Report-Proc. 15th Session of ICUMSA, Londyn 1970
10. Nemethy G., Scheraga H. A.: J. Chem. Phys., 1962, t. 36, s. 3382
11. Poindexter E., Rosen J. B.: Phys. Rev., 1934, t. 45, s. 760
12. Schneider F., Schliephake D., Klimmek A.: Zucker-Beihefte, 1963, t. 16, s. 1
13. Schneider F.: Ind. Sacc. Ital., 1964, t. 57, s. 225
14. Schönrock O.: Z. Ver. Deutsch. Zuckerind.: 1911, t. 61, s. 421
15. Stigter D.: J. Phys. Chem., 1960, t. 64, s. 118

16. Taylor J. B., Rowlinson J. S.: *Trans. Farad. Soc.*, 1955, t. 51, s. 1183
17. Tilton L. W., Taylor J. K.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1938, t. 20, s. 420
18. Woolf L. A., Miller D. C., Gosting L. J.: *J. Am. Soc. Chem.*, 1962, t. 84, s. 317

К. А. Аккорски, Дж. Мантовани

ПЛОТНОСТЬ И ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ИЗМЕРЯЕМЫЕ
В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ: ВОДА—САХАРОЗА, ВОДА—ГЛИЦИН
И В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ: ВОДА—ГЛИЦИН—САХАРОЗА

Резюме

Исследовали влияние глицина на плотность и показатели преломления растворов сахарозы.

Данные полученные путем пикнометрических измерений плотности двухкомпонентных растворов: вода—сахароза и вода—глицин, а также трехкомпонентных: вода—глицин—сахароза, были использованы для расчета плотности как функции молярности при различных концентрациях при температуре $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Уравнения дали возможность рассчитать парциальные и кажущиеся молярные объемы растворенных веществ и молярный объем растворителя.

Полученные значения и молярные показатели преломления, исчисленные на основании плотности и показателей преломления, измеряемых с помощью рефрактометра Пульфриха, указывают на специфическое влияние глицина на растворы сахарозы.

Авторы приводят интерпретацию результатов основываясь на изменениях структуры растворителя, вызванных растворенными веществами.

C. A. Accorsi, G. Mantovani

DENSITY AND REFRACTIVE INDEX MEASUREMENTS OF BINARY
WATER-SUCROSE, WATER-GLYCINE SYSTEMS AND TERNARY
WATER-GLYCINE-SUCROSE SYSTEMS

Summary

The influence of glycine on sucrose solutions density and refractive index was studied.

Density equations in function of molalities were calculated from density data obtained by picnometric measurements on binary solutions, i.e. water-sucrose and water-glycine, and ternary solutions, i.e. water-glycine-sucrose, with different concentrations of the solutes, at $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. These equations allowed the calculation of the partial and apparent molar volumes of the solutes and the molar volume of the solvent.

The values obtained and the molar refractions calculated by density and refractive index data, the latter through the Pulfrich's refractometer, showed a specific effect of glycine on sucrose solutions.

The results are interpreted on the basis of the solvent structure variations promoted by the solutes.