

CZ. I. POMIARY TEMPERATURY TOPNIENIA SACHAROZY

D. Ivančenko, A. Smelík, Z. Böhmerova

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

Praca naukowo-badawcza wymaga wyboru odpowiedniej metodyki. Podczas pomiaru temperatury topnienia sacharozy zmianie fazy towarzyszą efekty cieplne. Głębsza znajomość tego zjawiska mogłaby umożliwić dokładniejsze oznaczenie temperatury topnienia. Z tego punktu widzenia analiza termiczna, a szczególnie analiza termiczna różnicowa stwarza szerokie możliwości.

W pracy naszej przedstawiamy przegląd światowej literatury na temat oznaczania temperatury topnienia sacharozy. Jedną z pierwszych wzmianek o temperaturze topnienia sacharozy 180°C zawiera praca Péligota [19] * z 1838 r., w rok później znaleziono wartość $160\text{—}161^{\circ}\text{C}$ [2]. Autorzy tych prac zastosowali proste sposoby oznaczeń. Na przykład badane kryształy umieszczano w piknometrze, wypełniając sacharozą połowę objętości piknometrze, wypełniając sacharozą połowę objętości piknometrze. Do doświadczeń stosowano sacharozę rekrytalizowaną. W 20 lat później Gélius [6] badał karmelizację sacharozy. Na podstawie otrzymanych wyników próbował rozstrzygnąć spór, który trwa do dzisiaj, na temat rzeczywistej temperatury topnienia sacharozy. Stał na stanowisku, że temperatura topnienia sacharozy leży w zakresie $160\text{—}165^{\circ}\text{C}$, przy czym spotkał się z nowym zagadnieniem, a mianowicie z procesem rozkładu sacharozy pod wpływem ciepła. Wiąże się z tym wpływ rozpuszczalnika użytego do krystalizacji [21]. Amorficzna sacharoza topnieje w 160°C , podczas gdy sacharoza rekrytalizowana z metanolu — w temperaturze $179\text{—}180^{\circ}\text{C}$. Oba wyniki uzyskano przy zastosowaniu tej samej metodyki. Dane te stały się podstawą pracy Grafa [9], który wykazał, że sacharoza wykrytalizowana z roztworu pod wpływem metanolu ma temperaturę topnienia $169\text{—}170^{\circ}\text{C}$, zaś pod wpływem etanolu $179\text{—}180^{\circ}\text{C}$.

* Wykaz literatury zamieszczono przy cz. II.

Zadanie określenia rzeczywistej temperatury topnienia sacharozy stawało się coraz bardziej złożone. Dlatego w badaniach tych ważne stało się udoskonalenie stosowanej aparatury i sposób prowadzenia eksperymentów.

Do początku XX w. temperaturę topnienia substancji oznaczano w kapilarach, które umieszczano bezpośrednio w łaźni z określoną cieczą, stosowano również łaźnie powietrzne [31, 32]. Pierwszym badaczem, który skonstruował taką aparaturę był Thiele [32]. Można spotkać ją i obecnie w różnych wariantach Thomsona i Wolframa [33]. Rozwój metod oznaczania temperatury topnienia postępował w kierunku udoskonalania aparatu Thielego, a także stworzenia aparatury nowego typu. Pierwsze modyfikacje polegały na zastosowaniu mikroskopu do obserwacji procesu topnienia [29], w innych konstrukcjach zastosowano ogrzewanie prądem elektrycznym. Zwolennikiem tego sposobu był Merriam [17], który na podstawie założeń Hershberga [11] przedstawił ulepszoną modyfikację aparatu Thielego. Łaźnię napełniał olejem silikonowym, który w wyższych temperaturach jest stabilny i nie przewodzi prądu elektrycznego. Pozwala to na ogrzewanie wnętrza aparatury.

W aparacie Thielego rejestruje się tylko przyrost temperatury łaźni, a nie temperaturę, w której topi się badana substancja. W okresie topnienia temperatura łaźni przewyższa temperaturę topnienia substancji znajdującej się w kapilarze, w której podczas topnienia zachodzą procesy endotermiczne. Najmniejszy błąd pomiaru występuje wtedy, gdy oznacza się temperaturę w pierwszym momencie topnienia badanej substancji. Doprowadziło to do przyjęcia za temperaturę topnienia początku procesu topnienia, co w szklanej aparaturze objawia się początkiem zaniku ostrości krawędzi kryształów. Tak przyjęta wielkość temperatury topnienia obowiązuje do dzisiaj, chociaż zmienił się sposób wykonywania oznaczenia oraz aparatura.

Przejście z konsystencji stałej w ciekłą świadczy o zmianie wzajemnego oddziaływania między sąsiednimi cząsteczkami lub grupami cząsteczek substancji. Przy ogrzewaniu substancji do temperatury topnienia zmiany te przejawiają się w stopniowym wydzielaniu się ciepła utajonego do momentu stopienia ostatnich cząstek ciała stałego. Tak więc efekt cieplny towarzyszy uwolnieniu sił międzycząsteczkowych, występujących między cząsteczkami substancji stałej. Jeśli przez θ oznaczymy ilość ciepła, która powstanie w ciągu nieskończone krótkiego czasu τ , to funkcja

$$\frac{d\theta}{d\tau} = F(\tau)$$

określa termokinetykę badanego procesu [16]. Z podstawowych ba-

dań wynika, że za temperaturę topnienia należy przyjąć nie początek topnienia substancji, lecz temperaturę, w której ciepło utajone osiąga wielkość maksymalną, to jest temperaturę punktu załamania krzywej w procesie topnienia.

Aparatura Thielego i jej modyfikacje znalazły szerokie zastosowanie w pracach naukowo-badawczych w przemyśle cukrowniczym. Levi i Purves [16] podają, że rzeczywistą temperaturą topnienia starannie oczyszczonej sacharozy jest temperatura 185—186°C, lecz ich publikacja nie jest poparta żadnymi argumentami. Dlatego wyniki te budzą poważne wątpliwości. Badania Šandery i Mirčeva [25] nad specjalnie oczyszczoną sacharozą tzw. „absolutną sacharozą” doprowadziły do wyniku 169°C. „Absolutna sacharoza” jest to cukier rafinowany, dwukrotnie krystalizowany, zawierający 0,001% popiołu, 0,047% wilgoci i minimalną zawartość inwertu, którego nie można oznaczyć zwykłymi metodami. W badaniach temperatury topnienia sacharozy Helderermann [10] wniósł swój własny punkt widzenia. Stwierdził, że sacharoza otrzymana z wodnych roztworów metanolu wykazuje inną temperaturę topnienia niż sacharoza wykryształizowana z etanolu. Zwrócił on uwagę na to, że „preparaty metanolowe” w etanolowych roztworach z upływem czasu przybierają własności „preparatów etanolowych”. W związku z tym autor wysunął hipotezę o występowaniu allotropowych odmian sacharozy. Trwała jest ta odmiana, która została otrzymana przez wykryształizowanie z etanolu w temperaturze pokojowej. Doniesienie Helderermann z 1928 r. potwierdzili Pictet i Vogel [18]. Sacharozie wykryształizowanej z wody i etanolu przypisali temperaturę topnienia 184—185°C, a z metanolu temperaturę 170—171°C. W tym samym roku opublikowano doniesienie o istnieniu izomeru sacharozy to jest β -glukozydo- α -fruktozydu o temperaturze topnienia 150°C. Z badań Irvine'a, Oldhama i Skinnera [13] wynika, że izo-sacharoza nie wykazuje w wodzie mutarotacji, ulega rozkładowi w temperaturach wyższych od 195°C i ma prawie dwukrotnie mniejszą skręcalność właściwą $[\alpha]_{\text{D}}^{20}(\text{H}_2\text{O}) = +34,20^\circ$ w stosunku do zwykłej sacharozy, to jest α -glukozydo- β -fruktozydu o $[\alpha]_{\text{D}}^{20}(\text{H}_2\text{O}) = +66,456^\circ$.

Twierdzenie o allotropii sacharozy ugruntowali Pictet i Vogel [20] doniesieniem o występowaniu sacharozy C, o temperaturze topnienia 104°C, a po kilku latach Georg [8] doniesieniem o występowaniu sacharozy D, o temperaturze topnienia 127°C i skręcalności właściwej $[\alpha]_{\text{D}}^{20}(\text{H}_2\text{O}) = +19^\circ$. Dane o krystalicznych modyfikacjach sacharozy, które wykazują tę samą skręcalność właściwą $[\alpha]_{\text{D}}^{20}(\text{H}_2\text{O}) = +66,45^\circ$ potwierdziły badania Šandery [24]. Wykazał on, że sacharoza już po niezbyt dłu-

gim okresie ogrzewania w stosunkowo niskich temperaturach może zachowywać się nietypowo. Potwierdzenie tego znaleziono w pracy Ulmana i Hessa [34], którzy po wstępnym suszeniu sacharozy w wyższej temperaturze, zamiast oczekiwanego wzrostu temperatury wrzenia rozcieńczonych roztworów sacharozy, stwierdzili jej obniżenie. Istnienie modyfikacji sacharozy przyjmują zwolennicy Picteta [16]. Zakładali oni istnienie sacharozy *A* o temperaturze topnienia 184—185°C lub modyfikacji *B* o temperaturze topnienia 169—170°C.

Hipotetyczne istnienie modyfikacji krystalicznej sacharozy wzbudziło niezwykle zainteresowanie wśród naukowców. Pierwsze rozczarowanie przyniosły wyniki prac Smoleńskiego [30], który znalazł dla sacharozy, wykrytowanej z wodnego roztworu, temperaturę topnienia 177—179°C, a w przeciwieństwie do wyników szkoły Picteta otrzymał dla sacharozy wykrytowanej etanolem inny wynik: 178—180°C i wreszcie po krystalizacji metanolem 180—182°C. Po opublikowaniu tych precyzyjnych badań Smoleńskiego przed badaczami stało zadanie znalezienia przyczyny błędów w oznaczaniu temperatury topnienia. W tym zakresie istotny wkład wniosły prace Šandery i Mirčeva [26], w których autorzy wykazali, że intensywność i całkowity czas ogrzewania wywierają istotny wpływ na rezultaty w przypadku drobnokrystalicznej sacharozy. Autorzy stwierdzili, że wyniki okazują się nieporównywalne jeśli nie jest zachowany ten sam sposób ogrzewania (tab. 1).

Tabela 1

Wpływ szybkości ogrzewania na temperaturę topnienia sacharozy wg Šandery i Mirčeva [4, 25]

Wyjściowa temperatura łaźni °C	Regulowana intensywność ogrzewania po osiągnięciu wyjściowej temperatury łaźni (η) °C/min				
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
temperatura topnienia próby t_t — °C					
150	159	164	169	172	178
160	165	167	171	175	179
170	172	172	174	178	180

Niezależnie od stosunkowo małej korekcji (do 2°C), która wiąże się z różnym pochodzeniem preparatów sacharozy, autorzy stwierdzili, że temperatura topnienia sacharozy zmienia się od 150 do 182°C, nawet gdy konsekwentnie stosuje się jednakową metodykę, zwłaszcza jednakową szybkość nagrzewania.

Przypuszczalnie stwierdzona zależność temperatury topnienia substancji od sposobu ogrzewania stała się przyczyną konstruowania aparatury, w której ogrzewanie substancji można przeprowadzić w krótkim czasie. Dunbar a także Kofler i Hilbok [14] opracowali urządzenie, które zawierało ogrzewany elektrycznie metalowy blok przystosowany do obserwacji mikroskopowych. Temperatura, w której próba zaczyna się topić, mierzona jest termometrem lub termoelementem z dokładnością $\pm 2^{\circ}\text{C}$. W urządzeniu Koflera można szybko doprowadzić do intensywnego ogrzewania, dlatego możliwe jest oznaczenie temperatury topnienia bez rozkładu substancji. Autorzy byli zdania, że przy zastosowaniu innych metod ze zmianą faz występuje równocześnie rozkład.

W urządzeniu Koflera można określić taki okres ogrzewania, w którym temperatura topnienia próby już się nie zmienia. Interesujące, że wspomnianej aparatury Kofler i Sitte używali już w 1950 r. do badań sacharozy i niektórych innych węglowodanów. (tab. 2).

Tabela 2

Wpływ czasu trwania nagrzewania na wynik pomiaru temperatury topnienia wg Koflera i Sittego [15]

Całkowity czas ogrzewania min	Temperatura topnienia sacharozy $^{\circ}\text{C}$
240	159
180	160
120	163
60	170
50	172
40	176
30	178
20	182
10	185
5	188
1	189

Badania sacharozy wykazały, że przy nagrzewaniu trwającym nie dłużej niż 10 minut topnienie następuje w zakresie temperatur 185—189 $^{\circ}\text{C}$. Wyniki te porównamy z wynikami Šandery i Mirčeva [4, 25]. Jeśli weźmiemy pod uwagę identyczny całkowity czas ogrzewania, można w pracy tych autorów stwierdzić różnicę temperatury topnienia wynoszącą 28—30 $^{\circ}\text{C}$.

Temperatura topnienia sacharozy t w $^{\circ}\text{C}$

Całkowity czas ogrzewania min	Kofler — Sitte [15] η		Šandera — Mirčev [4,25] η		Różnica temperatury topnienia Δt $^{\circ}\text{C}$
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
5	188	27,6	160	2,0	28
10	185	13,5	155	0,5	30

η — intensywność ogrzewania w $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

t_0 — wyjściowa temperatura próby wg Koflera i Sittego 50°C a wg Šandery i Mirčeva 150°C .

W związku z badaniem wpływu wyjściowej temperatury prób na dokładność oznaczenia, wykonano serię pomiarów przy różnej intensywności ogrzewania z substancją, której temperatura topnienia jest bliska wyjściowej temperaturze 20°C . Do tego doświadczenia wzięliśmy substancję nieorganiczną, która jest używana do kalibrowania termometrów, a mianowicie $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Wyniki analizy termicznej różnicowej tej substancji dowodzą że temperatura topnienia t rośnie ze wzrostem intensywności ogrzewania (rys 1, tab. 3).

Tabela 3

Wpływ szybkości nagrzewania na temperaturę topnienia soli nieorganicznej

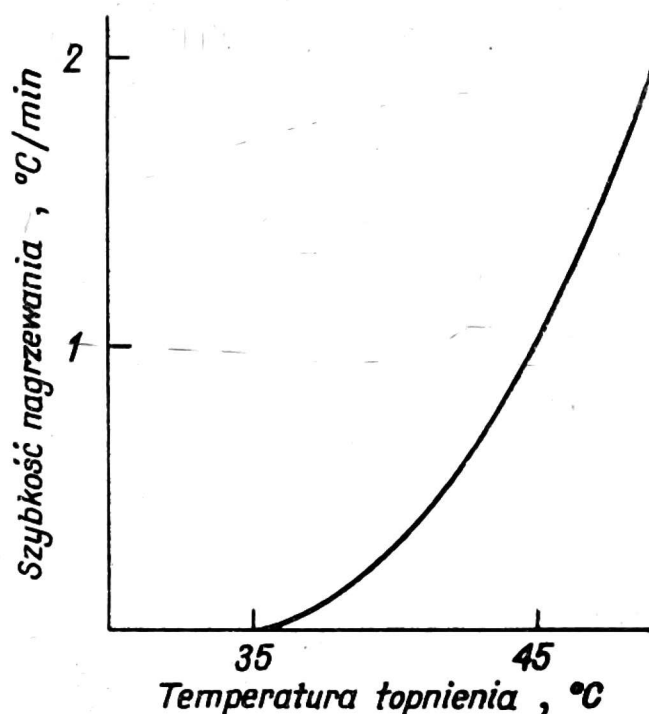
Temperatura topnienia $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ t $^{\circ}\text{C}$	Średnia intensywność ogrzewania η $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
36,6	0,10
40,0	0,45
43,4	0,90
45,8	1,30
48,1	1,95

Na podstawie otrzymanych danych wyprowadzono empiryczne równanie:

$$t_{\eta} = 35,59 + 10,823\eta - 2,265\eta^2$$

Z równania tego dla $\eta = 0$ otrzymuje się $[t]_{\eta_0} = 35,59^{\circ}\text{C}$. Wielkość ta jest zgodna z danymi Erdeya-Grúza i Proszta [5], w których $t_{\eta_0} =$

Rys. 1. Zmierzona temperatura topnienia $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w zależności od szybkości nagrzewania próbki



= 35,45°C. Jednocześnie konieczne jest zwrócenie uwagi i na to, że spotykane w literaturze temperatury topnienia $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: Perelman — 34—41°C, Dikij — 34,6°C, Drachovska, Grubišek — 38,0°C, Šandera, Nikolski — 35,1°C świadczą o zadziwiających rozbieżnościach oznaczonej temperatury topnienia, nawet dla substancji, którą kalibruje się termometry. Dochodzimy do ważnego stwierdzenia, że podstawową wielkość temperatury topnienia przy zerowej intensywności ogrzewania, tzw. „absolutną temperaturę topnienia”, można wyliczyć dla każdej substancji, która nadaje się do badań przy pomocy analizy termicznej różnicowej z różną intensywnością ogrzewania.

Д. Иванченко, А. Смелик, З. Бёмерова

Ч. I. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ САХАРОЗЫ

Резюме

В статье приводится обзор исследования температуры плавления сахарозы. Противоречия и различные результаты объясняются температурной деструкцией сахарозы, влиянием применяемого растворителя, а также возникновением аллотропических модификаций сахарозы. Приводится критика взглядов защитников сахарозы (пиктетовцы). Обсуждается методика определения температуры плавления веществ, в которой границей является разрушение граней и вершечек кристаллов. Указывается на возможность изменения договоренных правил определения температуры плавления веществ, которой может быть и максимум освобожденной междумолекулярной энергии расплавленного образца, регистрируемой термоэлементами. При определении температуры плавления исследуемо-

го вещества при помощи дифференциально-термического анализа было доказано основное влияние интенсивности нагревания на результаты.

Вносится предложение экстраполяции нулевой интенсивности нагревания и введения понятия „абсолютной” температуры плавления веществ.

D. Ivančenko, A. Smelík, Z. Böhmerová

PART I. INVESTIGATIONS OF MELTING POINT OF SACCHAROSE

S u m m a r y

In the present work a review of melting point of saccharose is given. Contradictory and different results have been caused by the destruction of saccharose in the used solvent, but also may be ascribed to the formation of allotropic modifications of saccharose. There is a criticism of the defenders of allotropic nature of saccharose. The authors discuss the methods of determination of melting point of materials, in which the limit is the beginning of perturbation of edges and tips of the crystals.

In the present paper the possibility is pointed out of alteration of the known definition of melting point of materials, which can also be the maximum relaxation of the intermolecular energy of melting samples, liable to be registered by thermo-couples. In the melting point determination of the material investigated, an essential influence of heating intensity on the results has been proved by the method of the differential thermal analysis. The authors suggest the extrapolation of heating at zero and introduction of the term „absolute melting point” of materials.