

Obniżające działanie sacharozy na p_H roztworów alkalicznych.

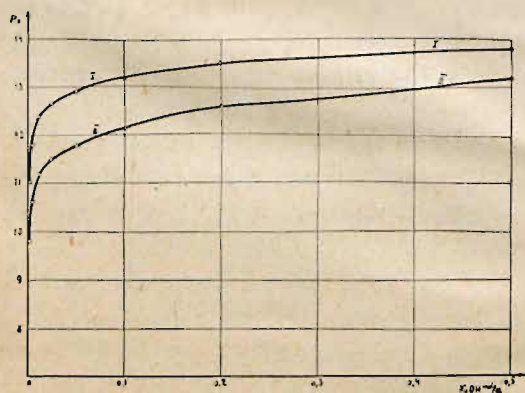
La dépression du p_H des solutions alcalines par le saccharose.

(Otrzymano 21.IV.34)

Praca niniejsza jest częścią prowadzonego przez jednego z nas cyklu badań, których celem jest poznanie wpływu, jaki sacharoza okazuje na wodne roztwory elektrolitów, a szczególnie na roztwory soli silnych zasad ze słabymi kwasami organicznymi. Badania te mają, między innymi, utorować drogę teorii powstawania melasu, odpowiadającej współczesnym pojęciom fizyko-chemicznym.

Bezpośredni bodziec, który nas pobudził do wykonania niniejszej pracy, był następujący. Już oddawna zwróciło uwagę naszą, że soki cukrownicze, posiadające alkaliczny odczyn, mają p_H znacznie niższe, aniżeli czysto wodne roztwory zasady o tej samej alkaliczności. Tak np. sok fabryczny o alkaliczności 0,10 (gCaO/100 cm³), której w czysto wodnym roztworze NaOH lub Ca(OH)₂ odpowiadałoby p_H = ok. 12,7, posiada p_H = ok. 11,5. W 1930 r. jeden z nas, wspólnie z pp. R. Krzętowskim

i A. Chojnackim, zbadał zależność p_H od alkaliczności przy mianowaniu roztworów NaOH i Ca(OH)₂ kwasami różnej mocy (HCl, H₂SO₃, CH₃COOH i H₂CO₃), zarówno w roztworach czysto wodnych jak w 15%-wym roztworze sacharozy. W pracy tej ¹⁾ znaleźliśmy przedewszystkiem, że sacharoza powoduje znaczne obniżenie p_H alkalicznych roztworów. Wykres (rys. 1) podaje odpowiednie zależności. Obniżenie p_H (Δp_H) wynosi dla n/2 NaOH ok. 0,6; w miarę spadku stężenia NaOH—zwię-



Rys. 1.

Zależność p_H od stężenia roztworów NaOH:
I-I' — w czysto wodnym roztworze I i II-II' — w 15% roztworze sacharozy.

¹⁾ Gazeta Cukrownicza, 69, 391 (1931); „Prace Centralnego Laboratorium Cukrowniczego w latach 1928—31”, s. 442.

ksza się, a poczynając od alkaliczności ok. $n/40$ NaOH zatrzymuje się na poziomie ok. 1,15 — 1,20. Co do przyczyn, wywołujących obniżenie p_H , wypowiedzieliśmy wtedy pogląd, że „należy je zapewne przypisać powstawaniu związków sacharozy z silnymi zasadami t. j. powstawaniu cukrzanów“.

Prowadzone przez nas obecnie badania miały na celu: 1) poznanie wpływu sacharozy na p_H alkalicznych roztworów, przy rozmaitych stężeniach sacharozy i rozmaitem ustosunkowaniu NaOH do sacharozy, 2) sprawdzenie przypuszczenia, że obniżenie p_H wywołane jest przez powstawanie cukrzanów, czyli soli sacharozy, jako bardzo słabego kwasu, z mocną zasadą (NaOH), 3) rozszerzenie naszej wiedzy o cukrzanach przez zbadanie wpływu sacharozy na przewodnictwo elektrolityczne wodnych roztworów NaOH ¹⁾.

W czasie wykonywania niniejszej pracy odnaleźliśmy kilka prac, dotyczących opracowywanego przez nas tematu. W historycznym porządku należy tu przedewszystkiem praca C. Kullgrena, który znalazł, że szybkość zmydiania octanu etylowego zmniejsza się, jeżeli do roztworu NaOH dodać sacharozy, czyli że sacharoza zachowuje się jako słaby kwas. Tę samą sprawę badali dalej E. Cohen ²⁾ i Th. Madsen ³⁾. Z pomiarów tych autorów, dotyczących szybkości zmydiania, obliczono, że stała dysocjacji glukozy wynosi $K = 5,9 \cdot 10^{-13}$ (Y. Osaka); dla sacharozy P. Hirsch i R. Schlags ⁴⁾ obliczają z danych Madsena $K = 1,4 \cdot 10^{-13}$ w 18°.

L. Michaelis i P. Rona ⁵⁾ oznaczali wpływ różnych cukrów na p_H wodnych roztworów NaOH i z pomiarów swych obliczyli dla sacharozy $K = 2,4 \cdot 10^{-13}$ (w 17—18°).

J. Dédek i R. N. Terechow ⁶⁾ znaleźli na tej samej drodze dla sacharozy $K = 1,66 \cdot 10^{-13}$ (w 19°).

Wreszcie P. Hirsch i R. Schlags ⁴⁾, na drodze kombinowanej metody mierzenia przewodnictwa elektrolitycznego i p_H , znajdują dla sacharozy, którą przyjmują za kwas dwuzasadowy, $K = 3,1 \cdot 10^{-13}$ (w 25°) dla pierwszego stopnia dysocjacji.

Wskazane badania dotyczyły rozcieńczonych roztworów za-

¹⁾ Już Arrhenius ustalił obniżające działanie nieelektrolitów (w ich liczbie sacharozy) na przewodnictwo elektrolitów. Wspólnie z p. T. Pietrzykowskim zbadaliśmy w 1928/29 r. wpływ sacharozy na przewodnictwo silnie rozcieńczonych roztworów KCl ($n/10$ — $n/20.000$) [Gaz. Cukr. 69, 423; (1931 r.); „Prace C. L. C.“ — s. 532]. W 1932 r. przekonaliśmy się, że sacharoza obniża przewodnictwo roztworów NaOH i $Ca(OH)_2$ w daleko silniejszym stopniu, aniżeli przewodnictwo roztworów soli,

²⁾ Z physik. Chem., 37, 69 (1901).

³⁾ Ibidem, 36, 290 (1901).

⁴⁾ Z. physik. Chem., 141, 387 (1921).

⁵⁾ Biochem., Z. 49, 232 (1913).

⁶⁾ Z. ZuckerInd. der Čech. Rep., 50, 349 (1925/26).

równy NaOH jak sacharozy; wyższe stężenia badał tylko P. Hirsch, stosując $n/4$ NaOH i roztwory sacharozy o różnym stężeniu aż do 1,23 normalnego.

W badaniach naszych stosowaliśmy, jako sacharozę, wyborowy kryształ rafinowany, oczyszczony ciepłym 75%-ym alkoholem i wysuszony w suszarce próżniowej w 30°; cukier ten zawierał 0,005%-ym popiołu (oznaczonego konduktometrycznie). Ług sodowy, wolny od CO_2 , przygotowaliśmy z najczystszej NaOH firmy Kahlbaum (z sodu metalicznego, pro analizi), oczyszczając go według metody Soerensena¹⁾.

Do mierzenia potencjałów stosowano potencjometr firmy Cambridge, pozwalający na wykonanie pomiarów z dokładnością do 0,1 mV. Jako elektrodę wodorową stosowano elektrodę dzwonową Hildebrandta. Wodór, otrzymywany z czystego cynku (bez As), starannie oczyszczano znanymi sposobami, przepuszczając go ostatecznie przez płuczkę z takim samym roztworem, jak badany. Przy przejściu od jednej serji pomiarów do drugiej odnawiano czerń platynową na elektrodzie oraz sprawdzano potencjał elektrody kalomelowej. Jako naczynie pomiarowe stosowano wysoki, wąski cylinder, ażeby uchronić się od wpływu CO_2 z powietrza. Wszystkie pomiary wykonano w 18°. Każdy pomiar powtarzano 3—4-krotnie ze świeżym roztworem, otrzymując wyniki, których rozbieżność nie przekraczała 0,5 mV (0,01 p_H). Ustalanie się potencjału, które dla czysto wodnych roztworów następowało prawie momentalnie, dla roztworów sacharozy wymagało pewnego czasu, tem dłuższego, im bardziej stężony był roztwór sacharozy, np. dla 0,5 n sacharozy ok. 5 min., dla 1,0 n — ok. 5—10 min.

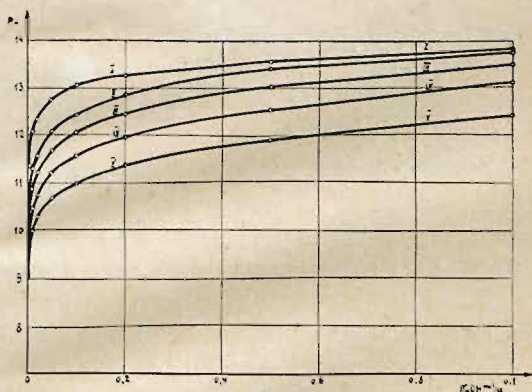
T a b l i c a I.

Obniżający wpływ sacharozy na p_H wodnych roztworów NaOH.

Stężenie NaOH mol/l.	Czysto wodny roztwór NaOH p_H	W roztworze 0,2 n sacharozy		0,5 n		1,0 n		2,0 n	
		p_H	Δp_H	p_H	Δp_H	p_H	Δp_H	p_H	Δp_H
1,0 n	13,82	13,79	0,03	13,50	0,32	13,09	0,73	12,41	1,41
0,5 "	13,59	13,42	0,17	13,04	0,55	12,53	1,06	11,90	1,69
0,2 "	13,24	12,88	0,36	12,46	0,78	11,94	1,30	11,36	1,88
0,1 "	13,06	12,43	0,63	12,03	1,03	11,56	1,50	11,01	2,05
0,05 "	12,74	12,06	0,68	11,65	1,09	11,21	1,53	10,68	2,06
0,02 "	12,34	11,57	0,77	11,21	1,13	10,74	1,60	10,30	2,04
0,01 "	12,09	11,29	0,80	10,89	1,20	10,48	1,61	9,97	2,12
0,001 "	11,02	10,44	0,58	9,82	1,20	9,39	1,62	9,24	(1,78)
0,0002 "	10,09	—	—	8,94	(1,15)	8,66	(1,43)	—	—

¹⁾ Biochem. Z., 21, 168 (1909).

Oznaczenia były wykonane dla roztworów sacharozy o stężeniach: 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n i 2,0 n i dla roztworów NaOH o stężeniach: 1,0 n, 0,5 n, 0,2 n, 0,05 n, 0,02 n, 0,01 n, 0,001 n i 0,0002 n. Tablica I i wykres (rys. 2) podają zestawienie osiągniętych wyników. Z tablicy i wykresu widzimy, że przy tem samym stężeniu NaOH obniżenie p_H (Δp_H) jest tem większe, im większe jest stężenie sacharozy, dochodząc dla 2n sacharozy (ok. 68 g/100 cm³) do Δp_H ok. 2,0. Przy tem samym stężeniu sacharozy Δp_H wzrasta ze spadkiem stężenia NaOH, dochodząc przy pewnem rozcieńczeniu ługu do prawie stałej wartości. Dane te przedewszystkiem potwierdziły pomiary pp. Krzętowskiego i Chojnackiego, wykonane na roztworze sacharozy ok. 0,5 n. Dalej nauczyły nas, że dla roztwo-



Rys. 2.

Zależność p_H od stężenia roztworów NaOH: I-I — w czysto wodnym roztworze, II-II — w 0,2 n roztworze sacharozy, III-III — w 0,5 n roztworze sacharozy, IV-IV — w 1,0 n roztworze sacharozy i V-V — w 2,0 n roztworze sacharozy.

rów sacharozy (soków i produktów cukrowniczych) o tej samej alkaliczności p_H mogą być bardzo różne, zależnie od stężenia sacharozy. To też w praktyce cukrowniczej, a szczególnie w rafinerjach, należy zamiast oznaczania alkaliczności mierzyć p_H , robiąc pomiar, jeżeli to jest możliwe, dla roztworu nierozcieńczonego. Wreszcie osiągnięte dane w ogólnym swoim charakterze zgadzają się z przypuszczeniem o powstawaniu soli sacharozy, jako bardzo słabego kwasu, z mocną zasadą NaOH.

Wobec tego spróbowaliśmy obliczyć z naszych danych stałą dysocjacji sacharozy, pragnąc porównać otrzymaną z naszych pomiarów wielkość z danymi Madsena, otrzymanymi na innej drodze (zmiany szybkości zmydlania). Pracy Michaelisa i Rona w tym momencie badań jeszcześmy nie znali.

Obliczenia oparto na znanym podstawowym wzorze:

$$[H^+] \cdot [S'] = K \{ [S] - [S'] \}$$

skąd

$$K = \frac{[H^+] \cdot [S']}{[S] - [S']}$$

w którym K oznacza stałą dysocjacji słabego kwasu (sacharozy) $[H^+]$ — stężenie jonów wodorowych, $[S]$ — ogólne stężenie sacharozy, $[S']$ — stężenie anjonów zdysocjowanej sacharozy. $[S']$ równa się ΔOH , ubytkowi

stężenia jonów wodorotlenowych, spowodowanemu przez dodanie sacharozy (kwasu) do roztworu ługu. Znając p_H pierwotnego roztworu NaOH i tegoż roztworu wobec sacharozy, obliczamy z równania:

$$[H'] \cdot [HO'] = K_w \quad (K_w = 0,74 \cdot 10^{-14} \text{ w } 18^0)$$

odpowiednie stężenie jonów OH i znajdujemy ich różnicę ΔOH .

Prowadząc obliczenia w ten sposób, popełniamy pewien błąd, przyjmujemy bowiem, że cukrzan sodowy (NaS) jest we wszystkich przypadkach zdysocjonowany całkowicie na jony Na^+ i S^- . Rzeczywistego stopnia dysocjacji w poszczególnych przypadkach nie znamy. Rozpoczęte przez nas pomiary elektrolitycznego przewodnictwa roztworów NaOH wobec sacharozy pozwolą nam może wypełnić tę lukę.

Wyniki naszych obliczeń podane są w tablicy II.

T a b l i c a II.

Stała dysocjacji sacharozy, $K \cdot 10^{-13}$ w 18^0 .

Stężenie → sacharozy	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
Stężenie NaOH				
1,0 n	0,32	0,36	0,54	1,20
0,5 "	0,33	0,64	1,05	2,07
0,2 "	0,75	0,95	1,60	2,96
0,1 "	(1,78?)	1,71	2,47	4,05
0,05 "	1,67	1,81	2,53	4,30
0,02 "	1,94	1,99	2,92	(3,82)
0,01 "	2,04	2,23	2,97	4,86
0,001 "	(1,04)	2,20	3,08	(2,19)

Z tablicy widzimy, przede wszystkim, że stała dysocjacji sacharozy, obliczona z naszych doświadczeń, jest wielkością tego samego rzędu (10^{-13}), co znaleziona przez innych autorów. Stała dysocjacji, według naszych pomiarów, zależy zarówno od stężenia ługu jak sacharozy; przy tem samym stężeniu NaOH — K wzrasta ze wzrostem stężenia sacharozy, a przy tem samym stężeniu sacharozy, K wzrasta ze spadkiem stężenia NaOH. Gdyby przyjąć pod uwagę, jako bardziej z różnych względów wiarygodne, wartości K znalezione dla mniejszych stężeń NaOH (od 0,1 do 0,01 n) i sacharozy (0,2 n i 0,5 n), to znaleźlibyśmy przeciętne $K = 0,91 \cdot 10^{-13}$ w 18^0 , wielkość bliską znalezionej przez M i c h a e l i s a ($2,4 \cdot 10^{-13}$).

Dane, wzięte z tablicy II, przedstawione są w tabl. III w innym układzie, mianowicie zamiast jednakowych stężeń NaOH wstawiona jest rubryka jednakowych stosunków stężenia NaOH do stężenia sacharozy.

Z tablicy tej widzimy, że dla jednakowych stosunków $\frac{[NaOH]}{[sacharoza]}$ stała

dysocjacji ulega małym wahaniom; duże odchylenia znajdujemy dopiero dla największych stężeń sacharozy wobec najmniejszych stężeń NaOH.

T a b l i c a III.

Stała dysocjacji sacharozy, $K \cdot 10^{-13}$ w 18°

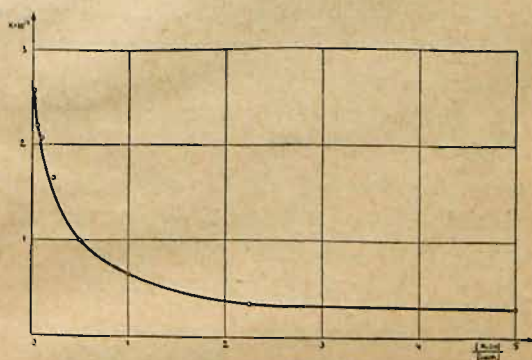
Stężenie → sacharozy	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
Stosunek $\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{sacharoza}]}$				
5,0	0,32	—	—	—
2,0—2,5	0,33	0,36	—	—
1,0	0,75	0,64	0,54	—
0,5	(1,78)	0,95	1,05	1,20
0,20—0,25	1,67	1,71	1,60	2,07
0,1	1,94	1,81	2,47	2,96
0,04—0,05	2,04	1,99	2,53	4,05
0,02	—	2,23	2,92	4,30
0,01	—	—	2,97	(3,82)
0,005	(1,04	—	—	—
0,002	—	2,20	—	—
0,001	—	—	3,08	—

Jeżeli wyłączymy wartości K dla 2 n roztworu sacharozy i obliczymy przeciętne K dla różnych stosunków $\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{sacharoza}]}$, to znajdziemy następujący szereg:

Stosunek $\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{sachar.}]}$ →	5	2,0—2,5	1	0,4—0,5	0,2—0,25	0,1	0,04—0,05
Stała dysocjacji sacharozy $K \cdot 10^{-13}$	0,32	0,34	0,64	1,00	1,66	2,07	2,19

Na wykresie (rys. 3) mamy uwidocznioną zależność K od stosunku stężeń NaOH i sacharozy.

Trudno jest, w dzisiejszym stanie badań, powiedzieć, czy znaleziona przez nas zależność K od liczby moli NaOH, przypadających na mol sacharozy, pochodzi z pewnego błędu (lub pewnych błędów), uczynionych w założeniach, na których oparto pomiary i obliczenia, (np.



Rys. 3.
Zależność stałej dysocjacji sacharozy od stosunku:
 $\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{sacharoza}]}$

z wpływu potencjału dyfuzyjnego, z założenia o całkowitej dysocjacji cukrzanu sodowego, z zastosowania prawa dysocjacji do względnie stężonych roztworów i t. d.), czy też wyraża w dostatecznym przybliżeniu istotny stan rzeczy. Większe stężenia sacharozy mogłyby jeszcze okazać wpływ przez zmianę stałej dielektrycznej. Prowadzone przez nas obecnie pomiary przewodnictwa elektrolitycznego czystych wodnych roztworów NaOH i roztworów zawierających sacharozę, wykonywane dla tych samych stężeń NaOH i sacharozy, co oznaczenia p_H , rzuca może światło na wskazane odchylenia.

Gdyby zależność K od stosunku $\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{sacharoza}]}$ okazała się realna, to mogłaby znaleźć następujące wytłumaczenie. Sacharoza, jak wiadomo, posiada 8 grup wodorotlenowych i daje odpowiednie pochodne, np. ośmiooctan sacharozy. Tlenki wapniowców dają cukrzany o różnym stosunku zasady do cukru, np. znane są: cukrzan jednowapniowy— $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$, cukrzan dwuwapniowy— $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{CaO}$, cukrzan trójwapniowy $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO}$. Wolno myśleć, że i NaOH może dawać cukrzany o różnym stosunku [NaOH] do [sacharozy], w których sacharoza występuje jako „kwas” wielozasadowy, dając oprócz jednowartościowych anionów (S') dwuwartościowe (S''), trójwartościowe (S''') i t. d. Stała dysocjacji poszczególnych grup OH może być różna, jak to np. mamy dla dwuzasadowego kwasu węglowego. Upraszczającym będzie przyjęcie, że sacharoza jest kwasem dwuzasadowym i że pierwszemu stopniowi dysocjacji odpowiada wyższa stała K_1 , a drugiemu — niższa K_2 .

Przy reakcji dużej ilości sacharozy z małą ilością NaOH (niski stosunek $\frac{[\text{NaOH}]}{[\text{sacharoza}]}$) występuje głównie kwasowy charakter silniejszej grupy kwasowej i znaleziona zostaje wyższa stała dysocjacji, zbliżona do K_1 ; odwrotnie przy reakcji dużej ilości ługu z małą ilością sacharozy występuje głównie lub wyłącznie kwasowy charakter słabszej grupy kwasowej i znaleziona zostaje niższa stała dysocjacji, zbliżona do K_2 . Sądząc z naszych pomiarów stała dysocjacji silniejszej grupy OH byłaby zbliżona do $K_1 = 3\text{--}4 \cdot 10^{-13}$ (w 18°); stała dysocjacji słabszej grupy (słabszych grup) OH zbliżałaby się do $K_2 = 0,3 \cdot 10^{-13}$. P. Hirsch i R. Schlögl na innej drodze dochodzą do przekonania, że sacharoza zachowuje się wobec NaOH jak kwas wielozasadowy (dwuzasadowy) i obliczają: $K_1 = 3,1 \cdot 10^{-13}$ i $K_2 = 0,30 \cdot 10^{-13}$ (w 25°).

Streszczenie.

Wykonano oznaczenia p_H wodnych roztworów NaOH i roztworów NaOH w roztworach sacharozy, dla różnych stężeń NaOH (od 0,0002 n do 1,0 n) i sacharozy (od 0,2 n do 2,0 n). Z danych tych

obliczono stałą dysocjacji sacharozy. Przyjmując sacharozę za kwas wielozasadowy (dwuzasadowy), znaleziono dla pierwszego stopnia dysocjacji $K_1 = \text{ok. } 3\text{--}4,10^{-13}$, a dla drugiego stopnia $K_2 = \text{ok. } 0,3 \cdot 10^{-13}$.

Styczeń 1934 r.

Zakład Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

On a effectué le dosage des p_H des solutions aqueuses de NaOH et de ceux des solutions de NaOH dans des solutions du saccharose pour des concentrations différentes de NaOH (depuis 0,0002 n jusqu'à 1,0 n) ainsi que de celles du saccharose (depuis 0,2 n jusqu'à 2,0 n). Les données obtenues ont servi à calculer la constante de la dissociation du saccharose. Supposant que le saccharose est un acide polyvalent (divalent) on a déterminé pour le premier degré de sa dissociation $K_1 = \text{env. } 3\text{--}4,10^{-13}$ et pour le second degré — $K_2 = \text{env. } 0,3 \cdot 10^{-13}$.

Janvier 1934.

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

