

p_H roztworów wapna w wodzie i roztworach sacharozy.

Le p_H des solutions de l'hydroxyde de calcium dans l'eau et des solutions de saccharose.

(Otrzymano 25.V.36 r.)

W pracy K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego¹⁾ przytoczone zostały wyniki pomiarów p_H roztworów NaOH w wodzie i w roztworach sacharozy dla różnych stężeń jednej i drugiej substancji oraz próba obliczenia na zasadzie tych pomiarów stałej dysocjacji sacharozy. Praca niniejsza stoi z poprzednią w bezpośrednim związku. Oprócz ogólnego celu, jakim jest opracowanie fizyko-chemicznych podstaw roztworów t. zw. cukrzanów, ma ona na celu zadośćuczynić potrzebom chemii przemysłu cukrowniczego, mającego stale do czynienia z układem: woda—wapno—sacharoza; w szczególności pomiary te były nam potrzebne do wyjaśnienia zjawiska rozpuszczania się wapna w wodzie i w roztworach sacharozy.

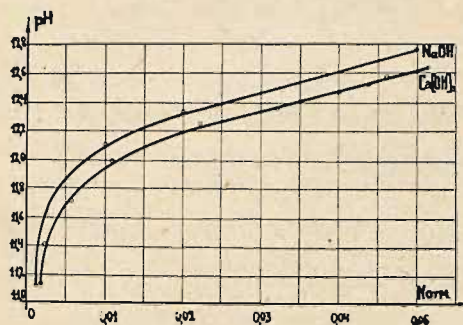
Jako sacharozy, używaliśmy wyborowego kryształu rafinowanego, przemysłowego 75% alkoholem i wysuszonego w próżni w 30°. Wapno, z którym pracowaliśmy, wypalone było z marmuru kieleckiego. Z wapna tego przyrządzaliśmy mleko wapienne, w którym oznaczaliśmy zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ metodą fenolową. Podstawowe, stężone roztwory o potrzebnym stężeniu sacharozy i wapna przyrządzaliśmy w zwykły sposób; przez rozcieńczanie ich roztworem sacharozy o tym samym stężeniu otrzymywaliśmy roztwory o różnym stężeniu wapna. Przed wykonaniem pomiaru sprawdzano miano roztworu (zawartość wapna) i stężenie sacharozy (polaryzacją po zobojętnieniu).

Przyrządy i metodyka wykonania pomiarów p_H były takie same, jak w cytowanej pracy K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego.

1. p_H roztworów wapna w wodzie.

Wyniki tych pomiarów, wykonanych częściowo przez p. inż. Wł. Żero, ogłoszone już były w jednej z prac K. Smoleńskiego i Wł. Żero²⁾. Wyniki są bliskie danych, znalezionych przez E. Saalmanna³⁾. Przytaczamy tu tylko pomiary tych stężeń, o których będzie mowa dalej (tabl. 1). Wykres (rys. 1) podaje zależność p_H od stężeń dla roztworów wodnych: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i NaOH.

W tabl. 2 mamy zestawione (według wyników naszych prac) stopnie dysocjacji (aktywności) roztworów wodnych $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i NaOH, jako stosunki stężeń jonów wodorotlenowych do ogólnego stężenia zasady.



Rys. 1.

p_H wodnych roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i NaOH .

T a b l i c a 1.

p_H roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie

Stężenie	p_H
0,02 n	12,23
0,01 „	11,96
0,005 „	11,68

T a b l i c a 2.

Stopień dysocjacji wodnych roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i NaOH

Stężenie zasady	p_H	Stopień dysocjacji
W roztworach $\text{Ca}(\text{OH})_2$		
0,02 n	12,23	0,722
0,01 „	11,96	0,776
0,005 „	11,68	0,815
W roztworach NaOH		
0,02 „	12,34	0,810
0,01 „	12,09	0,912

Dane tej tablicy i wykres (rys. 1) ilustrują znany fakt, iż $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nawet w rozcieńczonych roztworach, jest zasadą wyraźnie słabszą, aniżeli NaOH .

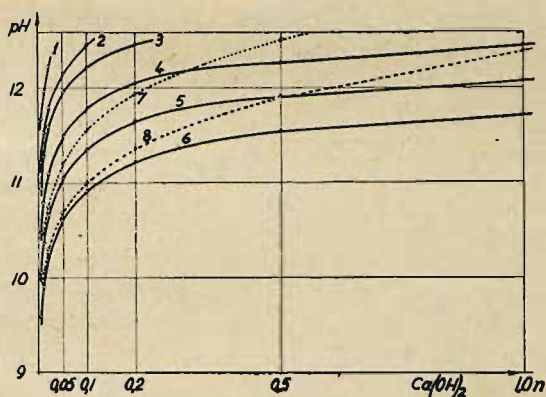
2. p_H roztworów wapna w roztworach sacharozy.

Zbadane zostały roztwory o stężeniach: sacharozy 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0 n i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 1,0, 0,5, 0,2, 0,1 0,05, 0,02, 0,01 i 0,005 n. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność wapna nie wszystkie kombinacje tych stężeń można było otrzymać; dotyczy to słabszych roztworów sacharozy.

T a b l i c a 3.
 p_H roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w roztworach sacharozy.

Stężenie $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Stężenie sacharozy					
	0,0	0,1 n	0,2 n	0,5 n	1,1 n	2,0 n
1,0 n	—	—	—	12,46	12,08	11,71
0,5 „	—	—	—	12,28	11,90	11,55
0,2 „	—	—	12,47	12,06	11,65	11,21
0,1 „	—	12,46	12,23	11,79	11,35	10,92
0,05 „	—	12,16	11,96	11,79	11,05	10,60
0,02 „	12,23	11,79	11,59	11,10	10,66	10,21
0,01 „	11,96	11,53	11,27	10,78	10,36	9,90
0,005 „	11,68	11,21	10,94	10,48	10,05	9,59

Osiągnięte wyniki zestawione są w tabl. 3.



Rys. 2.

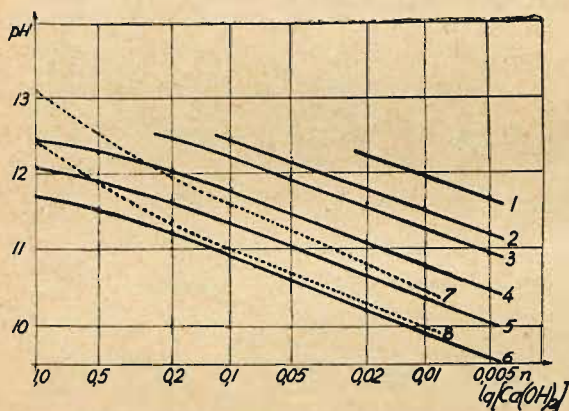
Zależność p_H od stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w roztworach sacharozy. (Krzywa 1 — w czysto wodnym roztworze; 2 — w roztw. 0,1 n sacharozy; 3 — 0,2 n sachar.; 4 — 0,5 n sacharozy; 5 — 1,0 n sachar.; 6 — 2 n sachar.; 7 i 8 — roztwory NaOH w 1,0 i 2,0 n roztw. sacharozy).

Wykres (rys. 2) ilustruje zależność p_H od stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla roztworów sacharozy różnego stężenia. Na wykresie tym przyrysowaliśmy także parę krzywych tej samej zależności dla NaOH (linje kropkowane). Ogólny charakter krzywych dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest taki sam, jak dla NaOH ; jednakże wobec tego samego stężenia sacharozy krzywe dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ idą zawsze poniżej krzywych dla NaOH , t. j. roztwory $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z pewnem stężeniem (równoważnikowem) zasady i sacharozy posiadają zawsze niższe p_H , aniżeli także roztwory NaOH . Różnica ta w roztworach z tem samym stężeniem sacharozy zmniejsza się w miarę spadku stężenia zasady. Np. mamy dla stężenia sacharozy 0,5 n:

Stężenie zasady	p_H roztw. NaOH	p_H roztw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Różnica
1,0 n	13,50;	12,46;	1,04
0,2 „	12,46;	12,06;	0,40
0,02 „	11,21;	11,10;	0,11

Źródłem tej różnicy p_H jest, oczywiście, niższy stopień dysocjacji (aktywności) wodnych roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w porównaniu z NaOH .

Na rys. 3 podajemy jeszcze zależność: $p_H \rightarrow \lg c$ — (stężenie zasady), czyli zależność — $\lg [\text{H}^+] \rightarrow \lg [\text{MeOH}]$. Jak widzimy z wykresu, zależność



Rys. 3.

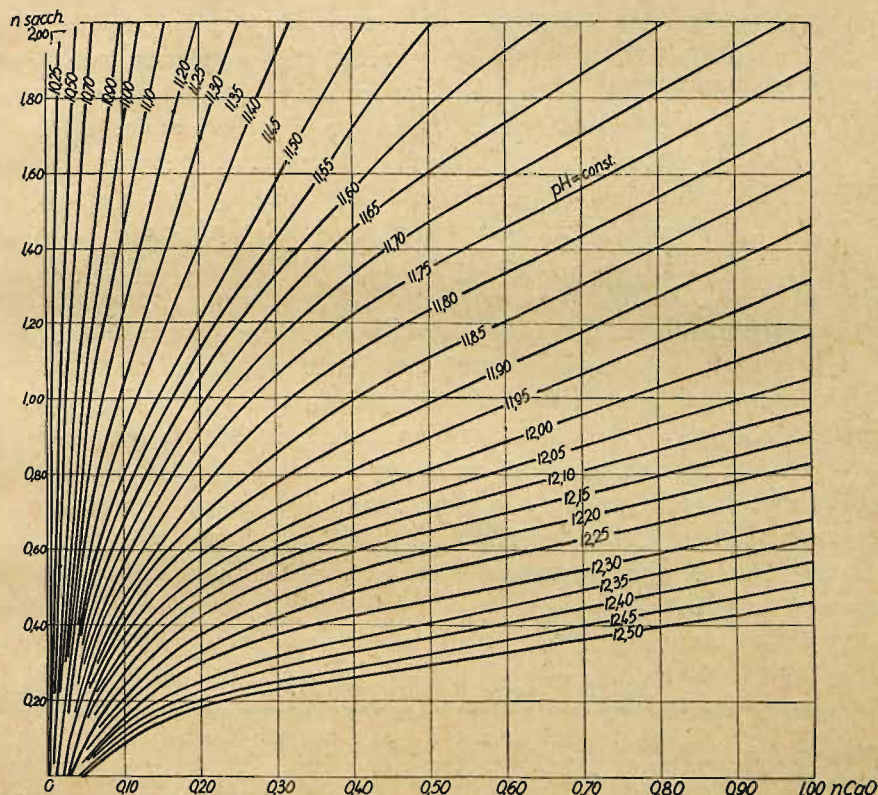
Zależność p_H od logarytmów stężeń $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Krzywe 1, 2, 3 i t. d. odpowiadają tym samym roztworom, jak na rys. 2).

ta dla niskich stężeń zasady (aż do 0,2 n) jest prostolinijna, skąd wynika że stężenie jonów wodorotlenowych jest proporcjonalne do stężenia użytej zasady: $[\text{OH}^-] = K \cdot [\text{MeOH}]$. Dla wyższych stężeń zasady (0,2 do 1,0 n), mamy odchylenia od prostoliniżności, inne dla NaOH (p_H podwyższone), inne dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p_H obniżone). Wzrost p_H w roztworach o dużym stężeniu NaOH może znaleźć wytłumaczenie w tym fakcie, że mamy wtedy znaczne obniżenie stałej dysocjacji sacharozy w związku prawdopodobnie ze znacznym występowaniem dysocjacji drugiego stopnia. Obniżenie p_H dla dużych stężeń $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stoi, zapewne, w związku: 1) ze znacznie niższymi p_H odpowiednich roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w porównaniu z roztworami NaOH i przez to ze znacznie niższym stopniem dysocjacji (sacharozy) drugiego stopnia i 2) ze znacznym spadkiem stopnia dysocjacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ przy dużych stężeniach.

Na rys. 4. podajemy diagramat, umożliwiający znalezienie p_H roztworu o znanym stężeniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (oś odciętych) i sacharozy (oś rzędnych). Mamy tu szereg linii „izo- p_H -owych”, t. j. linii jednakowego p_H . Dane do tego wykresu otrzymano w ten sposób, że na wykresie (rys. 2) przeprowadzono szereg linii poziomych, odpowiadających różnym p_H i oznaczono punkty ich przecięcia z krzywami zależności p_H od stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla roztworów sacharozy o różnym stężeniu. Zastrzec się musimy, że wykres nasz nie może rościć pretensyj do zbyt wysokiego stopnia dokładności, jako że wykreślony został na zasadzie niezbyt licznych krzy-

wych wykresu rys. 2 i uzupełniony być musiał częściowo przez ekstrapolację.

W pracy K. Smoleńskiego i Wł. Żero p. t. „O rozpuszczalności wapna w wodzie i w roztworach sacharozy²⁾” autorzy doszli do przekonania, że krzywe rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy w różnych temperaturach, w zależności od stężeń sacharozy, są krzywymi „izo- p_H -owymi”; przytem każdej temperaturze odpowiada pewne p_H , bliskie do p_H roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej tempe-



Rys. 4.

Wykres wartości p_H dla roztworów o różnym stężeniu $Ca(OH)_2$ i sacharozy (krzywe izo- p_H -owe).

raturze. Np. rozpuszczanie wapna w 20° w roztworach sacharozy o różnych stężeniach prowadzi do roztworów o $p_H = 12,50$. Porównanie krzywych wykresu rys. 4 niniejszej pracy (w zakresie p_H od 12,0 do 12,5) z krzywami wykresu rys. 3 wskazanej pracy, ilustrującymi rozpuszczalność wapna w zależności od temperatury i stężenia sacharozy (po uwzględnieniu innego układu osi rzędnych) potwierdza tezę, wysuniętą przez K.

Smoleńskiego i W. Żero. Mając tablicę rozpuszczalności wapna w wodzie w różnych temperaturach i znając p_H tych roztworów, można z krzywych *izo- p_H -owych* rys. 4 odnaleźć, z pewnem przybliżeniem, rozpuszczalność wapna w różnych temperaturach dla różnych stężeń sacharozy.

3. Stała dysocjacji sacharozy.

W cytowanej na wstępie pracy K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego autorzy na zasadzie pomiarów p_H roztworów NaOH o różnych stężeniach, w czystej wodzie i w roztworach sacharozy o różnem stężeniu, obliczyli stałą dysocjacji sacharozy K w poszczególnych roztworach i znaleźli, że K zmienia się w szerokich granicach od $0,3 \cdot 10^{-13}$ aż do ok. $3 \cdot 4 \cdot 10^{-13}$. Jednakże dla roztworów o jednakowym stosunku $\beta = [\text{NaOH}]/[\text{sacharoza}]$ współczynniki K są mniej więcej stałe; stała dysocjacji wzrasta ze spadkiem stosunku β . Prowadzi to autorów do przypuszczenia, że sacharoza, jest „kwasem” wielozasadowym, a w pierwszym przybliżeniu dwuzasadowym, dla którego stała dysocjacji pierwszego stopnia $K_1 = \text{ok. } 3 \cdot 10^{-13}$, a drugiego stopnia $K_2 = \text{ok. } 0,3 \cdot 10^{-13}$. W pracy tychże autorów „O skręcalności optycznej alkalicznych roztworów sacharozy” przypuszczenie to znajduje dalsze rozwinięcie i potwierdzenie.

Było rzeczą ciekawą przekonać się, jakie wypadną wartości stałej dysocjacji z nowych pomiarów, dotyczących p_H roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w roztworach sacharozy. Niestety, mała rozpuszczalność wapna w wodzie, pozwalająca na otrzymanie roztworów tylko poniżej 0,05 n, pozwoliła na obliczanie stałej dysocjacji sacharozy tylko w przypadku niskich stężeń wapna: 0,02 n, 0,01 n i 0,005 n. Tablica 4 zestawia wyniki obliczeń; dla porównania przytoczone są wartości K , obliczone dla odpowiednich roztworów NaOH.

T a b l i c a 4.
Stałe dysocjacji sacharozy $K \cdot 10^{13}$

Stężenie zasady	Stężenie sacharozy				
	0,1 n	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	W roztworach $\text{Ca}(\text{OH})_2$				
0,02 n	1,27	1,18	1,69	2,49	3,52
0,01 „	1,20	1,35	1,94	2,63	3,92
0,005 „	1,34	1,58	2,16	2,80	4,14
NaOH	W roztworach NaOH				
0,02 n	—	1,94	1,99	2,92	3,82
0,01 „	—	2,04	2,23	2,97	4,86

Z zestawienia widzimy, że stałe dysocjacji sacharozy, obliczone z roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$, są zbliżone do tych, jakie otrzymano dawniej dla odpowiadających im roztworów NaOH , ale nieco niższe; podobnie, jak dla roztworów NaOH , stała K wrasta ze wzrostem stężenia sacharozy i ze spadkiem stężenia zasady. Nie znajdujemy więc w nowym materiale doświadczalnym nic, co by przeczyło przypuszczeniu, wypowiedzianemu przez K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego o dwóch stopniach dysocjacji sacharozy.

Streszczenie.

Autorzy podają wyniki pomiarów p_H roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w czystej wodzie i w roztworach sacharozy o różnym stężeniu.

Do pracy dołączony jest wykres linii „izo- p_H -owych“, pozwalający odnaleźć p_H roztworów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w roztworach sacharozy dla różnych stężeń jednej i drugiej substancji. Wyniki pomiarów potwierdzają wypowiedziane dawniej przez jednego z autorów mniemanie, iż sacharoza w alkalicznych roztworach zachowuje się, jak niezmiernie słaby kwas dwuzasadowy, dla którego stała dysocjacji pierwszego stopnia wynosi $K_1 \approx 3,0 \cdot 10^{-13}$, a drugiego stopnia $K_2 \approx 3,0 \cdot 10^{-14}$.

R é s u m é.

Les auteurs présentent les résultats de leurs mesures du p_H des solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau pure et dans des solutions de saccharose de différentes concentrations. Le travail contient un graphique des courbes „iso- p_H -iques“ qui permet de trouver le p_H des solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans des solutions de saccharose pour différentes concentrations des deux substances. Les résultats des mesures confirment la supposition avancée antérieurement par l'un des auteurs, que dans des solutions alcalines le saccharose joue le rôle d'un acide dibasique très faible dont la constante de la première dissociation $K_1 = \text{environ } 3,0 \times 10^{-13}$, celle de la deuxième $K_2 = \text{environ } 3,0 \times 10^{-14}$.

Zakład Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej.

P R Z Y P I S Y.

- 1) K. Smoleński i W. Kozłowski, Bull. Acad. Pol. A., 161, (1934); Roczniki Chem. 14 1262, (1934); Gaz. Cukr. 74, 206, (1934).
- 2) K. Smoleński i W. Żero, Bull. Acad. Pol., A., 586 (1935); Roczniki Chem. 16, 24 (1936); Gaz. Cukr. 77, 277 (1935).
- 3) E. Saalmann, Z. Ver. deutsch. Zuckerind 83, 963 (1933).