

Štúdium fázového diagramu vody a podvojnej zlúčeniny D-glukózy s chloridom sodným

ANDREJ SMELÍK — PETER ŠIMKO

Súhrn. Práca sa zaoberá stanovením oblasti kryštalizácie podvojnej zlúčeniny D-glukózy s chloridom sodným v intervale teplôt od 25 do 95 °C, ako aj spôsobom jej prípravy a izolácie.

V práci sme sa zaoberali aj možnosťou získať čistú D-glukózu z roztoku podvojnej zlúčeniny adsorpciou chloridu sodného. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že najlepším adsorbentom bolo aktívne uhlie.

D-glukóza ako jedna zo základných surovín súčasného potravinárskeho priemyslu sa získava niekoľkými spôsobmi. Pri výrobe D-glukózy pomocou kyslej hydrolýzy kyselinou chlorovodíkovou vzniká zo surovín obsahujúcich celulózu (drevo, slama) po neutralizácii s hydroxidom sodným aj chlorid sodný, ktorý s D-glukózou ľahko vytvára kryštalizát podvojnej zlúčeniny v tomto obvyklom zastúpení svojich komponentov: $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$.

Štúdium štruktúry kryštálov podvojnej zlúčeniny ukázalo, že sa morfológicky líšia od kryštálov D-glukózy a z hľadiska svojej chemickej stavby predstavujú podvojnú zlúčeninu D-glukózy a chloridu sodného [1].

Bruner [2] predpokladal, že zlúčenina má ekvimolárne zastúpenie D-glukózy a chloridu sodného.

Matsuura [3, 4] zistil, že heterogénna rovnovážna sústava D-glukózy, chloridu sodného a vody má v tuhej fáze pri teplote 24 °C sumárny vzorec $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot NaCl \cdot H_2O$.

Kravčenko [5] a Glazková [6] skúmali predovšetkým dobu kryštalizácie podvojnej zlúčeniny v závislosti od množstva rozpúšťadla, stupňa presýtenia a teploty. Zistili, že jej kryštalizácia pri stálom množstve rozpúšťadla prebieha v dvoch smeroch: pri konštantnej teplote klesá stupeň presýtenia komponentov, kým pri klesajúcej teplote nadobúda stupeň presýtenia konštantnú hod-

Doc. Ing. Andrej Smelík, CSc., Ing. Peter Šimko, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

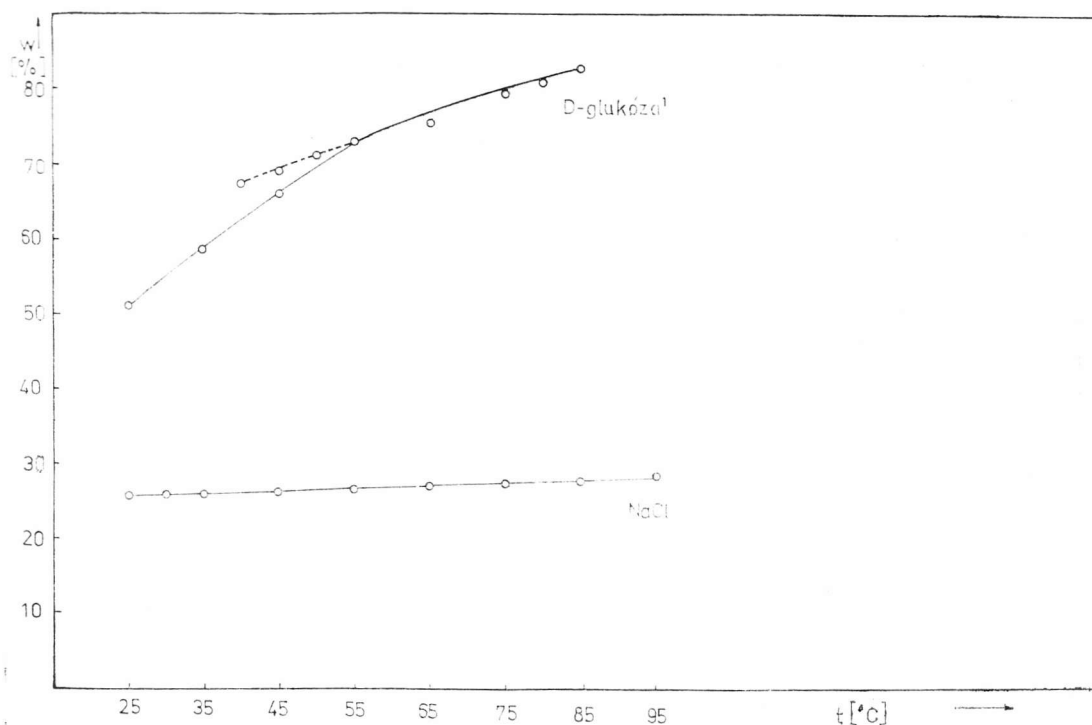
notu. Poukázali na významný technologický faktor — možnosť izolácie D-glukózy z jej podvojnej zlúčeniny.

V rámci našej práce sme experimentálne vymedzili oblasť kryštalizácie podvojnej zlúčeniny s cieľom izolovať D-glukózu z komplexu podvojnej zlúčeniny.

Experimentálna časť

Na stanovenie rozpustnosti chloridu sodného v roztoku D-glukózy pri rôznych teplotách sme využili závislosť zmeny indexu lomu n_{20}^D od obsahu sušiny (w), ktorá sa zisťovala na Abbého refraktometri (výrobok firmy Carl Zeiss Jena). Pri teplotách 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85 a 95 °C sa stanovila rozpustnosť chloridu sodného vo vode pri stúpajúcej koncentrácii D-glukózy [7]. Závislosť rozpustnosti D-glukózy a chloridu sodného vo vode znázorňuje obrázok 1.

Na základe fázového diagramu vody a podvojnej zlúčeniny D-glukózy s chloridom sodným, ktorý sme zistili, sme si podvojnú zlúčeninu pripravili takto:



Obr. 1. Rozpustnosť D-glukózy a NaCl vo vode v závislosti od teploty.
Fig. 1. Solubility of D-glucose and NaCl in water depending on temperature. ¹D-Glucose.

pri teplote 85 °C sme si pripravili roztok D-glukózy koncentrácie 65 %, pridali chlorid sodný v množstve 20 % počítaných na hmotnosť roztoku. Po jeho rozpustení sa systém nechal kryštalizovať pri teplote 21 °C. Po skončení kryštalizácie, t. j. po 24 hodinách, sme kryštály oddelili od kryštalizačného lúhu na sklenej frite S-1 a premyli 96 % etylalkoholom. Prípravok sa sušil v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 80 ± 5 °C do konštantnej hmotnosti. Identita a rovnorodosť kryštálov podvojnej zlúčeniny sa v prvom stupni prekontrolovala pod stereoskopickým mikroskopom.

Pri analýze sme vychádzali z týchto základných fyzikálnochemických vlastností podvojnej zlúčeniny, D-glukózy a chloridu sodného (tab. 1).

Tabuľka 1. Niektoré vybrané fyzikálnochemické vlastnosti D-glukózy, chloridu sodného a podvojnej zlúčeniny
Table 1. Some selected physical and chemical properties of D-glucose, sodium chloride and double compound

	D-glukóza ¹	Chlorid sodný ²	Podvojná zlúčenina ³
1	C ₆ H ₁₂ O ₆	NaCl	(C ₆ H ₁₂ O ₆) ₂ · NaCl · H ₂ O
2	180,16	58,44	418,76
3	romboický bisfenoid ⁴	kubický ⁵	šesthranné pyramídy alebo jednoduché romboidy ⁶

1 — sumárny vzorec chemickej zlúčeniny, 2 — relatívna molekulová hmotnosť [g.mol⁻¹], 3 — kryštalický útvar.

1 — overall formula of the chemical compound, 2 — relative molecular mass [g mol⁻¹], 3 — crystalline formation.

¹D-Glucose; ²Sodium chloride; ³Double compound; ⁴Rhombic; ⁵Cubic; ⁶Hexagonal pyramids or simplerhombi.

Obsah konštitučnej vody sme stanovili z rozdielu hmotnosti $10 \pm 0,0001$ g návažku podvojnej zlúčeniny, ktorá sa sušila v teplovzdušnej sušiarňi pri teplote 130 ± 10 °C do konštantnej hmotnosti.

Hmotnostné zastúpenie chloridu sodného v podvojnej zlúčenine sme stanovili na základe kvantitatívnej analýzy chloridov Mohrovou metódou.

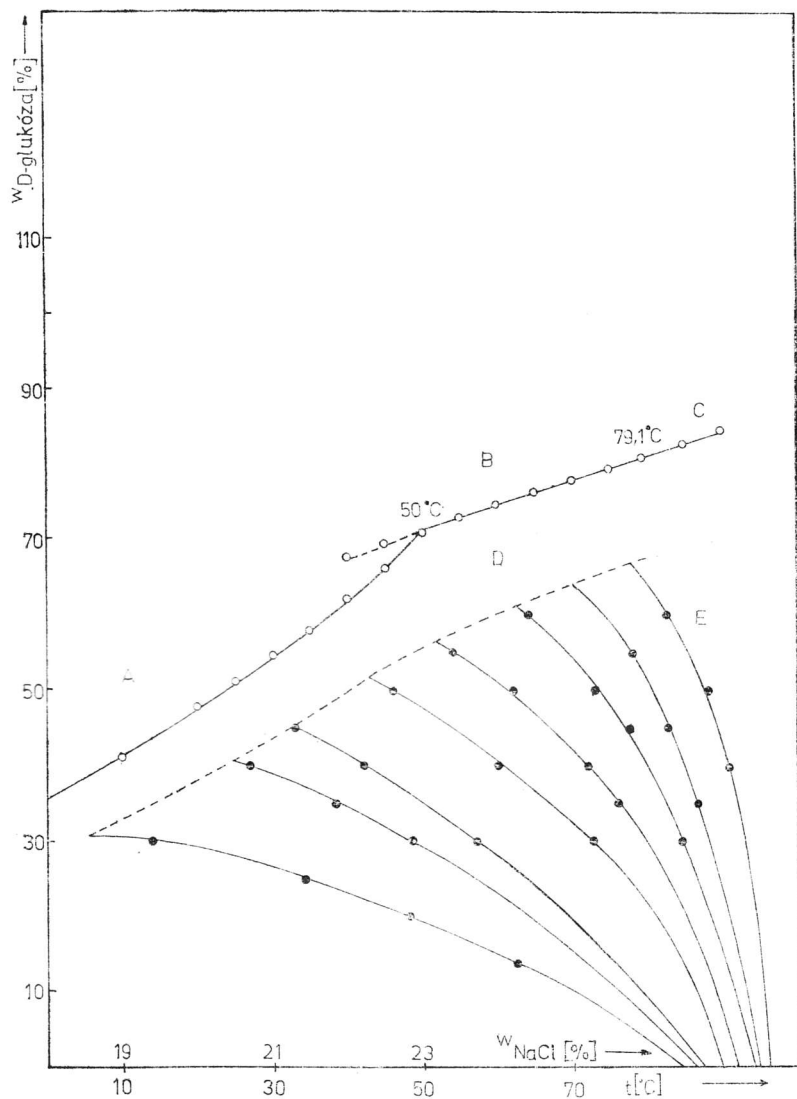
Kvantitatívne zastúpenie D-glukózy vo vzorke sme obdržali po odpočítaní obsahu konštitučnej vody a chloridu sodného od návažku podvojnej zlúčeniny.

Pri pokusoch so separáciou chloridu sodného z roztoku podvojnej zlúčeniny sme postupne prešetrili adsorpčnú schopnosť oxidu hlinitého, infuzórievej hlinky, celulózy a aktívneho uhlia. Adsorbenty sme aplikovali v rozličných množstvách v teplotnom intervale od 50 do 95 °C.

Výsledky a diskusia

Namerané hodnoty rozpustnosti chloridu sodného v roztoku D-glukózy uvádza tabuľka 2. Na základe týchto hodnôt sme zostrojili obrázok 2.

Obrázok 2 znázorňuje oblasť rozpustnosti podvojnej zlúčeniny v závislosti



Obr. 2. Oblasť kryštalizácie podvojnej zlúčeniny D-glukózy a NaCl.

Fig. 2. Crystallization area of the double compound of D-glucose and NaCl. w D-glucose.

od teploty, ktorá sa nachádza medzi hranicou nasýtenia roztoku chloridu sodného a hranicou nasýtenia roztoku D-glukózy. Na osi x je modulovaná teplota v °C, ako aj koncentrácia chloridu sodného v percentách. Na osi y je modulovaná koncentrácia D-glukózy v percentách. Rozpusťnosť D-glukózy vo vode charakterizuje predovšetkým oblasť A, ktorá ohraničuje oblasť kryštalizácie monohydrátu α -D-glukózy v teplotnom intervale 0 až 50 °C. Oblasť B vymedzuje kryštalizáciu bezvodnej α -D-glukózy v intervale teplôt od 50 do 79,1 °C s nestabilným úsekom do teploty 40 °C. V oblasti C kryštalizuje hemihydrát di- α,β -D-glukózy v intervale teplôt od 79,1 do 100 °C. Z ohraničenia oblasťou E, čo je rozpusťnosť chloridu sodného v roztoku D-glukózy vyplýva, že oblasť kryštalizácie dvojvodnej zlúčeniny D-glukózy a chloridu sodného v intervale teplôt od 25 do 95 °C patrí oblasti D. Pokusy ukázali, že pri odstra-

Tabuľka 2. Rozpusťnosť chloridu sodného vo vodných roztokoch D-glukózy
Table 2. Solubility of sodium chloride in water solutions of D-glucose

$w(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ [%]	$w(\text{NaCl})$ v 100 g roztoku ¹ [%]							
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C	95 °C
10	25,0	—	—	—	—	—	—	—
20	22,8	24,5	—	—	—	—	—	—
30	19,4	22,8	23,7	25,3	—	26,5	—	—
35	18,5	21,8	—	—	25,6	—	26,7	—
40	18,5	20,8	22,2	24,0	25,2	—	—	27,1
45	—	20,5	21,3	—	—	25,8	26,3	—
50	—	20,5	21,2	22,6	24,2	25,3	—	26,8
55	—	—	21,2	22,3	23,4	—	25,8	—
60	—	—	—	22,3	23,2	24,4	—	26,3
65	—	—	—	—	23,2	24,3	25,0	—
70	—	—	—	—	—	24,3	25,0	25,8
75	—	—	—	—	—	—	—	25,8

$w(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ — koncentrácia D-glukózy vyjadrená v % vodného roztoku; Concentration of D-glucose expressed in % of water solution.

$w(\text{NaCl})$ — koncentrácia chloridu sodného vyjadrená v % v roztoku D-glukózy; Concentration of sodium chloride expressed in % in D-glucose solution.

¹ $w(\text{NaCl})$ in 100 g of solution.

Tabuľka 3. Adsorpčná schopnosť jednotlivých druhov adsorbentov ($t = 95$ °C)
Table 3. Adsorbing ability of individual types of adsorbents ($t = 95$ °C)

Druh adsorbentu ¹	Adsorbované množstvo NaCl ² [%]
Aktívne uhlie ³	90,4
Al_2O_3	6,0
Hlinka ⁴	14,4
Celulóza ⁵	16,7

¹Adsorbent type; ²Adsorbed quantity of NaCl; ³Activated carbon; ⁴Clay; ⁵Cellulose.

ňovanie chloridu sodného z roztoku podvojnej zlúčeniny treba aplikovať adsorbenty v množstve 3 % vzhľadom na roztok, keď adsorbenty pri teplote 95 °C vykazovali maximálnu účinnosť. Ako vyplýva z tabuľky 3, najvyššiu adsorpčnú schopnosť vykazovalo aktívne uhlie.

Výhodou použitia aktívneho uhlia je aj jeho dostupnosť a nízka cena, ako aj skutočnosť, že sa dá ľahko regenerovať vypieraním chloridu sodného vodou.

Literatúra

1. LEBEDEV, N. V. — LJUBIN, B. O.: *Ž. prikl. Chim.*, 1950, s. 409.
2. BRUNER, J.: *Ann. Pharm.*, 1938, s. 316.
3. MATSUURA, N.: *Stärke*, 14, 1962, s. 269.
4. MATSUURA, N.: *Bull. Chem. Soc.*, 1967, s. 44.
5. KRAVČENKO, A. A.: *Sachar. Prom.*, 36, 1962, s. 11.
6. GLAZKOVÁ, V.: *Ž. prikl. Chim.*, 1, 1967, s. 199.
7. SMELÍK, A.: *Závěrečná správa*. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1971.

Исследование фазовой диаграммы воды и бинарного соединения глюкозы с хлористым натрием

Резюме

Работа трактует об определении области кристаллизации бинарного соединения D-глюкозы с хлористым натрием в интервале температур от 25 до 95°C, как и способе ее приготовления и выделения.

В работе мы занимались так же возможностью получения чистой D-глюкозы из раствора бинарного соединения адсорбцией хлористого натрия. Из полученных результатов вытекает, что наилучшим адсорбентом был активный уголь.

Study of the phase diagram of water and the double compound of D-glucose with sodium chloride

Summary

The work deals with determination of the double compound of D-glucose with sodium chloride in the field of crystallization at temperatures ranging from 25 to 95 °C as well as with the mode of its preparation and isolation.

Attention is also paid to the possibility of obtaining pure D-glucose from the solution of double compound by adsorption of sodium chloride. The results indicate that the activated carbon is the best adsorbent.