

A NÁDCUKOR Ű. N. A ÉS B MÓDOSULATAINAK RÖNTGENOGRÁFIAI VIZSGÁLATA.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN- és SASVÁRI KÁLMÁN-tól.

Annak ellenére, hogy a nádcukor egyike a legnagyobb tömegben és ehhez képest rendkívül tiszta állapotban termelt szénvegyületeknek, bizonyos fizikokémiai sajátosságai tekintetében még nincs teljes bizonyosság. Így pl. nem rendelkezünk eléggé kétségtelenül elismert adatokkal fajsúlya és oldódási hője tekintetében, olyannyira, hogy bizonyos megfigyelésekből két különböző módosulat létezésére következtettek.

Ezek a következtetések főleg GRAF¹ és HELDERMANN² közleményein alapulnak. A nádcukor fajsúlyára vonatkozó adatok eléggé ellentmondók, bár az összehasonlításra nem nagyon alkalmasak. GERLACH³ 17·5°-on 1·5813-at mért, PLATO, DOMKE és HARTWIG⁴ 1·5879, ill. 1·5897 értékeket találtak 15°-on. Minthogy GRAF eltérést kapott az etilalkoholból és a metilalkoholból kristályosított nádcukor olvadáspontjai között, HELDERMANN újból megvizsgálta a kérdést oly módon, hogy amsterdami finomítványból készült szirupot kétszerakkora térfogatú etil-, ill. metilalkohollal kevert, a kicsapódott cukrot éterrel és alkohollal mosva, vákuum-exszikkátorban kénsav fölött szárította. Az etilalkohollal kicsapott nádcukorkészítmények fajsúlya 30°-on 1·5816 és 1·5860 közt, a metilalkohollal készültké pedig 1·5713 és 1·5770 (egy esetben 1·5840) között volt. Jellemzőbbnek látszik az oldáshőkben mutat-

¹ Z. ang. Chem. **14** (1901), 1077.

² Z. phys. Chem. **130** (1927), 396.

³ Z. Verein. Deutsch. Zuckerind. **13** (1863), 283.

⁴ U. o. **50** (1900), 982.

kozó különbség; egy molt 400 mol vízben oldva, az oldáshő etilalkoholból kicsapott készítménynél 1088—1095 cal, metilalkoholból kicsapott készítményeknél pedig 813—1021 cal volt. Meg kell azonban jegyezni, hogy az így előállított készítmények, melyeknek szemcsenagyságáról nincsen megbízható adat, nem látszanak alkalmasnak kvantitatív mérésekre. Egyébként a legnagyobb fajsúly HELDERMANN adatai szerint a legnagyobb oldáshővel járt együtt (azon preparátumok közt, melyeknél mindkét adatot meghatározta) éspedig r_{1b} jelű preparátum (etilalkoholból) fs. 1·5848, oldáshő 1095 cal; kis fajsúly pedig kis oldáshővel járt, pl. r_5 jelű preparátum fs. 1·5715, oldáshő 813 cal.

Végeztek azután olvadáspont-meghatározásokat is, ezek azonban SANDERA és MIRCEV¹ szerint nem használhatók, mert már nyomokban jelenlevő nedvesség, invertcukor és hamu erősen befolyásolja az eredményt, sőt a felmelegítés ideje is. A nádcukor megolvasztásánál már bomlás is megy végbe, ami szabad szemmel észrevehető az anyag barnulásáról. Ennek a bomlásnak a reakciósebessége különböző lehet és így az olvadáspont, mely egyébként 160 és 184° közt van, egyáltalában nem mondható jellemző állandónak.

VAVRINECZ GÁBOR főmérnök úr (Kaposvár), aki a nádcukor kristallográfiájával behatóan foglalkozott, volt szíves arra felhívni figyelmünket, hogy röntgensugár segítségével el lehetne dönteni az állítólagos két módosulat létezésének kérdését. Egyszersmind szíves volt metilalkoholból kristályosított, igen szép, átlátszó nádcukorkristálykákat rendelkezésünkre bocsátani, melyek élhossza 1—2 mm volt. VAVRINECZ kolléga úr szívességéért és fáradozásáért e helyen is őszinte köszönetünket fejezzük ki.

A metilalkoholból kristályosított nádcukrot háromféle szempontból vetettük vizsgálat alá: meghatároztuk piezoelektromosságát, fajsúlyát, továbbá kristályrácsának adatait (elemi test, tércsoport, reflexiointenzitások).

Piezoelektromos vizsgálat céljára egy GREENWOOD által megadott rezgőkört használtunk, melyet PEREMARTONI NAGY LAJOS úr

¹ Z. Zuckerind. d. czechoslov. Republ. 58 (1933—34), 193. 59 (1934—35) 204.

volt szíves elkészíteni, miért is neki köszönetet mondunk. Kereskedésbeli nádcukorkristályok ezen készülékben igen jól észlelhető, középérés piezoelektromos effektust mutattak. A VAVRINECZ által előállított kristályok tökéletesen ugyanilyen piezoelektromos hatást adtak, mely az előzővel erősség tekintetében is megegyezett. A vizsgálat tehát piezoelektromos szempontból semmiféle különbséget sem tud kimutatni a két, állítólagos módosulat között.

Részletesebb, nagyszámú adatok röntgenográfiai vizsgálat útján szerezhetők. Ha t. i. a két módosulat molekulái között kémiai, tehát szerkezetbeli különbség volna, akkor ennek feltétlenül meg kellene mutatkoznia a kristályszerkezetben is.

A nádcukor kristályszerkezetéről eddig kevés adatunk van. ASTBURY és MARWICK¹ meghatározták az elemi testet, mely monoklin szfenoidos; élei $a=11.0 \text{ \AA}$, $b=8.7 \text{ \AA}$, $c=7.65 \text{ \AA}$, a β szög $103^\circ 30'$. Ezen túlmenőleg a szerzők nem közölnek további adatokat.

Vizsgálatainknál úgy jártunk el, hogy egyrészt a VAVRINECZ által készített kristályokról, másrészt pedig kereskedésbeli, tehát vizes oldatból kiválasztott kristálycukorral azonos feltételek között készítettünk röntgendiagramm-sorozatokat. Felvételeink az a , b és c tengely körül $CuK\alpha$ sugárzással oszcillációs módszerrel készültek, minden felvételnél 15° -os oszcillációval, a hengeres film effektív átmérője 100 mm volt. Az ily módon készült teljes diagramm-sorozatokon grafikus módszerrel megállapítottuk a reflexiók indexeit és gondos vizuális becsléssel a reflexiók erősségét. Eredményeink összefoglalva az 1. táblázatban találhatók. Ezek szerint a téresoport C_2^2 .

A kétfajta kristályról készült felvételeken található reflexiók teljesen azonosak és a relatív intenzitásuk is megegyeznek egymással. Ebből tehát világos, hogy a vízből kristályosított és a metilalkoholból kivált nádcukorkristályok között semmiféle különbség sincs, ami egyébként PICTET² optikai forgatóképesség-vizsgálatai is megerősítenek. Hátra marad tehát az a kérdés, hogy a fajsúly és az oldáshő különböznek-e a vízből, ill. metilalkoholból kristályosított nádcukor esetében. Bár a rendelkezésünkre álló,

¹ Nature, **127** (1931). 11.

² Helvetica Chim. Acta **11** (1928). 901.

1. táblázat.

A nádcukor reflexióinak intenzitásai. ($Cu K\alpha$).

hkl	sin θ	Int	hkl	sin θ	Int	hkl	sin θ	Int
100	0.072	9	211	.215	12	312	.343	8
200	144	10	11 $\bar{2}$	.221	8	113	.346	9
300	216	12	012	.225	5	12 $\bar{3}$	.350	8
400	288	5	121	.225	8	50 $\bar{1}$	.351	9
500	360	3	220	.228	10	2 $\bar{2}$ 3	.357	2
600	432	7	310	.233	6—7	023	.357	3
700	504	2—3	31 $\bar{1}$	.234	9	140	.361	4
800	576	6	102	.234	5	51 $\bar{1}$	.361	10
900	647	4—5	21 $\bar{2}$	.240	5	510	.370	2—3
1000	719	2—3	112	.251	8	203	.371	9
1100	791	$\frac{1}{2}$	301	.260	4—5	322	.376	9
			221	.264	10	402	.392	7—8
020	.177	10	12 $\bar{2}$	.260	6—7	501	.397	10
040	.354	9	022	.272	10	520	.401	8
060	.531	4	311	.275	8	412	.401	12
080	.708	3	130	.275	10	104	.403	6
0100	.885	2	202	.278	3	204	.405	7
			320	.279	10	033	.409	7
001	.103	12	40 $\bar{1}$	.282	10	223	.411	5
002	.207	9	2 $\bar{2}$ 2	.285	2	114	.413	3—4
003	.310	10	031	.285	8	014	.423	5
004	.414	4	13 $\bar{1}$	.288	2	313	.426	10
005	.517	2	212	.292	10	422	.430	3
006	.621	2—3	122	.294	12	104	.436	3
007	.724	3—4	41 $\bar{1}$	.295	10	610	.441	2
008	.828	1—2	131	.300	8	114	.445	3—4
			410	.301	6	620	.466	5
10 $\bar{1}$	.111	2	230	.302	6—7	204	.469	3—4
110	.114	12	10 $\bar{3}$	.306	10	403	.470	9
011	.136	10	20 $\bar{3}$	.310	7—8	034	.492	5—6
101	.130	15	11 $\bar{3}$	.315	4	423	.502	9
11 $\bar{1}$	.142	12	32 $\bar{2}$	.316	3—4	015	.524	2
111	.165	12	013	.323	1—2			
210	.169	12	222	.330	5			
21 $\bar{1}$	.180	12	302	.332	6			
120	.191	12	032	.336	9			
201	.196	10	420	.338	7			
10 $\bar{2}$	.203	2—3	103	.338	8			
021	.205	10	411	.339	10			
12 $\bar{1}$	.209	8	330	.342	8			

metilalkoholból kristályosított nádcukor mennyisége piknometeres meghatározásra nem volt elegendő, lebegtetési eljárással 20°C-on megmértük fajsúlyát (toluol+bromoformban), mely $s_4^{20}=1.5883$. Kereskedésbeli kristálycukor sűrűségét piknometerral (toluol)

határoztuk meg és $s_4^{20}=1.5907$ értéket kaptunk. A lebegtetési eljárás hibahatárát figyelembe véve, tehát a két sűrűség megegyezik egymással. A röntgenográfiai sűrűség a fenti adatainkból $s_4^{20}=1.584$. Oldáshőmeghatározásokat a rendelkezésünkre álló anyag mennyiségének csekély volta miatt nem végezhattünk, azonban HELDERMANN különböző készítményeinek eltérő oldáshőit a valószínűleg különböző szemcsenagyság és különböző tisztasági fok rovására írhatjuk.

Mindezek szerint tehát a nádcukor ú. n. *A* és *B* módosulatai között röntgenográfiai szempontból semmiféle különbséget sem találtunk és minthogy egyéb fizikai állandóik is megegyeznek, ezen két állítólagos módosulat létezésének feltételezése indokolatlannak bizonyult.

A Széchenyi Tudományos Társaságnak és a Rockefeller-Alapnak hálás köszönetünket fejezzük ki a segítségükkel beszerzett műszerekért.

Budapest, M. kir. József Nádor Műegyetem Kémiai Fizikai Intézete.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1939. június 26-án tartott üléséből.)

ÜBER DIE SOG. A- UND B-MODIFIKATIONEN DES ROHRZUCKERS.

Von ST. v. NÁRAY-SZABÓ und K. SASVÁRI.

Käufliche Rohrzuckerkristalle und aus Methanol kristallisiertes Rohrzucker (dargestellt durch G. VAVRINECZ) wurden piezoelektrisch und röntgenographisch untersucht. Das piezoelektrische Verhalten beider Kristallarten zeigt keine Verschiedenheit. Ebenso finden wir gar keinen Unterschied in der geometrischen Lage und Intensität der Röntgenreflexionen. Die Kanten des Elementarkörpers sind $a=11.0\text{Å}$, $b=8.7\text{Å}$, $c=7.65\text{Å}$, $\beta=103^{\circ}30'$, Raumgruppe C_2^2 . Wir haben also keinen Grund die Existenz zwei verschiedener Kristalliner Modifikationen des Rohrzuckers anzunehmen.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 26. Juni 1939.)