

ÜBER DAS THERMISCHE VERHALTEN VON SACCHARIDEN

MARIANA POPA-LUCHIAN, GH. ROZMARIN und I. A. SCHNEIDER

Lehrstuhl für phys. Chemie der "Al. I. Cuza"-Universität, Iassy, Rumänien

(Eingegangen am 26. Februar 1969)

The thermal decomposition of saccharides under dynamic conditions is treated quantitatively and it is shown that the pattern of the decomposition reaction is specific for different sugar classes. However, three main decomposition stages can be distinguished, although these are partly overlapping. The overlapping increases in the order pentoses, hexoses, disaccharides. The part of the first decomposition decreases in the same order, in favour of the second one.

Da sich beim thermischen Abbau von Cellulosen laut Literaturangaben hauptsächlich 1-Glucose bildet [1], schien es uns wichtig, das thermische Verhalten von Sacchariden zu untersuchen, vor allem weil die Literatur außer einer Arbeit von Loránt [2] diesbezüglich keine Hinweise enthält. Aus den Angaben der erwähnten Arbeit geht hervor, daß alle untersuchten Zuckerarten thermisch instabil sind; inwieweit sich jedoch innerhalb einer Klasse die verschiedenen Saccharide thermisch unterscheiden lassen, blieb ziemlich offen.

In Vorversuchen konnten wir feststellen, daß beim thermischen Abbau unter dynamischen Bedingungen der Abbauprozess von den Arbeitsbedingungen, vor allem von der Aufheizgeschwindigkeit, stark beeinflusst wird. In allen Fällen verlief jedoch der Abbau in mehr oder weniger deutlich unterscheidbaren Abbaustufen, wobei innerhalb derselben Klasse von Verbindungen sichtliche Unterschiede im thermischen Verlauf festzustellen waren. Der thermische Zersetzungsprozess wird in der Reihenfolge Pentosen, Hexosen, Disaccharide allmählich verwickelter. Im Interesse der Vergleichbarkeit werden im folgenden die erhaltenen Ergebnisse nur für eine bestimmte Aufheizgeschwindigkeit (12,4 °C/Min) besprochen.

Die Untersuchungen des thermischen Abbaus von Sacchariden erfolgten in Luft unter dynamischen Arbeitsbedingungen (mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit) mit einem Derivatographen, System Paulik—Paulik—Erdey (MOM Budapest), mit gleichzeitiger Aufzeichnung der T, DTA, TG und DTG-Kurven. Die verwendeten Saccharide verschiedener Herkunft (BDH, Fluka und Merck) waren analysenrein, die Einwaage betrug 20 mg. Es wurde keine Inertsubstanz zugemischt.

Wo es möglich ist, wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse mit den IR-Untersuchungsergebnissen und der Lichtbeständigkeit von Sacchariden, die eingehender

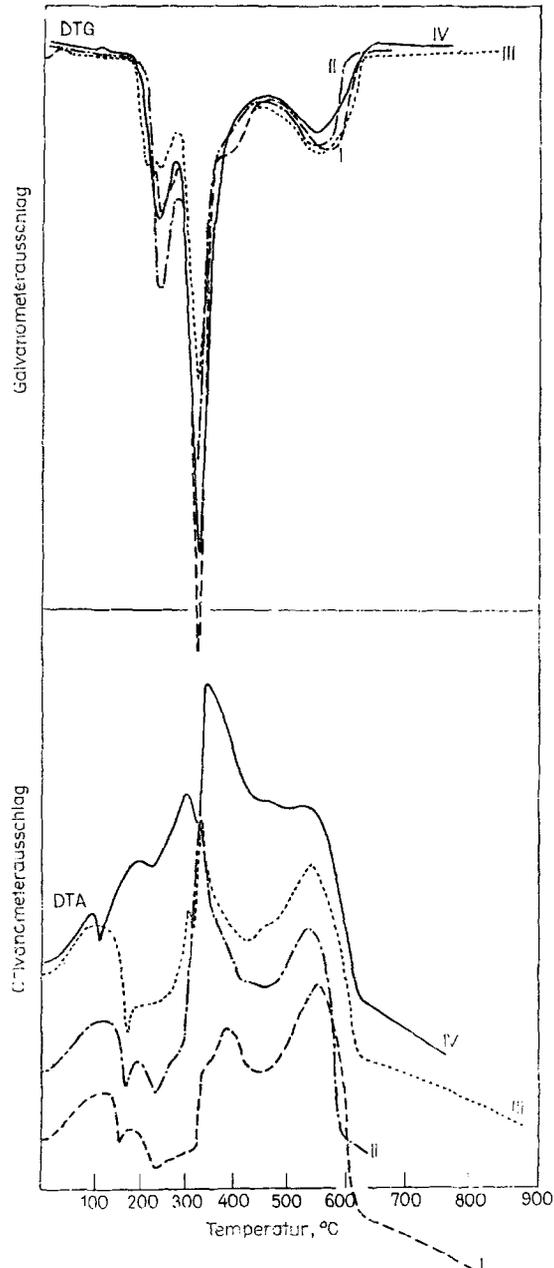


Abb. 1. Thermische Kurven der untersuchten Pentosen. I d(-)-Lyxose; II d(+)-Xylose; III dl-Arabinose; IV d(-)-Ribose

in der Literatur besprochen sind, in Zusammenhang zu bringen. Da weder die Abbauprodukte, noch die Zwischenprodukte analytisch untersucht wurden, werden die erhaltenen Resultate klassenweise nur quantitativ besprochen.

1. Der thermische Abbau von Pentosen

Die unter den angegebenen Verhältnissen erhaltenen DTG-Kurven und DTA-Kurven von d(–)-Ribose, dl-Arabinose, d(–)-Lyxose und d(+)-Xylose sind in Abb. 1 in willkürlichem Maßstab (d. h. in am Registrierpapier in mm abgemessenen) dargestellt. Da auf eine qualitative Aussage vorläufig verzichtet wurde, erübrigte sich eine Eichung der dargestellten Kurven.

Aus den Kurven gehen deutliche Unterschiede vor allem bezüglich des Maßes der verschiedenen Abbaustufen hervor. Obwohl aus den DTG-Kurven auf drei Hauptprozesse geschlossen werden kann, ergeben die DTA-Kurven klar, daß es sich zum Teil um überlagerte Prozesse handelt. Da die Abbauprozesse überwiegend exothermischen Charakter haben, können wir uns nicht der Annahme von Loránt anschließen [2], wonach der Abbau in einer stufenweisen Abgabe von Wasser besteht. Dieser müßte rein endothermischen Charakters sein.

Versuchsweise wurde für den ersten Prozeß die scheinbare Aktivierungsenergie nach Freeman und Carroll [3] berechnet, um die Pentosen nach ihrer Thermostabilität einzuordnen. Wie aus den in Tabelle 1 angeführten Werten hervorgeht, besteht eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Werten der scheinbaren Aktivierungsenergie und den Anfangstemperaturen der Zersetzung (T_i).

Wir möchten darauf hinweisen, daß sich dieselbe Reihenfolge der Pentosen auch aus der Stabilität in UV-Licht und der Komplexität der IR-Spektren [4] ergibt

Tabelle 1
Thermischer Abbau von Pentosen

Pentose	1. Abbauprozeß			2. Abbauprozeß		3. Abbauprozeß		Zahl der IR Absorptionsbanden [4]
	T_i , °C	w_f %	E^a Kcal/Mol	T_i , °C	w_f %	T_i , °C	w_f %	
1. D(–)-Ribose	155	17.9	61.8	260	58.15	440	23.9	12
2. dl-Arabinose	150	15.75	66.9	265 (komplex)	53.8*	440	30.4	17
3. D(–)-Lyxose	160	20	70.3	255 (350) (komplex)	51.9*	425	28.1	18
4. D(+)-Xylose	175	24.1	81.8	270	51.8	450	23.8	19

* Der angegebene Gewichtsverlust bezieht sich auf den ganzen überlagerten (komplexen) Abbauprozeß.

(Tab. 1). Um einen Vergleich der untersuchten Pentosen zu erleichtern, sind in Tabelle 1 die Anfangstemperaturen der Zersetzung (T_i), der prozentuale Gewichtsverlust (w_t , %) und die aus den DTG-Kurven ersichtliche Komplexität der verschiedenen Abbaustufen gezeigt.

Aus den Ergebnissen geht deutlich hervor, daß man nicht auf einen einheitlichen Abbaumechanismus schließen darf, obzwar sich deutlich 3 Hauptabbaustufen ergeben. Während der Gewichtsverlust in der ersten Abbaustufe der angegebenen Reihenfolge gemäß steigt (abgesehen von d1-Arabinose), nimmt er in der zweiten Abbaustufe in derselben Reihenfolge eindeutig ab.

2. Der thermische Abbau von Hexosen

Wie aus den in Abb. 2 gezeigten DTG- und den entsprechenden DTA-Kurven hervorgeht, verläuft der thermische Abbau von Hexosen komplizierter, so können z. B. bei d-Glucose 5 Abbaustufen unterschieden werden.

Obwohl sich ein Zusammenhang zwischen der Thermostabilität und der Lichtbeständigkeit oder den IR-Spektren hier schwer finden läßt, sei auf das ähnliche Verhalten von d-Glucose und d-Fructose hingewiesen. Diese Hexosen sind am wenigsten thermostabil und liefern sehr ähnliche DTG-Kurven, was bemerkenswert ist, da bekannterweise das IR-Spektrum der Fructose nach Bestrahlung in das der Glucose übergeht.

Aufgrund der Gewichtsverluste kann man auch bei den Hexosen eine Einteilung in drei Abbaustufen aufstellen, wenn auch die erste und zweite Abbaustufe oft wieder in weitere zwei Prozesse aufgespalten ist. Wie aus den in Tabelle 2 angeführten Werten hervorgeht, liegt die Gesamtgewichtsabnahme in der ersten Abbaustufe zwischen 7 und 9.5%, in der zweiten zwischen 60 und 70%. Eine Ausnahme war diesbezüglich aus der Reihe der untersuchten Hexosen nur die L-Sorbose.

Tabelle 2
Thermischer Abbau von Hexosen

Hexose	1. Abbauprozess				2. Abbauprozess				3. Abbauprozess	
	a.		b.		a.		b.		T_i , °C	w_t %
	T_i , °C	w_t %	T_i , °C	w_t %	T_i , °C	w_t %	T_i , °C	w_t %		
1. D-Glucose	40	4.7	110	2.7	190	16.4	270	49.9	455	23
2. D(-)Fructose	45	7.0			170	24.1	280	41.6	440	30.5
3. D-Mannose			145	9.5	230	40.8	250	21.6	455	28.3
4. D-Galactose			165	8.9			270	70.3	445	20.7
5. L-Sorbose			155	69.1*					435	30.5

* Der Abbau erfolgt in zwei überlagerten Prozessen, deren Trennung nicht gelang.

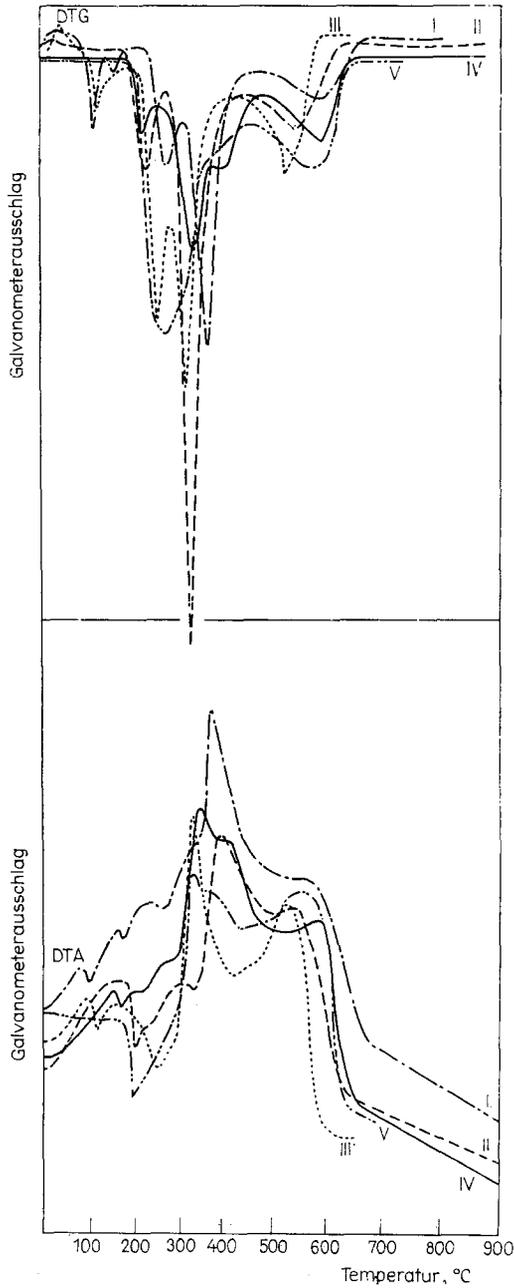


Abb. 2. Thermische Kurven der untersuchten Hexosen. I d-Glucose; II Galactose; III d-Fructose; IV d-Mannose; V l-Sorbose

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der thermische Abbau der Hexosen spezifisch verläuft. In ihrer ersten Abbaustufe ist der endothermische, in den übrigen der exothermische Charakter vorherrschend.

3. Der thermische Abbau von Disacchariden

Obwohl es sich hier um eine höhere Klasse von Zuckern handelt, zeigen die DTG- und DTA-Kurven (Abb. 3), daß der Abbauprozess nicht komplizierter als bei den Hexosen ist. Die Aufteilung in 3 Hauptprozesse erscheint sogar viel deutlicher als dort. Es tritt auch die Aufspaltung in die erste und zweite Abbaustufe klarer hervor. Hervorzuheben ist, daß beim Abbau der Disaccharide der endothermische Charakter der Prozesse überwiegend ist.

Aus den in Tabelle 3 angeführten Daten geht deutlich hervor, daß die Gewichtsabnahme in der ersten Abbaustufe geringer, in der zweiten (zweiter und dritter Abbauprozess) höher ist, als beim thermischen Abbau von Hexosen.

Tabelle 3
Thermischer Abbau von Disacchariden

Disaccharid	1. Abbauprozess		2. Abbauprozess		3. Abbauprozess		4. Abbauprozess	
	$T_i, ^\circ\text{C}$	$w_t \%$						
1. Trehalose	80	8.2			225	67.6	410	23.4
2. Maltose	100	5.2	200	28.9	280	48.0	430	25.1
3. Lactose	125	5.6	213	9.9	268	64.1	425	21.2
4. Cellobiose			210	22.7	292	51.1	430	26.1

Ein Vergleich des thermischen Abbaus von Sacchariden läßt folgende vorläufige Schlüsse zu: Der thermische Abbau von Sacchariden erfolgt ziemlich deutlich in drei unterschiedlichen Stufen, doch kompliziert sich gleichzeitig der Abbauprozess durch eine weitere Aufspaltung innerhalb der ersten und zweiten Abbaustufe. Diese nimmt in der Reihenfolge Pentosen, Hexosen und Disaccharide zu.

Die Thermostabilität nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab. Der prozentuale Gewichtsverlust nimmt in der ersten Abbaustufe der Reihenfolge entsprechend (Pentosen 15—25%, Hexosen 7—10% und Disaccharide 5—8%) ab, steigt hingegen in der zweiten (Pentosen 51—58%, Hexosen 63—70%, Disaccharide 67—74%).

Da so deutliche Unterschiede beim thermischen Abbau von Sacchariden zu verzeichnen waren, schien es interessant, auch das thermische Verhalten einiger Hexosederivate zu untersuchen. Es ergab sich, daß der Abbauprozess der Derivate einfacher verläuft, sogar eine Thermostabilisierung konnte beobachtet werden.

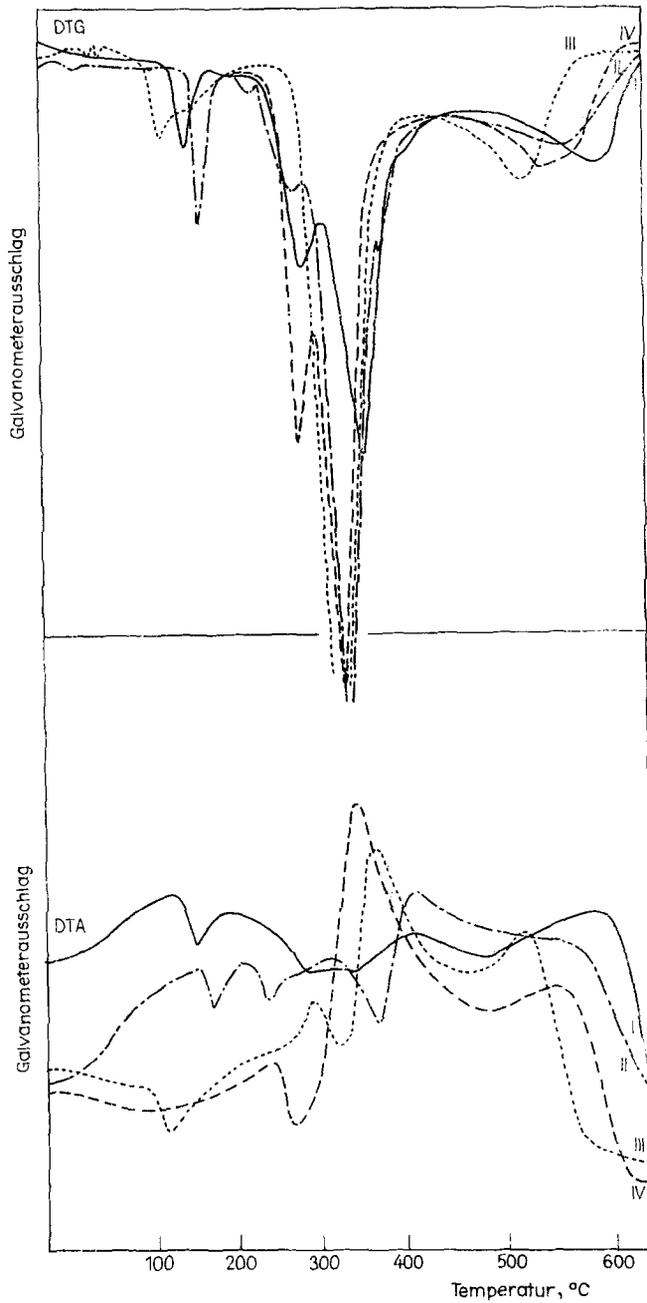


Abb. 3. Thermische Kurven der untersuchten Disaccharide. I Maltose; II Lactose; III Trehalose; IV Cellobiose

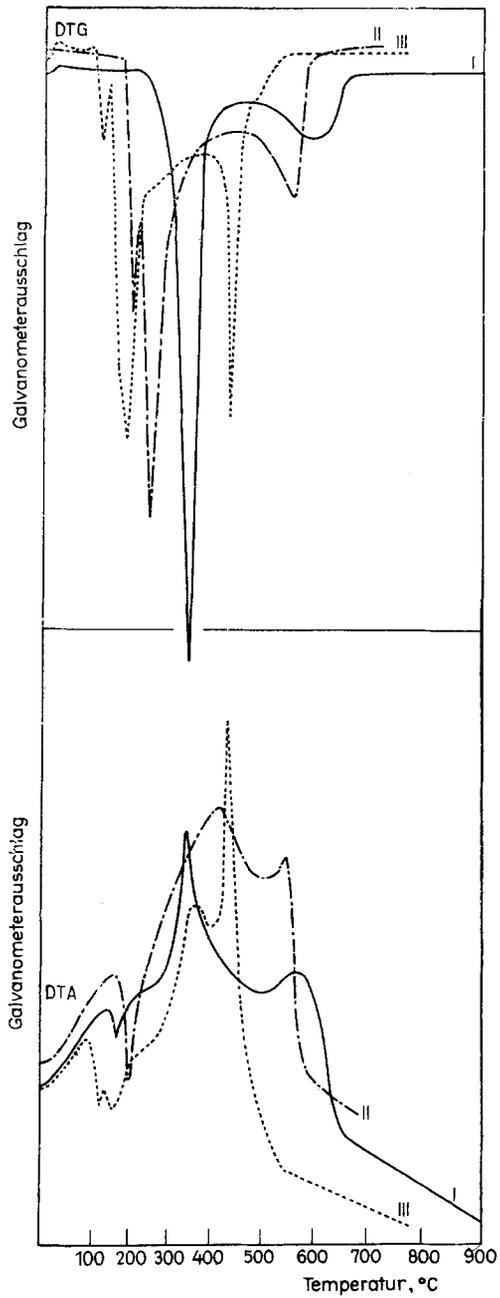


Abb. 4. Thermische Kurven der untersuchten Hexosesäuren. I Gluconsäure; II Glucuronsäure; III Galacturonsäure

So wiesen die untersuchten Säuren nur 2—3 einfache Abbaustufen auf (Abb. 4), wogegen die Alkohole thermostabil waren.

Tabelle 4 enthält — ähnlich den vorhergehenden — die Anfangstemperaturen der Zersetzung (T_i) und die entsprechenden Gewichtsverluste des thermischen Abbaus der Säuren und die unter thermogravimetrischen Verhältnissen gemessenen Schmelzpunkte (ausgedrückt durch die dem DTA-Maximum entsprechende Temperatur T_m) und Siedepunkte (mit T_i und T_m bezeichnet), sowie die nach Freeman und Carroll berechnete scheinbare Siedewärme für die gegebenen Arbeitsbedingungen der untersuchten Alkohole.

Tabelle 4
Thermischer Abbau von Hexosederivaten

Hexose-Derivat Säuren	1. Abbauprozess				2. Abbauprozess	
	a. T_i , °C	w_t %	b. T_i , °C	w_t %	T_b , °C	w_t %
1. Gluconsäure			200	72.2	400	27.7
2. Glucuronsäure	140	12.5	200	59.2	425	27.9
3. Galacturonsäure	90	3.4	135	64.7	370	80.1

Alkohole	Schmelzpunkt °C T_m	Siedepunkt °C		Scheinbare Siedewärme Kcal/mol
		T_i	T_m	
1. D-Sorbitol	102	230	347	35.6
2. D-Mannitol	173	245	379	35.8

Literatur

1. S. L. MADORSKY, V. E. HERT und S. L. STRAUS, *J. Res. Nat. Bur. Stds*, 56 (1956) 343; 60 (1958) 343.
2. B. LÓRÁNT, *Proceedings of the Analyt. Chem. Conference, Budapest 1966*, p. 361.
3. E. S. FREEMAN und B. CARROLL, *J. phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
4. CR. SIMIONESCU, G. ROZMARIN und V. BULAKOVSKI, *Buletin Institutul Politehnic Iași*, 11 (XV) (1965) 287.

RÉSUMÉ — On a fait l'étude quantitative de la décomposition thermique des saccharides en régime d'échauffement dynamique. Bien que la dégradation soit spécifique pour les différentes espèces de sucre, on peut observer, dans tous les cas, trois domaines principaux de dégradation qui se recouvrent en partie. Ce recouvrement augmente dans l'ordre suivant: pentoses, hexoses, disaccharides. La perte de poids diminue suivant ce même ordre, dans le premier stade de la dégradation, puis croît pendant le second.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde der thermische Abbau von Sacchariden unter dynamischen Bedingungen quantitativ besprochen. Hierbei zeigte sich, daß der Abbau verschiedener Zuckerklassen spezifisch verläuft. Drei Hauptabbaustufen können unterschieden werden. Die Prozesse sind in den Abbaustufen zum Teil überlagert. Die Überlagerung steigt in der Reihenfolge Pentosen, Hexosen, Disaccharide. In derselben Reihenfolge nimmt der Gewichtsanteil der ersten Abbaustufe ab und der der zweiten zu.

Резюме — Исследован процесс термораспада сахаридов в неизотермических условиях. Установлено, что схема реакции распада является характерной для сахаров, разного типа. В то же время результаты экспериментов показали, что можно выявить три главные не вполне отделимые друг от друга этапы. Перекрытие этих этапов увеличивается в следующем порядке: пентозы, гексозы, дисахариды. Доля первого этапа распада уменьшается в пользу второго в том же порядке.