

**Karin Gehrich**

---

**Phasenverhalten einiger Zucker  
und Zuckeraustauschstoffe**

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**

# Phasenverhalten einiger Zucker und Zuckeraustauschstoffe

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
**Dissertation**

von Karin Gehrich  
aus Bad Gandersheim

Dissertation, Technische Universität Braunschweig  
Gemeinsame Naturwissenschaftliche Fakultät

1. Referent: Prof. Dr. H.K. Cammenga

2. Referent: Prof. em. Dr. H.G. Maier

eingereicht am: 01.07.2002

mündliche Prüfung am: 08.10.2002

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen:**

H.K. CAMMENGA, K. GEHRICH: *Einfluss der Phasenlage auf Lösungswärme und Mouthfeeling einiger Zuckeraustauschstoffe*, Abschlussbericht des Forschungsvorhabens FEI-FF02 des Forschungskreises der Ernährungsindustrie e.V. (FEI) Bonn, 1999

H.K. CAMMENGA, K. GEHRICH: *Eigenschaften und Rekristallisation amorpher Zucker und Zuckeraustauschstoffe*, Abschlussbericht des Forschungsvorhabens AiF-FV 12097 N der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen, 2002

H.K. CAMMENGA, K. GEHRICH: *Zuckeraustauschstoffe: Kleine Unterschiede – große Auswirkungen*, *süßwaren* **43** (1999) Heft 12, 32-35

H.K. CAMMENGA, K. GEHRICH: *Sweeteners: Small Differences – Large Effects*, *sweetec* **2** (2000) Heft 1, 42-45

### **Tagungsbeiträge:**

K. GEHRICH, H.K. CAMMENGA: *Einfluss der Phasenlage auf Lösungswärme und Mouthfeeling einiger Zuckeraustauschstoffe*, (Vortrag) GEFTA-Jahrestagung, Weinheim/Bergstraße, 16.09.1999

K. GEHRICH, A. STEER, H.K. CAMMENGA: *Energetik und Rekristallisation amorpher Zucker und Zuckeraustauschstoffe*, (Vortrag) Ulm-Freiberger-Kalorimetrietage, Freiberg/Sachsen, 23.03.2001

K. GEHRICH: *Phasenverhalten einiger Zucker und Zuckeraustauschstoffe*, (Vortrag) Physikalisch-Chemisches Seminar am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, 31.05.2002

H.K. CAMMENGA, K. GEHRICH: *Amorphe und kristalline Polyole – Werkstoffe und Wertstoffe von großer Bedeutung*, (Vortrag) Tagung der GDCh Fachgruppe Festkörper und Materialforschung, Dresden, 24.-26. September 2002



Dieses Vorhaben wurde aus Mitteln der industriellen Gemeinschaftsforschung (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie / AiF) über den Forschungskreis der Ernährungsindustrie (FEI) gefördert. Projekt-Nr.: **AiF-FV 12097 N**. Weitere Geldmittel stammten aus dem Forschungsfonds des Forschungskreises der Ernährungsindustrie (FEI) Projekt-Nr. **FF02** sowie von der Südzucker AG.

Die Arbeit wurde in der Zeit vom März 1998 bis Juni 2002 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben:

Herrn Univ.-Prof. Dr. H.K. Cammenga für die Betreuung der Arbeit, zahlreiche Anregungen und Diskussionen und für die verständnisvolle Begleitung;

Frau Dipl.-Chem. B. Eilers für die Herstellung von  $\alpha$ -Lactose und  $\beta$ -Lactose;

meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe für Diskussionen und ihre Hilfe, auch außerhalb der wissenschaftlichen Fragestellungen, und für gemeinsame Unternehmungen;

Frau B. Gerke für die Bedienung des Rasterelektronenmikroskops;

Frau K.-I. Talk für die sorgfältige Anfertigung einiger Zeichnungen und Fotografien;

Herrn K.-P. Ahrens und seinen Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt des Instituts für einige Reparaturen und die Anfertigung kleinerer Bauteile;

Herrn B. Sladeczek von der Elektronikwerkstatt für die Reparaturen an Elektrogeräten;

den Herren Prof. Dr. M. Kunz, Dr. J. Kowalczyk, Dipl.-Ing. G. Witte und Dr. J. Bernard von der Südzucker AG für ihr Interesse an der Arbeit und zahlreiche Diskussionen;

meinen Freundinnen, Verwandten und besonders meinem väterlichen Freund Dr. U. Hupe für die vielfältige Unterstützung und Ermunterung während der Promotionszeit.

**Inhaltsverzeichnis**

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abbildungsverzeichnis .....	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
1 Einleitung .....	1
2 Theorie .....	3
2.1 Unterteilung der Süßungsmittel .....	3
2.2 Amorphe und kristalline Festkörper.....	5
2.3 Energetik der kristallinen und amorphen Phasen.....	6
3 Charakterisierung der Phasen .....	10
3.1 Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer .....	10
3.2 Thermische Analyse.....	10
3.2.1 Theoretische Grundlagen .....	10
3.2.2 Die Thermowaage STA 780 .....	11
3.2.3 Das Mettler FP 84 Kalorimeter .....	13
3.2.3 Das Heraeus DTA 500 Kalorimeter .....	15
3.3 Erythrit.....	17
3.4 Xylit.....	18
3.5 Mannit.....	19
3.6 Sorbit.....	22
3.7 Glucose .....	23
3.8 Lactit.....	26
3.8.1 Entwässerungsverhalten des Lactit-Monohydrates.....	28
3.9 Maltit.....	33
3.10 Isomalt .....	33
3.11 Saccharose.....	34
3.12 Lactose .....	36
3.13 Isomaltulose .....	37
4 Lösungskalorimetrie.....	39
4.1 Theoretische Grundlagen .....	39
4.2 Das LKB 8700 Präzisionskalorimeter .....	39
4.3 Lösungsenthalpien der Zucker und Zuckeraustauschstoffe .....	43
4.3.1 Erythrit.....	43
4.3.2 Xylit.....	44
4.3.3 Mannit.....	45
4.3.4 Sorbit .....	45
4.3.5 Glucose .....	46
4.3.6 Lactit.....	48
4.3.7 Maltit .....	49
4.3.8 Saccharose.....	50
4.3.9 Lactose.....	50
4.3.10 Isomaltulose .....	52

4.4	Bindungsenthalpien des Wassers in den Hydraten.....	52
4.5	Rekristallisationsenthalpien.....	53
4.6	Sensorische Untersuchungen.....	54
5	NIR-Spektroskopie.....	55
6	Rekristallisation der amorphen Phasen .....	61
6.1	Eigenschaften amorpher Festkörper.....	61
6.2	Rekristallisation unter Ausschluss von Wasserdampf.....	63
6.3	Rekristallisation unter Einfluss von Wasserdampf .....	64
6.4	Rekristallisation bei Raumtemperatur .....	67
6.4.1	Sorptionsverläufe bei Raumtemperatur und 100 % RF.....	68
6.4.2	Sorptionsverhalten von Sorbit bei Raumtemperatur .....	70
6.4.3	Sorptionsverhalten von Glucose bei Raumtemperatur.....	72
6.4.4	Sorptionsverhalten von Lactit bei Raumtemperatur .....	74
6.4.5	Sorptionsverhalten von Maltit bei Raumtemperatur .....	76
6.4.6	Sorptionsverhalten von Isomalt bei Raumtemperatur.....	77
6.4.7	Sorptionsverhalten von Saccharose bei Raumtemperatur .....	78
6.4.8	Kinetische Auswertung des Sorptionsverhaltens.....	79
6.5	Rekristallisation bei 35 °C .....	80
6.5.1	Sorptionsverhalten von Sorbit bei 35 °C.....	81
6.5.2	Sorptionsverhalten von Glucose bei 35 °C.....	81
6.5.3	Sorptionsverhalten von Lactit bei 35 °C.....	84
6.5.4	Sorptionsverhalten von Maltit bei 35 °C.....	85
6.5.5	Sorptionsverhalten von Isomalt bei 35 °C.....	85
6.5.6	Sorptionsverhalten von Saccharose bei 35 °C .....	86
6.6	Rekristallisation bei 5 °C .....	87
6.6.1	Sorptionsverhalten von Sorbit bei 5 °C.....	87
6.6.2	Sorptionsverhalten von Glucose bei 5 °C .....	88
6.6.3	Sorptionsverhalten von Lactit bei 5 °C.....	89
6.6.4	Sorptionsverhalten von Maltit bei 5 °C.....	90
6.6.5	Sorptionsverhalten von Isomalt bei 5 °C .....	91
6.6.6	Sorptionsverhalten von Saccharose bei 5 °C .....	92
6.7	Einfluss der Herstellungsmethode auf die Rekristallisation.....	93
6.8	Beobachtung des Rekristallisationsverlaufes mit NIR.....	94
6.9	Vergleich der Ergebnisse .....	97
7	Bestimmung des amorphen Anteils.....	99
7.1	Methoden zur Bestimmung des amorphen Anteils .....	99
7.2	Bestimmung des amorphen Anteils durch Messung der Lösungsenthalpie .	100
7.3	Bestimmung des amorphen Anteils durch Extraktion mit Methanol.....	101
7.4	NIR-Spektroskopie .....	102
8	Zusammenfassung und Ausblick .....	104
9	Literatur.....	106
A	Anhang.....	113

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Energie-Temperatur-Digramm für zwei monotrope Phasen (bearbeitet nach [Bur79]).....	7
2.2	Energie-Temperatur-Digramm für zwei enantiotrope Phasen und eine amorphe (bearbeitet nach [Bur79]) .....	8
3.1	Querschnittzeichnung der Thermowaage STA 780.....	12
3.2	Querschnittzeichnung des Mettler FP 84 Kalorimeters.....	14
3.3	Querschnittzeichnung des Heraeus DTA 500 Kalorimeters .....	16
3.4	Strukturformel von Erythrit.....	17
3.5	DSC-Kurve des Aufschmelzens von Erythrit, Heizrate $2 \text{ K min}^{-1}$ .....	18
3.6	Strukturformel von Xylit.....	18
3.7	Strukturformel von D-Mannit .....	19
3.8	DSC-Kurve des 3. Aufschmelzens von Mannit. Die Vorpeaks (Pfeile) sind Zersetzungsprodukten zuzuschreiben.....	21
3.9	Kristallstruktur von B-Mannit und K-Mannit nach [Pit93] .....	21
3.10	Strukturformel von D-Sorbit.....	22
3.11	Strukturformeln von $\alpha$ -D-Glucose (links) und $\beta$ -D-Glucose (rechts).....	23
3.12	DSC- und TG-Kurve des Aufschmelzens von $\alpha$ -Glucose-Monohydrat im offenen Glastiegel, Heizrate $5 \text{ K min}^{-1}$ .....	24
3.13	DSC-Kurve der Erwärmung von Glucoseglas mit der Heizrate $5 \text{ K min}^{-1}$ .....	25
3.14	Strukturformel von Lactit.....	26
3.15	DSC-Kurven der kristallinen Phasen von Lactit.....	28
3.16	Wärmestrom- und Umsatzkurve der isothermen Dehydratation von Lactit-Monohydrat bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	30
3.17	DSC-Kurven der Dehydratation von Lactit-Monohydrat bei verschiedenen Heizraten .....	31
3.18	Auftragung der Maxima der Dehydratationspeaks von Lactit-Monohydrat zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach KISSINGER.....	32
3.19	Strukturformel von Maltit .....	33
3.20	Strukturformeln von GPM (links) und GPS (rechts).....	34
3.21	Strukturformel von Saccharose.....	34
3.22	DSC-Kurve der Erwärmung von gefriergetrockneter Saccharose im geschlossenen Aluminiumtiegel mit der Heizrate $5 \text{ K min}^{-1}$ .....	35
3.23	Strukturformeln von $\alpha$ -Lactose (links) und $\beta$ -Lactose (rechts) .....	36
3.24	Strukturformel von $\beta$ -Isomaltulose .....	37
3.25	DSC-Kurve der Erwärmung von gefriergetrockneter Isomaltulose .....	38
4.1	Querschnittzeichnung des Lösungskalorimeters LKB 8700.....	41
4.2	Auflösung von $0.13713 \text{ g}$ Erythrit (stabile Phase) in $24.83 \text{ g}$ Wasser .....	42
4.3	Auflösung von $0.3038 \text{ g}$ Lactit (gefriergetrocknet) in $24.83 \text{ g}$ Wasser .....	43

5.1	Strahlengang im NIR-Spektrometer NR5000 .....	56
5.2	NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactit .....	57
5.3	Erste Ableitung der NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactit .....	57
5.4	NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactose .....	59
5.5	Erste Ableitung der NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactose .....	59
6.1	DSC-Kurve der kalten Kristallisation von gefriergetrockneter Saccharose .....	64
6.2	Wasseraufnahme von glasförmigem Lactit in fünf Monaten .....	66
6.3	Wasseraufnahme von glasförmigem Maltit in fünf Monaten .....	67
6.4	Sorptionsverläufe verschiedener amorph erstarrter Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei Raumtemperatur und 100 % RF .....	69
6.5	Sorptionsverläufe verschiedener amorph erstarrter Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei Raumtemperatur und 100 % RF, halbquadratische Auftragung .....	69
6.6	REM-Aufnahme von amorph erstarrtem Sorbit, das bei 86 % RF gelagert wurde .....	71
6.7	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Sorbit bei Raumtemperatur .....	71
6.8	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei Raumtemperatur .....	72
6.9	REM-Aufnahme von einem Sphärolithen $\alpha$ -Glucose .....	73
6.10	REM-Aufnahme von rekristallisierter Glucose .....	74
6.11	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Lactit bei Raumtemperatur .....	75
6.12	Masseänderung und Kristallinität von Lactit-Glas bei 43 % RF .....	76
6.13	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Maltit bei Raumtemperatur .....	77
6.14	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Isomalt bei Raumtemperatur .....	78
6.15	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Saccharose bei Raumtemperatur .....	79
6.16	Sorptionsverlauf von Lactit bei 63 % RF, halblogarithmische Auftragung .....	80
6.17	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Sorbit bei 35 °C .....	81
6.18	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei 35 °C .....	82
6.19	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei 35 °C und 85 % RF .....	83
6.20	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Lactit bei 35 °C .....	84
6.21	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Maltit bei 35 °C .....	85
6.22	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Isomalt bei 35 °C .....	86
6.23	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Saccharose bei 35 °C .....	87
6.24	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Sorbit bei 5 °C .....	88
6.25	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei 5 °C .....	89
6.26	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Lactit bei 5 °C .....	90
6.27	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Maltit bei 5 °C .....	91
6.28	Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Isomalt bei 5 °C .....	92
6.29	Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Saccharose bei 5 °C .....	93
6.30	Sorptionsverhalten gefriergetrockneter Proben bei 32 % RF .....	94
6.31	NIR-Spektren von amorpher und kristalliner Saccharose .....	95
6.32	NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose nach 0.5 bzw. 4.5 Stunden .....	95

6.33 NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose nach 6.5 Stunden bzw. 3 Tagen Lagerung .....	96
6.34 Erste Ableitung der NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose.....	97
7.1 Lösungsenthalpie von Maltit in Abhängigkeit vom amorphen Anteil.....	100
7.2 „Überlöslichkeit“ von amorpher Lactose in Methanol.....	101
7.3 „Überlöslichkeit“ von amorpher Saccharose in Methanol.....	102
7.4 NIR-Spektren von unbehandelter und nachkristallisierter Saccharose.....	103

## Tabellenverzeichnis

2.1 Süßkraft einiger Zucker und Zuckeraustauschstoffe in 10 %-iger wässriger Lösung.....	4
3.1 Wassergehalte der untersuchten Zucker und Zuckeraustauschstoffe .....	10
3.2 Kenndaten der Thermowaage STA 780.....	13
3.3 Kenndaten des Mettler FP 84 Kalorimeters.....	13
3.4 Kenndaten des Heraeus DTA 500 Kalorimeters .....	15
3.5 Klassifizierung der von Geschwindigkeitsgleichungen für Festkörperreaktionen nach [Hem98] .....	29
3.6 Aktivierungsenergien für einige Dehydratationsreaktionen .....	32
4.1 Kenndaten des LKB 8700 Präzisionskalorimeters .....	40
4.2 Lösungsenthalpie von KCl .....	42
4.3 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Erythrit.....	44
4.4 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Xylit.....	44
4.5 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Mannit.....	45
4.6 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Sorbit .....	46
4.7 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Glucose .....	47
4.8 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Lactit.....	48
4.9 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Maltit .....	49
4.10 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Saccharose.....	50
4.11 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Lactose.....	51
4.12 Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Isomaltulose .....	52
4.13 Bindungsenthalpien des Wassers in Hydraten .....	52
4.14 Rekristallisationsenthalpien der Glasphasen .....	53
4.15 Sensorische Beurteilung.....	54
6.1 Eingesetzte Feuchtestandards in den Klimakammern .....	65
6.2 Wasseraufnahme von glasförmigem Lactit in fünf Monaten.....	66
6.3 Wasseraufnahme von glasförmigem Maltit in fünf Monaten.....	67

## 1 Einleitung

Süßungsmittel werden in vielen Lebensmitteln eingesetzt, nicht nur um einen süßen Geschmack zu erzeugen, sondern auch um die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Textur) zu verbessern. Sie beeinflussen wichtige Eigenschaften wie Viskosität und Wasseraktivität und damit die mechanische und mikrobielle Stabilität der Produkte. Da Süßungsmittel gerade in wasserarmen Süßwaren den wichtigsten Bestandteil bilden, bestimmen sie deren physikalisch-chemische und technologische Eigenschaften in hohem Maße.

Saccharide können im festem Zustand sowohl kristallin als auch amorph vorliegen. Im kristallinen Zustand sind die Atome, Ionen oder Moleküle nach einem bestimmten Bauplan, dem Kristallgitter, regelmäßig angeordnet („Fernordnung“). Viele organische Substanzen treten in unterschiedlichen polymorphen Phasen auf, die sich in der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter und/oder in der Orientierung der Moleküle oder Molekülteile auf den Gitterplätzen unterscheiden. Außerdem gibt es sog. Pseudopolymorphe, d.h. Solvate, die sich durch ihren Gehalt an in das Kristallgitter eingebauten Lösemittelmolekülen unterscheiden. Solche mit eingebauten Wassermolekülen nennt man Hydrate. Amorphe Feststoffe können als ordnungslos erstarrte Körper mit einer „Nahordnung“ betrachtet werden, wobei die Moleküle in einer Zufallsanordnung vorliegen, wie sie auch ähnlich im flüssigen Zustand auftritt. Nach ihren wichtigsten Vertretern werden amorphe Stoffe auch häufig als Gläser bezeichnet. Zucker liegt in Kandis kristallin und in Hartkaramellen bzw. Zuckerwatte amorph vor.

Die verschiedenen Phasen eines Stoffes unterscheiden sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Dichte, Härte, Schmelztemperatur, Löslichkeit und Lösungswärme. Manche dieser verschiedenen Phasen sind nur unter bestimmten Bedingungen stabil. Einige kristalline Phasen sind mechanisch oder thermisch nicht stabil. So wandelt sich z.B. die instabile Phase von Erythrit schon beim Mörsern oder bei Erschütterungen wieder in die stabile Phase um. Hydrate geben häufig beim Erwärmen ihr Kristallwasser ab. Amorphe Kohlenhydrate sind hygroskopisch, was (abhängig von der relativen Feuchte) zu einer Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebung führt. So entstehen übersättigte Lösungen, aus denen die jeweiligen Kohlenhydrate auskristallisieren. Die Kinetik dieser Rekristallisation sollte für einige Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei verschiedenen Temperaturen systematisch untersucht werden, denn sie bestimmt die Lagerungseigenschaften der amorphen Phase (z.B. Hartkaramellen).

Je nach Feststoffmodifikation kann ein und dieselbe chemische Substanz bei ihrem Auflösungsprozess unterschiedliche Wärmetönungen verursachen. So wird für den Zuckeraustauschstoff Lactit in seiner kristallinen Modifikation beim Lösen in Wasser ein Energiebetrag von 9.55 kJ/mol benötigt (endothermer Vorgang), während bei dem exothermen Lösevorgang der amorphen Phase 12.89 kJ/mol frei werden. Daher ist es bei der Herstellung von Süßwaren wichtig, die Süßungsmittel in der richtigen

Phase einzusetzen, damit es beim Verzehr nicht zu unerwünschten Wärmetönungen kommt. Aus einem vollständigen Datensatz der Lösungsenthalpien lassen sich außerdem die energetische Abfolge und die relative Stabilität der verschiedenen Phasen genau angeben.

Vielfach kommen Zucker und Zuckeraustauschstoffe als Gemisch oder Gemenge verschiedener Phasen vor. Für die Praxis ist es wichtig, den Anteil der einzelnen Phasen -besonders der amorphen- zu ermitteln. Dazu sind in der Literatur schon einige Methoden beschrieben, weitere sollten erprobt und miteinander verglichen werden.

Es sollten die kristallinen und amorphen Phasen der Zucker Glucose, Saccharose und Lactose sowie der Zuckeraustauschstoffe Erythrit, Xylit, Mannit, Sorbit, Lactit, Maltit und Isomalt untersucht werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Unterteilung der Süßungsmittel

Um Lebensmitteln einen süßen Geschmack zu geben, werden Süßungsmittel eingesetzt. Diese unterteilen sich in drei Klassen:

- Zuckerstoffe, z.B. Glucose, Fructose, Saccharose und Maltose, kommen in der Natur vor oder werden durch Spaltung von Naturprodukten erhalten. Ihr physiologischer Brennwert entspricht dem chemischen Brennwert, daher dienen sie in hohem Maße der Energiezufuhr bei der Nahrungsaufnahme. Außer dem süßen Geschmack geben sie den Lebensmitteln auch „Körper“ und Textur und beeinflussen die Wasseraktivität und damit die Haltbarkeit.
- Zuckeraustauschstoffe werden häufig aus Zuckerstoffen durch Hydrierung hergestellt. Sie haben einen verminderten Brennwert, was in Diät-Nahrungsmitteln erwünscht ist. Da sie durch die Bakterien in der Mundhöhle nicht verstoffwechselt werden, sind sie zahnschonend. Auch sie geben den Nahrungsmitteln Körper und Textur, haben aber meist eine geringere Süßkraft als die Zuckerstoffe. Diese kann manchmal erwünscht sein, damit die Aromen besser zur Geltung kommen. Beim Mischen mehrerer Zuckeraustauschstoffe ergeben sich synergistische Effekte, so dass meist auf ein Aufsüßen mit Süßstoffen verzichtet werden kann. Im Gegensatz zu Glucose, Saccharose und Maltose erhöhen die meisten Zuckeraustauschstoffe (Ausnahme: Maltit) den Glucose-Spiegel des Blutes nicht und sind somit für Diabetiker geeignet.
- Süßstoffe haben eine sehr viel höhere Süßkraft als Zuckerstoffe. Sie werden daher nur in ganz geringer Menge zugesetzt und geben den Lebensmitteln weder Körper noch Textur. Da sie ganz andere Strukturen haben als die Zucker- und Zuckeraustauschstoffe, werden sie vom Organismus nicht metabolisiert und haben keinen physiologischen Brennwert.

Zucker, Zuckeraustauschstoffe und Süßstoffe unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Strukturen deutlich in ihrer Süßkraft, die außer von der Substanz auch von Temperatur, Konzentration und pH-Wert abhängt. Zuckeraustauschstoffe sind im allgemeinen weniger süß als Zucker, Süßstoffe um etwa das Hundertfache süßer. Die Süßkraft wird gewöhnlich durch sensorischen Vergleich mit Saccharose-lösungen verschiedener Konzentration ermittelt (Isosüße). In Tabelle 2.1 sind die Werte für einige Zucker und Zuckeraustauschstoffe zusammengestellt.

**Tabelle 2.1:** Süßkraft einiger Zucker und Zuckeraustauschstoffe in 10 %-iger wässriger Lösung

Substanz	Süßkraft	Literatur
Saccharose	100	[Bel82]
D-Fructose	114	[Bel82]
D-Glucose	69	[Bel82]
Lactose	39	[Bel82]
Erythrit	60 ... 70	[Röp93]
Xylit	102	[Bel82]
Mannit	69	[Bel82]
Sorbit	51	[Bel82]
Lactit	42	[Col93]
Maltit	60	[Lic82]
Isomalt	45	[Lic82]

In kalorienreduzierten, zahnschonenden und Diabetikernahrungsmitteln werden heutzutage die Zuckerstoffe durch Zuckeraustauschstoffe ersetzt. Dabei muss häufig die Rezeptur verändert werden, weil sich die Zuckeraustauschstoffe in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften von den Zuckerstoffen unterscheiden, sonst kristallisiert z.B. der Zuckeraustauschstoff wegen seiner geringeren Löslichkeit aus der Diabetikermarmelade aus. Für die Lebensmittelherstellung sind besonders die Eigenschaften Löslichkeit, Lösungswärme, Glasbildung, Schmelzverhalten und Rekristallisation von Bedeutung.

Viele Zucker und Zuckeraustauschstoffe können in verschiedenen polymorphen und amorphen Phasen vorliegen. Obwohl die Substanzen schon lange bekannt und wegen ihrer wichtigen Funktion in der Lebensmittel- und Arzneimittelherstellung gut untersucht sind, besteht bei vielen physikalisch-chemischen Daten in der Literatur Unklarheit darüber, auf welche Phase sich diese Daten beziehen. Daher mussten die aus der Literatur bekannten Phasen zunächst hergestellt, charakterisiert und auf ihre Stabilität (Schmelztemperaturen, Wasserabgabe der Hydrate und Rekristallisation der amorphen Phasen) untersucht werden.

Als kristalline Phasen wurden die Zucker und Zuckeraustauschstoffe teils in ihrer kommerziellen Form eingesetzt, teils aus Wasser oder organischen Lösemitteln umkristallisiert oder aus der Schmelze kristallisiert.

Die kristallinen Phasen wurden mittels Dynamischer Differenz-Kalorimetrie durch ihre Schmelztemperaturen und -enthalpien charakterisiert.

Zur Herstellung der amorphen Phasen wurden mehrere Methoden verwendet:

- Die im folgenden als Gläser bezeichneten Phasen wurden durch Aufschmelzen und Abschrecken der Schmelze erhalten.
- Für die als gefriergetrocknet bezeichneten Phasen wurde eine 20 %-ige wässrige Lösung des Zuckers oder Zuckeraustauschstoffes unter Rühren in flüssigen Stickstoff eingetropt, und die entstandenen gefrorenen Lösungstropfen wurden gefriergetrocknet (Lyophilisation).
- Als dritte Methode wurde die Fällung einer wässrigen Zuckerlösung in Aceton verwendet.

## 2.2 Amorphe und kristalline Festkörper

Festkörper können in geordneten kristallinen Zuständen oder in einem ungeordneten amorphen Zustand vorliegen. Im kristallinen Zustand treten viele organische Substanzen in unterschiedlichen polymorphen Phasen auf, die sich in der Anordnung der Moleküle im Kristallgitter, der Orientierung auf den Gitterplätzen oder der Konformation der Moleküle unterscheiden. Durch die Wahl der Kristallisationsbedingungen (Umkristallisieren aus Lösemitteln oder aus der Schmelze, Entwässern von Hydraten usw.) lassen sich die Phasen gezielt herstellen. Die verschiedenen polymorphen Phasen unterscheiden sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Schmelztemperatur, Schmelzwärme, Löslichkeit und Lösungswärme. Sie können darüber hinaus anhand ihrer unterschiedlichen Röntgenpulverdiffraktogramme oder IR- bzw. Festkörper-NMR-Spektren charakterisiert werden.

Zwei Polymorphe einer Substanz können sich zueinander enantiotrop oder monotrop verhalten. Als enantiotrop werden Substanzen bezeichnet, die in einer Tieftemperaturphase und einer Hochtemperaturphase vorliegen können. Bei der Umwandlungstemperatur sind beide Phasen stabil. Allerdings kann die Hochtemperaturphase häufig unterkühlt („eingefroren“) werden, weil die Rückumwandlung kinetisch gehemmt ist. Bei einer monotropen Substanz ist über den ganzen Temperaturbereich nur eine Phase stabil und die andere metastabil; der fiktive Umwandlungspunkt liegt oberhalb der Schmelztemperatur.

Die Solvate gehören, da sie einen unterschiedlichen Anteil an Lösemittelmolekülen im Kristallgitter enthalten, strenggenommen nicht zu den Polymorphen. Die Erscheinung wird daher häufig als Pseudopolymorphie bezeichnet. Die Lösemittelmoleküle können beim Erwärmen vor, während oder nach dem Schmelzen abgegeben werden. Deswegen setzt sich der Energiebetrag, der mit Methoden der Thermischen Analyse beim Schmelzen gemessen wird, aus der eigentlichen Schmelzenthalpie, sowie weiteren Enthalpiebeträgen zusammen: z.B. einer Lösungs-, Entwässerungs- oder Verdampfungsenthalpie.

Ein Festkörper wird als amorph bezeichnet, wenn er keine Vorzugsrichtung erkennen lässt, sich also wie Gase und Flüssigkeiten isotrop verhält, und aus dem Röntgen-

pulverdiffraktogramm kein Kristallgitter erkannt werden kann. Im amorphen Zustand liegen die Atome oder Moleküle ähnlich ungeordnet vor, wie dies in der Schmelze oder in Lösung der Fall ist, d.h. es gibt zwar eine Nahordnung, aber keine Fernordnung.

Wenn man eine ungeordnete Phase, z.B. eine Schmelze, Lösung oder Dampfphase erstarren lässt, ist bei vielen Substanzen die Kristallkeimbildung kinetisch gehindert, und es entsteht eine amorphe Phase, in der der ungeordnete Zustand „eingefroren“ ist. Je nach Herstellungsart unterscheiden sich amorphe Phasen in ihrem äußeren Erscheinungsbild (z.B. Gläser und feinstvermahlene Pulver) und in ihren physikalisch-chemischen und spektroskopischen Eigenschaften. Amorphe Phasen können u.a. durch Abkühlen einer Schmelze oder hochkonzentrierten Lösung, Desublimation, Lyophilisation, Fällung und Feinstvermahlung hergestellt werden. Die Bezeichnung amorph bedeutet nur, dass mit der Röntgenpulverdiffraktometrie keine Kristallstruktur erkennbar ist.

Als Gläser werden amorphe Substanzen bezeichnet, die (z.B. aus der Schmelze) in kompakter Form anfallen oder zumindest in einer oder zwei Raumrichtungen (Fasern bzw. Filme) eine makroskopische Ausdehnung haben.

### 2.3 Energetik der kristallinen und amorphen Phasen

In den Abbildungen 2.1 und 2.2 sind die GIBBSsche Energie und die Enthalpie der festen und flüssigen Phasen gegen die absolute Temperatur schematisch aufgetragen. Zwischen der Freien Energie  $G$  und der Enthalpie  $H$  besteht der Zusammenhang:

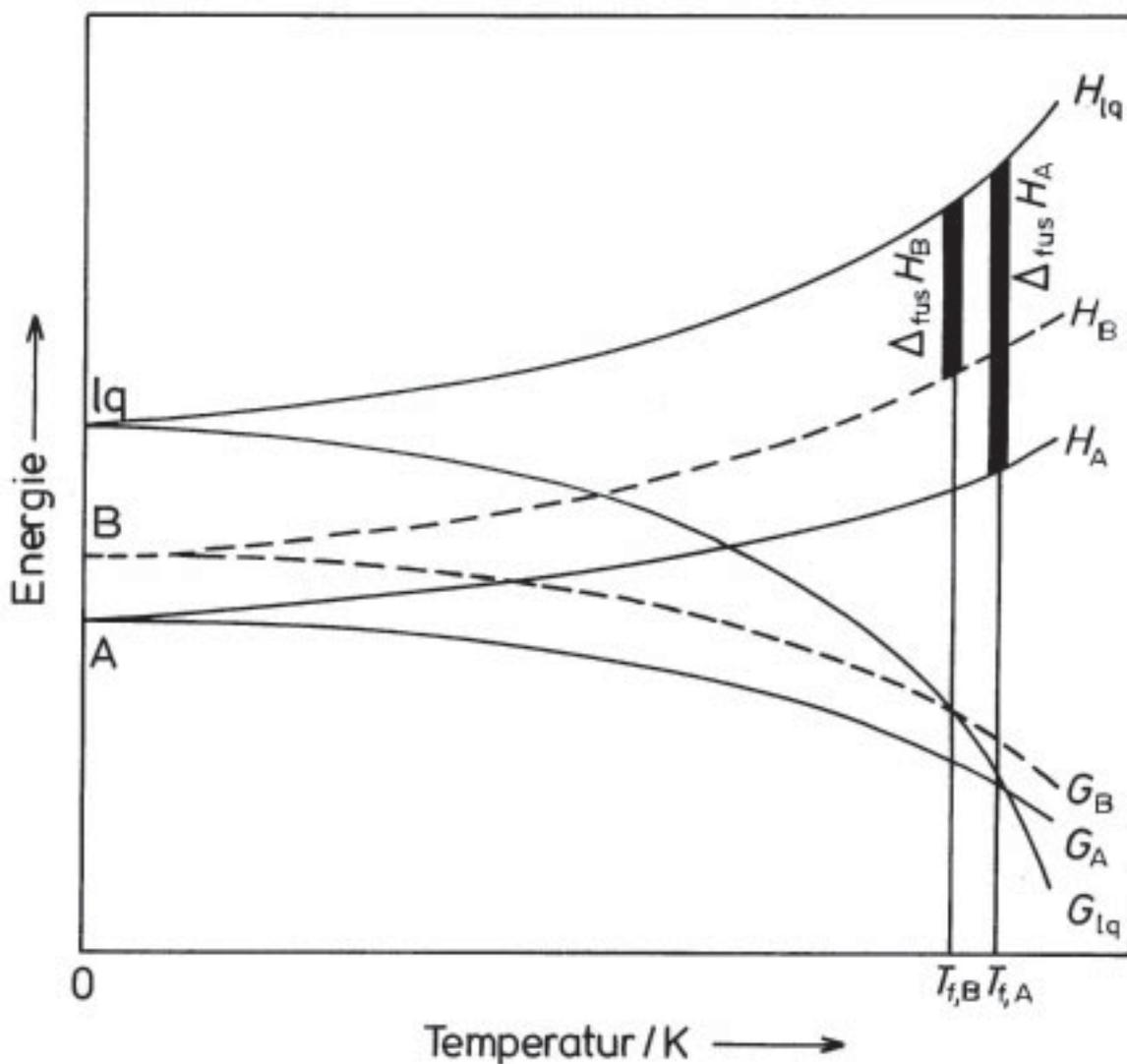
$$G = H - T S \quad (2.1)$$

Am absoluten Nullpunkt sind folglich Freie Energie und Enthalpie gleich. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich in ihrer Nullpunktenergie: die stabilste kristalline Phase hat die niedrigste Nullpunktenergie, die weniger stabilen kristallinen Phasen wegen der geringeren Ordnung im Gitter haben eine höhere Energie, in der flüssigen Phase besteht gar keine Gitterordnung, sie hat daher die höchste Nullpunktenergie. Mit steigender Temperatur nimmt die Freie Energie ab, weil durch dann mögliche Schwingungen des Gitters oder der Flüssigkeit der Ordnungsgrad der Phasen sinkt und die Phasen sich ausdehnen. Dagegen steigt die Enthalpie mit zunehmender Temperatur an, was man als Wärmekapazität bezeichnet. Je höher die Nullpunktenergie ist, desto größer ist auch die Entropie  $S$  und desto mehr unterscheiden sich die Freie Energie und die Enthalpie mit zunehmender Temperatur.

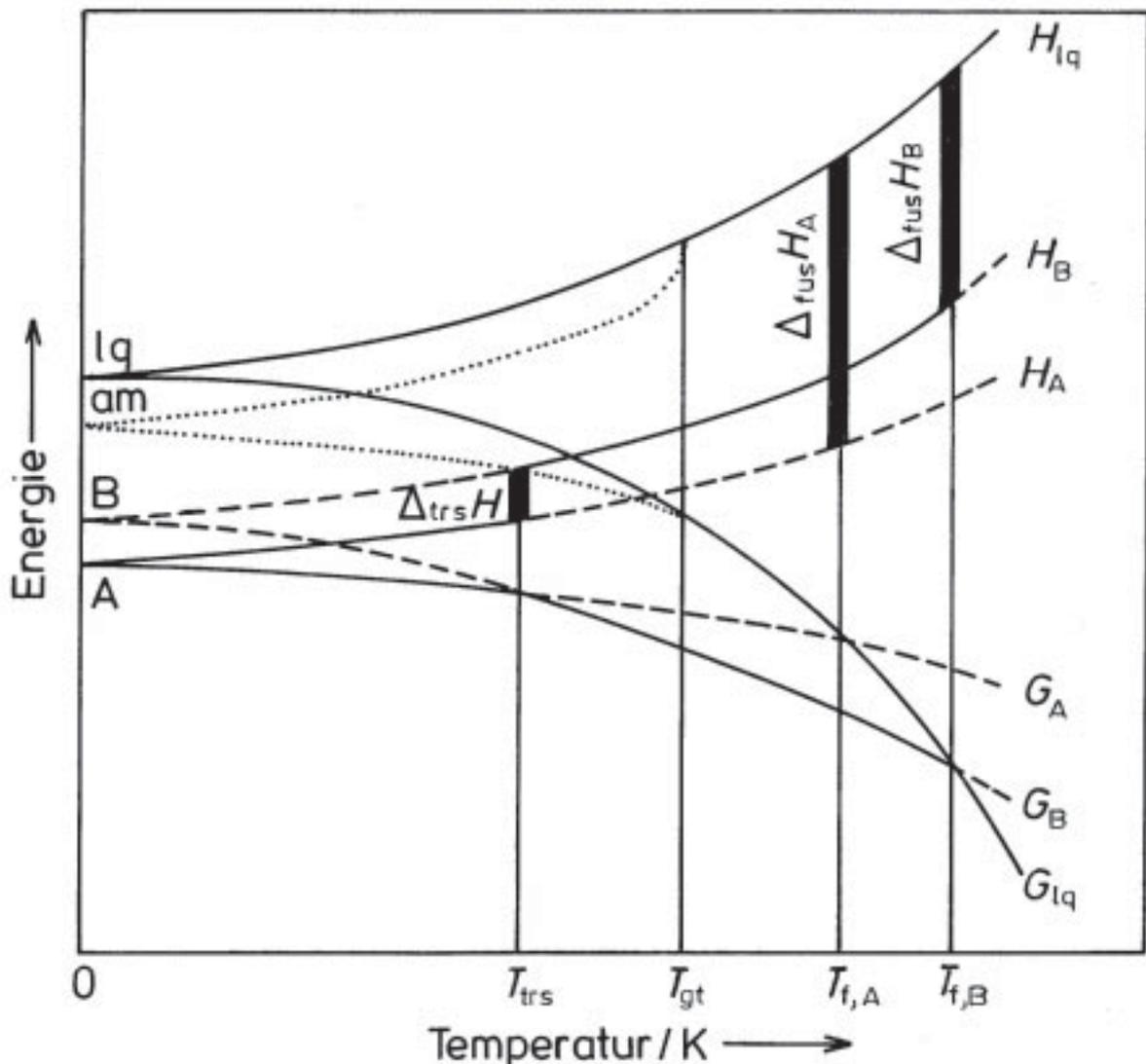
Wenn man in Abbildung 2.1 die Freie Energie der kristallinen Phase A zu höheren Temperaturen hin verfolgt, ist bei einer bestimmten Temperatur der Punkt erreicht, an dem die Kurve der Freien Energie der kristallinen Phase A die der flüssigen Phase schneidet. Oberhalb dieser Temperatur ist die flüssige Phase stabiler, d.h. die kristalline Phase schmilzt. Wenn man bei dieser Temperatur die Enthalpien der kristallinen und flüssigen Phase vergleicht, zeigt die Differenz der Enthalpien die Schmelzenthalpie. Beim Erwärmen der kristallinen Phase A vom absoluten Null-

punkt folgt die Enthalpie zunächst deren Kurvenverlauf, steigt am Schmelzpunkt sprunghaft auf den Enthalpiewert der flüssigen Phase bei der entsprechenden Temperatur an (Schmelzenthalpie) und folgt beim weiteren Erwärmen der Enthalpiekurve der flüssigen Phase.

Die Kurve der Freien Energie der weniger stabilen kristallinen Phase B schneidet die der flüssigen Phase schon bei einer etwas niedrigeren Temperatur, auch die Differenz der Enthalpien bei dieser Temperatur ist niedriger. Phase B hat also eine niedrigere Schmelztemperatur und -enthalpie als Phase A. Die Kurven der Freien Energien der Phasen A und B schneiden sich erst bei einer Temperatur oberhalb beider Schmelztemperaturen, d.h. Phase A kann nicht durch Erwärmen in Phase B umgewandelt werden. Man sagt, die Phasen A und B seien monotrop zueinander.



**Abb. 2.1:** Energie-Temperatur-Diagramm für zwei monotrope Phasen (bearbeitet nach [Bur79]).



**Abb. 2.2:** Energie-Temperatur-Diagramm für zwei enantiotrope Phasen und eine amorphe (bearbeitet nach [Bur79]).

Die Phasen A und B in Abbildung 2.2 verhalten sich dagegen enantiotrop. Die Kurve der Freien Energie der Phase A schneidet die der Phase B unterhalb der jeweiligen Schmelztemperaturen. Bei der Temperatur, an der die Freien Energien der Phasen A und B gleich sind, findet eine fest-fest Phasenumwandlung statt. Sie ist verbunden mit einer Phasenumwandlungsenthalpie, der Enthalpiedifferenz der Phasen A und B bei der Umwandlungstemperatur. Die Schmelztemperatur der Phase A liegt theoretisch oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur, man findet daher, egal von welcher Phase man ausgeht, nur die Schmelztemperatur der Phase B.

In Abbildung 2.2 ist außerdem noch eine amorphe Phase eingetragen. Diese hat am absoluten Nullpunkt eine etwas niedrigere Freie Energie als die flüssige Phase. Bei der Glasübergangstemperatur mündet die Kurve der Freien Energie der amorphen Phase in die der flüssigen Phase ein. Die Kurve der Enthalpie der amorphen Phase

geht bei dieser Temperatur allmählich in die der flüssigen Phase über, es findet jedoch kein Enthalpiesprung statt, sondern es ändert sich nur die Wärmekapazität.

Der Energieinhalt der kristallinen Phase bei einer höheren Temperatur ( $T_2$ ) als der Raumtemperatur ( $T_1$ ) lässt sich aus dem Integral über die Wärmekapazitäten der kristallinen Phase ( $C_p(\text{cryst})$ ) und der flüssigen Phase ( $C_p(\text{liq})$ ) sowie der Schmelzenthalpie berechnen:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_{\text{fus}}} C_p(\text{cryst}) dT + \Delta_{\text{fus}}H + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_2} C_p(\text{liq}) dT \quad (2.2)$$

Für eine amorphe Substanz ergibt sich entsprechend der Energieinhalt bei höherer Temperatur aus dem Integral über die Wärmekapazität der amorphen Phase ( $C_p(\text{a})$ ) bis zur Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und dem der flüssigen Phase ( $C_p(\text{liq})$ ):

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_g} C_p(\text{a}) dT + \int_{T_g}^{T_2} C_p(\text{liq}) dT \quad (2.3)$$

Um die Energiedifferenz bei Raumtemperatur zwischen zwei kristallinen Phasen indirekt über die Differenz der Schmelzenthalpien berechnen zu können, muss man die Wärmekapazitäten der flüssigen und kristallinen Phasen kennen. Wenn die Schmelztemperaturen dicht genug beieinander liegen, können die Beiträge der Wärmekapazitäten in erster Näherung gleichgesetzt werden; es werden dann aber systematisch etwas zu große Energiedifferenzen errechnet. Für eine Berechnung der Energiedifferenz zwischen einer amorphen und einer kristallinen Phase wäre die Differenz der Wärmekapazitäten aber nicht mehr vernachlässigbar, deshalb musste im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet werden.

### 3. Charakterisierung der Phasen

#### 3.1 Bestimmung des Wassergehaltes nach KARL FISCHER

Der Wassergehalt der eingesetzten kristallinen Zucker und Zuckeraustauschstoffe wurde nach der Methode von KARL FISCHER bestimmt. Die eingesetzte Hydranal-Composite-Lösung der Firma RIEDEL-DE HAËN enthält sowohl ein Oxidationsmittel als auch ein Reduktionsmittel. In Gegenwart von Wasser reagieren die beiden nach den Reaktionsgleichungen [Rie91]:



In dem Titriersystem (Kolbenbürette T 90/20, Dead-Stop-Titrator TR 151) der Fa. SCHOTT-Geräte wurde ein Gemisch aus Methanol und Formamid vorgelegt. Die Zucker und Zuckeraustauschstoffe wurden darin gelöst und mit Hydranal-Composite-5-Lösung titriert, wobei der Endpunkt amperometrisch bestimmt wurde. Zur Titerbestimmung wurde mit einer Mikrospritze eine abgewogene Menge Wasser injiziert. Die Wassergehalte der eingesetzten kristallinen Phasen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** Wassergehalte der untersuchten Zucker und Zuckeraustauschstoffe

Substanz	Wassergehalt in %
Sorbit	0.5
Glucose	9.2
Lactit	4.8
Maltit	< 0.1
Isomalt	2.9
Saccharose	< 0.1

#### 3.2 Thermische Analyse

##### 3.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Thermische Analyse ist in DIN 51005 folgendermaßen definiert:

„**Thermische Analyse** (TA) - Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist“

Die wichtigsten thermoanalytischen Methoden sind [Hem89]:

**Thermogravimetrie (TG):** Bestimmung der Masseänderung einer Probe während eines definierten Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre.

**Differenzthermoanalyse (DTA):** Bestimmung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe während eines definierten Temperatur-Zeit-Programms. Reaktionen und Phasenumwandlungen werden qualitativ oder halbquantitativ angezeigt.

**Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK):** Messung von Wärmestromdifferenzen zwischen Probe und Vergleichsprobe während eines definierten Temperatur-Zeit-Programms; englisch „Differential Scanning Calorimetry (DSC)“. Die beiden Messprinzipien sind die **Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie**, bei der die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe gemessen wird, und die **Dynamische Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie**, bei der die Leistung gemessen wird, die nötig ist, um Probe und Vergleichsprobe auf derselben Temperatur zu halten.

**Dilatometrie:** Messung der linearen thermischen Ausdehnung einer Probe während eines Temperatur-Zeit-Programms.

**Thermooptische Analyse (TOA):** Bestimmung der Änderung der optischen Eigenschaften einer Probe während eines Temperatur-Zeit-Programms.

Häufig werden auch Kombinationen mehrerer Verfahren verwendet, zum Beispiel eine Kombination von Differenzthermoanalyse mit Thermogravimetrie oder Thermooptischer Analyse.

### 3.2.2 Die Thermowaage STA 780

Die Thermowaage STA 780 der Firma STANTON REDCROFT (Tabelle 3.2, Abb. 3.1) ermöglicht eine Kopplung der Thermogravimetrie mit der Differenzthermoanalyse. An einem Wägearm ist eine Aufhängung für Proben- und Referenztiegel angebracht, die in den Ofen hineinhängt.

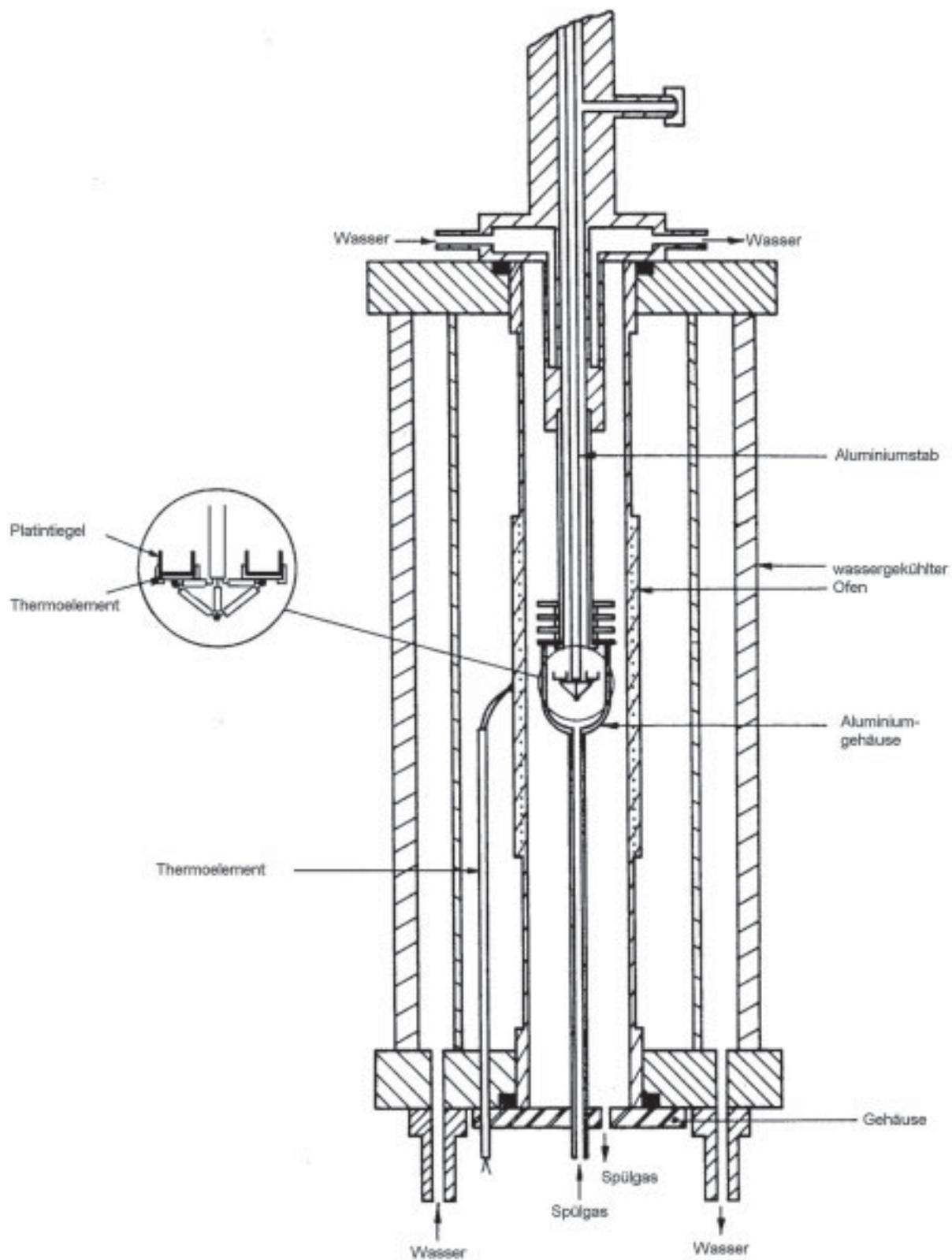


Abb. 3.1: Querschnittzeichnung der Thermowaage STA 780.

**Tabelle 3.2:** Kenndaten der Thermowaage STA 780

Temperaturbereich	30 ... 1000 °C
Heizrate	0.1 ... 50 K min <sup>-1</sup>
Massenauflösung	5 µg
Messsystem	Thermoelementpaare Pt gegen 13 % Rh-Pt
Messgrößen	Ofentemperatur $T$ Probenmasse $m$ Temperaturdifferenz $\Delta T$ zwischen Probe und Referenz
Probenhalter	Platintiegel
Referenz	Platintiegel
Gasraum des Ofens	Durchströmung mit getrocknetem N <sub>2</sub> (55 ml min <sup>-1</sup> )

### 3.2.3 Das Mettler FP 84 Kalorimeter

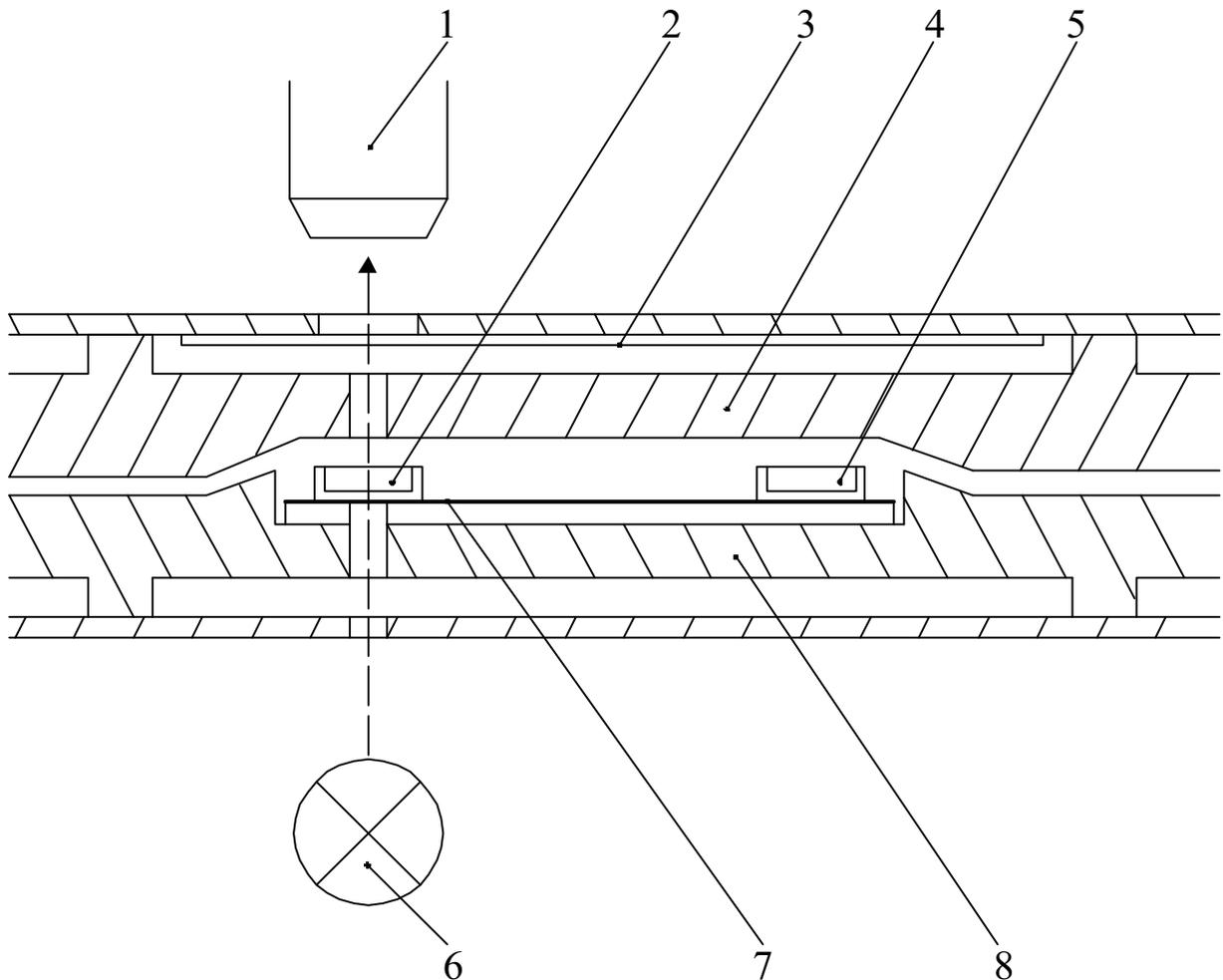
Für die Thermooptische Analyse wird ein Dynamisches-Differenz-Kalorimeter (FP 84, Fa. METTLER) verwendet, das mit dem Mikroskop Orthoplan der Firma LEITZ gekoppelt ist (Abb. 3.2). Die Kenndaten sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 3.3:** Kenndaten des Mettler FP 84 Kalorimeters

Temperaturbereich	-60 ... +300 °C
Heizrate	0.1 ... 20 K min <sup>-1</sup>
Probenvolumen	40 µl (Al- und Au-Tiegel) 20 µl (Glastiegel) 9 µl (Saphirtiegel)
Messsystem	Quarzscheibe mit fünffach Au/Ni-Thermosäule
Temperaturbestimmung	Pt 100 in der unteren Ofenplatte
Empfindlichkeit	8 µV mW <sup>-1</sup> bei $T_{\text{fus}}$ von Indium
Rauschpegel	< 100 µW <sub>pp</sub>

Die Messungen können in Aluminium-, Gold-, Glas- oder Saphirtiegeln mit oder ohne Deckel durchgeführt werden. Wegen der schlechteren thermischen Abschirmung sind die Empfindlichkeit und das Signal/Rausch-Verhältnis schlechter als bei dem Heraeus DTA 500 Kalorimeter. Für bestimmte Messungen wird es trotzdem auch mit Aluminiumtiegeln verwendet, denn für dieses Kalorimeter steht auch ein Auswerteprogramm für Glasübergangstemperaturen zur Verfügung. Daher steht die Presse zum Verschweißen der Aluminiumtiegel in der getrockneten Glovebox, und

alle feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen werden mit diesem Kalorimeter gemessen. Für Messungen in polarisiertem bzw. depolarisiertem Licht kann in den Strahlengang unterhalb und oberhalb der Messkammer je ein Polarisationsfilter eingebracht werden.



1: Mikroskopobjektiv  
 3: Wärmeschutzfilter  
 5: Referenzziegel  
 7: DSC-Messfühlerplatte

2: Probenziegel  
 4: obere Ofenplatte  
 6: Mikroskoplampe  
 8: untere Ofenplatte

**Abb. 3.2:** Querschnittszeichnung des Mettler FP 84 Kalorimeters.

Außerdem steht für die temperaturabhängige Beobachtung unter dem Mikroskop noch eine Heiz-Kühl-Kammer der Fa. LINKAM zur Verfügung.

### 3.2.4 Das Heraeus DTA 500 Kalorimeter

Das Heraeus DTA 500 Kalorimeter (s. Abb. 3.3) der Firma W.C. HERAEUS GmbH ist ein Wärmestrom-Differenzkalorimeter in Zwillingsbauweise mit Scheibenmesssystem. Auf einer Messfühlerplatte aus Aluminiumoxid, auf die Pt 100-Widerstandsthermometer aufgedampft sind, werden Aluminiumtiegel mit Proben- und Referenzsubstanz zentriert aufgesetzt. Die Steuerung des Kalorimeters, die Aufnahme der gemessenen Proben- und Differenztemperatur sowie die Auswertung der Messung erfolgt über einen angeschlossenen PC. Für Messungen unterhalb der Raumtemperatur und negative Heizraten kann aus einem Vorratsgefäß verdampfender Stickstoff durch den Probenraum geleitet werden. Einige Kenndaten sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

**Tabelle 3.4:** Kenndaten des Heraeus DTA 500-Kalorimeters

Temperaturbereich	-110 ... +600 °C
Heizrate	0.1 ... 20 K min <sup>-1</sup>
Probenbehälter	Aluminiumtiegel, kaltverschweißt
Probenvolumen	~ 40 µl
Messsystem und Temperaturbestimmung	Aluminiumoxidplatte mit zwei Pt 100 Widerständen
Empfindlichkeit	~ 146 µV mW <sup>-1</sup>
System-Signal-Zeitkonstante $\tau_{\text{sig}}$	~ 10.5 s
Systemwärmewiderstand $R_{\text{therm}}$	~ 120 K W <sup>-1</sup>

Für alle Messungen mit dem Heraeus DTA 500 wurde als Referenz ein leerer Tiegel eingesetzt, die Referenzsubstanz war also Luft. Die Temperaturangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Onset-Temperaturen. Diese wird erhalten als Schnittpunkt der linear extrapolierten Anstiegsflanke eines DSC-Peaks mit der Basislinie.

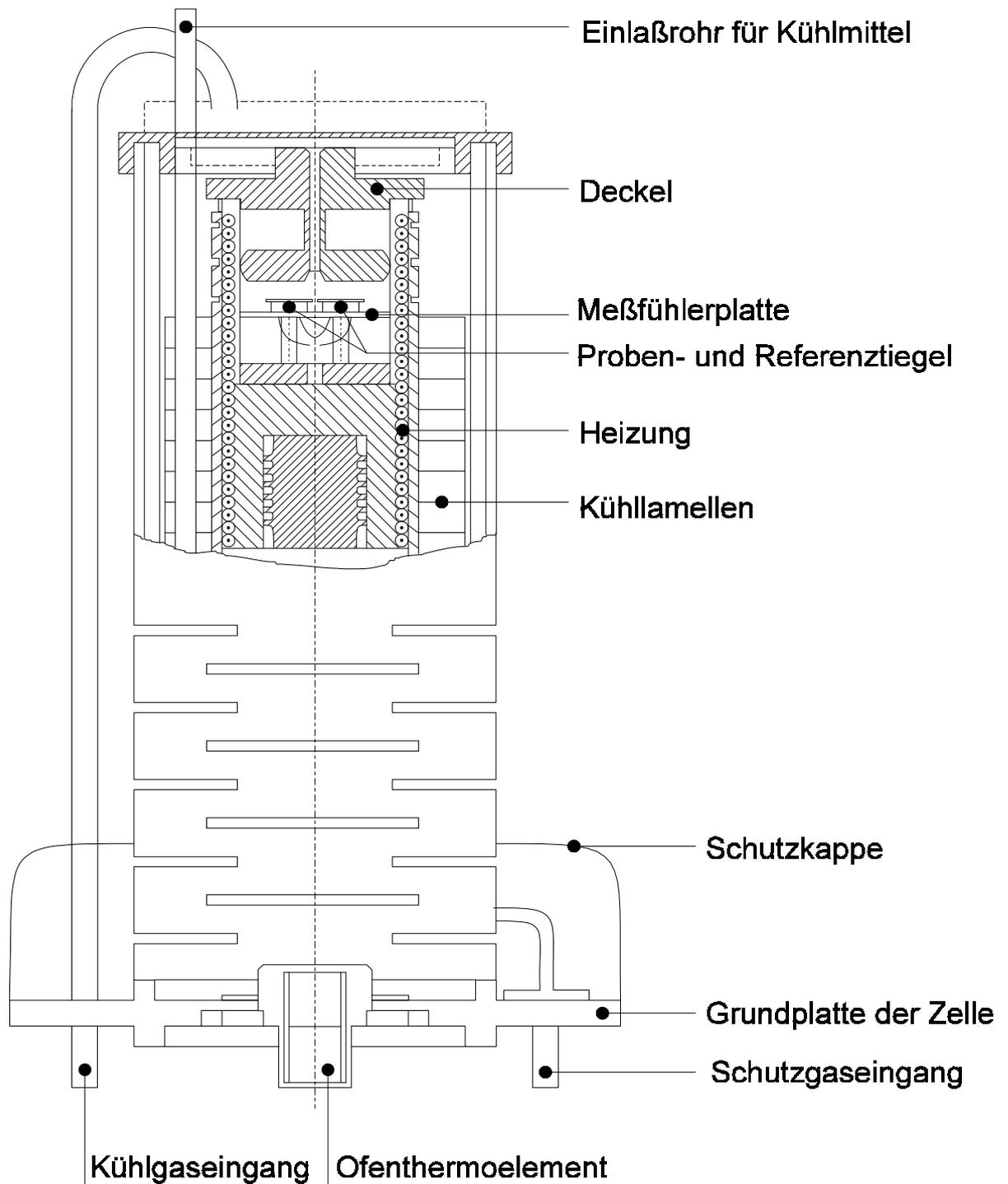
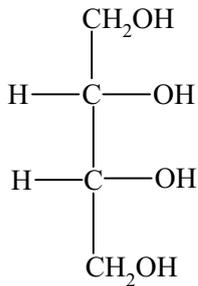


Abb. 3.3: Querschnittszeichnung des Heraeus DTA 500 Kalorimeters.

### 3.3 Erythrit



**Abb. 3.4:** Strukturformel von Erythrit.

Erythrit (Strukturformel s. Abb. 3.4) wird von osmophiler Hefe durch Fermentation von Stärke gebildet. Im Gegensatz zu den anderen hier untersuchten Zuckeraustauschstoffen wird es vom menschlichen Körper nicht metabolisiert, sondern unverändert im Urin wieder ausgeschieden. Es wurde Eridex 16952 der Firma Cerestar verwendet, das laut Analyse bei der Südzucker AG eine Reinheit von 99.6 % und einen Wassergehalt von 0.048 % hatte.

Außer der stabilen Phase von Erythrit ist schon seit 1898 eine instabile Phase bekannt, die sich durch Kristallisation aus der Schmelze bildet und einen niedrigeren Schmelzpunkt hat. Durch Animpfen mit Keimen der stabilen Phase kann die instabile Phase wieder in die stabile umgewandelt werden [Bog98]. In Abbildung 3.5 ist für dieselbe Probe der Schmelzvorgang der stabilen und der instabilen Phase als DSC-Kurve aufgetragen.

Stabile Phase: Im kommerziellen Produkt lag Erythrit in der stabilen Phase vor. Außerdem bildet sich die stabile Phase beim Mörsern aus der instabilen Phase.

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 116.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 42.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 118 \text{ }^\circ\text{C}$  [Bog98],  $117.8 \text{ }^\circ\text{C}$  [Bar90],  $115 \text{ }^\circ\text{C}$  [Rae83],  $126 \text{ }^\circ\text{C}$  [Röp93],  $114 \dots 115 \text{ }^\circ\text{C}$  [Mül14]

$$\Delta_{\text{fus}}H = 39.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ [Bar90]}, 40.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ [Rae83]}$$

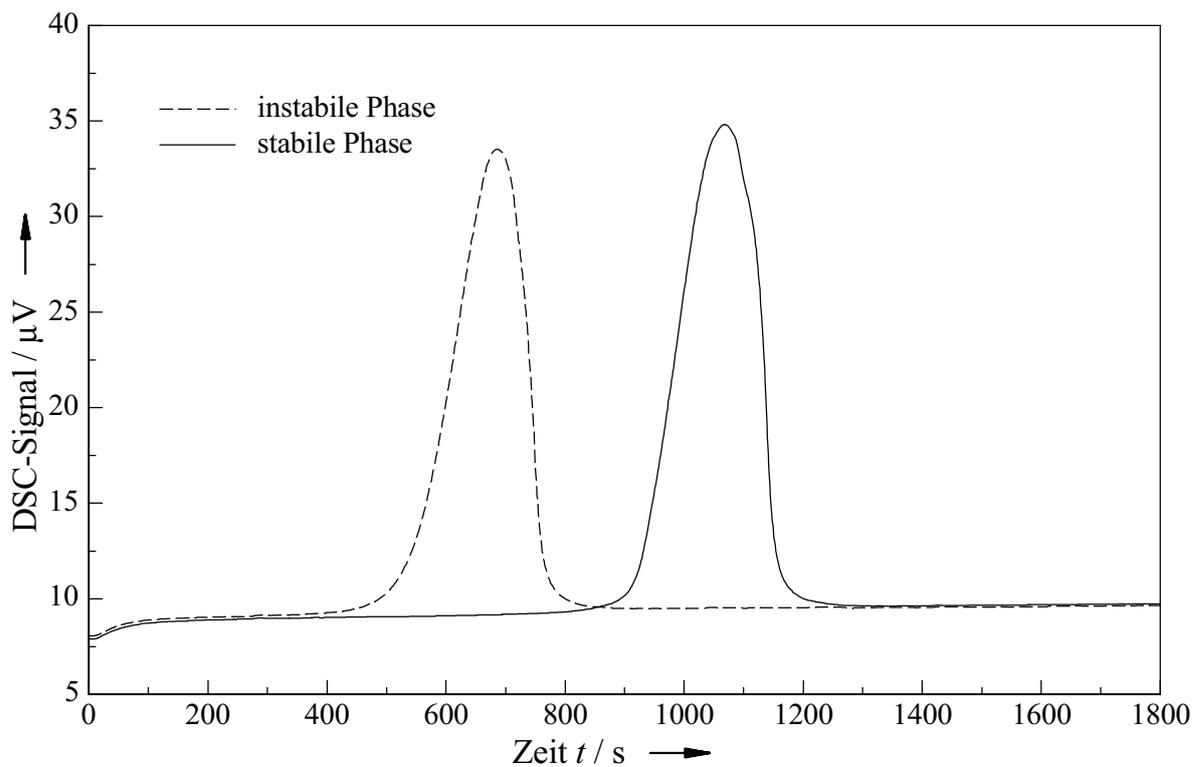
Instabile Phase: Die instabile Phase entsteht durch Kristallisation aus der Schmelze. Sie ist mechanisch instabil und wandelt sich beim Mörsern und bei Erschütterungen (Hinfallen auf den Fußboden) in die stabile Phase um.

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 103.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 37.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwert:  $\vartheta_{\text{fus}} = 104 \dots 105 \text{ }^\circ\text{C}$  [Mül14]

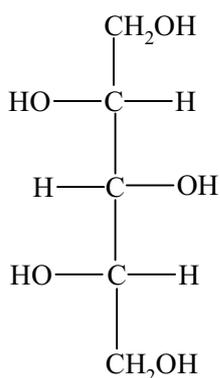
Die Rekristallisation der Erythrit-Schmelze ist keimbildungskontrolliert. Wenn man Tropfen von geschmolzenem Erythrit auf eine kalte Metallplatte gießt, kann man anschließend über einen Zeitraum von etwa einer Minute beobachten, wie die Tropfen

rekristallisieren. Am Rande des Tropfens bildet sich ein Kristallisationskeim, von dem aus die Kristallisation langsam den ganzen Tropfen durchschreitet.



**Abb. 3.5:** DSC-Kurve des Aufschmelzens von Erythrit, Heizrate  $2 \text{ K min}^{-1}$ .

### 3.4 Xylit



**Abb. 3.6:** Strukturformel von Xylit.

Xylit (Strukturformel s. Abb. 3.6) wird durch Hydrierung von Xylose aus Holz hergestellt. Es hat eine ähnlich hohe Süßkraft wie Saccharose und ist besonders zahn-schonend [Cap93]. Eingesetzt wurde Xylisorb 700 der Firma ROQUETTE mit einer Reinheit von 99.0 % und einem Wassergehalt (KARL-FISCHER-Titration) von 0.036 % laut Analyse bei Südzucker. Von Xylit sind in der Literatur zwei kristalline Phasen bekannt, eine stabile orthorhombische mit einem Schmelzpunkt von

93 ... 94.5 °C und eine metastabile, hygrokopische, monokline mit einem Schmelzpunkt von 61 ... 61.5 °C [Car43]. Diese metastabile Phase wird aber als sehr schwer zugänglich beschrieben [Kim69, Web78]. Beim Abkühlen der Schmelze zu tiefen Temperaturen bildet sich eine amorphe Phase mit einer Glasübergangstemperatur von -29 °C [Roo93]. Die Schmelze rekristallisiert nicht und kann bei Raumtemperatur über Monate gelagert werden. Deshalb wurde außer der Lösungsenthalpie der stabilen kristallinen Phase auch die Mischungsenthalpie der unterkühlten Schmelze mit Wasser gemessen.

Stabile Phase: Die stabile Phase bildet sich durch Kristallisation aus ethanolischer Lösung. Auch das kommerzielle Xylit lag in dieser Phase vor:

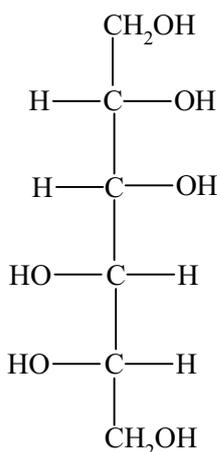
Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 91.5 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 38.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 92.6 \text{ °C}$  [Bar90],  $90 \text{ °C}$  [Rae83],  $91 \text{ °C}$  [Shw72],  $89 \text{ °C}$  [Roo95],  $93...94 \text{ °C}$  [Car43]

$\Delta_{\text{fus}}H = 37.4$  [Bar90]  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $38.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Rae83]

Metastabile Phase: Die metastabile Phase soll sich nach [Wol42] durch Lagerung eines Syrups von hydrierter Xylose unter Ethanol im Eisschrank bilden. Sie soll hygrokopisch sein und sich in die stabile Phase umlagern [Car43]. Diese Phase konnte von mir bisher nicht hergestellt werden.

### 3.5 Mannit



**Abb. 3.7:** Strukturformel von D-Mannit.

Mannit (D-(-)-Mannit, Strukturformel s. Abb. 3.7) entsteht zusammen mit Sorbit bei der Hydrierung von Fructose. Für die Untersuchungen wurde Mannit 105980 der Firma MERCK eingesetzt. Über verschiedene kristalline Phasen von Mannit gibt es in der Literatur sehr widersprüchliche Angaben; es wird von bis zu sieben Phasen berichtet [Pit93]; auch die Bezeichnungen der Phasen sind unterschiedlich. Um Verwechslungen der Phasen zu vermeiden, benutzen wir die Nomenklatur von KIM et

al., die erstmals Röntgenstrukturanalysen von zwei Phasen vorgelegt haben [Ber68, Kim68]. Durch Vergleich der Gitterparameter und Röntgenpulverdiffraktogramme konnten GRINDLEY et al. zeigen, dass es nur drei kristalline Phasen von Mannit gibt [Gri90].

A-Phase: Die A-Phase entsteht durch Umkristallisation aus Ethanol oder aus verdünnten wässrigen Lösungen bei tiefen Temperaturen. Auch Mannit der Firma ICN liegt in dieser Modifikation vor [Gri90]. A-Mannit wurde durch Umkristallisieren aus Ethanol hergestellt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 164.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 56.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

B-Phase: Die B-Phase entsteht durch Umkristallisieren aus wässrigem Ethanol oder aus Wasser bei Raumtemperatur. Die Firmen SIGMA und FLUKA bringen Mannit in dieser Phase in den Handel [Gri90]. Als B-Phase wurde Mannit 63559 der Firma FLUKA eingesetzt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 163.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

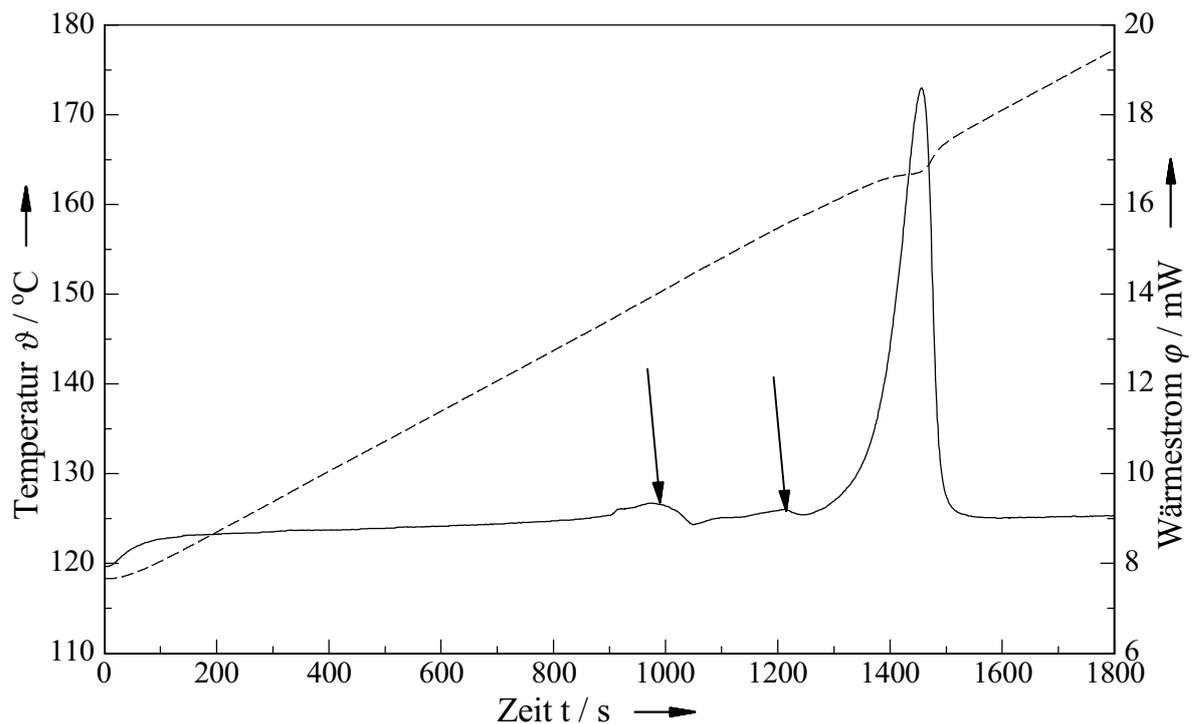
K-Phase: Die K-Phase wurde durch Kristallisation aus der Schmelze hergestellt. Sie entsteht außerdem durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Wasser und Borsäure, aus 1:1 Wasser-Ethanol-Gemischen sowie aus Wasser bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [Gri90]. K-Mannit wurde durch Kristallisieren aus der Schmelze hergestellt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 162.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 51.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}}$  in  $^\circ\text{C}$ : 166.0 [Bar90], 155 [Rae83], 166 [Shw72], 169.1 [Sin93], 163 [Roo95],  $165.3 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$  [Wal68], 166.1 [Ber68],  $\alpha$ : 165.6,  $\beta$ : 165.4,  $\gamma$ : 164.6,  $\delta$ : 165.4,  $\kappa$ : 164.1 [Pit93]

$\Delta_{\text{fus}}H$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ : 52.8 [Rae83], 45.7 [Roo95], 56.1 [Bar90], 59.3 [Sin93],  $\alpha$ : 55.0,  $\beta$ : 54.1,  $\gamma$ : 51.0,  $\delta$ : 50.8,  $\kappa$ : 48.1 [Pit93]

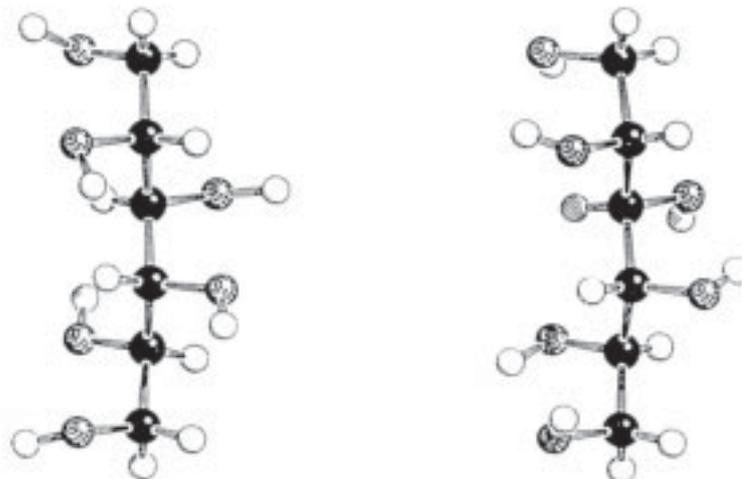
Die Glasübergangstemperatur liegt mit  $\vartheta_g = 14.6 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich unterhalb der Raumtemperatur, und Mannit rekristallisiert spontan bei  $22.3 \text{ }^\circ\text{C}$  [Sin93]; daher ist keine amorphe oder flüssige Phase bei Raumtemperatur erhältlich.

Die in [Wal68] erwähnte fest-fest Phasenumwandlung von bestimmten Mannit-Phasen bei  $146 \text{ }^\circ\text{C}$  existiert wahrscheinlich nicht. Bei der genannten Temperatur sowie bei  $152 \text{ }^\circ\text{C}$  treten in der DSC-Kurve Peaks auf, die mit mehrfachem Aufschmelzen immer größer werden und auf Zersetzung des Mannits zurückzuführen sind. Diese Peaks sind in Abbildung 3.8 mit Pfeilen gekennzeichnet. Mit der Zahl der Aufschmelzvorgänge nehmen zugleich auch die Schmelztemperatur und -enthalpie ab.



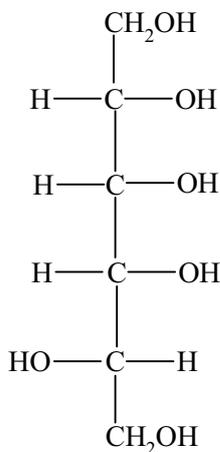
**Abb. 3.8:** DSC-Kurve des 3. Aufschmelzens von Mannit. Die Vorpeaks (Pfeile) sind Zersetzungsprodukten zuzuschreiben.

Die Schmelztemperaturen und -enthalpien unterscheiden sich nur geringfügig. Wenn man die Kristallstrukturen von B- und K-Mannit vergleicht (Abb. 3.9), zeigt sich, dass Mannit in beiden Phasen in Form einer Zickzackkette vorliegt, die sich nur in der Anordnung der Protonen unterscheiden. Daher ist zu erwarten, dass sich ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Die niedrigeren Enthalpien bei K-Mannit könnten auf eine Zersetzung zurückzuführen sein, die beim Herstellen aus der Schmelze eingetreten ist.



**Abb. 3.9:** Kristallstruktur von B-Mannit und K-Mannit nach [Pit93]

### 3.6 Sorbit



**Abb. 3.10:** Strukturformel von D-Sorbit.

Sorbit (Strukturformel s. Abb. 3.10) wird durch Hydrieren von Glucose hergestellt und hat vielfältige Anwendung in zuckerfreien Süßwaren und als Tablettierhilfsstoff. Für die Untersuchungen wurde D-(-)-Sorbit der Firma MERCK mit einer Reinheit von 99.2 % und einem Wassergehalt (KARL-FISCHER-Titration) von 0.064 % laut Analyse bei Südzucker eingesetzt. Von Sorbit sind fünf verschiedene Phasen bekannt und durch Röntgenpulverdiffraktogramme charakterisiert [Qui88]. Davon waren im Rahmen früherer Untersuchungen in der Arbeitsgruppe schon die SM-Phase, die  $\Gamma$ -Phase und das Hydrat hergestellt worden [Cam93].

A-Phase: Die A-Phase entsteht durch Umkristallisieren aus 95 %-igem Ethanol [Par71],

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 91.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 85 \text{ }^\circ\text{C}$  [Par71],  $88.1 \text{ }^\circ\text{C}$  [Qui88],  $\Delta_{\text{fus}}H = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Qui88]

B-Phase: Die B-Phase entsteht durch Entwässern des Hydrates bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  zu 1 % Wassergehalt, Aufschmelzen bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließende Kristallisation bei  $62.5 \text{ }^\circ\text{C}$  über 72 Stunden [Qui88]. Diese Phase konnte von mir trotz wiederholter Versuche bisher nicht hergestellt werden.

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 93.5 \text{ }^\circ\text{C}$  [Par71],  $94.3 \text{ }^\circ\text{C}$  [Qui88],  $\Delta_{\text{fus}}H = 31.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Qui88]

$\Gamma$ -Phase: Sorbit kommt überwiegend in der  $\Gamma$ -Phase in den Handel. Sie wird meistens durch Sprühtrocknung oder durch Schmelzkristallisation hergestellt. Da  $\Gamma$ -Sorbit hygroskopisch ist, muss anhaftendes Wasser vor den Messungen durch Trocknung im Vakuum bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden.

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 95.26 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 31.36 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Cam93]

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 92 \text{ }^\circ\text{C}$  [Par71],  $98.7 \text{ }^\circ\text{C}$  [Qui88],  $\Delta_{\text{fus}}H = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Qui88]

SM-Phase: Die SM-Phase entsteht, wenn man Sorbit bei 120 °C aufschmilzt und die Schmelze unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit einige Wochen lagert.

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 70.7 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 32.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Cam93]

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 75 \text{ °C}$  [Szt77],  $67 \text{ °C}$  [Qui88],  $\Delta_{\text{fus}}H = 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Qui88]

Hydrat: Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von  $\Gamma$ -Sorbit in einem DEWAR-Gefäß im Kühlschrank entsteht Sorbit-Hydrat. Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben einen Wassergehalt von 7.1 %, was dem theoretischen Wert für ein 2/3-Hydrat entspricht [Qui88].

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 48.63 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 30.79 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Cam93]

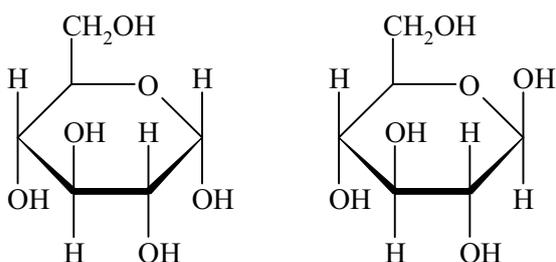
Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 50.4 \text{ °C}$  [Qui88],  $\Delta_{\text{fus}}H = 28.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Qui88]

Die Glasübergangstemperatur liegt unterhalb der Raumtemperatur:

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{g}} = -9 \text{ °C}$  [Roo93],  $-1.4 \text{ °C}$  [Sin93],  $-1 \text{ °C}$  [Sim96],  $-7.86 \text{ °C}$  [Nao93],  $-5.4 \text{ °C}$  [Gan95],  $-2 \text{ °C}$  [Han94]

### 3.7 Glucose

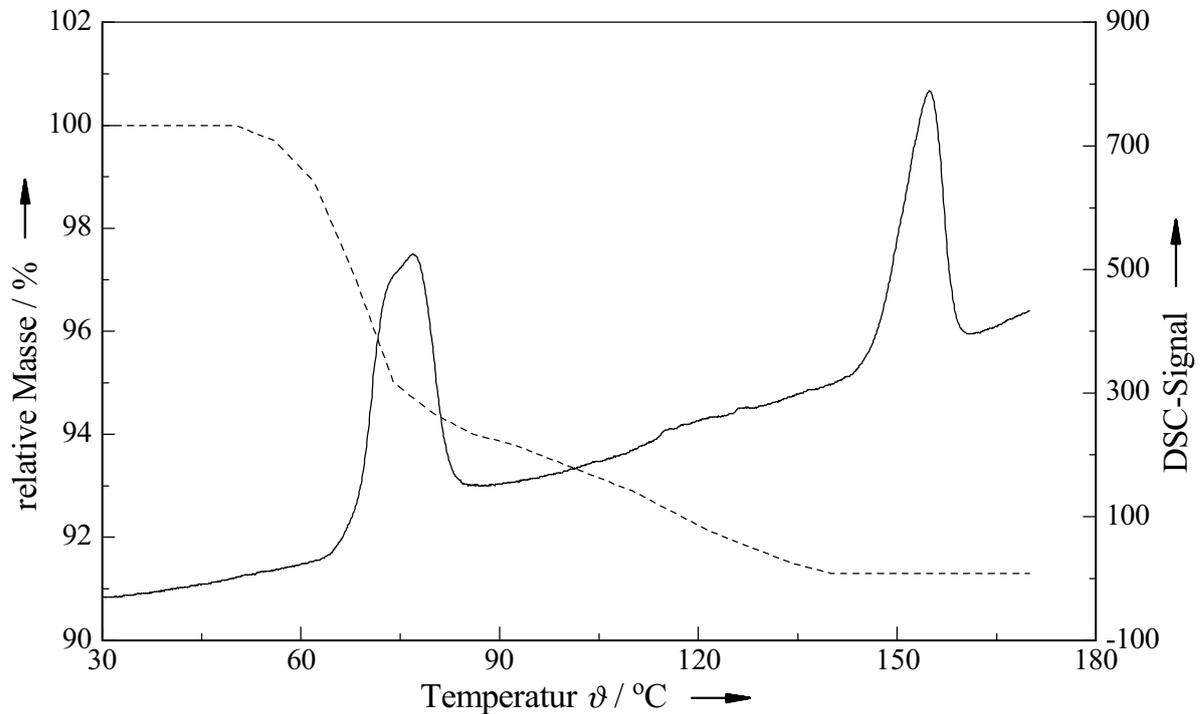
Das Monosaccharid Glucose (Traubenzucker) kommt in vielen Pflanzen vor. Glucose kann als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomer vorliegen. Die Strukturen der beiden Anomere sind in Abbildung 3.11 zu sehen. Für die Untersuchungen steht eine Probe  $\alpha$ -Glucose-Monohydrat zur Verfügung.



**Abb. 3.11:** Strukturformeln von  $\alpha$ -D-Glucose (links) und  $\beta$ -D-Glucose (rechts).

Zur Charakterisierung wurde  $\alpha$ -Glucose-Monohydrat in dem Kalorimeter Mettler FP 84 im offenen Glastiegel aufgeheizt und dabei durch das Mikroskop beobachtet. Wie die DSC-Kurve in Abbildung 3.12 zeigt, wird zunächst bei 64.9 °C das Kristallwasser ohne Änderung der Kristallform abgegeben, und bei 144.2 °C schmilzt die Probe auf, was auch optisch am Zerfließen der Kristalle erkennbar ist. Entgegen den Literaturangaben ist die entstehende Schmelze farblos; es hat noch keine Karamellisierung eingesetzt. Beim erneuten Erwärmen der Probe (Abb. 3.13)

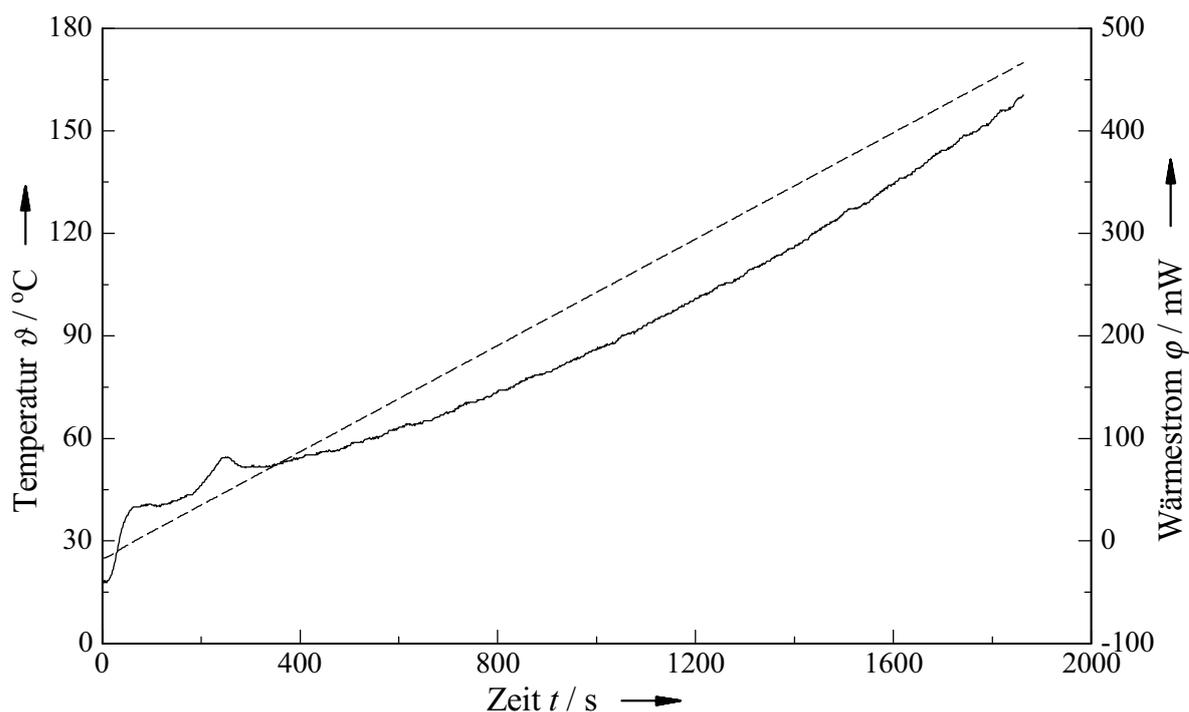
ist in der DSC-Kurve der Glasübergang bei 36.2 °C zu beobachten, es findet aber keine Rekristallisation statt.



**Abb. 3.12:** DSC- und TG-Kurve des Aufschmelzens von  $\alpha$ -Glucose-Monohydrat im offenen Glastiegel, Heizrate 5 K/min.

Die wasserfreie  $\alpha$ -Phase kann durch Entwässern des Hydrates im Trockenschrank bei 110 °C oder durch Kristallisieren aus wässriger Lösung bei 65 °C hergestellt werden.

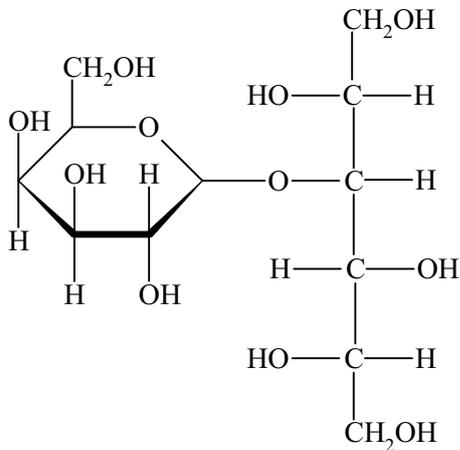
Die  $\beta$ -Phase kristallisiert aus wässriger Lösung bei Temperaturen oberhalb von 110 °C. Da bei diesen Temperaturen schon die Karamellisierung einsetzt, werden die Kristalle anschließend gemörsert und mit kaltem Methanol gewaschen. Dadurch werden außer den Zersetzungsprodukten auch eventuell entstandene amorphe Anteile herausgelöst.



**Abb. 3.13:** DSC-Kurve der Erwärmung von Glucoseglas mit der Heizrate 5 K/min.

Zum Herstellen der gefriergetrockneten Phase wurde eine 5 %-ige Lösung von Glucose unter Rühren in flüssigen Stickstoff eingetropfelt und mehrere Tage lang gefriergetrocknet. In Lösung können sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose ineinander umwandeln (Mutarotation). Bei Raumtemperatur enthält eine wässrige Lösung im Gleichgewicht 38 %  $\alpha$ - und 62 %  $\beta$ -Glucose [Ull102]. Die gefriergetrocknete Glucose, die aus der Lösung hergestellt worden ist, enthält die beiden Anomere in diesem Verhältnis. Dagegen ist das Glucose-Glas durch Schmelzen von  $\alpha$ -Glucose hergestellt, enthält also überwiegend  $\alpha$ -Glucose.

### 3.8 Lactit



**Abb. 3.14:** Strukturformel von Lactit.

Lactit (Abb. 3.14) wird durch Hydrierung von Lactose (Abschnitt 3.13) hergestellt, die bei der Käseherstellung in großen Mengen in der Molke anfällt. Es kommt als Zuckeraustauschstoff hauptsächlich in Form des Mono- oder Dihydrates in den Handel. Für unsere Messungen standen uns eine Probe hoher chemischer Reinheit (100.1 % Lactitgehalt), die bei SÜDZUCKER umkristallisiert worden war, als teilentwässertes Monohydrat (Wassergehalt nach KARL-FISCHER 0.264 %), Dihydrat der Fa. PURAC (Niederlande) und wasserfreies kristallines Lactit N125 / 22458 der Firma CULTOR-FOOD-SCIENCE zur Verfügung. In der Literatur waren von Lactit bisher die A-Phase, das Monohydrat und das Dihydrat bekannt.

Dihydrat: Das Lactit-Dihydrat wird durch langsames Entwässern einer Lactit-Lösung bei Raumtemperatur erhalten [Kan90b]. Bei meinen mehrfachen Versuchen nach verschiedenen Methoden, Lactit-Dihydrat herzustellen, ist bisher immer nur das Monohydrat entstanden. Von der Firma PURAC, dem weltweit größten Hersteller von Lactit, wurde eine Probe Lactit-Dihydrat zur Verfügung gestellt. PURAC stellt das Dihydrat aus der Mutterlauge der Kristallisation von Lactit-Monohydrat her [Patente: EP 0 039 981 BE, USP 5,726,303].

Schmelzpunkt: 74 °C

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 72.5\text{-}74\text{ °C}$  [Wol52], 70-80 °C [Boo87], 70-72 °C [Kiv92b]

Monohydrat: Das Lactit-Monohydrat entsteht beim Kristallisieren einer 60 %-igen wässrigen Lösung bei Raumtemperatur. Für das Monohydrat sind in der Literatur zwei unterschiedliche Schmelztemperaturen angegeben: 95 °C [Vel79] und unter dem Mikroskop gemessen 120 °C [Kan90a]. Die große Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen legt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um verschiedene Phasen handelt. Die von mir hergestellte Phase hatte -in kaltverschweißten Aluminiumtiegeln gemessen- einen Schmelzpunkt von 92.4 °C und entspricht damit

[Vel79]. Thermogravimetrische Messungen ergaben einen Masseverlust im Temperaturbereich von 47.7 bis 118 °C von 4.58 %. Der theoretische Masseverlust für die Entwässerung des Monohydrates beträgt 4.97 %.

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 92.4 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 69.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwert:  $\vartheta_{\text{fus}} = 94\text{-}97 \text{ °C}$  [Vel79]

A-Phase: Die wasserfreie Lactit-Phase mit einem Schmelzpunkt von 146 °C bildet sich beim Umkristallisieren aus organischen Lösemitteln. Sie wird zur Unterscheidung von der neu gefundenen, niedriger schmelzenden B-Phase im Folgenden als A-Phase bezeichnet.

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 148.3 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 43.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 146 \text{ °C}$  [Wol38], 146-148 °C [Kiv92a]

B-Phase: Die thermogravimetrischen Messungen an Lactit-Monohydrat zeigen nicht einen endothermen Vorgang bei 92.4 °C, wie sie als Schmelzenthalpie nach der Literatur zu erwarten wäre, sondern neben einem endothermen Peak bei tieferen Temperaturen, der der Wasserabgabe entspricht, einen größeren endothermen Vorgang bei 120 °C. Da laut Masseveränderung die Entwässerung des Monohydrates bei 110 °C beinahe abgeschlossen ist, muss diese Enthalpie bei 120 °C auf das Schmelzen einer neuentstandenen Phase zurückgeführt werden. Wenn man Lactit-Monohydrat in einem offenen Glastiegel in dem Kalorimeter Mettler FP 84 erhitzt und dabei die Kristalle durch das Mikroskop betrachtet, ist kein Schmelzen bei 92.4 °C zu beobachten. Sie verändern ihre Gestalt beim Entwässern nicht und schmelzen erst bei 120 °C. Die beim Entwässern des Monohydrates gefundene neue wasserfreie Phase wird im Folgenden als B-Phase bezeichnet. Sie kann durch Entwässern des Monohydrates im Trockenschrank bei 110 °C über mehrere Tage phasenrein hergestellt werden.

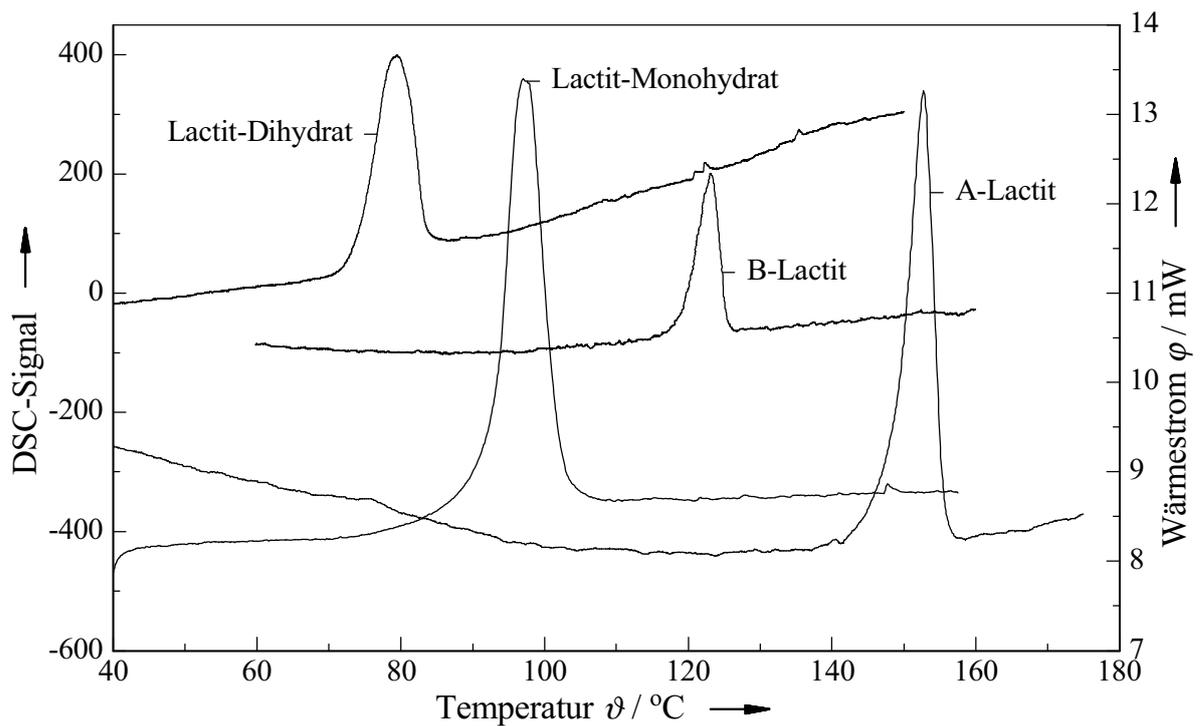
Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 118.9 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 37.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 115\text{-}125 \text{ °C}$  [Boo87], 120 °C [Kan90a]

Amorphe Phasen: Über amorphe Phasen von Lactit ist in der Literatur bisher wenig erwähnt; es gibt auch keine Angaben über eine Glasübergangstemperatur. In Analogie zu dem Verhalten von Maltit, GPM und GPS war aber die Bildung amorpher Phasen zu erwarten. Sie können durch Erstarren aus der Schmelze und durch Gefriertrocknung hergestellt werden.

Glas: durch Unterkühlung der Schmelze:  $\vartheta_{\text{g}} = 55.1 \text{ °C}$

Abbildung 3.15 zeigt die DSC-Kurve der verschiedenen kristallinen Phasen von Lactit.



**Abb. 3.15:** DSC-Kurven der kristallinen Phasen von Lactit.

Dabei ist Lactit-Monohydrat in einem geschlossenen Tiegel mit dem Heraeus DTA 500 Kalorimeter gemessen, die Wärmeströme sind kalibriert und der rechten Ordinate zugeordnet. Die anderen Phasen sind mit dem Mettler FP 84 gemessen, für diese gilt die linke Ordinate. Die Höhe der Peaks und die Peakflächen sind wegen unterschiedlicher Einwaagen nicht vergleichbar. Man kann aber deutlich die verschiedenen Schmelztemperaturen erkennen. Außerdem ist zu sehen, dass einige von den Phasen nicht ganz phasenrein sind. In A-Lactit scheint noch eine Spur Dihydrat und in dem Monohydrat eine Spur A-Phase enthalten zu sein. Das Dihydrat zeigt noch einen kleinen Peak bei 120 °C, der zunächst auf eine Spur der B-Phase hindeutet. Das Dihydrat ist aber in diesem Fall in einem offenen Glastiegel gemessen worden. Neben dem Dihydrat hat wahrscheinlich eher eine geringe Menge Monohydrat vorgelegen, das während des Aufheizens sein Kristallwasser abgegeben hat und dann als B-Phase schmilzt.

### 3.8.1 Entwässerungsverhalten des Lactit-Monohydrates

Aus DSC-Messungen lässt sich die Kinetik der Dehydratation von Lactit-Monohydrat bestimmen. Die Kinetik von Festkörperreaktionen ist grundsätzlich schwieriger zu beschreiben als die von Reaktionen in flüssiger oder gasförmiger Phase, da außer der chemischen Reaktion auch Prozesse wie Diffusion, Wärmetransport und Keimbildung betrachtet werden müssen. Anstelle der Konzentration

gibt man bei heterogenen Reaktionen gewöhnlich den Umsatz  $\alpha$  an, der durch die Reaktionslaufzahl  $\xi$  definiert wird:

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad (3.1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion des Umsatzes:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(t) \cdot f(\alpha) \quad (3.2)$$

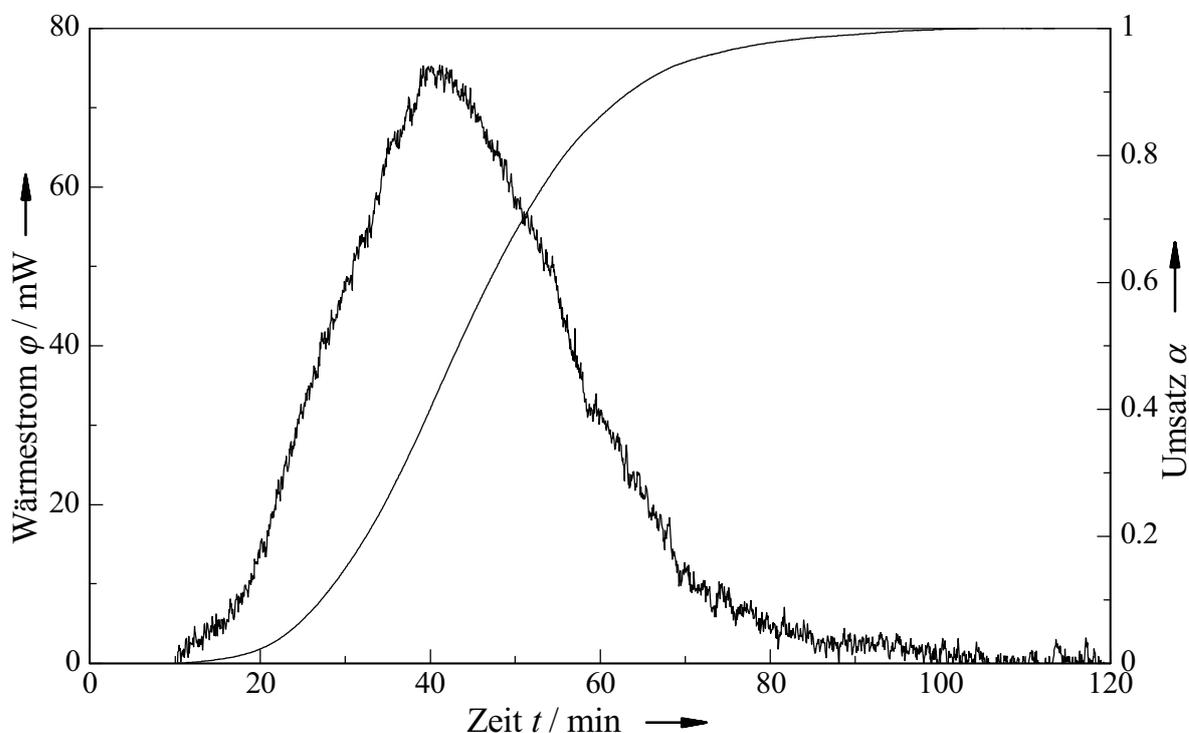
In Tabelle 3.5 sind die Geschwindigkeitsgesetze für verschiedene Festkörperreaktionen zusammengestellt.

**Tabelle 3.5:** Klassifizierung der Geschwindigkeitsgleichungen für Festkörperreaktionen nach [Hem89]

Kinetik	Name der Gleichung	Symbol	$f(\alpha)$
<i>A. Akzeleratorische <math>\alpha(t)</math>-Kurven</i>			
Formal	Potenzgesetz	P1	$n \alpha^{(n-1)/n}$
Formal	Exponentialgesetz	E1	$\alpha$
Formal	Reaktion 0. Ordnung POLANYI-WIGNER-Gleichung	R1	1
<i>B. Sigmoidale <math>\alpha(t)</math>-Kurven</i>			
Keimbildung und Keimwachstum	AVRAMI-EROFEEV-Gleichung	A1	$(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Keimbildung und Keimwachstum	AVRAMI-EROFEEV-Gleichung	An, n>1	$(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n}$
Autokatalyse	PROUT-TOMPKINS-Gleichung	B1	$(1-\alpha) \alpha$
<i>C. Dezeleratorische <math>\alpha(t)</math>-Kurven</i>			
Diffusion durch Phasengrenzfläche	durch Geometrie der Grenzfläche bestimmt	Rn, n>1	$(1-\alpha)^{(n-1)/n}$
Formal	Reaktion n-ter Ordnung	Fn	$(1-\alpha)^n$
Diffusion	eindimensional	D1	$\alpha^{-1}$
Diffusion	zweidimensional	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
Diffusion	dreidimensional JANDER-Typ	D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
Diffusion	dreidimensional GINSTLING-BROUNSHTEIN-Typ	D4	$[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$

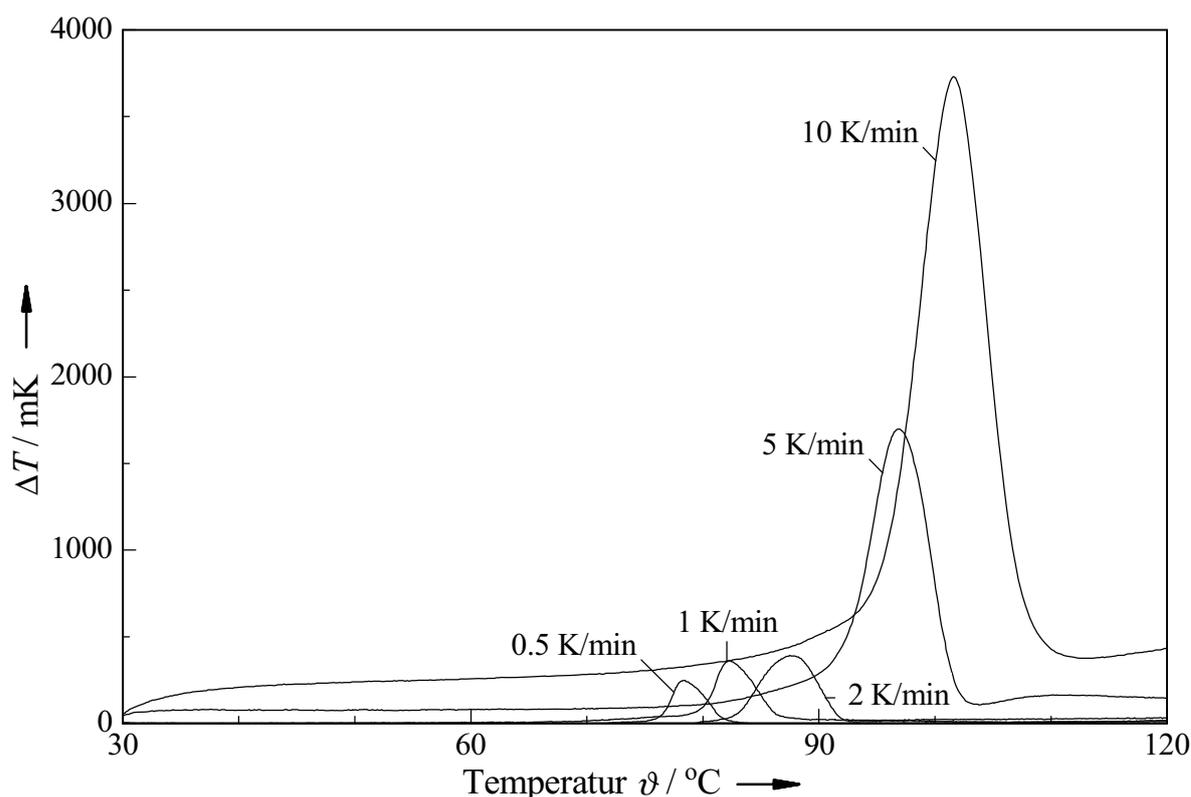
Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion kommen mehrere Teilschritte in Frage: chemische Reaktion (Formalkinetik), Keimbildung und Keimwachstum, Diffusion im Festkörper und Diffusion durch die Phasengrenzfläche. Je nach geschwindigkeitsbestimmendem Schritt können Festkörperreaktionen akzeleratorisch, sigmoidal oder dezeleratorisch verlaufen.

In Abbildung 3.16 ist die DSC-Kurve einer isothermen Messung der Dehydratation von Lactit-Monohydrat bei 75 °C dargestellt, in die außerdem noch die integrierte Kurve (Umsatzkurve) eingezeichnet ist. Da die Dauer der Dehydratation mit ca. 90 Minuten für eine DSC-Messung ungewöhnlich lang ist, sind die Wärmeströme entsprechend gering, und die Kurve ist stark verrauscht. Durch das Integrieren mittelt sich das Rauschen aber heraus, so dass eine glatte Umsatzkurve entsteht. Der sigmoidale Verlauf der Umsatzkurve ist deutlich erkennbar; der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Dehydratation ist also die Keimbildung und das Keimwachstum. Der autokatalytische Mechanismus B1 ist wegen der Art der Reaktion unwahrscheinlich und müsste eine symmetrische Umsatzkurve ergeben, was erkennbar nicht der Fall ist. Um den Mechanismus An genauer zu bestimmen, müsste man den Umsatz gegen die auf die Halbwertszeit normierte Zeit auftragen und mit entsprechenden Masterkurven vergleichen. Es ist jedoch sehr schwierig, in der DSC-Kurve Anfangs- und Endzeitpunkt der Reaktion festzulegen, deshalb wurde auf die Normierung und die Unterscheidung zwischen A1, A2, A3 und A4 verzichtet.



**Abb. 3.16:** Wärmestrom- und Umsatzkurve der isothermen Dehydratation von Lactit-Monohydrat bei 75 °C.

Aus den Maxima der Dehydratationspeaks bei verschiedenen Heizraten kann man nach KISSINGER die Aktivierungsenergie der Dehydratation berechnen [Kis57]. Wenn die Geschwindigkeit einer Reaktion von der Temperatur abhängt, also eine Aktivierungsenergie für diese Reaktion existiert, dann verändert sich der DSC-Peak mit der Heizrate. Die DSC-Kurven der Dehydratation von Lactit-Monohydrat bei verschiedenen Heizraten sind in Abbildung 3.17 dargestellt.

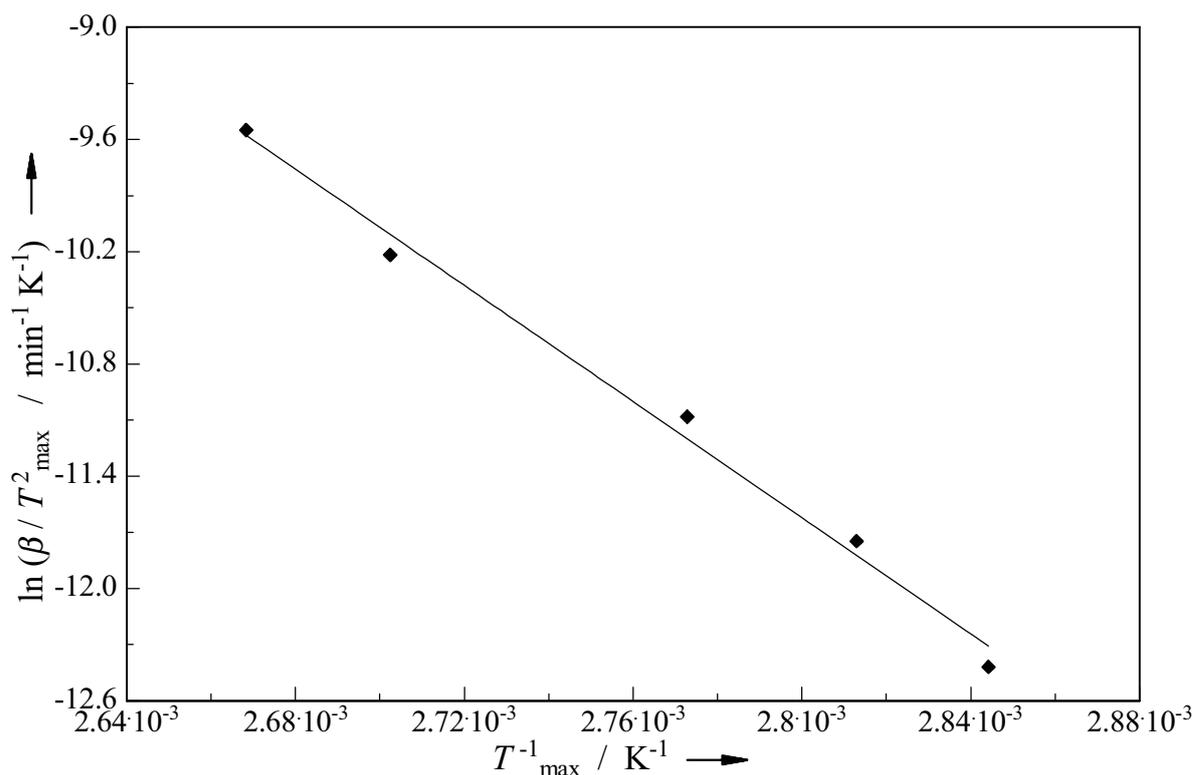


**Abb. 3.17:** DSC-Kurven der Dehydratation von Lactit-Monohydrat bei verschiedenen Heizraten.

Man geht davon aus, dass am Maximum des DSC-Peaks die Reaktionsgeschwindigkeit maximal ist. Unabhängig vom Reaktionsmechanismus gilt dann der Zusammenhang zwischen Peakmaximum und Heizrate:

$$\frac{d\left(\ln\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)} = -\frac{E_A}{R} \quad (3.3)$$

Wenn man für die Dehydratation von Lactit-Monohydrat den Ausdruck  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  gegen  $1/T_{\max}$  aufträgt, erhält man als Aktivierungsenergie  $128.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abb. 3.18). Die Aktivierungsenergien für einige Dehydratationen anderer Zucker- und Zuckeralkohol-Hydrate sind aus der Literatur in Tabelle 3.6 zusammengestellt.



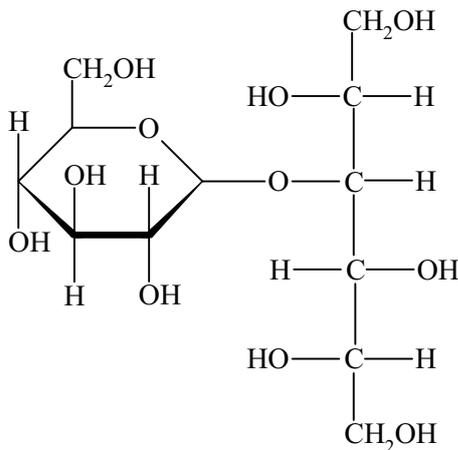
**Abb. 3.18:** Auftragung der Maxima der Dehydratationspeaks von Lactit-Monohydrat zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach KISSINGER.

**Tabelle 3.6:** Aktivierungsenergien für einige Dehydratationsreaktionen

Substanz	$E_A$ in $\text{kJ mol}^{-1}$	Literatur
Lactit $\cdot \text{H}_2\text{O}$	128.9	
Glucose $\cdot \text{H}_2\text{O}$	129	[Ull02]
Lactose $\cdot \text{H}_2\text{O}$	142	[Buz73]
GPM $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	182	[Zie97]

Wie aus dieser Zusammenstellung zu erkennen ist, stimmt die errechnete Aktivierungsenergie für die Dehydratation von Lactit-Monohydrat recht gut mit der von Glucose-Hydrat überein. Beide Reaktionen finden bei einer ähnlichen Temperatur ab ca. 70 °C statt. Die Dehydratation von Lactose-Hydrat hat dagegen eine deutlich höhere Aktivierungsenergie und findet auch erst bei höheren Temperaturen oberhalb von 130 °C statt. Die Dehydratation von GPM-Dihydrat hat eine noch höhere Aktivierungsenergie, in diesem Fall lassen sich bei Umgebungsdruck die einzelnen Effekte Wasserabgabe, Auflösen und Rekristallisation im Kristallwasser und Schmelzen kaum voneinander trennen [Zie97].

### 3.9 Maltit



**Abb. 3.19:** Strukturformel von Maltit.

Maltit (Abb. 3.19) wird durch Hydrieren von Maltose hergestellt, die aus Stärke gewonnen wird. In kristalliner Form ist Maltit erst seit 1982 bekannt [Ohn82]. In Süßwaren wird Maltit häufig als Sirup eingesetzt, der auch Anteile von Sorbit und Maltotriit enthält. Für die Messungen stand uns die kristalline Form Maltisorb P200 der Firma ROQUETTE mit einer Reinheit von 99.5 %, einem Gehalt an Maltotriit von 0.7 % und einem Wassergehalt (KARL-FISCHER-Titration) von 0.345 % zur Verfügung.

Maltit kann aus Wasser kristallisiert werden [Ohn82].

Schmelzpunkt:  $\vartheta_{\text{fus}} = 145.5 \text{ °C}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H = 58.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Literaturwerte:  $\vartheta_{\text{fus}} = 140 \text{ °C}$  [Rae83],  $146.5 - 147 \text{ °C}$  [Ohn82],  $139 \text{ °C}$  [Roo95]

$\Delta_{\text{fus}}H = 56.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Ohn82],  $51.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Rae83]

Über die Glasübergangstemperatur von Maltit liegen mehrere Untersuchungen vor [Roo93, Car93]. Amorphes Maltit kann durch Erstarren aus der Schmelze und durch Gefriertrocknung hergestellt werden.

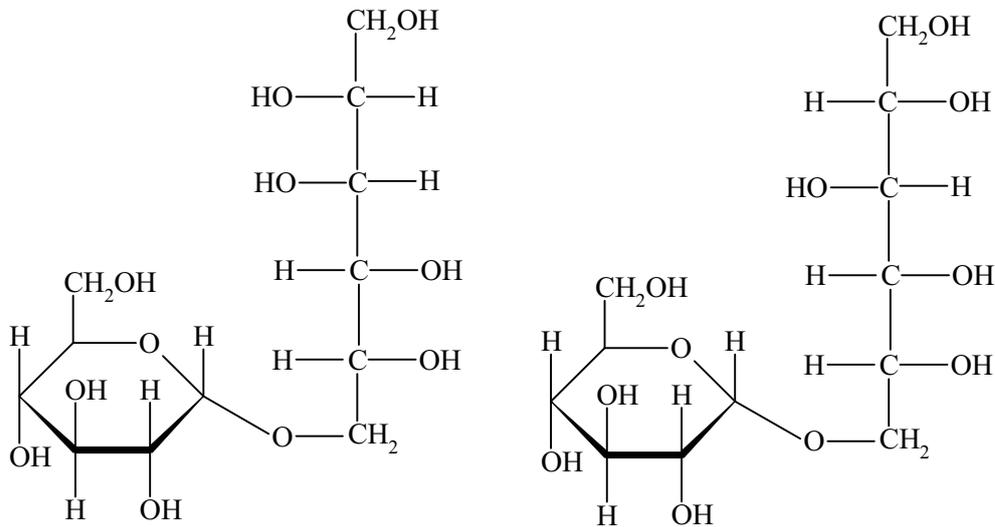
Glas: durch Unterkühlung der Schmelze:  $\vartheta_{\text{g}} = 46.7 \text{ °C}$

Literaturwert:  $\vartheta_{\text{g}} = 39 \text{ °C}$  [Roo93],  $44...57 \text{ °C}$  [Car93]

### 3.10 Isomalt

Isomalt ist ein Zuckeraustauschstoff, der zuerst von der Firma Südzucker unter dem Namen Palatinit<sup>®</sup> vermarktet wurde. Bei der Herstellung von Isomalt wird Saccharose (Abb. 3.21) zunächst enzymatisch zu Isomaltulose (Abb. 3.24) transglycosidiert. Bei der Hydrierung entsteht ein Gemisch aus 1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-

mannit (GPM) und 6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosylsorbit (GPS), deren Strukturen in Abbildung 3.20 dargestellt sind. Isomalt kommt als ungefähr äquimolares Gemisch der beiden Isomere mit unterschiedlichem Wassergehalt in den Handel.

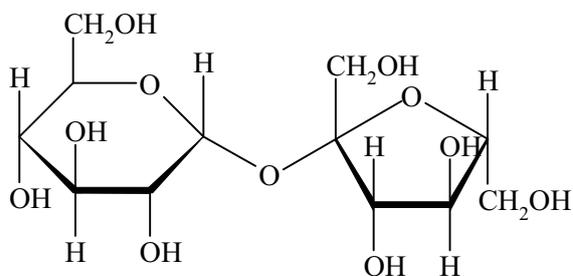


**Abb. 3.20:** Strukturen von GPM (links) und GPS (rechts).

Isomalt-Glas hat eine Glasübergangstemperatur von 59.3 °C [Zie97].

### 3.11 Saccharose

Saccharose,  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\beta$ -D-fructofuranosid (Abb. 3.21) ist der industriell wichtigste Zucker und wird aus Zuckerrüben und Zuckerrohr gewonnen. Als Disaccharid besteht sie aus den Monosacchariden Glucose und Fructose, die über eine Glycosidbindung miteinander verknüpft sind.

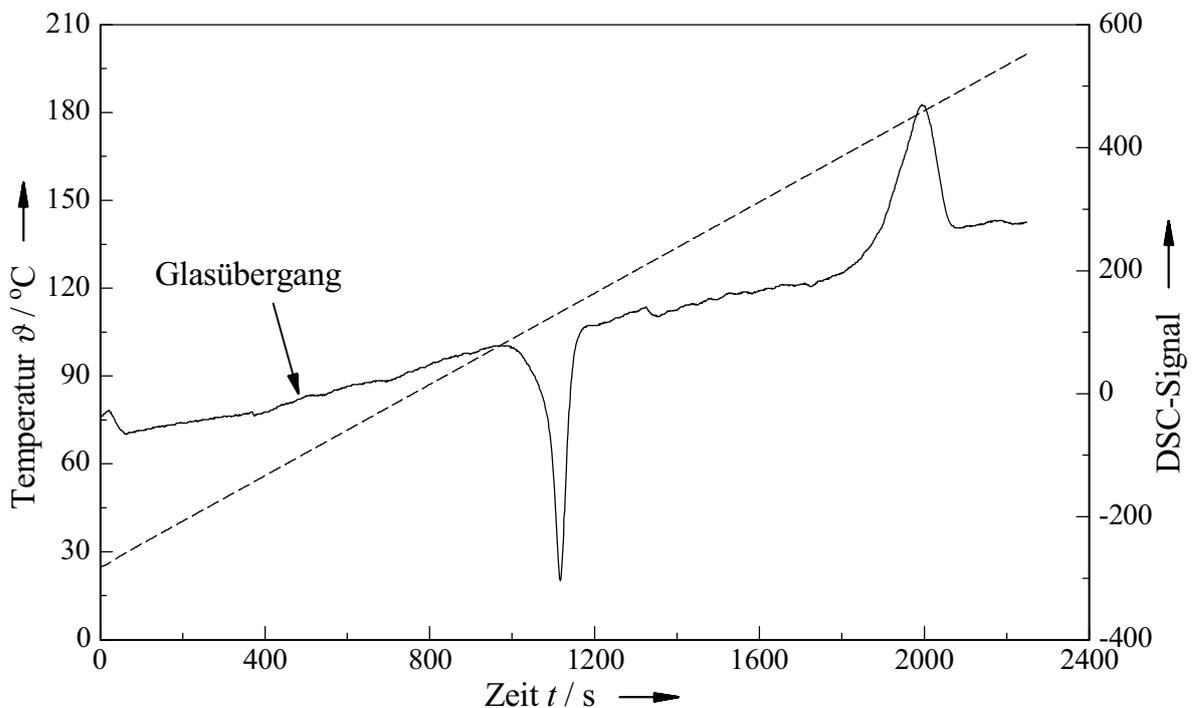


**Abb. 3.21:** Strukturformel von Saccharose.

Saccharose karamellisiert beim Aufschmelzen und lässt sich daher auf diese Weise nicht in reiner Form glasförmig herstellen. Das braun verfärbte Saccharose-Glas

zeigt in der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie nur einen Glasübergang, aber keine Rekristallisation.

Abbildung 3.22 zeigt die DSC-Kurve einer Probe von gefriergetrockneter Saccharose. Der Glasübergang bei 58.5 °C ist nur in Vergrößerung erkennbar. Bei weiterem Erwärmen rekristallisiert die Probe bei 107.1 °C; die Kristalle schmelzen bei 170.5 °C unter Zersetzung. Beim erneuten Erwärmen derselben Probe ist in der DSC-Kurve bei 34.4 °C ein Glasübergang zu erkennen, jedoch keine Rekristallisation. Die deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur im Vergleich zu der ersten Messung und die fehlende Rekristallisation deuten darauf hin, dass die Substanz sich beim Aufschmelzen zu sehr zersetzt hat und karamellisiert ist, was auch optisch durch die braune Verfärbung erkennbar ist. Theoretisch wäre allerdings auch möglich, dass die gefriergetrocknete Probe im Gegensatz zu der glasförmigen rekristallisiert, weil ein höherer Wassergehalt oder Kristallkeime vorliegen.



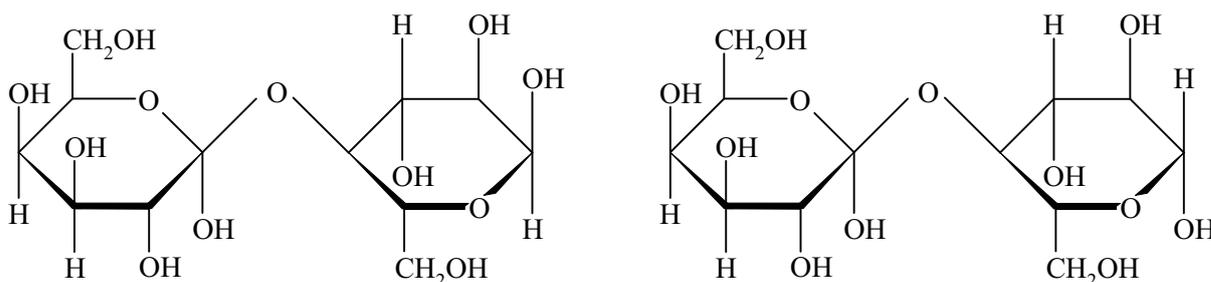
**Abb. 3.22:** DSC-Kurve der Erwärmung von gefriergetrockneter Saccharose im geschlossenen Aluminiumtiegel mit der Heizrate  $5 \text{ K min}^{-1}$ .

Bei Saccharose wurde als weitere Methode zur Herstellung einer amorphen Phase die Fällung einer wässrigen Lösung in Aceton versucht. Anders als in Methanol zeigt amorphe Saccharose in Aceton keine Überlöslichkeit, so dass Aceton für diesen Versuch als Fällungsmittel geeignet ist. 1.5 g Saccharose in 1 ml destilliertem Wasser wurden schnell in 100 ml kaltes Aceton eingegossen, der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt. Diese Menge Niederschlag reichte nur für eine DSC-Messung aus, die, wie für amorphe Saccharose erwartet, Glasübergang und Rekristallisation zeigt. Wenn man versucht, diese Methode auf einen größeren Ansatz (15 g Saccharose auf 1 l Aceton) zu übertragen, werden die Bearbeitungszeiten zu lang, in

denen der amorphe Niederschlag der Umgebungsfeuchte ausgesetzt ist, und er beginnt zu rekristallisieren. Die Lösungsenthalpie beträgt  $3.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ , woraus sich ein amorpher Anteil von 13 % errechnen lässt. In der DSC-Kurve ist trotzdem kein richtiger Rekristallisationspeak zu sehen, ein kleiner exothermer Peak tritt bei einer deutlich niedrigeren Temperatur auf als bei rein amorphen Proben.

### 3.12 Lactose

Lactose, auch 4-O- $\beta$ -D-Galactopyranosyl-D-glucose, Milchzucker, Lactobiose, Saccharum lactis genannt, ist der einzige Zucker tierischen Ursprungs. Sie ist in der Milch von Säugetieren in einem Anteil von ungefähr 5 % enthalten. Heutzutage fallen große Mengen Lactose bei der Käseherstellung in der Molke als Abfallprodukt an, die hauptsächlich für die Tablettenherstellung verwendet werden. Lactose ist wie Saccharose ein Disaccharid und besteht aus den beiden Monosacchariden Glucose und Galactose. Sie kann in den beiden anomeren Formen  $\alpha$  und  $\beta$  vorliegen (Abb. 3.23).



**Abb. 3.23:** Strukturformel von  $\alpha$ -Lactose (links) und  $\beta$ -Lactose (rechts).

$\alpha$ -Lactose-Monohydrat: Beim Kristallisieren aus wässriger Lösung fällt Lactose bei Temperaturen unterhalb von  $93.5 \text{ }^\circ\text{C}$  als  $\alpha$ -Monohydrat aus. Beim Erwärmen gibt das Monohydrat ab  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  sein Kristallwasser ab und bildet durch die Wasserabgabe die  $\alpha_{\text{H}}$ -Phase.

$\alpha_{\text{S}}$ -Phase: Wenn das Monohydrat in siedendem trockenem Methanol digeriert wird, entsteht die  $\alpha_{\text{S}}$ -Phase.

$\alpha_{\text{H}}$ -Phase: Die  $\alpha_{\text{H}}$ -Phase entsteht beim Entwässern des Monohydrates im Trockenschrank bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sie ist hygroskopisch und wird deswegen in der getrockneten Glovebox gelagert.

$\beta$ -Phase: Beim Kristallisieren aus Wasser bei Temperaturen oberhalb von  $93.5 \text{ }^\circ\text{C}$  fällt  $\beta$ -Lactose aus.

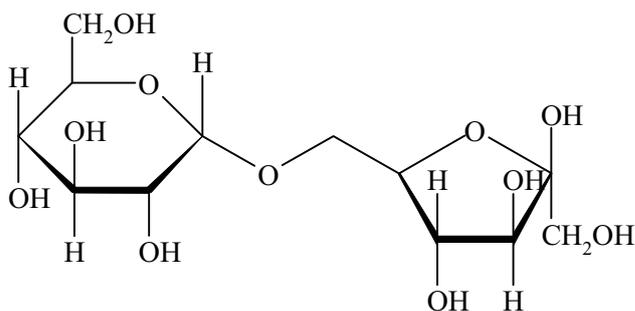
Gefriergetrocknete Lactose zeigt wie Saccharose eine kalte Kristallisation [Eil97]. Theoretisch kann Lactose auch im amorphen Zustand als  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Lactose hergestellt werden, wenn die entsprechende Phase in Wasser gelöst wird. Allerdings ist die amorphe Lactose dann nicht phasenrein, weil schon während des Auflörens

und Einfrierens Mutarotation stattfinden kann [Eil97]. Wenn man beim Herstellen von gefriergetrockneter Lactose von einer Lösung ausgeht, die bei Raumtemperatur im Anomerengleichgewicht steht, beträgt die Zusammensetzung 37.3 %  $\alpha$  und 62.7 %  $\beta$ . Diese amorphe Phase wird als  $\alpha/\beta$ -gefriergetrocknet bezeichnet.

Beim Schmelzen karamellisiert Lactose noch deutlich stärker als Saccharose und schäumt dabei auf; die Schmelze ist dunkelbraun gefärbt und bildet keine kompakt glasartige Masse, sondern eine Blasenstruktur. Sie ist daher für lösungskalorimetrische und Rekristallisationsmessungen nicht geeignet.

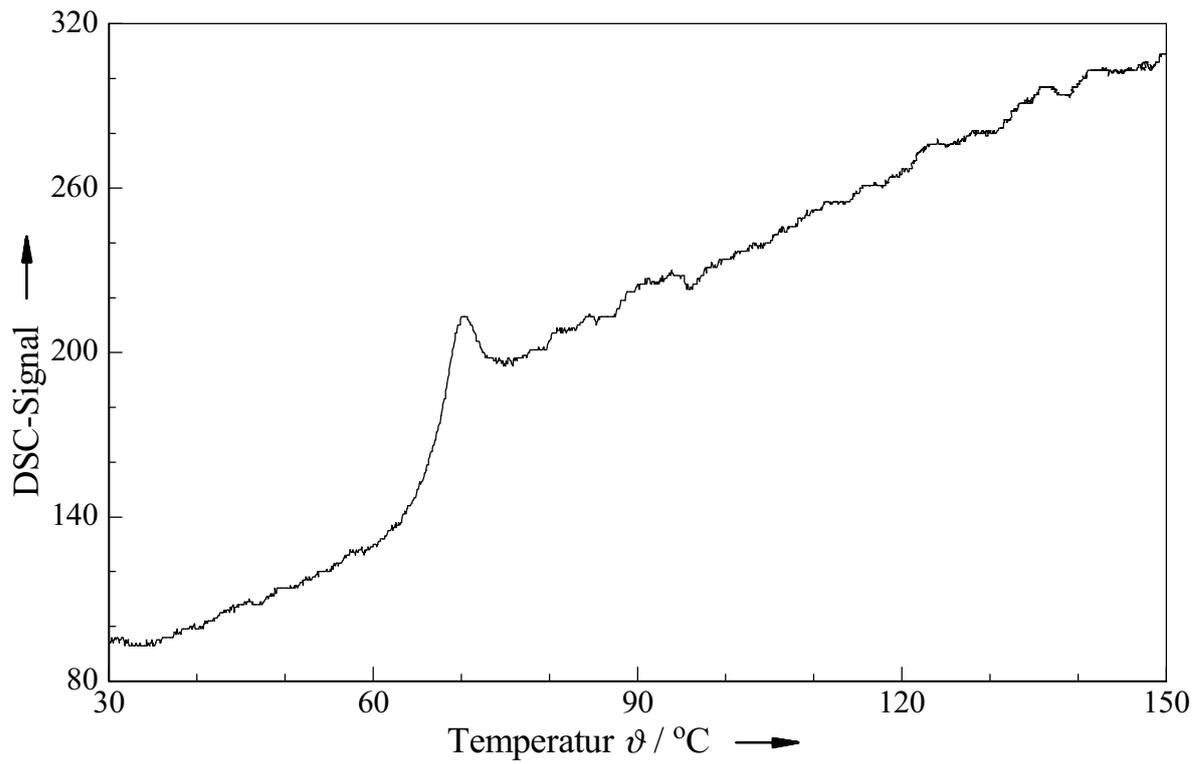
### 3.13 Isomaltulose

Isomaltulose, 6[ $\alpha$ -D-Glucopyranosyl]-D-fructofuranose (Palatinose<sup>®</sup>) wird durch Transglycosidierung aus Saccharose hergestellt. In Abbildung 3.24 ist die Struktur von  $\beta$ -Isomaltulose dargestellt [Dre73].



**Abb. 3.24:** Struktur von  $\beta$ -Isomaltulose.

Sie wird hauptsächlich zu Isomalt weiterverarbeitet, aber zunehmend auch direkt eingesetzt. Beim Kristallisieren aus wässriger Lösung entsteht das  $\beta$ -Isomaltulose-Monohydrat, das bei 121 °C in seinem Kristallwasser schmilzt. Dieses Hydrat ist sehr stabil; es ist nicht gelungen, durch Digerieren in siedendem getrockneten Methanol, Trocknen im Trockenschrank oder Kristallisieren aus wässriger Lösung bei höheren Temperaturen eine wasserfreie kristalline Phase herzustellen. Da Isomaltulose in ihrem Kristallwasser schmilzt, entsteht beim Schmelzen ein wasserhaltiges Glas. Das wasserfreie Glas musste daher auf andere Weise hergestellt werden. Die gefriergetrocknete Phase wurde im Trockenschrank auf 110 °C erwärmt und sintert dabei zu einer glasartigen durch eingeschlossene winzige Luftblasen weißen Masse zusammen, diese wird im Folgenden als „Glas“ bezeichnet. In Abbildung 3.25 ist die DSC-Kurve vom Erwärmen der gefriergetrockneten Isomaltulose dargestellt. Die Stufe am Glasübergang und die Enthalpielaxation sind gut zu sehen, die Glasübergangstemperatur liegt bei 62 °C.



**Abb. 3.25:** DSC-Kurve der Erwärmung von gefriergetrockneter Isomaltulose.

Da Isomaltulose in Lösung in einem Gleichgewicht von 19.7 %  $\alpha$  und 80.3 %  $\beta$  vorliegt [Ull02], enthält auch die gefriergetrocknete Phase die beiden Anomere in diesem Verhältnis. Beim Sintern zum „Glas“ könnte sich das Mischungsverhältnis verschoben haben, weil es gewöhnlich temperaturabhängig ist.

## 4 Lösungskalorimetrie

### 4.1 Theoretische Grundlagen

Beim Auflösen eines Feststoffes in einer Flüssigkeit finden unmittelbar aufeinander folgend sowohl endotherme als auch exotherme Vorgänge statt:

1. Die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen oder Ionen des Feststoffes müssen überwunden werden ( $\Delta_{\text{lattice}}H$ ). Dies ist ein endothermer Vorgang.
2. Ebenso müssen Lösemittelmoleküle voneinander getrennt werden.
3. Die Solvation des gelösten Stoffes mit Lösemittelmolekülen ist dagegen ein exothermer Vorgang ( $\Delta_{\text{solvat}}H$ ).

Die Gesamtenthalpie des Auflösungs Vorgangs ( $\Delta_{\text{Sol}}H$ ) ergibt sich aus der Summe der Enthalpien der Einzelschritte. Da gewöhnlich bei kleinen Konzentrationen gemessen wird, kann der Enthalpiebeitrag des zweiten Schrittes (Trennung von Solvensmolekülen) im Allgemeinen vernachlässigt werden. Die integrale Lösungsenthalpie zu einer bestimmten Endkonzentration enthält auch noch die Verdünnungsenthalpie:

$$\Delta_{\text{is}}H = \Delta_{\text{lattice}}H + \Delta_{\text{solvat}}H + \Delta_{\text{dil}}H \quad (4.1)$$

Je nachdem welche Enthalpie betragsmäßig größer ist, ist der Gesamtvorgang der Auflösung endotherm oder exotherm. Außer bei idealen Mischungen ist die Lösungsenthalpie konzentrationsabhängig, man unterscheidet dabei:

die **erste Lösungsenthalpie**  $\Delta_{\text{es}}H$ , die beim Auflösen von 1 mol Substanz in einer großen Menge Lösemittel zu einer extrem verdünnten Lösung auftritt;

die **letzte Lösungsenthalpie**, die beim Auflösen von 1 mol Substanz in einer (unendlich) großen Menge ihrer gesättigten Lösung auftritt;

die **ganze Lösungsenthalpie**, die beim Herstellen einer gesättigten Lösung aus 1 mol Substanz und der dazu erforderlichen Menge Lösemittel auftritt;

die **integrale Lösungsenthalpie**  $\Delta_{\text{is}}H$ , die beim Herstellen einer Lösung aus 1 mol Substanz zu einer bestimmten Endkonzentration auftritt.

### 4.2 Das LKB 8700 Präzisionskalorimeter

In Abbildung 4.1 ist das verwendete Lösungskalorimeter LKB 8700 der Firma THERMOMETRICS (ehem. LKB-Produkte AB), Schweden, schematisch dargestellt. Dieses ist ein isoperiboles Kalorimeter, das also bei konstanter Umgebungstemperatur (umgebendes Thermostatenbad) benutzt wird. Daher gleicht sich die Temperatur im Kalorimetergefäß nach einer Änderung durch Heizen oder chemische Reaktion gemäß dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetz wieder an die Temperatur des Thermostatenbades an:

$$\frac{dT}{dt} = k(T_0 - T) \quad (4.2)$$

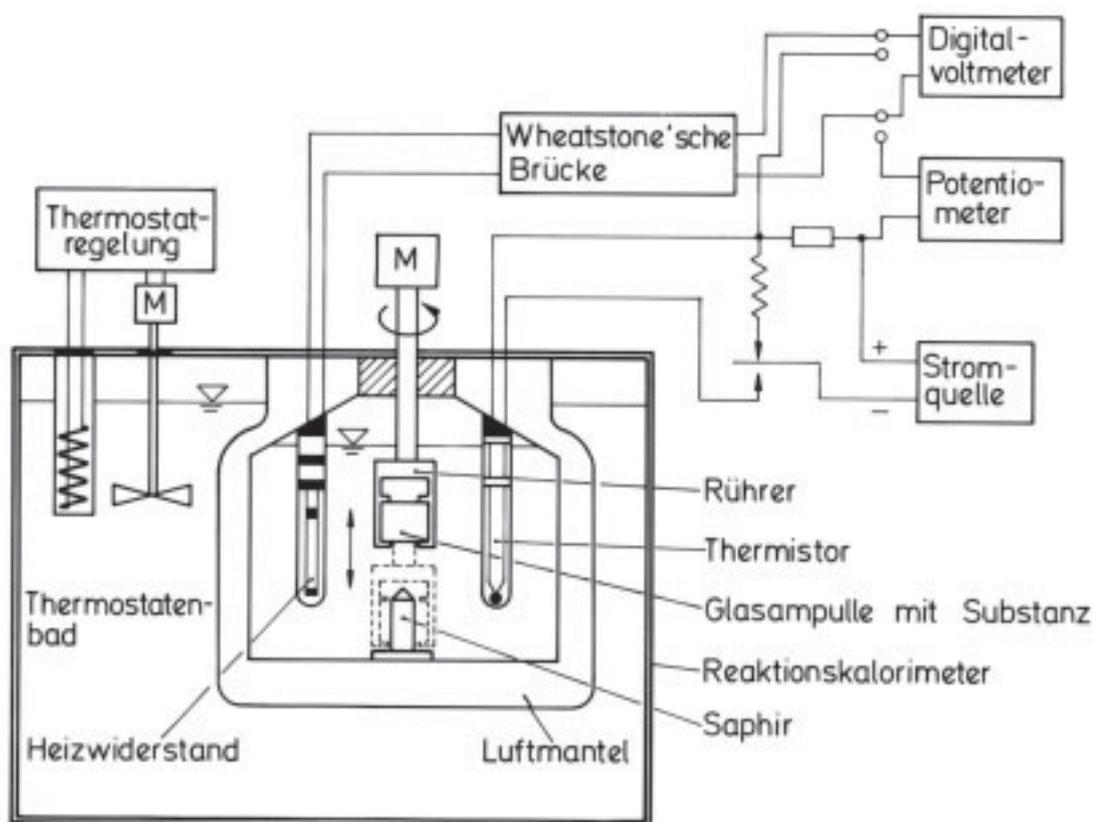
Das Kalorimeter besteht aus einem thermostatisierten Wasserbad, einer darin eintauchenden Kalorimereinheit und einem PC als Steuer- und Auswerteeinheit. Eine genauere Beschreibung des Kalorimeters findet sich in [Ste93], die Kenndaten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Wegen starker Schwankungen im Spannungsnetz wurde zusätzlich ein Spannungskonstanthalter eingebaut. Die Raumtemperatur wird mit einem Klimagerät auf einer Temperatur 3 K unter der Messtemperatur konstant gehalten.

**Tabelle 4.1:** Kenndaten des LKB 8700 Präzisionskalorimeters

Temperaturbereich	15 ... 45 °C
Ampullenmaterial	Glasampullen mit Silikonstopfen
Ampullenvolumen	1 ml
Volumen der Kalorimeterzelle	25 ml (optional 100 ml)
Temperaturkonstanz des Thermostatenbades	$\pm 10^{-3}$ K
Manganin-Heizwiderstand	$50 \pm 0.5 \Omega$
Thermistor	ca. 2000 $\Omega$ bei 298 K
Temperaturkoeffizient des Thermistors	- 4 % K <sup>-1</sup>
Heizleistung	20 ... 500 mW
Heizdauer	1 ... 990 s
Messdauer	70 min (endotherme Vorgänge) 100 min (exotherme Vorgänge)

Von dem aufzulösenden Feststoff werden 0.01 bis 1 g in einer 1 ml Ampulle eingewogen, deren Öffnung wird mit einem Silikonstopfen verschlossen und durch Eintauchen in geschmolzenes Wachs versiegelt. Das Lösemittel wird mit einer 25 ml Vollpipette, deren Auslaufgewicht zuvor bestimmt wurde, in die Kalorimeterzelle eingefüllt. Die gefüllte Ampulle wird zwischen die Blätter des vergoldeten Rührers eingeklemmt und mit diesem in die Kalorimeterzelle eingebracht. Durch Herunterdrücken des Rührers auf einen Saphirstift am Boden der Zelle kann die Ampulle zerbrochen werden. Der Inhalt der Ampulle löst sich daraufhin im vorgelegten Lösemittel zu einer konstanten Endkonzentration.

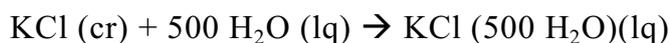
Zur Kalibrierung wird am Anfang und Ende jeder Messung die Wärmekapazität der gefüllten Kalorimeterzelle ermittelt, indem durch elektrisches Heizen dem System ungefähr soviel Wärme zugeführt wird, wie beim Auflösen des Feststoffes voraussichtlich entwickelt oder verbraucht wird.



**Abb. 4.1:** Querschnittszeichnung des Lösungskalorimeters LKB 8700.

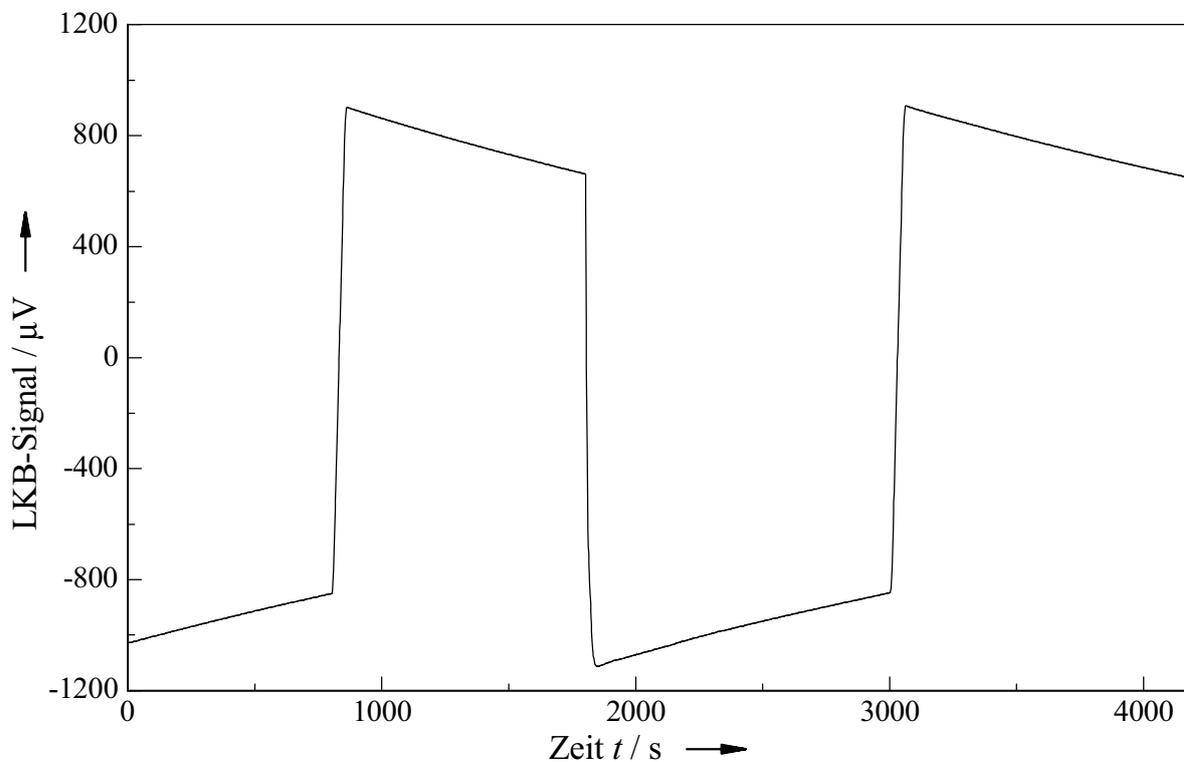
In Abbildung 4.2 ist der Ablauf einer endothermen Messung zu sehen. Nach 800 s findet das erste Heizen zur Kalibrierung statt, nach 1800 s wird die Ampulle mit dem Feststoff zerbrochen, und nach 3000 s erfolgt eine weitere Kalibrierung. Alle lösungskalorimetrischen Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

Um die Richtigkeit der Messwerte zu überprüfen, wurde die Lösungsenthalpie von KCl gemessen (Tabelle 4.2). Dazu wurde KCl suprapur der Fa. MERCK bei 300 °C für 20 Stunden getempert. Da die gemessenen Lösungsenthalpien zunächst deutlich höher lagen als der Literaturwert, was in einer Literaturstelle auf das Aussalzen von in Wasser gelöstem CO<sub>2</sub> zurückgeführt wird [Ryc77], wurde das Wasser in einen Rundkolben destilliert, der Kolben luftdicht verschlossen und nach der Entnahme des Probenvolumens der Rest des Wassers verworfen. Nach den Kalibrierempfehlungen der IUPAC [Hea87], [Sab99]



sollte in 25 ml Wasser ungefähr 200 mg KCl gelöst werden. Die eigenen Messwerte ( $17.648 \pm 0.024$ ) kJ mol<sup>-1</sup> waren allerdings etwas gestreut, höher als der Literaturwert und schienen eine Konzentrationsabhängigkeit zu zeigen. Bei niedrigeren Konzentrationen sollte sich das Aussalzen von CO<sub>2</sub> durch KCl nicht so stark bemerkbar machen, daher wurden weitere Messungen mit einer niedrigeren Konzentration (100 mg KCl auf 25 ml Wasser) gemacht. Daraus ergab sich ein Wert

für die Lösungsenthalpie von KCl von  $(17.570 \pm 0.011)$  kJ mol<sup>-1</sup>, der innerhalb der Fehlergrenze des Literaturwertes liegt.



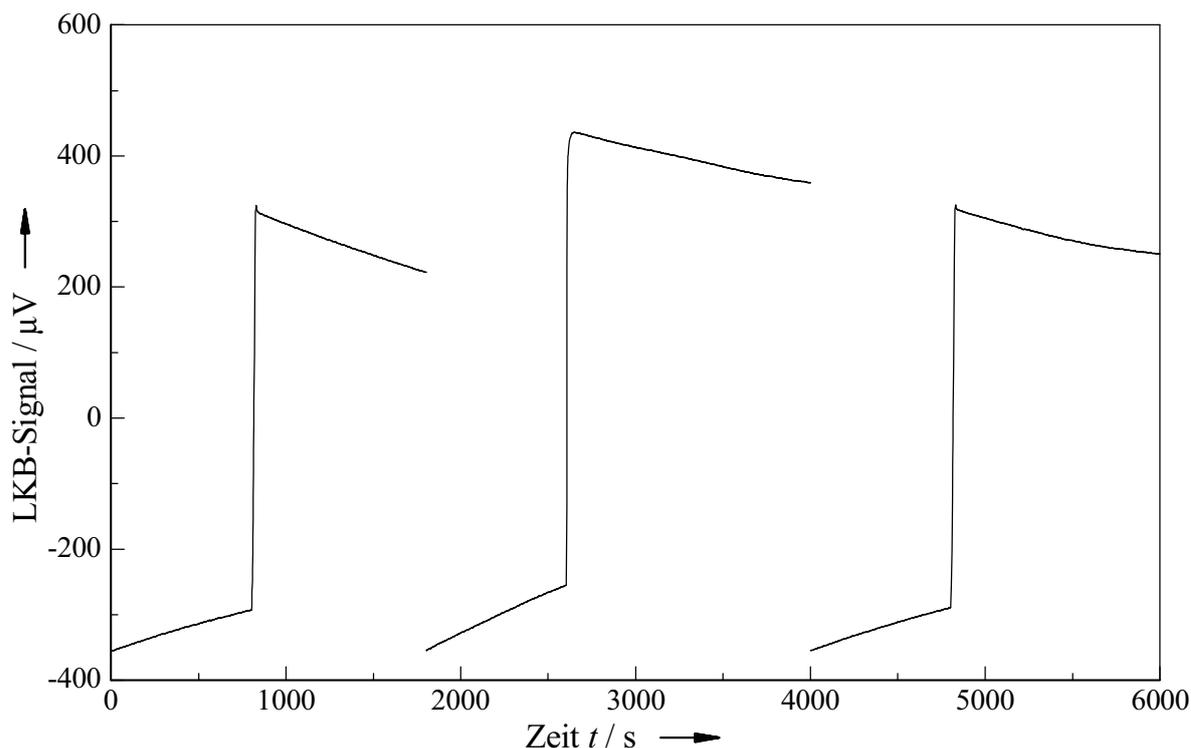
**Abb. 4.2:** Auflösung von 0.13713 g Erythrit (stabile Phase) in 24.83 g Wasser.

**Tabelle 4.2:** Lösungsenthalpie von KCl

Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
210.63	17.69753
200.07	17.62963
203.83	17.64128
204.39	17.66830
201.20	17.54313
206.86	17.70561
93.51	17.57328
105.05	17.58769
100.05	17.55048

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>:  $17.584 \pm 0.017$  [Hea87, Sab99]

Bei einem exothermen Auflösungsvergange (Abb. 4.3) wird zum Bestimmen der Wärmekapazität nach 800 s Messdauer elektrisch geheizt. Nach 1800 s wird die Messung unterbrochen und das Kalorimetergefäß wieder auf die Anfangstemperatur heruntergekühlt. Die Ampulle wird nach 2600 s zerbrochen, und die zu untersuchende Substanz löst sich auf. Nach 4000 s wird die Messung wiederum unterbrochen und das Kalorimetergefäß abgekühlt, damit bei 4800 s Messdauer eine weitere Kalibrierung stattfinden kann.



**Abb. 4.3:** Auflösung von 0.3038 g Lactit (gefriergetrocknet) in 24.83 g Wasser.

### 4.3 Lösungsenthalpien der Zucker und Zuckeraustauschstoffe

#### 4.3.1 Erythrit

Da die instabile Phase von Erythrit sich beim Mörsern in die stabile Phase umwandelt, sich also nicht in die Ampullen für die Lösungskalorimetrie umfüllen lässt, wurde Erythrit zum Messen der instabilen Phase direkt in den LKB-Ampullen aufgeschmolzen. In Tabelle 4.3 sind die Lösungsenthalpien der zwei kristallinen Phasen von Erythrit gegenübergestellt.

Die gemessene Lösungsenthalpie der stabilen Phase stimmt recht gut mit den Literaturwerten überein. Bei dem Literaturwert in [Goo94] von  $23.3 \text{ kcal kg}^{-1}$  handelt es sich wahrscheinlich um einen Schreibfehler und gemeint sind  $23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , denn umgerechnet ergeben sich sonst nur  $11.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was mit den anderen Literaturwerten nicht übereinstimmt.

**Tabelle 4.3:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Erythrit

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
Stabile Phase	111.91	23.43
Stabile Phase	122.93	23.37
Stabile Phase	137.13	23.40
Stabile Phase	140.43	23.15
Stabile Phase	68.44	23.24
Instabile Phase	65.24	19.96
Instabile Phase	94.10	19.74

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>: 22.38 [Jas82], 22.66 [Bal85]

Aus den Schmelzenthalpien ergibt sich eine Energiedifferenz von 5.0 kJ mol<sup>-1</sup> und aus den Lösungsenthalpien eine von 3.47 kJ mol<sup>-1</sup> zwischen der stabilen und der instabilen Phase. Da beide kristallinen Phasen wasserfrei sind und die Schmelztemperaturen dicht genug beieinander liegen, kann man die unterschiedlichen Wärmekapazitäten vernachlässigen, und die Energiedifferenz zwischen den beiden Phasen aus der Differenz der Schmelzenthalpien abschätzen.

### 4.3.2 Xylit

In Tabelle 4.4 sind für die stabile kristalline Phase die Lösungsenthalpie sowie die Mischungsenthalpie der unterkühlten Schmelze mit Wasser zusammengestellt.

**Tabelle 4.4:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Xylit

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
kristallin	181.71	23.24
kristallin	196.29	23.27
flüssig	225.67	-3.42
flüssig	375.68	-3.30
flüssig	329.71	-3.39

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>: 23.27 [Shi87], 22.40 [Jas82], 23.27 [Co193], 23.33 [Bal85]

Die gemessene Lösungsenthalpie der kristallinen Phase stimmt recht gut mit den Literaturwerten überein. Die Mischungsenthalpie der unterkühlten Schmelze mit Wasser ist negativ. Beim Mischen der beiden Flüssigkeiten überwiegt die negative Hydratationsenthalpie die positive „Gitterenergie“, die in einer Flüssigkeit nur aus

verhältnismäßig geringen Wechselwirkungen der Moleküle im Vergleich zum Kristallgitter besteht.

### 4.3.3 Mannit

Die Lösungsenthalpien der kristallinen Phasen von Mannit (Tabelle 4.5) unterscheiden sich wegen der ähnlichen Kristallstrukturen (s. Abschnitt 3.5) nur geringfügig. Die gemessenen Lösungsenthalpien stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

**Tabelle 4.5:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Mannit

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
A	73.69	21.51
A	71.57	21.27
A	92.60	21.91
A	63.63	21.91
B	160.42	22.68
B	154.98	22.72
K	187.04	21.21
K	158.02	21.20

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>: 22.0 [Shi87], 21.54 [Jas82], 22.00 [Co193], 22.79 [Bal85]

Die Lösungsenthalpien der kristallinen Phasen von Mannit sind trotz gleicher Molmasse etwas größer als die von A-Sorbit. Mannit liegt im Kristallgitter in einer gleichmäßigen Zickzack-Kette vor [Pit93], während Sorbit eine sichelförmige und daher energetisch ungünstigere Konformation einnimmt [Par71].

### 4.3.4 Sorbit

Da sich aus der unterkühlten Schmelze erst im Lauf einiger Tage die SM-Phase bildet, wurde wie von Xylit auch die Mischungswärme einer frisch hergestellten Schmelze mit Wasser gemessen. Die Lösungsenthalpien der A-Phase und die Mischungsenthalpie der unterkühlten Schmelze mit Wasser sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

**Tabelle 4.6:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Sorbit

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
A	193.33	19.92
A	200.52	19.84
Flüssig	243.72	-2.64
Flüssig	308.61	-2.78
Hydrat [Ste93]		26.27
Γ [Ste93]		17.36
SM [Ste93]		15.00

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>: 20.2 [Shi87], 20.26 [Col93], 16.76 [Bal85], 16.86 [Jas82]

Bei den Literaturwerten ist leider nicht angegeben, um welche Phase es sich handelt. Wenn man die Literaturwerte mit den gemessenen Lösungsenthalpien vergleicht, so liegt die Vermutung nahe, dass die ersten beiden Literaturwerte sich auf die A-Phase und die letzten Werte sich auf die Γ-Phase beziehen. Ein Vergleich der Schmelz- (Abschnitt 3.6) und Lösungsenthalpien zeigt, dass sich für Sorbit aus den beiden Methoden eine unterschiedliche Abfolge der Stabilität ergibt. Während aus den Differenzen der Lösungsenthalpien das Hydrat -wie theoretisch zu erwarten ist- energetisch die stabilste Phase ist, liegt es laut Schmelzenthalpien zwischen der Γ- und der SM-Phase. Dies ist wahrscheinlich damit zu erklären, dass beim Schmelzen unterschiedliche Endzustände (wasserfreie/wasserhaltige Schmelze bei unterschiedlichen Temperaturen) erreicht werden. Die A-Phase, die laut [Qui88] besser kristallin als die Γ-Phase sein soll, ist nach beiden Methoden gemessen stabiler als diese; auch die Energiedifferenzen von 2.52 kJ mol<sup>-1</sup> (Lösungskalorimetrie) und 1.94 kJ mol<sup>-1</sup> (DSC) stimmen recht gut überein.

#### 4.3.5 Glucose

Die gemessenen Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Glucose sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt. Glucose-Hydrat hat -wie erwartet- die endothermste Lösungsenthalpie von den Glucose-Phasen; die Lösungsenthalpie der wasserfreien α-Phase ist kleiner, die der β-Phase noch geringer.

**Tabelle 4.7:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Glucose

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
$\alpha$ -Hydrat	290.81	22.26
$\alpha$ -Hydrat	265.57	22.24
$\alpha$ -Phase	161.06	10.57
$\alpha$ -Phase	270.43	10.50
$\beta$ -Phase	272.19	4.03
$\beta$ -Phase	384.73	4.01
Glas	200.71	-4.39
Glas	293.96	-3.61
Glas	279.53	-3.98
Glas	263.32	-4.08
Gefriergetrocknet	155.54	-4.29
Gefriergetrocknet	185.20	-4.17

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>:  $\alpha$ -Hydrat: 20.83 [U1102], 24.23 [Sal96],  
 $\alpha$ -Phase: 10.70 [U1102], 12.21 [Sal96],  
 $\beta$ -Phase: 4.68 [U1102],  
Glas: -3.33 [Sal96]

Die Lösungsenthalpien der Glasphase unterscheiden sich von Messung zu Messung, weil die Proben, damit sie nicht zu sehr karamellisierten, in kleiner Menge in den Glasampullen aufgeschmolzen wurden und sich daher in Wassergehalt und Karamellisierungsgrad etwas voneinander unterscheiden. Die Lösungsenthalpien der Glas- und gefriergetrockneten Phase stimmen gut überein, obwohl im Glas hauptsächlich  $\alpha$ -Glucose, aus der das Glas durch Aufschmelzen hergestellt wurde, und in der gefriergetrockneten Phase -entsprechend dem Gleichgewicht in Lösung- ein Gemisch von 38 %  $\alpha$ - und 62 %  $\beta$ -Glucose vorliegt. Die beiden Anomere haben also anscheinend im amorphen Zustand eine ähnliche Lösungsenthalpie.

Die gemessenen Lösungsenthalpien der kristallinen und amorphen Phasen stimmen ungefähr mit den Literaturwerten überein. Allerdings ist in der Literaturstelle [Sal96] ein selbstgebautes recht ungenaues Kalorimeter verwendet worden, mit dem die Lösungsenthalpie von KCl zu 20.3 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt wurde, also mit einer erheblichen Abweichung zu dem Literaturwert von 17.584 kJ mol<sup>-1</sup> nach [Hea87].

### 4.3.6 Lactit

In Tabelle 4.8 sind die Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Lactit angegeben.

**Tabelle 4.8:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Lactit

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in $\text{kJ mol}^{-1}$
Dihydrat	369.39	30.18
Dihydrat	390.34	30.19
Dihydrat	392.30	30.24
Monohydrat	302.82	23.61
Monohydrat	317.30	23.72
A	232.48	9.54
A	303.8	9.51
B	616.20	4.50
B	483.72	4.52
Glas	320.0	-12.76
Glas	284.2	-12.86
Glas	477.2	-12.98
Gefriergetrocknet	303.8	-11.64
Gefriergetrocknet	243.8	-11.72

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ : Monohydrat: 19.2 [Shi87], 18.86 [Uly87], 19.26 [Vel79], 18.79 [Co193],  
Dihydrat: 21.93 [Co193], 22.08 [Uly87]

Die gemessenen Lösungsenthalpien von Lactit-Dihydrat und Lactit-Monohydrat sind deutlich höher als die Literaturwerte. Da in diesen Literaturstellen für das Monohydrat eine Schmelztemperatur von 120 °C (also die der B-Phase) angegeben ist, könnte es sein, dass bei deren Messungen das Monohydrat schon teilweise entwässert war und somit ein Gemisch aus Monohydrat und B-Phase vorlag. Auch das Dihydrat war möglicherweise nicht phasenrein. Im Gegensatz zu den Zuckeraustauschstoffen Erythrit, Xylit, Mannit und Sorbit liegen für Lactit und Maltit keine speziellen Literaturstellen über Kalorimetrie, sondern nur über allgemeine Substanzeigenschaften vor. Daher sind dort keine besonders genauen Angaben zu den Lösungsenthalpien zu erwarten.

Ein Vergleich der Lösungsenthalpien mit den Schmelzenthalpie zeigt, dass sich nach beiden Methoden dieselbe Reihenfolge der Phasenstabilität ergibt: das Dihydrat (nur LKB) ist -wie nach der Theorie zu erwarten- die stabilste Phase, das Monohydrat ist

die zweitstabilste Phase, und die A-Phase hat einen geringeren Energiegehalt als die durch Entwässern des Hydrates entstandene B-Phase. Auch bei diesem Zuckeraustauschstoff stimmen die Energiedifferenzen zwischen den wasserfreien kristallinen Phasen, die aus der Lösungskalorimetrie und aus der DSC ermittelt wurden, mit  $5.04 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Lösungskalorimetrie) und  $5.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (DSC) recht gut überein.

Auffällig ist der große Unterschied in den Lösungsenthalpien der amorphen Phasen, die auf verschiedene Weise hergestellt wurden. Allerdings liegt bei der Glasphase die Konformation des Lactit in der Schmelze „eingefroren“ vor und in der gefriergetrockneten Phase die Konformation in der wässrigen Lösung. Diese Konformationen müssen nicht unbedingt gleich sein. Außerdem spielt wahrscheinlich auch der unterschiedliche Restwassergehalt und eine Relaxation im Laufe der Lagerung eine Rolle.

#### 4.3.7 Maltit

In Tabelle 4.9 sind die Lösungsenthalpien der kristallinen und der amorphen Phasen von Maltit zusammengestellt.

**Tabelle 4.9:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Maltit

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in $\text{kJ mol}^{-1}$
Kristallin	300.3	19.06
Kristallin	309.2	19.00
Kristallin	430.42	18.98
Glas	288.3	-7.56
Glas	520.1	-7.51
Gefriergetrocknet	260.2	-5.75
Gefriergetrocknet	246.5	-5.64

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ : 23.0 [Shi87], 23.3 [Ohn82], 27.2 [Col93]

Die Lösungsenthalpie der kristallinen Phase ist deutlich geringer als die Literaturwerte. Allerdings beruhen die Literaturwerte wie bei Lactit nicht auf systematischen kalorimetrischen Messungen, sondern auf allgemeinen Untersuchungen der Substanzeigenschaften und sind daher wahrscheinlich nicht sehr zuverlässig. Wie auch bei Lactit ist auch bei Maltit die Lösungsenthalpie der Glasphase exothermer als die der gefriergetrockneten Phase. Für die Bestimmung des amorphen Anteils mittels Lösungskalorimetrie wurde die Lösungsenthalpie der Glasphase drei Jahre später erneut gemessen. Durch Relaxation im Laufe der Lagerung hatte sich die Lösungsenthalpie auf  $-6.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  verändert.

### 4.3.8 Saccharose

In Tabelle 4.10 sind die Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Saccharose zusammengestellt. Zur Herstellung der Glasphase wurde Saccharose wie Glucose in den Ampullen aufgeschmolzen, um eine Karamellisierung möglichst zu vermeiden. Die Lösungsenthalpien der einzelnen Proben unterscheiden sich folglich stärker, da sie etwas unterschiedlich karamellisiert sind und unterschiedliche Vorgeschichte haben.

**Tabelle 4.10:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Saccharose

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in $\text{kJ mol}^{-1}$
Kristallin	727.18	6.22
Kristallin	835.06	6.22
Glas	156.29	-13.89
Glas	236.86	-13.35
Glas	148.38	-13.75
Gefriergetrocknet	151.69	-13.90
Gefriergetrocknet	192.53	-14.06

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ : kristallin: 6.43 [Sal96], Glas: -14.80 [Sal96]

Wie bei Glucose stimmen auch bei Saccharose die gemessenen Lösungsenthalpien der gefriergetrockneten und der Glasphase recht gut überein. Anscheinend hat die leichte Karamellisierung der Saccharose im amorphen Zustand keinen Einfluss auf die Lösungsenthalpie. Die gemessenen Lösungsenthalpien unterscheiden sich kaum von den Literaturwerten, obwohl diese mit einem ungenaueren Kalorimeter bestimmt wurden (Abschnitt 4.3.5).

### 4.3.9 Lactose

Die Lösungsenthalpien der kristallinen und amorphen Phasen von Lactose sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt. Da Lactose beim Aufschmelzen zu sehr karamellisiert, konnte die Lösungsenthalpie der Glasphasen nicht bestimmt werden. Die gefriergetrockneten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Proben wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [Eil97] hergestellt, indem die entsprechende anomere Form in Wasser gelöst und gefriergetrocknet wurde, und lösungskalorimetrisch vermessen. Sie sind nicht ganz phasenrein, da schon während des Auflöserns und Eintropfens in flüssigen Stickstoff Mutarotation stattfinden kann. Die Zusammensetzung der gefriergetrockneten  $\alpha/\beta$ -Lactose entspricht dem Gleichgewicht in Lösung bei Raumtemperatur.

**Tabelle 4.11:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Lactose

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
$\alpha$ -Hydrat	249.12	18.88
$\alpha$ -Hydrat	182.78	19.10
$\alpha$ -Hydrat	224.46	18.80
$\alpha_S$ -Phase	419.75	5.94
$\alpha_S$ -Phase	427.54	6.14
$\alpha_S$ -Phase	411.59	5.87
$\alpha_S$ -Phase	251.30	6.10
$\alpha_H$ -Phase	339.30	3.51
$\alpha_H$ -Phase	358.54	3.72
$\beta$ -Phase	272.78	3.72
$\beta$ -Phase	432.34	3.79
$\alpha$ -gefriergetrocknet [Eil97]		-11.6
$\beta$ -gefriergetrocknet [Eil97]		-21.8
$\alpha/\beta$ -gefriergetrocknet [Eil97]		-20.6

Literaturwerte:  $\Delta_{\text{sol}}H$  in kJ mol<sup>-1</sup>:  $\alpha$ -Hydrat: 18.1,  $\beta$ -Phase: 3.3,  $\alpha$ -wasserfrei: -10.4 (bei 20 °C) [Hud08]

Wie erwartet hat das Hydrat die größte Lösungsenthalpie. Von den wasserfreien kristallinen Phasen ist die  $\alpha_S$ -Phase etwas stabiler als die  $\alpha_H$ -Phase. Wie im Fall von Lactit entsteht also bei der Wasserabgabe von Lactose-Hydrat durch Erwärmen die weniger stabile wasserfreie Phase. Die  $\beta$ -Phase hat nahezu dieselbe Lösungsenthalpie wie die  $\alpha_H$ -Phase. Es ist zunächst erstaunlich, dass sich die Lösungsenthalpien der amorphen Phasen so sehr unterscheiden. Das  $\beta$ -Anomer hat entweder im amorphen Zustand eine geringere Wechselwirkung der Moleküle untereinander oder in Lösung eine stärkere Wechselwirkung mit den Wassermolekülen als das  $\alpha$ -Anomer. Diese Beobachtung wird durch die Gleichgewichtslage in Lösung von 38 %  $\alpha$ - und 62 %  $\beta$ -Glucose bestätigt.

Die bei 25 °C gemessenen Lösungsenthalpien stimmen ungefähr mit den Literaturwerten überein, welche bei 20 °C ermittelt wurden. Nach der Beschreibung und der angegebenen Lösungsenthalpie ist die wasserfreie  $\alpha$ -Phase in [Hud08] wahrscheinlich das  $\alpha$ -Glas, das durch Aufschmelzen des Hydrates in seinem Kristallwasser und Tempern bis zur Massekonstanz hergestellt wurde.

### 4.3.10 Isomaltulose

Die Lösungsenthalpien von  $\beta$ -Isomaltulose-Hydrat und amorpher Isomaltulose sind in Tabelle 4.12 aufgeführt; Literaturwerte sind nicht bekannt. „Glas“ bezeichnet die zusammengesinterte gefriergetrocknete Phase. Die Lösungsenthalpien von gefriergetrockneter Phase und „Glas“ unterscheiden sich etwas, weil sich beim Sintern wahrscheinlich das Verhältnis der beiden Anomere verschoben hat.

**Tabelle 4.12:** Lösungsenthalpien der verschiedenen Phasen von Isomaltulose

Phase	Einwaage in mg	Lösungsenthalpie in $\text{kJ mol}^{-1}$
$\beta$ -Hydrat	329.71	23.43
$\beta$ -Hydrat	176.58	23.48
„Glas“	527.44	-17.38
„Glas“	450.77	-17.12
Gefriergetrocknet	49.81	-16.75

Die Lösungsenthalpie von Isomaltulose-Hydrat ist ungewöhnlich groß, vergleichbar mit Lactit-Monohydrat. Auch die sehr exotherme Auflösung der amorphen Phase spricht für eine starke Wechselwirkung mit Wasser, die auch die schwierige Dehydratation des Hydrates erklären würde.

### 4.4 Bindungsenthalpien des Wassers in den Hydraten

Aus der Differenz der Lösungsenthalpien der Hydrate und der entwässerten Phasen lässt sich die Bindungsenthalpie des Hydratwassers berechnen (Tabelle 4.13).

**Tabelle 4.13:** Bindungsenthalpien des Wassers in den Hydraten

Formale Reaktionsgleichung	Differenz der Lösungsenthalpien in $\text{kJ mol}^{-1}$	Bindungsenthalpie in $\text{kJ (mol H}_2\text{O)}^{-1}$
$\text{Sorbit} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \Gamma\text{-Sorbit [Cam93]}$	8.91	13.4
$\text{Glucose} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Glucose}$	11.71	11.7
$\text{Lactit} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B-Lactit}$	19.15	19.2
$\text{Lactit} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Lactit} \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.53	-
$\text{Lactit} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B-Lactit}$	25.71	12.9
$\text{Lactose} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha_{\text{H}}\text{-Lactose}$	15.30	15.3
$\text{GPM} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GPM [Zie97]}$	23.72	11.9

Die Bindungsenthalpien des Kristallwassers haben für alle untersuchten Zucker und Zuckeraustauschstoffe einen Wert zwischen 10 und 20 kJ mol<sup>-1</sup> pro Molekül gebundenes Wasser, unabhängig davon, ob die Substanz ein Mono- oder Dihydrat bildet. Die Bindungsenthalpie für das Kristallwasser ist in Lactit-Monohydrat und Lactose-Hydrat etwas höher als bei den anderen untersuchten Hydraten; die Wechselwirkungen mit dem Kristallwasser sind bei diesen Substanzen anscheinend stärker. Für die Dihydrate liegen die Bindungsenthalpien im unteren Bereich, bezogen auf ein Wassermolekül, weil sich in diesen Fällen die Wechselwirkungen auf zwei Wassermoleküle je Zuckeralkoholmolekül verteilen.

#### 4.5 Rekristallisationsenthalpien

In Tabelle 4.14 sind die aus der Differenz der Lösungsenthalpien berechneten Rekristallisationsenthalpien der glasförmigen Zucker und Zuckeraustauschstoffe zusammengestellt.

**Tabelle 4.14:** Rekristallisationsenthalpien der Glasphasen

Reaktion	Rekristallisationsenthalpie in kJ mol <sup>-1</sup>
SM-Sorbit → Sorbit-Hydrat [Cam93]	-11.3
Glucose-Glas → α-Glucose	-14.6
Glucose-Glas → α-Glucose-Hydrat	-26.3
Lactit-Glas → Lactit-Monohydrat	-36.6
Maltit-Glas → kristallines Maltit	-26.6
Isomalt-Glas → Isomalt-Hydrat [Zie97]	-28.3
Saccharose-Glas → kristalline Saccharose	-19.9

Die berechneten Rekristallisationsenthalpien geben ein Maß für die thermodynamische Kristallisationsneigung der glasförmigen Phasen an. Für die genaue Berechnung müsste man von den Differenzen der Freien Energie zwischen den Phasen ausgehen. Da aber die Wärmekapazitäten der einzelnen Phasen noch nicht gemessen wurden, kann die Entropie nicht berechnet werden.

Die glasförmigen Phasen haben grundsätzlich einen höheren Enthalpieinhalt und sind somit weniger stabil als die kristallinen; sie neigen zur Rekristallisation. Allerdings ergibt sich aus den Rekristallisationsmessungen (Kapitel 6), dass der Rekristallisationsverlauf mehr von der Kinetik (Keimbildung) als von der Thermodynamik bestimmt wird.

#### 4.6 Sensorische Beurteilung

Für die sensorischen Untersuchungen wurden vier Phasen verschiedener Zuckeraustauschstoffe mit unterschiedlicher Lösungsenthalpie ausgewählt (Tabelle 4.15).  $\Gamma$ -Sorbit und A-Lactit wurden mit einer Tablettenpresse zu Komprimaten von ca. 3 mm Durchmesser verdichtet, während die stabile Phase von Erythrit und Lactit-Glas durch Ausgießen der Schmelze auf eine kalte Metallplatte hergestellt wurden. Die erstarrten Erythrit-Tropfen wurden anschließend kräftig geschüttelt, damit sich die instabile Phase in die stabile umwandeln konnte.

**Tabelle 4.15:** Sensorische Beurteilung

Substanz	Lösungsenthalpie in $\text{J g}^{-1}$	Mouthfeeling
Erythrit (stabile Phase)	191.5	Kalt
$\Gamma$ -Sorbit	95.4	Etwas kühl
Lactit-Dihydrat	84.7	Etwas kühl
A-Lactit	27.8	Neutral
Lactit-Glas	-37.5	Warm

Die sensorischen Eindrücke entsprechen den gemessenen Lösungsenthalpien. Allerdings sind kleine Wärmetönungen sensorisch kaum zu bemerken, besonders wenn die Auflösungs geschwindigkeit der Phase gering ist.

Außerdem spielt bei dem sensorischen Eindruck auch der entstehende osmotische Druck eine wichtige Rolle: das kleine Molekül Erythrit ergibt eine spitzere Süße als das größere Lactit, das einen deutlich weicheren und volleren Eindruck hervorruft. Die -verglichen mit Saccharose- geringere Süßkraft der Zuckeraustauschstoffe wurde von allen Teilnehmern der Tests als angenehm empfunden.

## 5 NIR-Spektroskopie

Moleküle können auf vielfältige Weise mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. Für Zucker und Zuckeraustauschstoffe ist besonders die Wechselwirkung mit infraroter Strahlung von Interesse, durch die Molekülschwingungen angeregt werden. Sie ist in der Literatur ausführlich beschrieben [Hes95, Gün96]. Im Molekül nehmen die Atome keine starren Positionen ein, sondern schwingen um ihre Gleichgewichtslage. Die Schwingungszustände, die ein Molekül einnehmen kann, sind gequantelt. Wenn elektromagnetische Strahlung eingestrahlt wird, die der Energiedifferenz zu einem höheren Schwingungsniveau entspricht, kann das Molekül diese aufnehmen und in das höhere Schwingungsniveau übergehen. Die Energie der Strahlung ist der Frequenz  $\nu$  proportional und umgekehrt proportional zur Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (5.1)$$

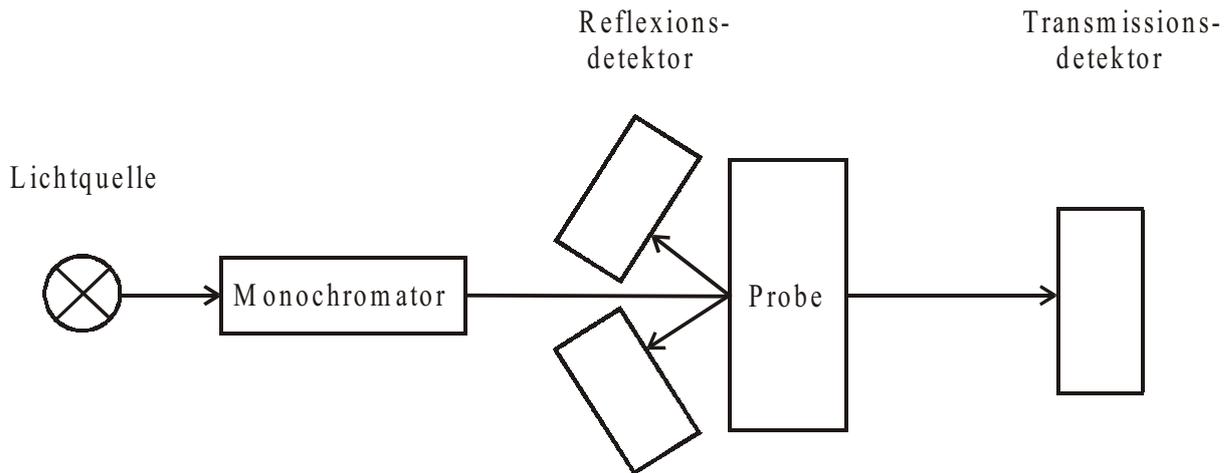
Eine Absorption von IR-Strahlung kann aber nur erfolgen, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert, ansonsten ist die Schwingung mit IR-Spektroskopie nicht zu beobachten.

In den Molekülen treten Valenz- und Deformationsschwingungen auf. Da innerhalb eines Moleküls mehrere schwingungsfähige Gruppen über Bindungen miteinander gekoppelt sind, beeinflussen sich die Schwingungen gegenseitig. Die Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts und der funktionellen Gruppen ergeben somit ein Gesamtspektrum, das für die jeweilige Substanz charakteristisch ist.

Wenn mehrere Schwingungen durch einen Lichtquant gleichzeitig angeregt werden, spricht man von Kombinationsschwingungen. Oberschwingungen treten dadurch auf, dass ein Molekül durch IR-Absorption nicht in den nächsten, sondern in einen noch höheren Schwingungszustand angehoben wird. Die Oberschwingungen haben entsprechend ein Mehrfaches der Frequenz der Grundschwingung.

Die Banden im NIR-Bereich entstehen durch Ober- und Kombinationsschwingungen hauptsächlich von Molekülgruppen, die C-H, O-H und N-H enthalten. Die Wasserstoffstreckschwingungen in den Molekülgruppen C-H, O-H und N-H, besonders, wenn diese Wasserstoffbrückenbindungen bilden, führen zu intensiven Banden. Die Kombinationsbanden innerhalb einzelner Molekülgruppen ermöglichen es, auch im NIR die Konformation zu analysieren.

Das verwendete NIR-Spektrometer NR5000 der Firma PERSTORP ANALYTICAL misst im Wellenlängenbereich von 1100 bis 2500 nm und kann für Transmissions- und diffuse Reflexionsmessungen benutzt werden. Der Strahlengang für beide Messmethoden ist in Abbildung 5.1 dargestellt.



**Abb. 5.1:** Strahlengang im NIR-Spektrometer NR5000.

Für die Messungen stehen verschiedene Messzellen zur Verfügung; es wurden Glaszellen von 5 cm Durchmesser verwendet, die mit Teflonstopfen nahezu luftdicht verschlossen werden konnten. Alle Messungen wurden in diffuser Reflexion durchgeführt. Dabei wird ein Teil der Strahlung durch Unebenheiten der Oberfläche spiegelnd reflektiert (FRESNEL-Reflexion), der Rest dringt in die Probe ein, wird teilweise absorbiert und kehrt teilweise wieder an die Oberfläche zurück, nachdem er im Inneren der Probe durch Brechung, Beugung und Reflexion an kleinen Teilchen gestreut worden ist. Oftmals lassen sich bei der Messung Reflexion und Streuung nicht voneinander trennen. Zwischen ihnen besteht ein Zusammenhang, der als KUBELKA-MUNK-Gleichung bezeichnet wird:

$$f(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = K / S \quad (5.2)$$

Dabei ist  $R_{\infty}$  der Reflexionsgrad an der Oberfläche bei unendlicher Schichtdicke,  $K$  das Absorptionsmodul und  $S$  das Streumodul, mit

$$K = 2 \alpha, \quad (5.3)$$

$\alpha$  ist der Absorptionskoeffizient.

Zur Konzentrationsbestimmung trägt man in der NIR-Spektroskopie analog der Extinktion im LAMBERT-BEERSchen Gesetz  $\log(1/R)$  auf. Dies ergibt eine bessere Proportionalität zur Konzentration als die KUBELKA-MUNK-Gleichung. Wichtige Parameter für die Intensität der Spektren sind die Teilchengröße, die Packungsdichte und die Homogenität von Gemischen. Um die Spektren trotz unterschiedlicher Gesamtintensität vergleichen zu können, wird häufig die erste Ableitung gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Es sollte untersucht werden, ob sich die NIR-Spektren verschiedener Phasen ausgewählter Zucker und Zuckeraustauschstoffe unterscheiden, wie es von den kristallinen Phasen GPS, GPM und GPM-Dihydrat bekannt ist [Zie97]. Da Lactit von den untersuchten Substanzen besonders viele amorphe und kristalline Phasen hat, wurden zunächst die NIR-Spektren von Lactit aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.2 dargestellt und in Abbildung 5.3 deren Ableitungen.

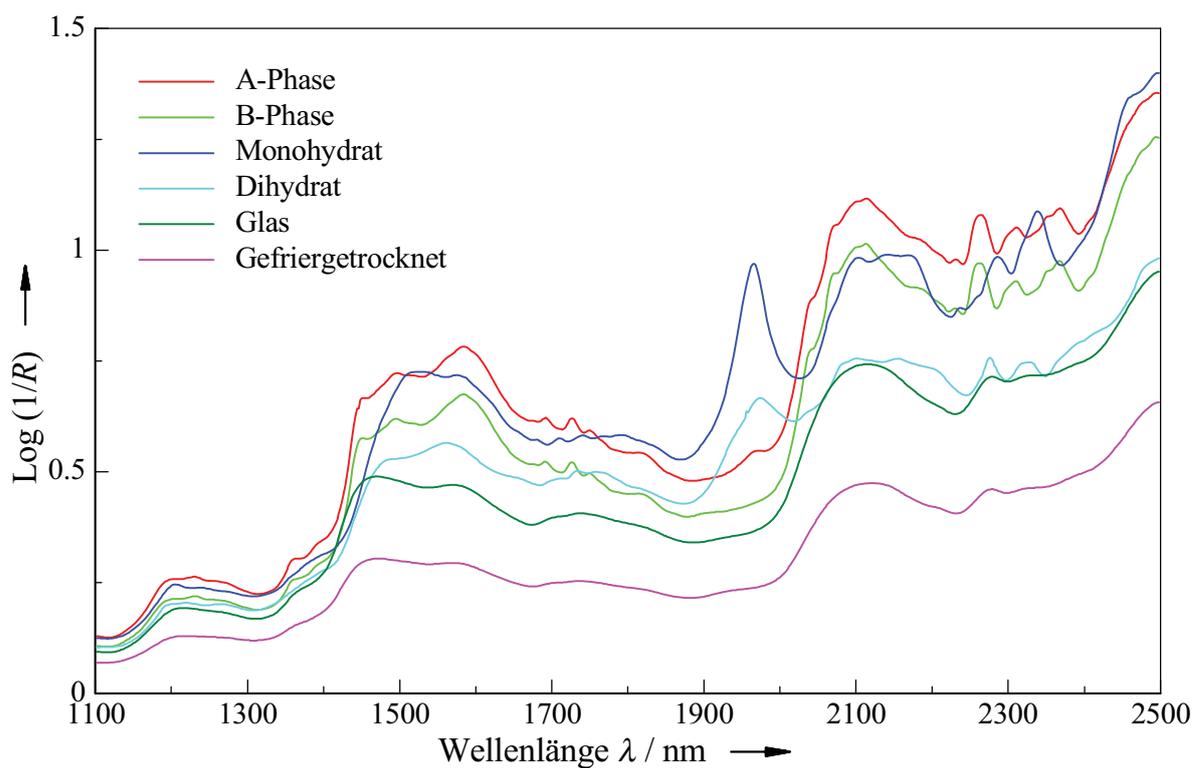


Abb. 5.2: NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactit.

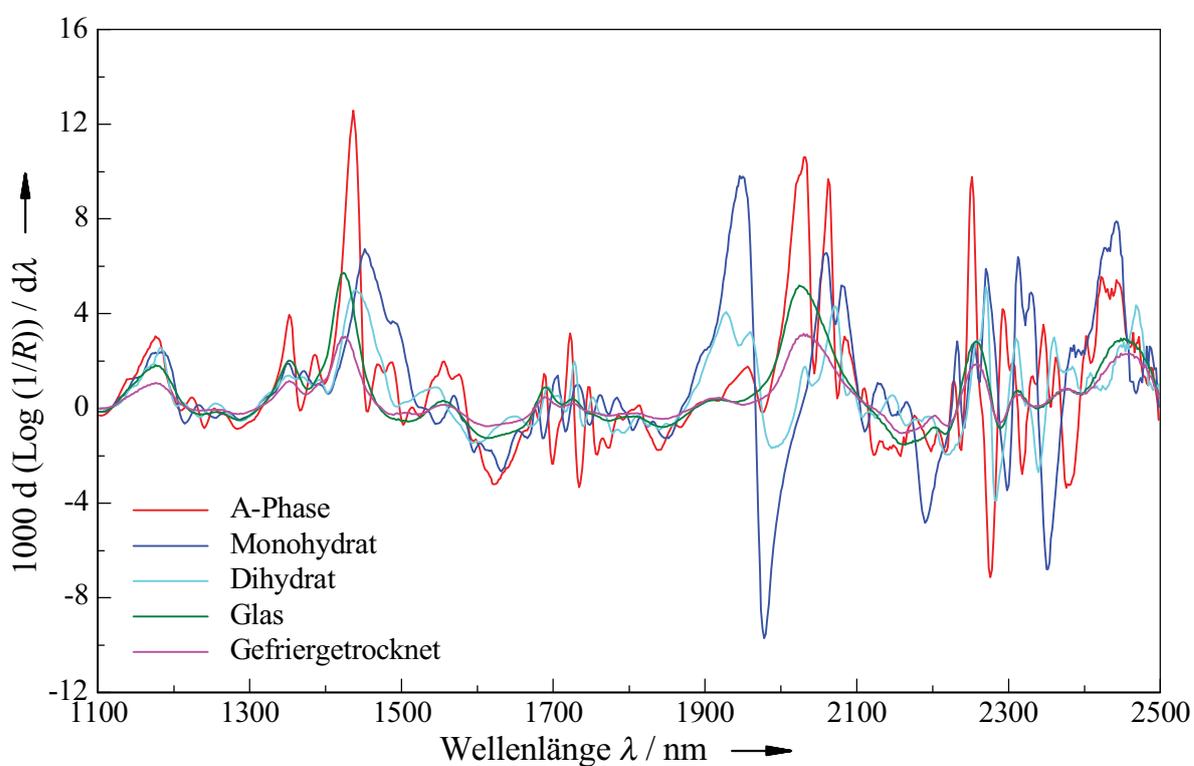


Abb. 5.3: Erste Ableitung der NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactit.

Die Spektren der beiden amorphen Phasen sind wenig ausgeprägt und unterscheiden sich nur in der Gesamtintensität, die von Korngröße und Porosität der Proben abhängt. Die Glasphase liegt gemörsert in kompakten Partikeln vor, die gefriergetrocknete Phase dagegen in Kugeln von mehreren Millimetern Durchmesser, die viele große Poren enthalten. Die im Vergleich zu den Spektren der kristallinen Phasen wenig ausgeprägten breiten Banden beruhen auf schwächeren Wechselwirkungen. In den amorphen Phasen sind die Strukturen aus der Schmelze bzw. Lösung eingefroren; die Moleküle liegen also in verschiedenen Konformationen mit unterschiedlichen Bindungsabständen und -winkeln nebeneinander vor. Auch zwischen den Molekülen herrschen nur geringere ungeordnete Wechselwirkungen.

Die Spektren der verschiedenen kristallinen Phasen haben deutlich mehr Banden. Die A- und B-Phase sind in ihren Spektren sehr ähnlich; die Moleküle scheinen in derselben Konformation im Kristallgitter vorzuliegen. In der Ableitung sind diese Spektren so ähnlich, dass zur Vereinfachung nur das der A-Phase dargestellt ist.

Bei dem Monohydrat und Dihydrat zeigt sich eine zusätzliche Bande bei 1960 nm, die auf Wechselwirkungen mit dem Kristallwasser zurückzuführen ist. Reines Wasser zeigt im NIR-Spektrum eine Bande bei 1940 nm, die auf eine Kombination der O-H-Streck- und der O-H-Deformationsschwingung zurückzuführen ist [Cur51]. Erstaunlicherweise ist diese Bande im Lactit-Dihydrat geringer ausgeprägt als im Monohydrat; man kann aus der Höhe der Bande daher nicht auf den Wassergehalt der Proben schließen.

Die Spektren der Hydrate von Lactit unterscheiden sich aber nicht nur durch die Wasserbande voneinander und von den wasserfreien Phasen, sondern auch in dem Rest des Spektrums. Aus den Röntgenstrukturanalysen von Lactit-Dihydrat [Kan90b, Kiv92b], Lactit-Monohydrat [Kan90a] und der A-Phase [Kiv92a] weiß man, dass Lactit in diesen Phasen in unterschiedlichen Konformationen vorliegt. Da sich die Schwingungen der Molekülteile gegenseitig beeinflussen, führt das zu Unterschieden in den Spektren. Außerdem kommt es durch die verschiedenen Konformationen zu anderen Wechselwirkungen mit den benachbarten Molekülen und dem Kristallwasser, was wiederum einen Einfluss auf die Bindungsstärke hat. Die kristallinen Phasen zeigen feine Bandenstrukturen im Bereich von 2200 bis 2400 nm, die für die einzelnen Phasen charakteristisch sind.

Es erstaunt zunächst, dass die NIR-Spektren der A- und B-Phase von Lactit nahezu identisch sind. Um zu überprüfen, ob die Unterschiede in den Spektren von wasserfreiem Lactit, Monohydrat und Dihydrat vielleicht nur auf Einflüsse des Kristallwassers zurückzuführen sind, wurden außerdem die Spektren der amorphen und kristallinen Phasen von Lactose aufgenommen. In Abbildung 5.4 sind die Spektren der verschiedenen Phasen von Lactose und in Abbildung 5.5 deren Ableitungen zu sehen.

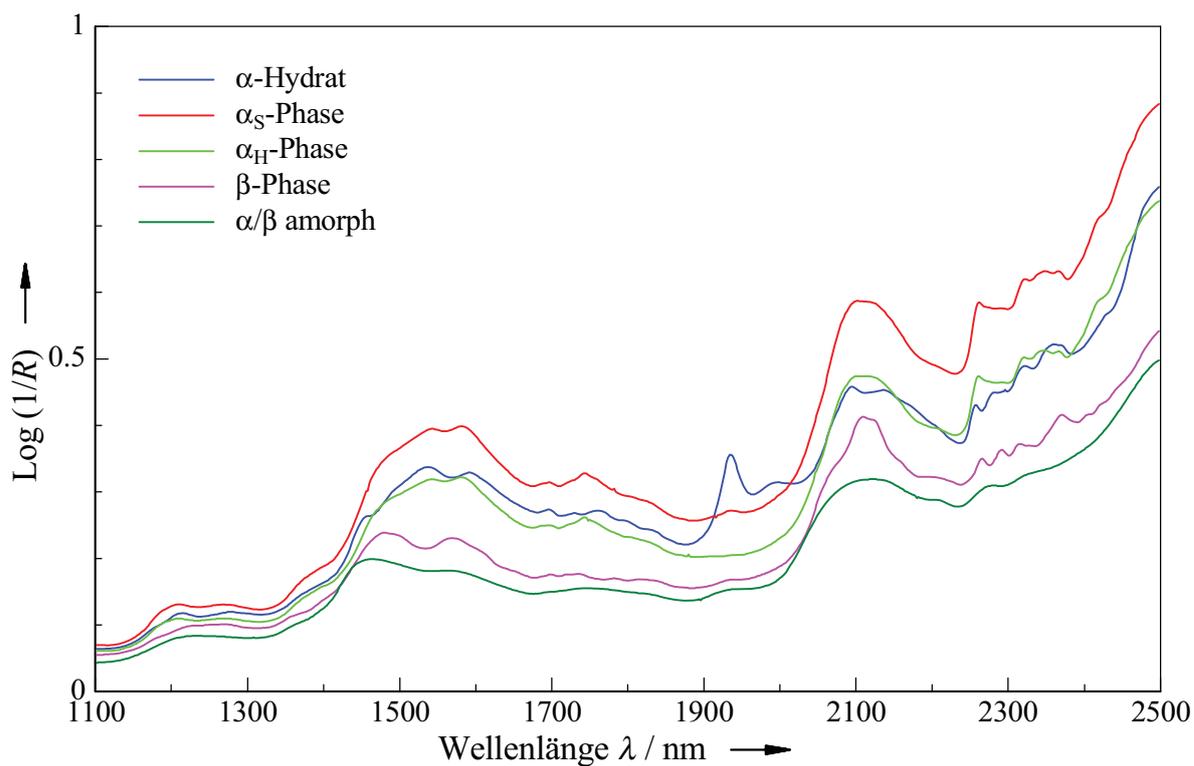


Abb. 5.4: NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactose.

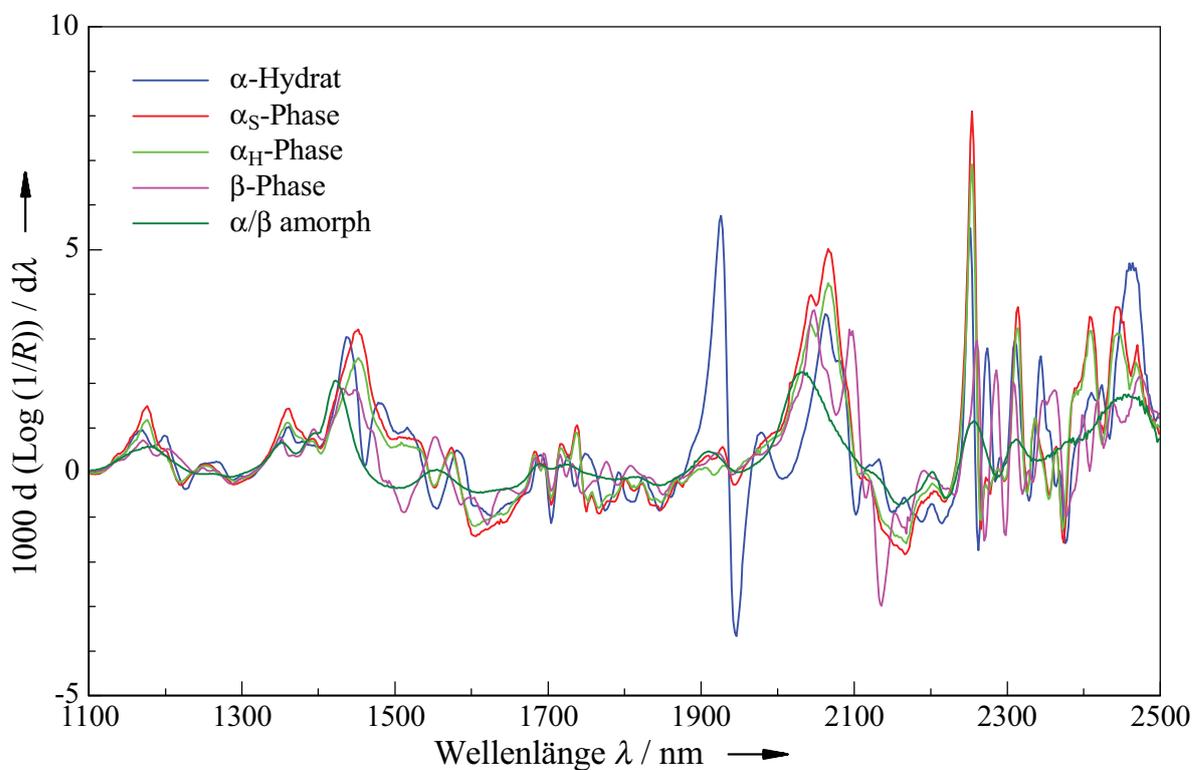


Abb. 5.5: Erste Ableitung der NIR-Spektren der verschiedenen Phasen von Lactose.

Insgesamt sind die NIR-Spektren von Lactose denen von Lactit recht ähnlich. Die Spektren von Lactose sind insgesamt schwächer und zeigen bei 1400 bis 1450 nm einen weniger steilen Anstieg als die von Lactit. Im Bereich von 2200 bis 2400 nm sind die Banden bei Lactose schmaler und niedriger, abgesehen von der ansteigenden Flanke bei den beiden wasserfreien  $\alpha$ -Phasen.

Wie bei Lactit unterscheiden sich bei Lactose die NIR-Spektren von zwei wasserfreien kristallinen Phasen ( $\alpha_S$  und  $\alpha_H$ ) kaum. In der  $\beta$ -Phase liegt Lactose dagegen in einer anderen Verknüpfung vor (Abb. 3.23), dieses Spektrum unterscheidet sich deutlich von denen der beiden wasserfreien  $\alpha$ -Phasen. Wie Lactit-Monohydrat und -dihydrat hat das Lactose-Hydrat eine Wasserbande bei 1940 nm.

## 6 Rekrystallisation der amorphen Phasen

### 6.1 Eigenschaften amorpher Festkörper [Fel83]

In ihrem mechanischen Verhalten sind amorphe Festkörper den Flüssigkeiten ähnlich, sie haben aber eine höhere Viskosität. Wenn eine Schub- oder Scherspannung auf den amorphen Festkörper einwirkt, wird er elastisch verformt. Nach einer Relaxationszeit  $\tau$  hat die Bewegung der Moleküle sich dem statistischen Mittel weitgehend angeglichen und ist auf den Bruchteil  $1/e$  abgeklungen. Ist die Beobachtungszeit  $\Delta t$ , während der man eine Eigenschaft der amorphen Substanz untersucht, kleiner als die Relaxationszeit, so verhält sich die Substanz wie ein Festkörper. Im umgekehrten Fall können amorphe Substanzen einer plastischen Verformung unterliegen. In Anlehnung an den biblischen Vers aus dem DEBORAH-Lied: „...die Berge ergossen sich vor dem Herrn...“ [Buch der Richter, Kapitel 5, Vers 5] hat man eine DEBORAH-Zahl definiert:

$$DN = \tau / \Delta t \quad (6.1)$$

Neben der mechanischen gibt es auch eine thermische bzw. Strukturrelaxation. Beim Abkühlen einer Glasschmelze sinkt der Energieinhalt des Systems und muss neu auf die Freiheitsgrade der Translation, Schwingung und Rotation verteilt werden. Da mit sinkender Temperatur die Viskosität ansteigt, kann die Schmelze bei einer hohen Abkühlrate nicht mehr schnell genug relaxieren. Im System bleibt eine höhere Energie enthalten, als dem thermodynamischen Gleichgewicht bei dieser Temperatur entsprechen würde, d.h. das System ist metastabil. Bei der Transformations-temperatur (Glasübergangstemperatur) steigt die Viskosität schlagartig stark an und die Strukturrelaxation friert somit ein. Die Substanz geht in den Glaszustand über und ist auch gegenüber der unterkühlten Schmelze metastabil. Da die Relaxationszeit mit abnehmender Temperatur ansteigt, findet das Einfrieren der Relaxation je nach Abkühlrate bei unterschiedlichen Temperaturen statt und es werden daher unterschiedliche Strukturkonfigurationen eingefroren. Je höher die Abkühlrate ist, desto höher liegt auch die Glasübergangstemperatur. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines amorphen Festkörpers sind also abhängig von der Vorgeschichte des Systems, d.h. der Herstellungsart. Zwischen der Schmelztemperatur und der Glasübergangstemperatur besteht ein empirischer Zusammenhang:

$$T_g/T_{\text{fus}} \approx 2/3 \quad (6.2)$$

Beim Erwärmen von kristallinen und amorphen Festkörpern zeigen sich deutliche Unterschiede im Verlauf der Zustandsfunktionen Volumen, Enthalpie und Entropie. Während beim Schmelzen der Kristalle sprunghafte Änderungen von Volumen, Enthalpie und Entropie auftreten, es sich also um eine Phasenumwandlung erster Ordnung handelt, ändert sich beim Glasübergang amorpher Festkörper nur die Steigung dieser Funktionen. In den Ableitungen dieser Funktionen, z.B. dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der Kompressibilität und der Molwärme treten Stufen auf, wie sie auch für Phasenumwandlungen zweiter Ordnung typisch sind.

Amorphe Festkörper haben eine geringere Dichte als kristalline. Nach der „Theorie des freien Volumens“ werden im amorphen Zustand die Mikrohohlräume zwischen den Molekülen ständig umverteilt und können unter Ausbildung einer Leerstelle akkumulieren.

Ist die Anzahl der Leerstellen bekannt, so kann daraus die Konfigurationsentropie berechnet werden:

$$\Delta S_{\text{konf}} = -R \left[ \frac{N_L}{N_a} \ln x_L + \ln x_a \right] \quad (6.3)$$

mit:  $N_L$  : Anzahl der Leerstellen,  
 $N_a$  : Anzahl der Atome oder Moleküle,  
 $x_L$  : Konzentration der Leerstellen,  
 $x_a$  : Konzentration der Atome oder Moleküle.

Aus der Konfigurationsentropie kann berechnet werden, dass für nichtassoziierende Flüssigkeiten die Entropieänderung bei der Glasbildung 1/3 der Entropieänderung bei der Kristallisation beträgt:

$$\Delta S_g / \Delta S_{\text{fus}} \cong 1/3 \quad (6.4)$$

Die Anzahl der Leerstellen wird bei der Glasübergangstemperatur auf etwa 3.6 mol-% abgeschätzt und steigt mit der Temperatur an, während die Dichte weiterhin abnimmt. Am Schmelzpunkt beträgt die Anzahl der Leerstellen etwa 35 %. Das viskose Fließen beruht auf thermisch aktivierten Sprüngen von Molekülen in solche Leerstellen. Die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens setzt sich daher zusammen aus der Aktivierungsenergie zur Bildung von Leerstellen  $E_L$  und der Energie  $\Delta E_\eta$ , die nötig ist, um die Potentialbarriere beim Übertritt in eine benachbarte Leerstelle zu überwinden.

$$\eta = A \exp [E_L / RT] \exp [\Delta E_\eta / RT] \quad (6.5)$$

Oberhalb der Glasübergangstemperatur liegen genügend Leerstellen vor, so dass die Lochbildungsenergie vernachlässigt werden kann. Aus der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha$  der kristallinen und der amorphen Phase und der Temperatur lassen sich mit der empirischen WILLIAMS-LANDEL-FERRY-Gleichung das freie Volumen  $V_f$  und die Viskosität berechnen:

$$\eta = A' \exp [B/V_f], \quad V_f = V_0 \frac{\Delta\alpha}{3} (T - T_g) \quad (6.6)$$

Dem entspricht auch die VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung mit drei experimentell zu ermittelnden Konstanten:

$$\lg \eta = A'' + B' / (T - T_0) \quad (6.7)$$

Amorphe Festkörper und Gläser haben wegen ihres ungeordneten Zustandes einen deutlich höheren Energieinhalt als die entsprechenden kristallinen Phasen. Dies zeigt sich insbesondere bei den Lösungsenthalpien, die für kristalline Phasen endotherm

und für amorphe Phasen exotherm sind. Daher sind amorphe Substanzen thermodynamisch nicht stabil und neigen dazu, in den stabilen, kristallinen Zustand überzugehen.

Für die Kristallisation ist nach AVRAMI die Keimbildungsrate entscheidend:

$$I_v = N_K \Gamma z_0 v_k \quad (6.8)$$

mit  $N_K$  : Konzentration der Keime,  
 $\Gamma$  : ZELDOVICH-Faktor für den Nichtgleichgewichtszustand des Systems,  
 $z_0 v_k$  : Anlagerungsrate.

Für isotherme Kristallisation ergibt sich ein Umsatz von:

$$\ln(1-x(t))^{-1} = C I_v U^n t^{n+1} / (n+1) \quad (6.9)$$

mit  $U$  : Kristallwachstumsrate,  
 $C$  : geometrischer Faktor für die Kristallform,  
 $n$  : Dimensionalität des Kristallisationsprozesses (AVRAMI-Index).

Als ein Maß für die Glasbildungstendenz kann man folgenden Ausdruck berechnen:

$$K_G = \frac{T_{\text{Krist}} - T_g}{T_{\text{fus}} - T_{\text{Krist}}} \quad (6.10)$$

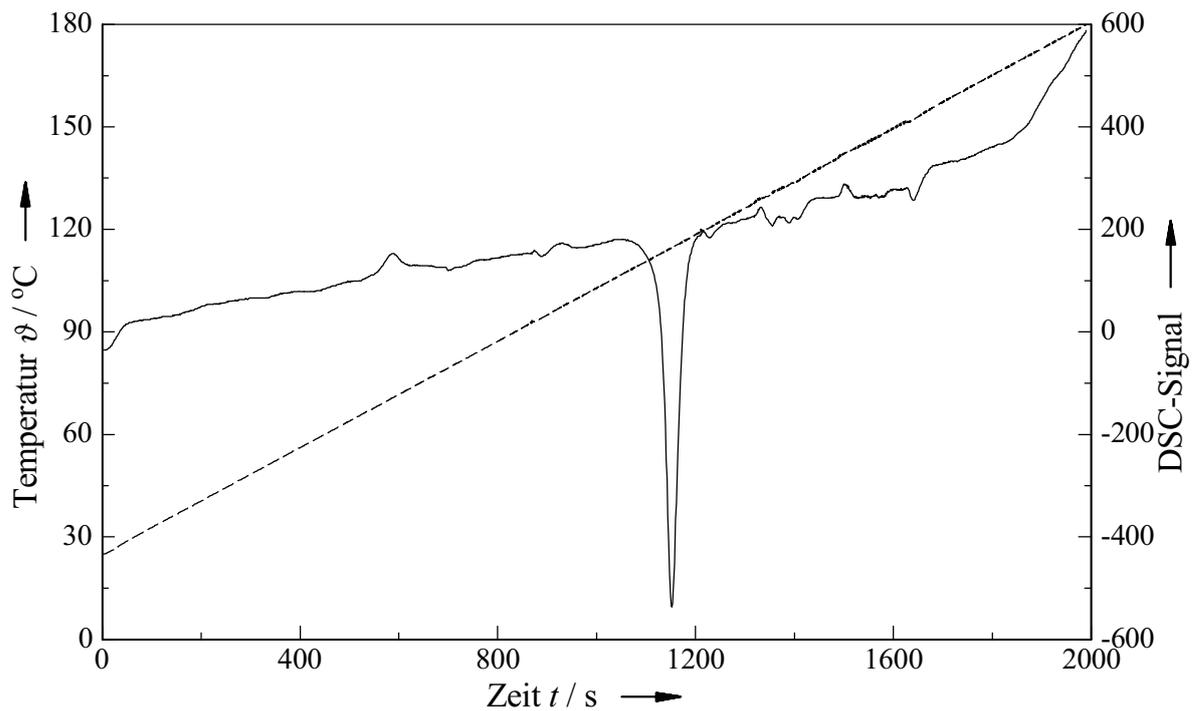
HERRINGTON et al. haben den Fortschritt der Rekrystallisation von Saccharose unter dem Einfluss von Feuchtigkeit untersucht. Sie gehen davon aus, dass die Kristallisation in drei Schritten verläuft [Her84]:

1. übersättigte viskose Lösung  $\rightarrow$  Kristallkeime + gesättigte Lösung
2. Kristallkeime + übersättigte viskose Lösung  $\rightarrow$  Kristalle + gesättigte Lösung
3. gesättigte Lösung + Glas  $\rightarrow$  übersättigte viskose Lösung

## 6.2 Rekrystallisation unter Ausschluss von Wasserdampf

Amorphe Substanzen können beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb des Glasüberganges spontan rekrystallisieren („kalte Kristallisation“). Von den untersuchten Zuckern und Zuckeraustauschstoffen zeigen nur Erythrit, Mannit, Saccharose und Lactose eine solche Kristallisation. In Abbildung 6.1 ist eine DSC-Kurve von Glasübergang und Rekrystallisation amorpher Saccharose zu sehen.

In [Ked98] sind aus isothermen DSC-Messungen die AVRAMI-Indizes für die kalte Kristallisation von amorpher Saccharose und Lactose bestimmt worden. Sie betragen dicht oberhalb der Glasübergangstemperatur  $n \approx 3.5$  und nehmen bis zur Schmelztemperatur auf Werte um  $n \approx 1$  ab. Auch die Umsatz-Zeit-Kurven der Rekrystallisation deuten an, dass der Reaktionsmechanismus sich mit der Temperatur ändert. Bei tieferen Temperaturen verlaufen die Kurven sigmoidal, bei höheren eher dezeleratorisch.



**Abb. 6.1:** DSC-Kurve der kalten Kristallisation von gefriergetrockneter Saccharose.

### 6.3 Rekrystallisation unter Einfluss von Wasserdampf

Amorphe Zucker und Zuckeraustauschstoffe können unter dem Einfluss von Wasserdampf rekrystallisieren. Dabei adsorbieren sie zunächst den Wasserdampf, was sich gravimetrisch verfolgen lässt. An der Oberfläche bildet sich dadurch eine gesättigte Lösung. Nach einiger Zeit ist ein Gleichgewicht mit maximaler Wasseradsorption erreicht. Wenn die amorphen Zuckeraustauschstoffe zu rekrystallisieren beginnen, geben sie das adsorbierte Wasser wieder ab [Pal56].

Für die Sorptions- und Kristallisationsmessungen wurden ca. 1 g der zu untersuchenden Zucker und Zuckeraustauschstoffe in Aluminiumtiegel mit 2 cm Durchmesser aufgeschmolzen, in Klimakammern einige Monate lang gelagert und die Wasseraufnahme gravimetrisch verfolgt. In den Klimakammern wurde die Luftfeuchte durch gesättigte Salzlösungen mit überschüssigem Bodenkörper eingestellt. Die verwendeten Salze und die damit erreichten relativen Feuchten sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Da bei einigen der verwendeten Salze (besonders  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) die Löslichkeit stärker temperaturabhängig ist, ändert sich auch die relative Feuchte über der Salzlösung mit der Temperatur.

**Tabelle 6.1:** Eingesetzte Feuchtstandards in den Klimakammern

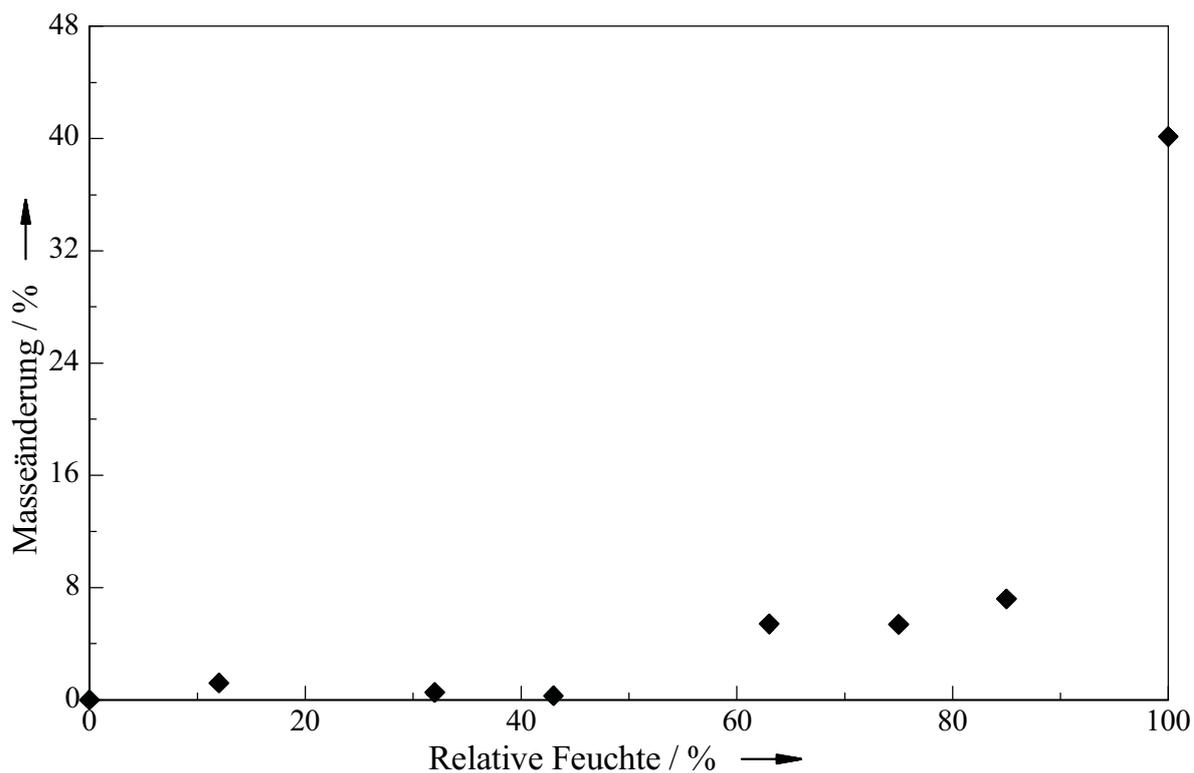
In der Klimakammer	Relative Feuchte in %		
	5 °C	20 °C	35 °C
Kieselgel	0	0	0
Gesättigte LiCl-Lösung	11.26 <sup>a</sup>	11.31 <sup>a</sup>	11.25 <sup>a</sup>
Gesättigte CaCl <sub>2</sub> -Lösung	39.8 <sup>b</sup>	32.3 <sup>b</sup>	27 <sup>c</sup>
Gesättigte K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung	43.13 <sup>a</sup>	43.16 <sup>a</sup>	43.17 <sup>a</sup>
Gesättigte Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung	58.86 <sup>a</sup>	54.38 <sup>a</sup>	49.91 <sup>a</sup>
Gesättigte NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Lösung	72 <sup>c</sup>	63 <sup>c</sup>	59 <sup>c</sup>
Gesättigte NaCl-Lösung	75.65 <sup>a</sup>	75.47 <sup>a</sup>	74.87 <sup>a</sup>
Gesättigte KCl-Lösung	87.67 <sup>a</sup>	85.92 <sup>a</sup>	82.95 <sup>a</sup>
Wasser	100	100	100

<sup>a</sup> : [Gre77], <sup>b</sup> : CRC Handbook of Chemistry and Physics (1982), <sup>c</sup> : eigene Messungen

Für Vorversuche wurden zunächst Proben von je 2 g Lactit und Maltit aufgeschmolzen und bei verschiedenen Feuchten gelagert. Nach fünf Monaten wurden Masseänderungen und Veränderungen der Struktur beobachtet. In den Tabellen 6.2, 6.3 und den Abbildungen 6.2, 6.3 sind für Lactit und Maltit die Wasseraufnahme und optische Beobachtungen unter dem Stereomikroskop aufgeführt. Bei 11 und 32 % relativer Feuchte ist maximal Wasser adsorbiert, es sind aber noch keine Kristallkeime erkennbar. Ab 43 % relativer Feuchte wird das adsorbierte Wasser wieder abgegeben und die amorphen Zuckeraustauschstoffe beginnen zu rekristallisieren. Erstaunlicherweise ist von Lactit das adsorbierte Wasser dabei beinahe vollständig wieder abgegeben, während es ab 63 % relativer Feuchte als Kristallwasser entsprechend der Zusammensetzung des Monohydrates eingebaut ist. Bei einer relativen Feuchte von 86 % sind Lactit-Monohydrat und kristallines Maltit hygroskopisch und adsorbieren Wasser; Lactit bildet sogar langsam eine gesättigte Lösung.

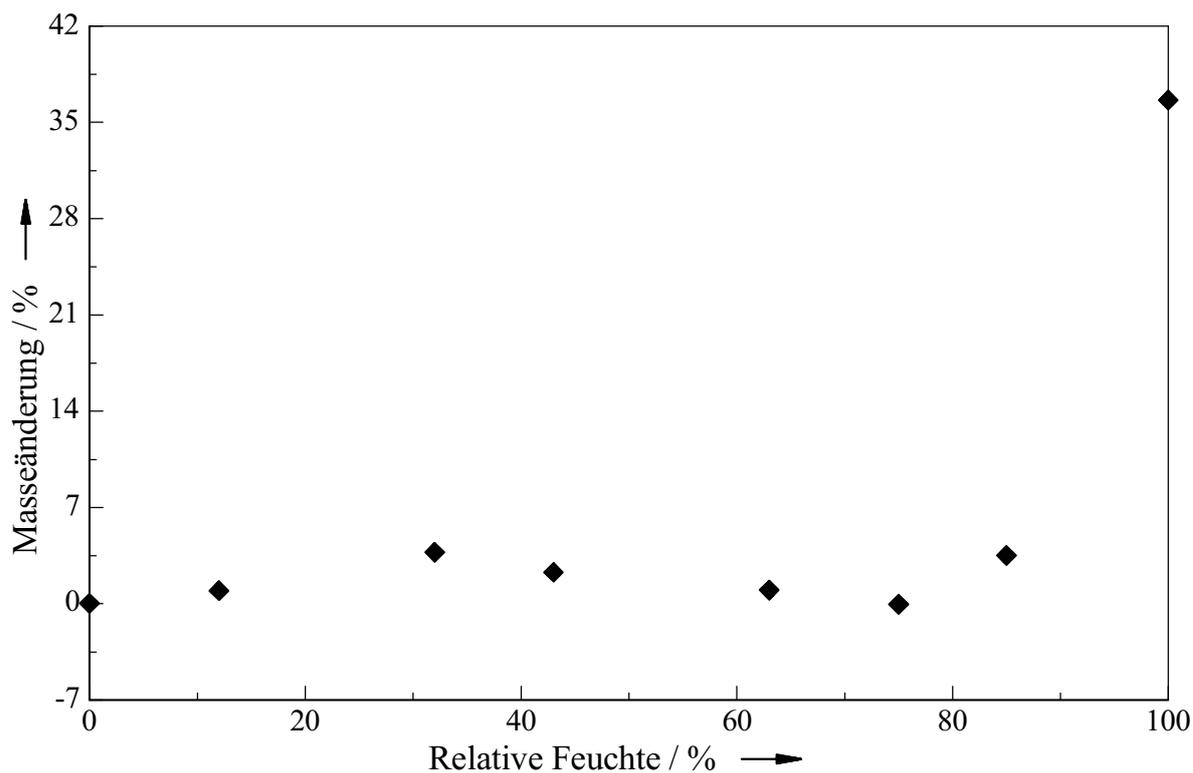
**Tabelle 6.2:** Wasseraufnahme von glasförmigem Lactit in fünf Monaten

Relative Feuchte	Masseänderung	Beobachtungen
0 %	0.010 %	Klares Glas
11 %	1.210 %	Verspannungen, Risse
32 %	0.535 %	Verspannungen, Risse
43 %	0.287 %	Kleine Kristalle
63 %	5.409 %	Opak, Sphärolithe
75 %	5.384 %	Opak, Sphärolithe
86 %	7.202 %	Kristalle und Lösung
100 %	40.132 %	Lösung

**Abb. 6.2:** Wasseraufnahme von glasförmigem Lactit in fünf Monaten.

**Tabelle 6.3:** Wasseraufnahme von glasförmigem Maltit in fünf Monaten

Relative Feuchte	Masseänderung	Beobachtungen
0 %	0.019 %	Klares Glas
11 %	0.946 %	Verspannungen, Risse
32 %	3.740 %	Verspannungen, Risse
43 %	2.285 %	Sphärolithe
63 %	0.984 %	Große Kristalle
75 %	-0.037 %	Große Kristalle
86 %	3.509 %	Große Kristalle
100 %	36.622 %	Lösung

**Abb. 6.3:** Wasseraufnahme von glasförmigem Maltit in fünf Monaten.

#### 6.4 Rekristallisation bei Raumtemperatur

Ungefähr 1 g der Zucker und Zuckeraustauschstoffe wurden in Aluminiumtiegel aufgeschmolzen und bei Raumtemperatur über verschiedenen Salzlösungen in Weckgläsern gelagert. Für 100 % RF fand die Lagerung in einem großen Exsikkator statt,

dessen Boden einige Zentimeter hoch mit destilliertem Wasser bedeckt war. Dadurch waren verdampfende Oberfläche und Wärmekapazität der Wassermenge groß genug, so dass es zu keiner Störung im Sorptionsverlauf durch eine zu langsame Verdampfung oder durch Abkühlung der Wasseroberfläche (und damit Veränderung der Wasserdampfkonzentration) kommen konnte.

#### 6.4.1 Sorptionsverläufe bei Raumtemperatur und 100 % RF

Die Wassersorption bei 100 % RF kann analog einer Diffusion in einen Festkörper betrachtet werden. Durch Wasseraufnahme wird zwar die Glasübergangstemperatur erniedrigt und liegt ab einem bestimmten Wassergehalt unterhalb der Raumtemperatur, aber die entstehende Lösung ist so hochkonzentriert und viskos, dass keine Konvektion stattfinden kann und die Bewegung der Wassermoleküle wie in einem Festkörper nur durch Diffusion vor sich geht. Zur theoretischen Betrachtung [Fev75] nimmt man die Oberfläche des Aluminiumtiegels und damit auch des Glases mit  $S$ , die ursprüngliche Dicke des Glases zu  $a_0$  an. Von oben her diffundiert Wasser in der Tiefe  $x$  ein. Das Volumen des noch nicht reagierten Glases  $V_A$  ergibt sich zu:

$$\frac{d V_A}{d t} = -S \frac{d x}{d t} = S \frac{d n}{d t} = -S D \left| \frac{d c}{d t} \right| = -S D \frac{1}{x}. \quad (6.11)$$

Daraus folgt

$$\frac{d x}{d t} = \frac{D}{x}. \quad (6.12)$$

Man trennt diese Gleichung nach den Variablen:

$$x \, d x = D \, d t \quad (6.13)$$

und integriert:

$$x^2 = 2 \, D \, t. \quad (6.14)$$

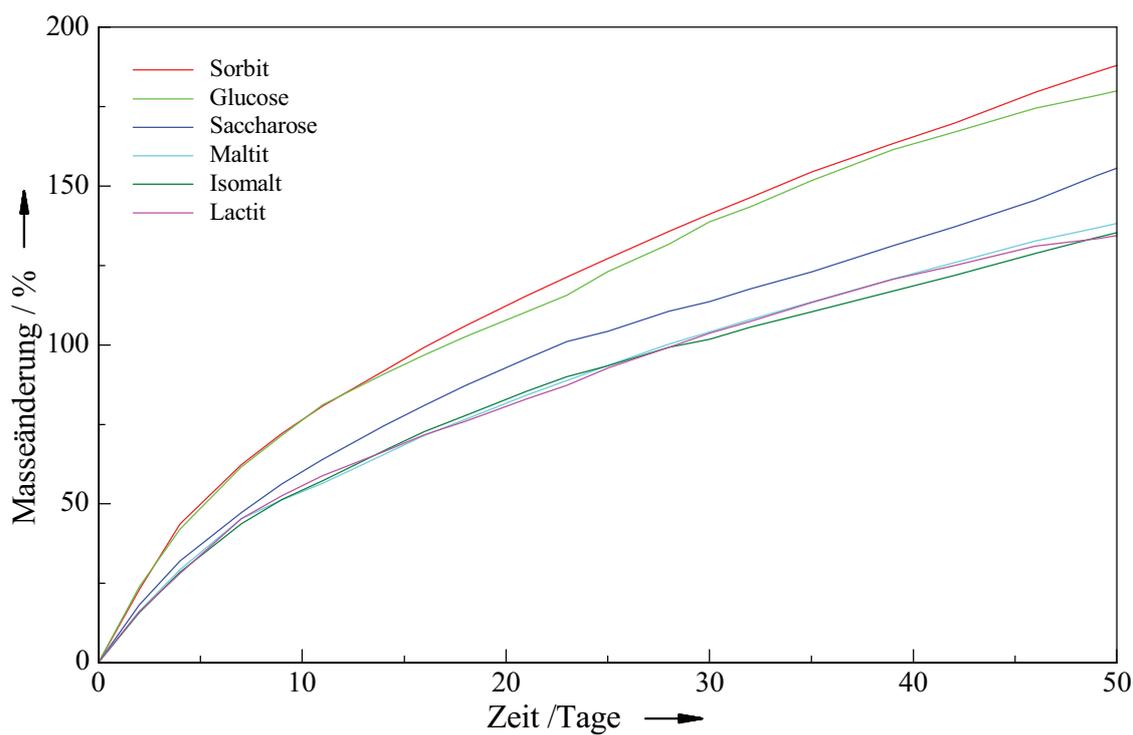
Der Umsatz  $\alpha$  ist der reagierte Anteil am ursprünglichen Volumen:

$$\alpha = \frac{S x}{S a_0} = \frac{x}{a_0} \quad (6.15)$$

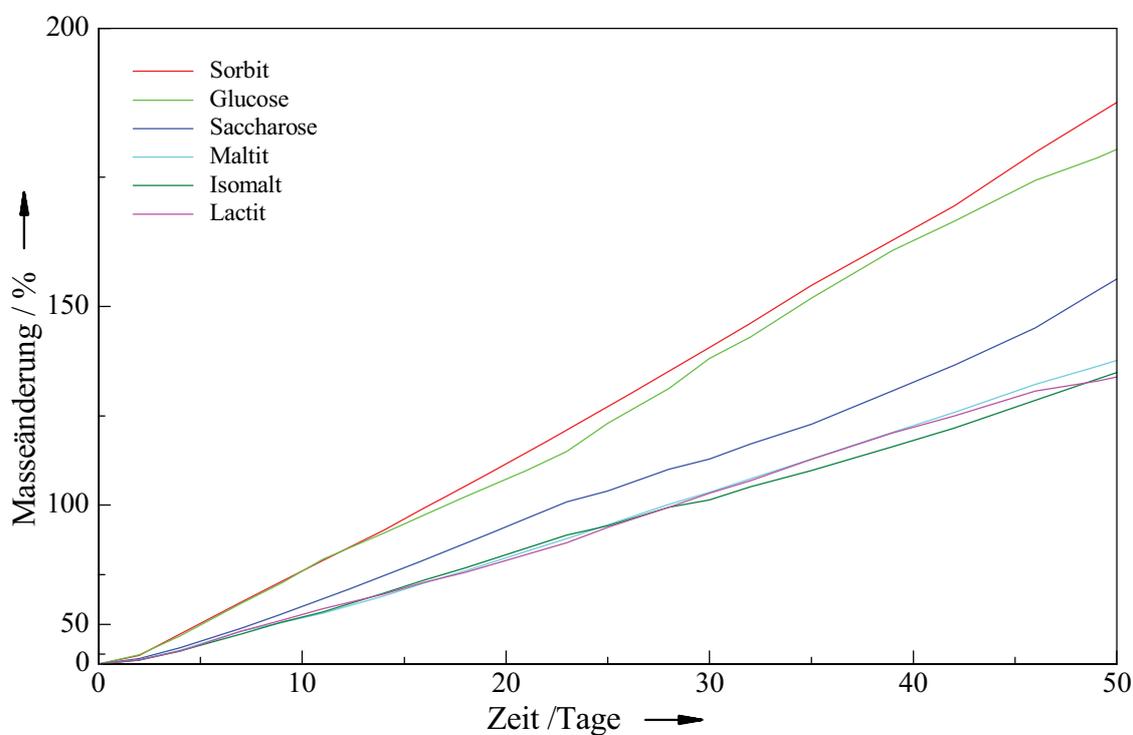
Daraus ergibt sich für den Umsatz  $\alpha$  die Abhängigkeit von der Zeit:

$$\alpha^2 = \frac{4 \, D}{a_0^2} t. \quad (6.16)$$

Bei 100 % RF ergab sich der erwartete Sorptionsverlauf, der einer Wurzelfunktion der Zeit folgt (Abb. 6.4). Wenn man für die Auftragung der Sorptionsverläufe eine quadratisch geteilte Ordinate wählt, ergeben sich ungefähr Geraden (Abb. 6.5).



**Abb. 6.4:** Sorptionsverläufe verschiedener amorph erstarrter Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei Raumtemperatur und 100 % RF.



**Abb. 6.5:** Sorptionsverläufe verschiedener amorph erstarrter Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei Raumtemperatur und 100 % RF, halbquadratische Auftragung.

Im Anfangsbereich ist die Steigung etwas flacher, weil sich erst eine wasserhaltige Schicht bilden muss (Keimbildung) und das Wasser nicht schnell genug verdampfen und von den amorphen Phasen aufgenommen werden kann.

Wenn man die Steigungen der Geraden vergleicht, so zeigen Glucose und Sorbit die größte Wasseraufnahme. Da diese Substanzen, verglichen mit den anderen, nur eine halb so große Molmasse haben, müsste bei diesen Geraden die Steigung doppelt so groß sein, wenn man annimmt, dass die Wasseraufnahme bezogen auf die Teilchenzahl ungefähr gleich ist. Die größere Steigung der Kurve von Saccharose im Vergleich zu Lactit, Maltit und Isomalt könnte darauf zurückzuführen sein, dass Saccharose teilweise karamellisiert ist, was zu einer Verkleinerung der durchschnittlichen Teilchengröße führt. Zu größeren Zeiten hin stimmt der gemessene Sorptionsverlauf nicht mehr so gut mit dem theoretischen überein, weil sich durch das eindiffundierte Wasser die Dichte der Probe verringert und die Schichtdicke  $a_0$  vergrößert.

#### 6.4.2. Sorptionsverhalten von Sorbit bei Raumtemperatur

Sorbit war bereits ein halbes Jahr vor Beginn der Sorptionsmessungen aufgeschmolzen worden, da bekannt ist, dass die Schmelze erst nach einigen Tagen zu der sogenannten SM-Phase (solidified melt) erstarrt und sich auch danach noch wochenlang verändert [Cam93]. Nach dem Einbringen in die Klimakammern bekamen alle Proben eine raue Oberfläche, blieben aber dabei klar und durchsichtig. Erst nach sieben Wochen begannen sich auf der Oberfläche der Proben kleine weiße Tupfen und ein weißer Rand zu bilden, die mit der Zeit wuchsen. Abbildung 6.6 zeigt eine REM-Aufnahme von teilkristallisiertem Sorbit, das bei 86 % RF gelagert worden war. Links im Bild sind die rekristallisierten Nadeln von Sorbit-Hydrat zu sehen. Der rechte Bereich ist noch nicht rekristallisiert, aber es sind schon Wülste entstanden, die der Oberfläche einen rauhen Eindruck geben und von denen die Rekristallisation in diesem Bereich ausgehen wird.

Bei 100 % relativer Feuchte entstanden die weißen Tupfen schon nach fünf Tagen, danach wurde immer mehr Wasser sorbiert, so dass eine Lösung entstand, in der sich die gebildeten Kristalle drei Tage später wieder vollständig aufgelöst hatten. In Abbildung 6.7 ist die Wasseraufnahme von Sorbit bei den verschiedenen Feuchten dargestellt.

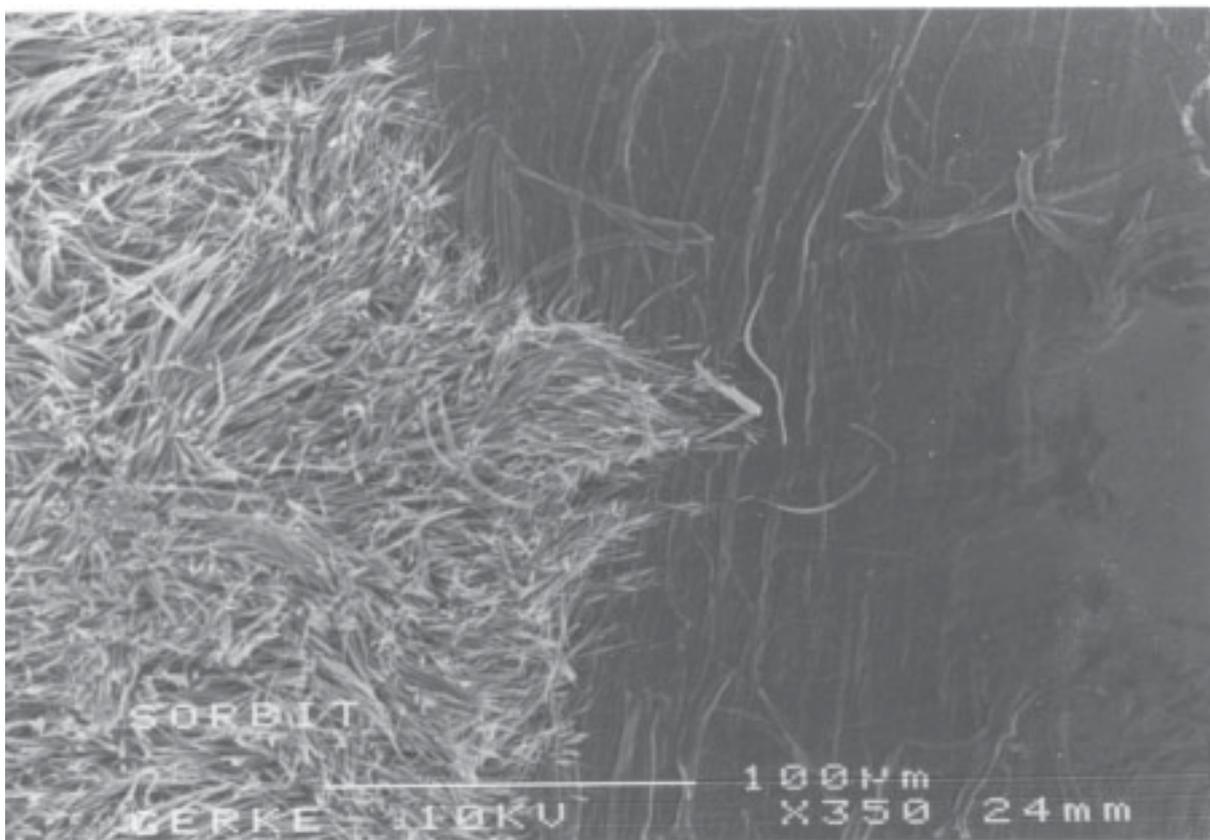


Abb. 6.6: REM-Aufnahme von amorph erstarrtem Sorbit, das bei 86 % RF gelagert wurde.

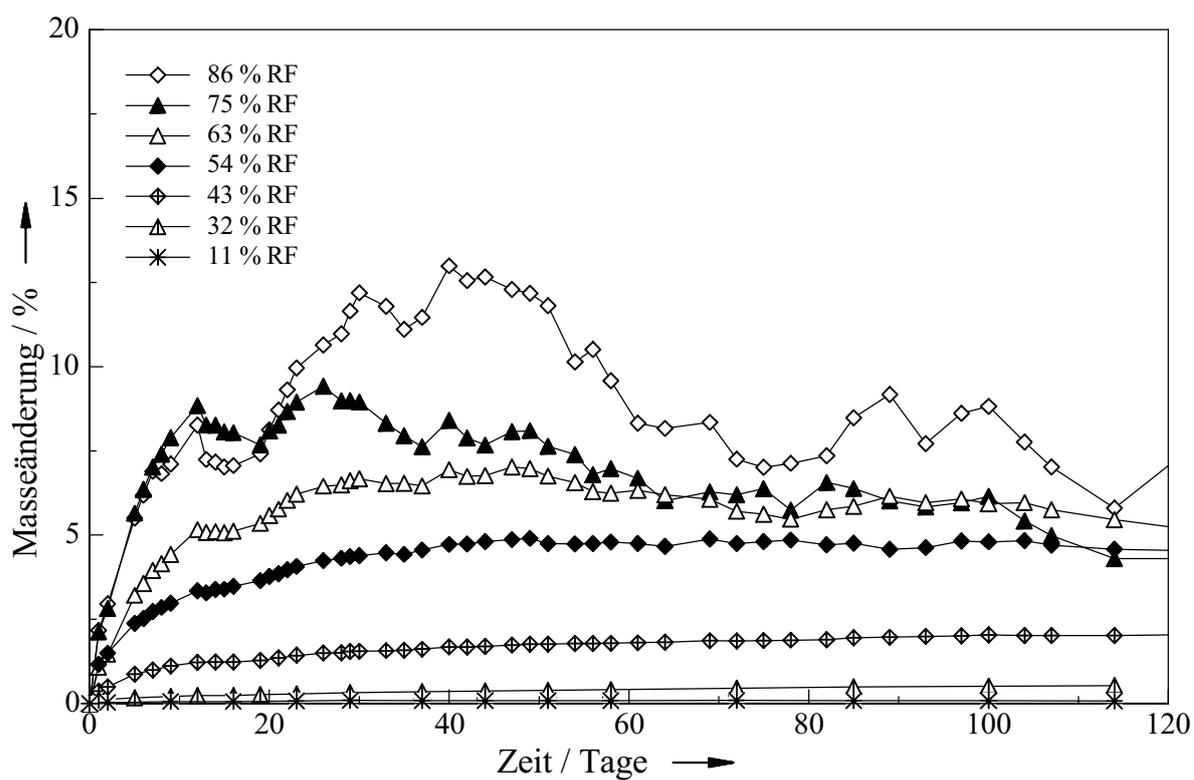
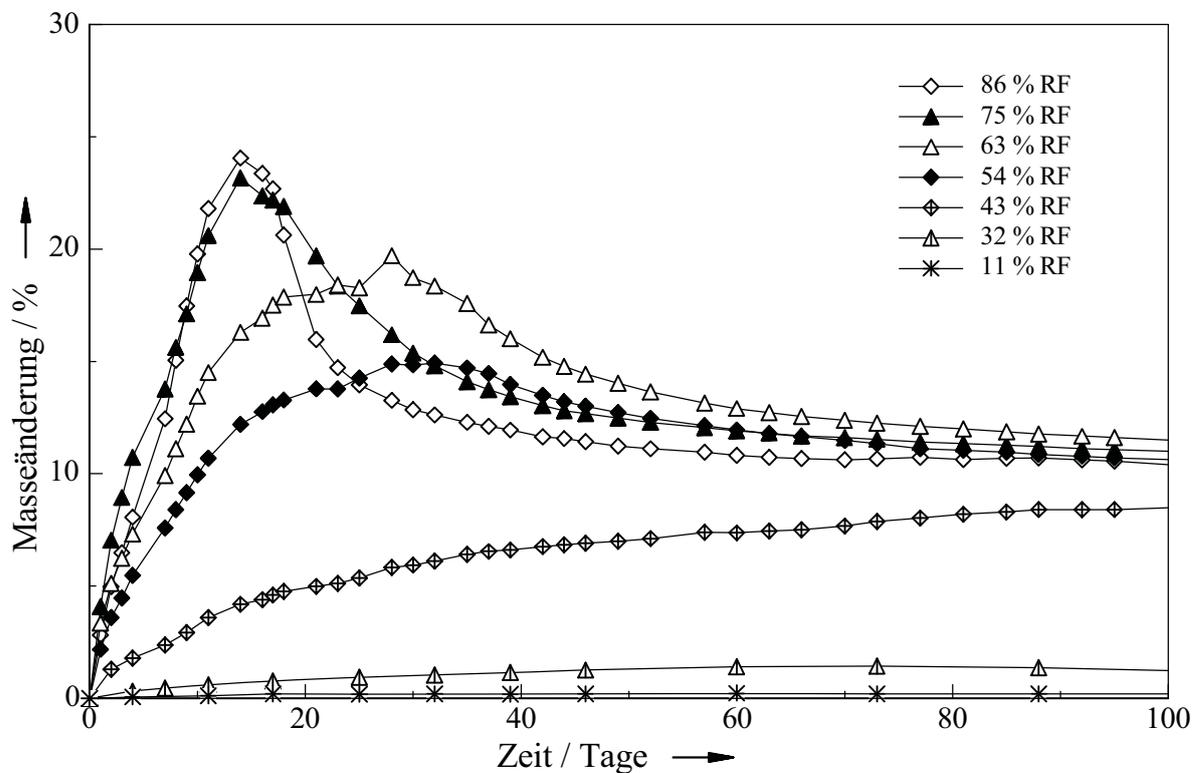


Abb. 6.7: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Sorbit bei Raumtemperatur.

### 6.4.3 Sorptionsverhalten von Glucose bei Raumtemperatur

Glucose war zunächst nur vorsichtig aufgeschmolzen worden, damit sie nicht karamellierte. Dabei ließen sich aber leider feine Kristalle, die noch in der Schmelze vorhanden waren, nicht gut von Luftblasen unterscheiden, so dass die Proben sofort rekristallisierten und die ersten Sorptionsversuche keine brauchbaren Ergebnisse lieferten. Beim zweiten Versuch wurden die Proben stärker aufgeschmolzen; sie waren ganz leicht verfärbt, aber frei von Kristallen und Blasen.

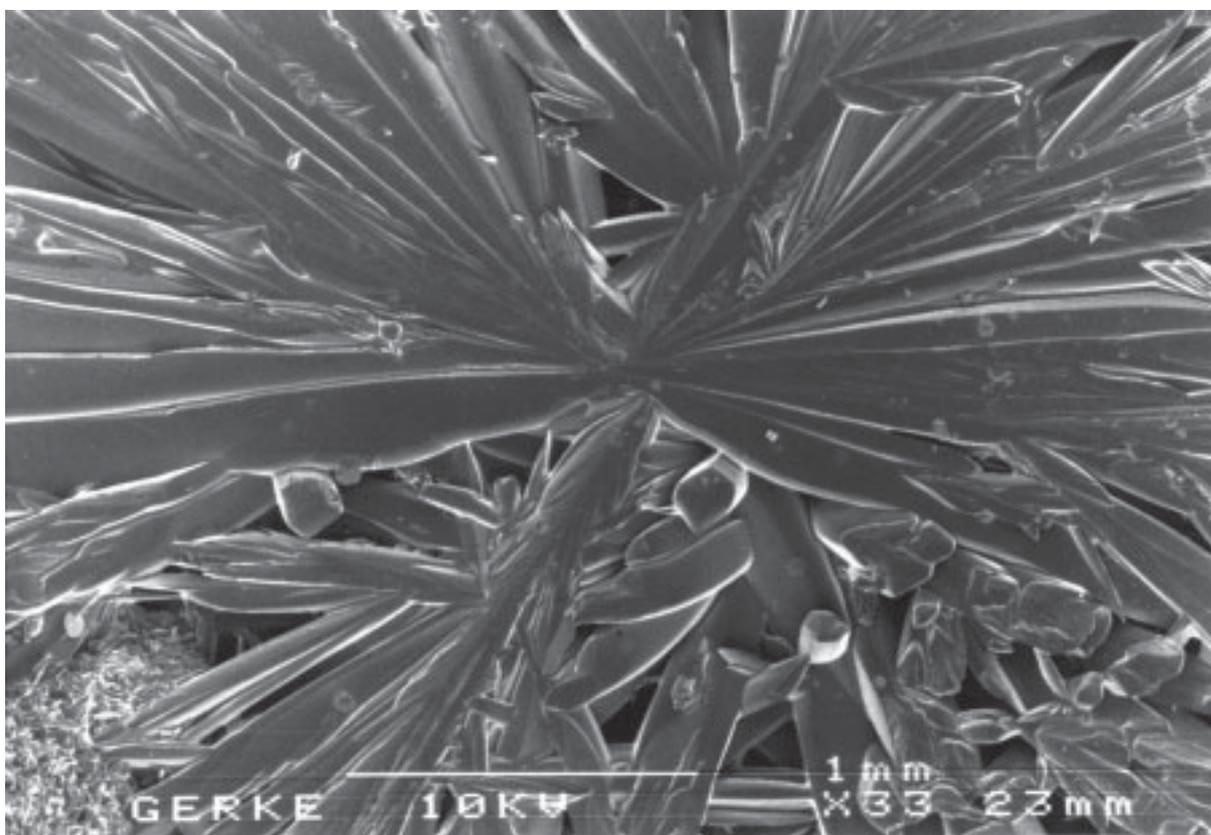
Die Sorptionsverläufe von glasförmiger Glucose sind in Abbildung 6.8 dargestellt.



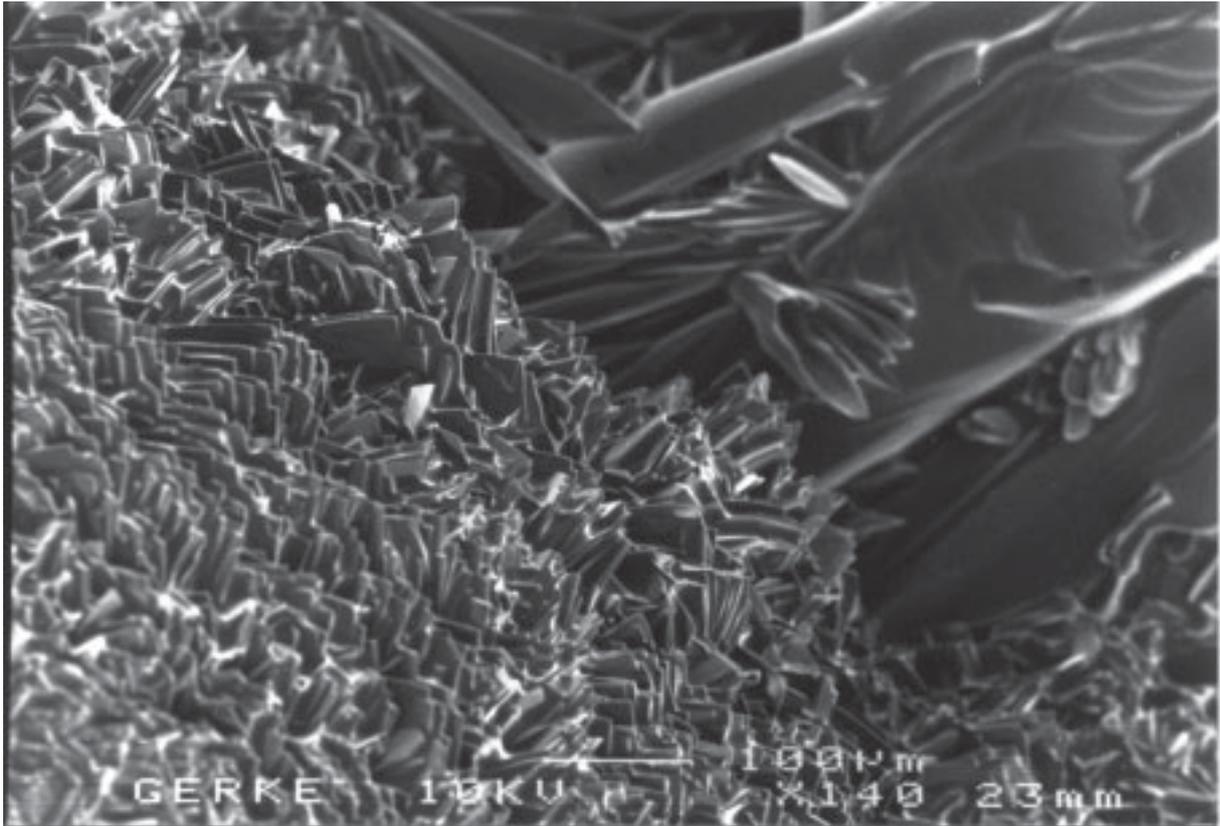
**Abb. 6.8:** Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei Raumtemperatur.

Beim Rekristallisieren von Glucoseglas bildet sich Glucose-Monohydrat; es ist deutlich erkennbar, dass alle rekristallisierten Proben (abgesehen von der Probe bei 100 % RF) einem Wassergehalt von ca. 10 % zustreben, wie er der Zusammensetzung des Monohydrates entspricht. Anders als die sonstigen Proben beginnt Glucoseglas bei 43 % RF bereits bei einem niedrigeren Wassergehalt zu rekristallisieren, als dem Monohydrat entspricht, und nimmt während des Rekristallisierens weiterhin Wasser auf, statt es abzugeben. Bei noch niedrigeren relativen Feuchten ist keine Rekristallisation erkennbar. Beim Rekristallisieren bildete sich bei Feuchten über 43 % zunächst eine Lösung; aus dieser wuchsen mit der Zeit weiße undurchsichtige Flecken heraus, die immer höher und größer wurden. Sie sahen aus wie

unregelmäßig geformte Komprimata aus feinpulverigen Kristallen, allerdings waren sie an den äußeren Rändern höher als in der Mitte. Die verbleibende Lösung zog sich immer mehr zu den kristallisierten Stellen hin zusammen, bis am Ende der Kristallisation der leere Tiegelboden zu sehen war. Bei 54 % RF war außer den weißen Flecken auch ein durchsichtiger Sphärolith (Abb. 6.9) zu sehen. Wie DSC-Messungen und Wassergehaltsbestimmungen an den bei 35 und 5 °C rekristallisierten Proben ergeben haben, handelt es sich bei der weißen Masse um  $\alpha$ -Glucose-Hydrat und bei den Sphärolithen um  $\alpha$ -Glucose. Abbildung 6.10 zeigt eine REM-Aufnahme der beiden beim Rekristallisieren von Glucose entstandenen Phasen nebeneinander. Oben rechts sind die Ausläufer des Sphärolithen aus Abbildung 6.9 zu erkennen. Unten links liegt ein Haufwerk von plättchenförmigen Kristallen von  $\alpha$ -Glucose-Hydrat.



**Abb. 6.9:** REM-Aufnahme von einem Sphärolithen  $\alpha$ -Glucose.



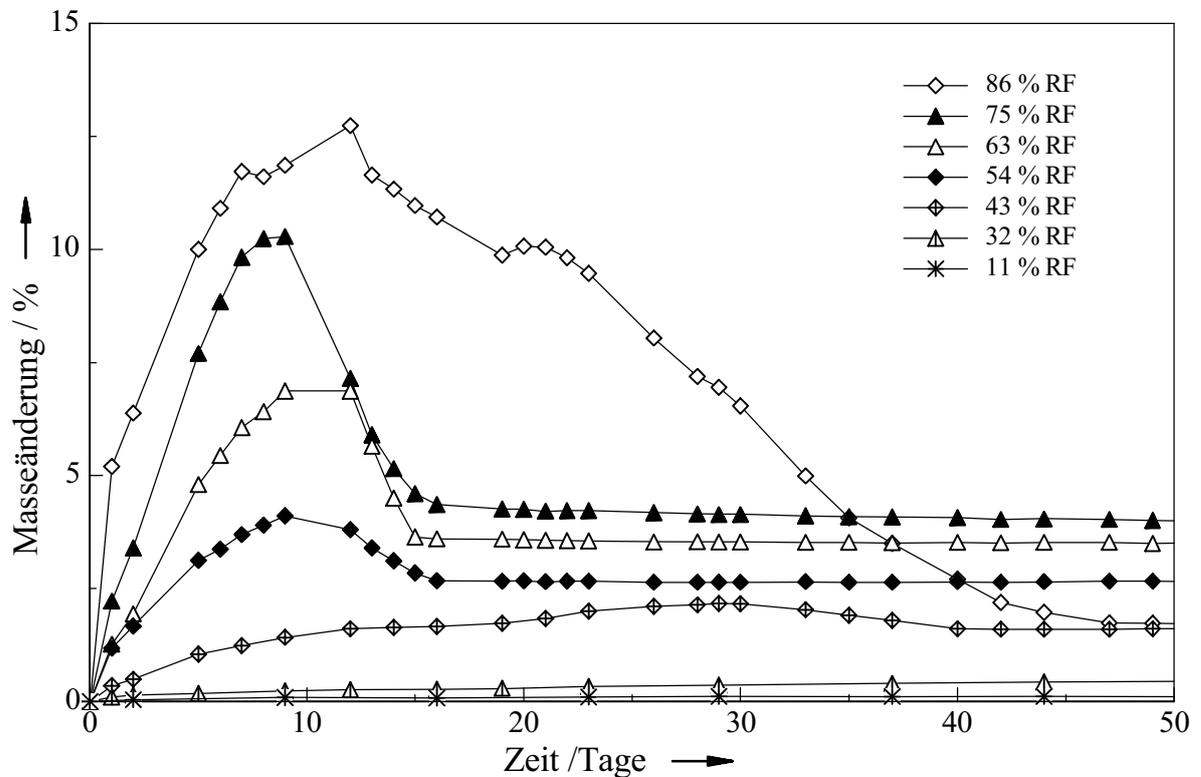
**Abb. 6.10:** REM-Aufnahme von rekristallisierter Glucose.

#### 6.4.4 Sorptionsverhalten von Lactit bei Raumtemperatur

Die Vorversuche hatten schon gezeigt, dass beim Rekristallisieren von Lactit-Glas das Monohydrat entsteht, das einen Wassergehalt von ca. 5 % hat. Bei 86 % RF bildet sich zunächst eine Lösung, aus der nach einigen Tagen Kristalle entstehen. Bei den niedrigeren Feuchten bilden sich die Kristalle direkt aus der Glasphase, wobei zum Teil wunderschöne Sphärolithe die ganze Oberfläche der Probe bedecken. Diese Sphärolithe breiten sich oft innerhalb weniger Stunden über die gesamte Probenoberfläche aus. Die Kristallisation scheint aber vielfach nur oberflächlich zu erfolgen, während die unteren Schichten der Probe amorph bleiben und die Wasserdiffusion in diese tieferen Schichten durch die kristalline Oberfläche verhindert ist. Die Sorptionsverläufe für die verschiedenen vorgegebenen Feuchten sind in Abbildung 6.11 aufgetragen.

Die Zusammensetzung der rekristallisierten Lactitproben entspricht einem Wassergehalt, der deutlich unter dem theoretisch berechneten und bei kristallinem Ausgangsmaterial auch gemessenen von Lactit-Monohydrat liegt. Das abweichende Kristallisationsverhalten bei 86 % RF ist wahrscheinlich durch den anderen Kristallisationsmechanismus zu erklären, da Lactit bei 86 % RF aus Lösung und bei niedrigeren Feuchten direkt aus der Glasphase kristallisiert. Bei 32 und 11 % RF ist nur eine geringfügige Wasseraufnahme erkennbar, die Proben verändern ihr Aus-

sehen dabei aber nicht. Bei den meisten Proben ist die Rekristallisation nach drei Wochen abgeschlossen, der Wassergehalt ändert sich danach nicht mehr.



**Abb. 6.11:** Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Lactit bei Raumtemperatur.

Bei 43 % Feuchte kristallisiert Lactit an der Oberfläche der Probe langsamer, so dass sich die Bedeckung der Oberfläche mit der Zeit verfolgen lässt (Abb. 6.12). Auch in diesem Fall bildet sich ein Sphärolith aus, der sich innerhalb von 10 Tagen über die ganze Oberfläche der Probe ausbreitet. Aus dem Kurvenverlauf ist deutlich erkennbar, dass mit beginnender Kristallisation das adsorbierte Wasser teilweise wieder abgegeben wird. Nachdem die ganze Oberfläche mit dem Sphärolithen bedeckt ist, endet auch die Wasserabgabe.

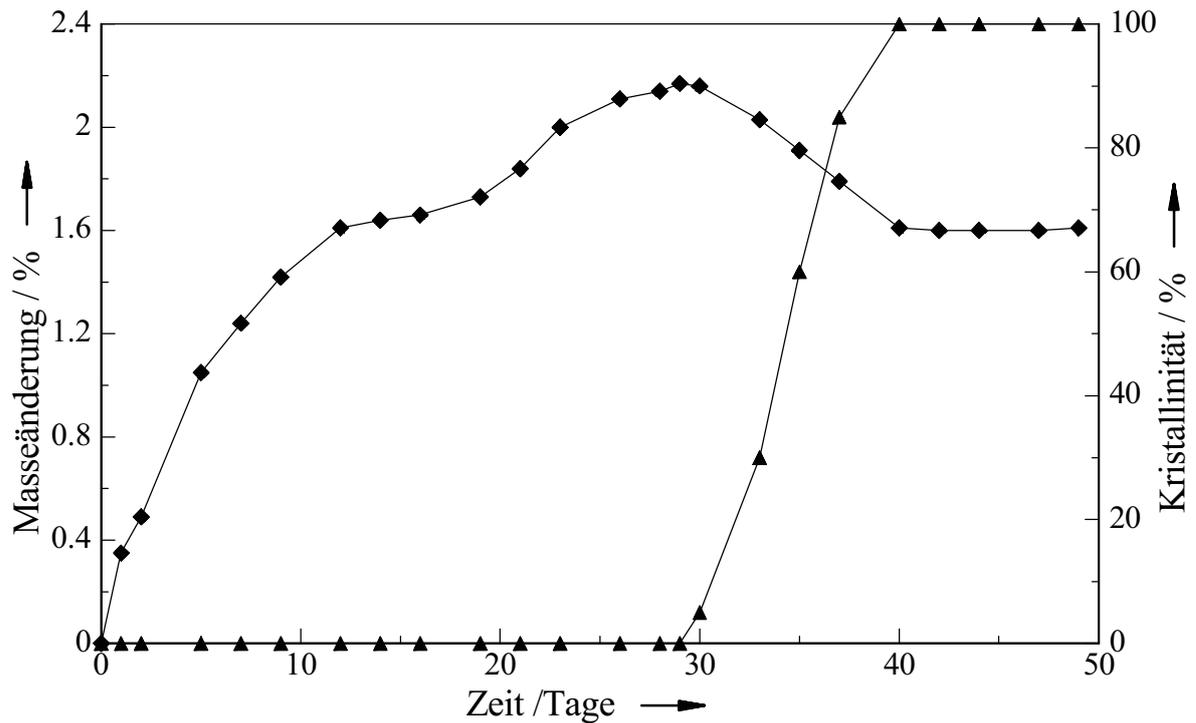


Abb. 6.12: Masseänderung (◆) und Kristallinität (▲) von Lactit-Glas bei 43 % RF.

#### 6.4.5 Sorptionsverhalten von Maltit bei Raumtemperatur

Ähnlich wie Lactit kristallisiert Maltit bei 86 % relativer Feuchte aus einer durch Wassersorption gebildeten Lösung und bei niedrigeren Feuchten direkt aus der Glasphase. Bei 32 und 12 % RF war nur eine geringe Wasseraufnahme, aber keine Rekristallisation erkennbar. Die Kristallisation von Maltit bei 86 bis 43 % RF dauert über einen viel längeren Zeitraum an als die von Lactit; erst nach etwa zwei Monaten ist bei den meisten der untersuchten Feuchten die Rekristallisation abgeschlossen. Auffällig war die Probe bei 75 % RF. Diese zeigte zwei Wochen lang eine Fehlstelle (vielleicht einen kleinen Riss oder eine Verspannung), die sich aber zunächst nicht veränderte. Erst nach zwei Wochen ging von dieser Stelle die Kristallisation aus. Die Sorptionsverläufe sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

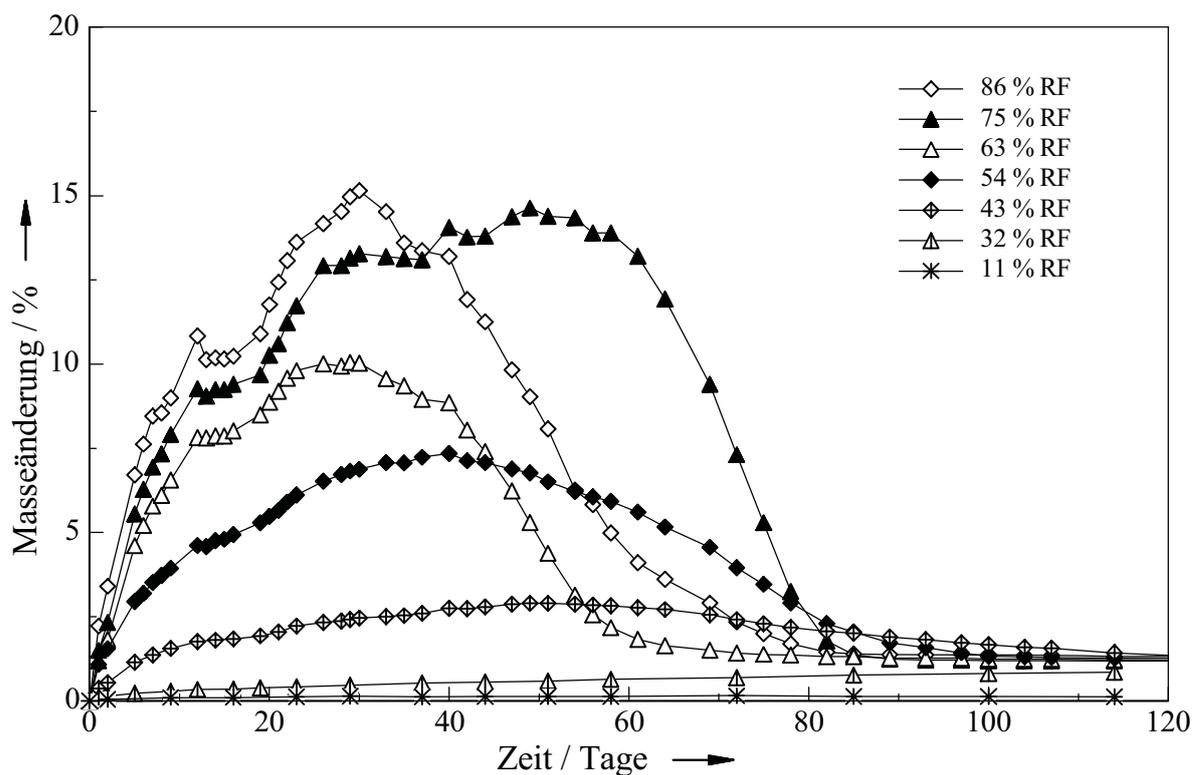


Abb. 6.13: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Maltit bei Raumtemperatur.

#### 6.4.6. Sorptionsverhalten von Isomalt bei Raumtemperatur

Isomalt zeigt ein ganz anderes Sorptionsverhalten als die anderen untersuchten Zucker und Zuckeraustauschstoffe (Abb. 6.14). Der Wassergehalt steigt in den ersten drei Tagen an und blieb danach ungefähr konstant. Die Proben, die bei 86 bis 55 % RF gelagert wurden, wurden nach wenigen Tagen an der Oberfläche matt, veränderten danach ihr Aussehen aber nicht weiter. Die bei 43 % RF und darunter gelagerten Proben blieben glänzend. Aus der Literatur ist bekannt [Jan99], dass glasförmiges Isomalt unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche eine dünne kristalline Schicht bildet, die anscheinend eine gewisse Diffusionsbarriere für Wasser bildet.

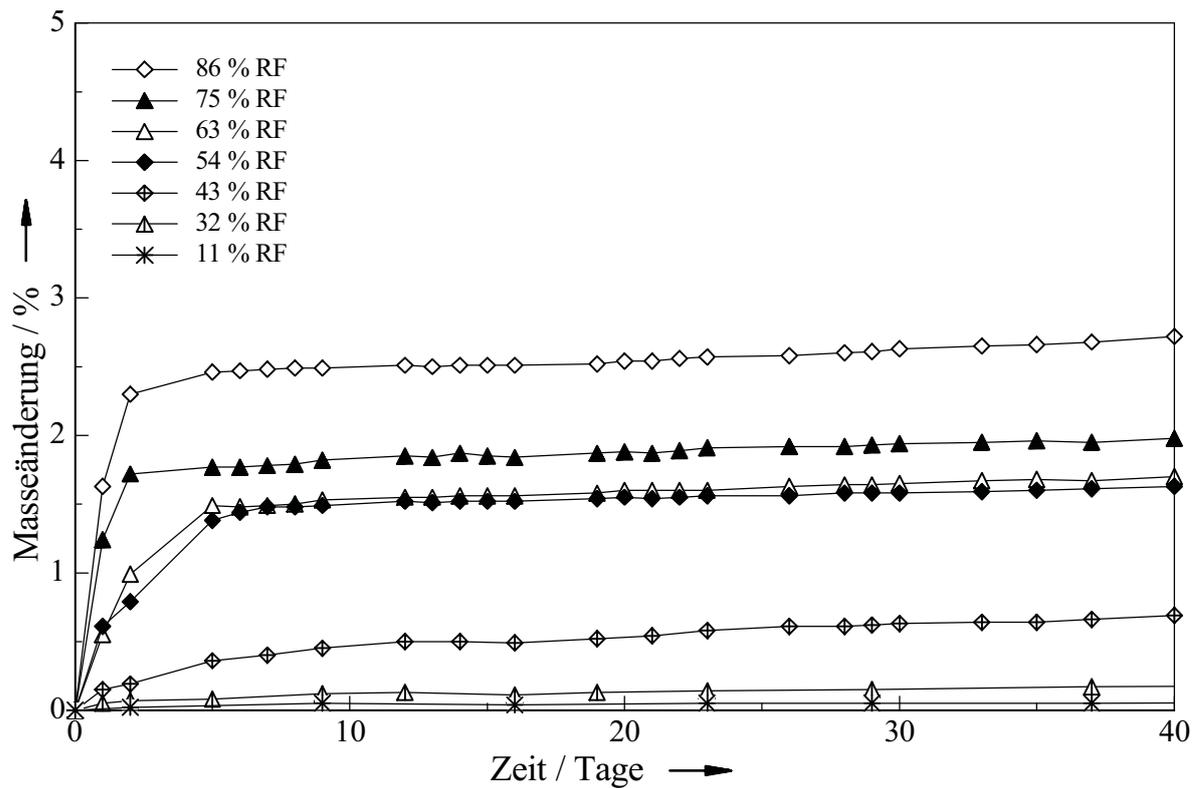


Abb. 6.14: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Isomalt bei Raumtemperatur.

#### 6.4.7 Sorptionsverhalten von Saccharose bei Raumtemperatur

Die Saccharose war beim Aufschmelzen leider schon deutlich erkennbar karamellisiert und gelbbraun verfärbt. Die Proben nehmen immer mehr Wasser auf und bilden nach einiger Zeit eine Lösung. Nur die Probe, die bei 63 % gelagert wurde und am wenigsten karamellisiert war, rekristallisierte. Die Rekristallisation von Saccharose scheint ebenso vom Grad der Karamellisierung wie von der Umgebungsfeuchte abzuhängen. Die Sorptionsverläufe sind in Abbildung 6.15 dargestellt.

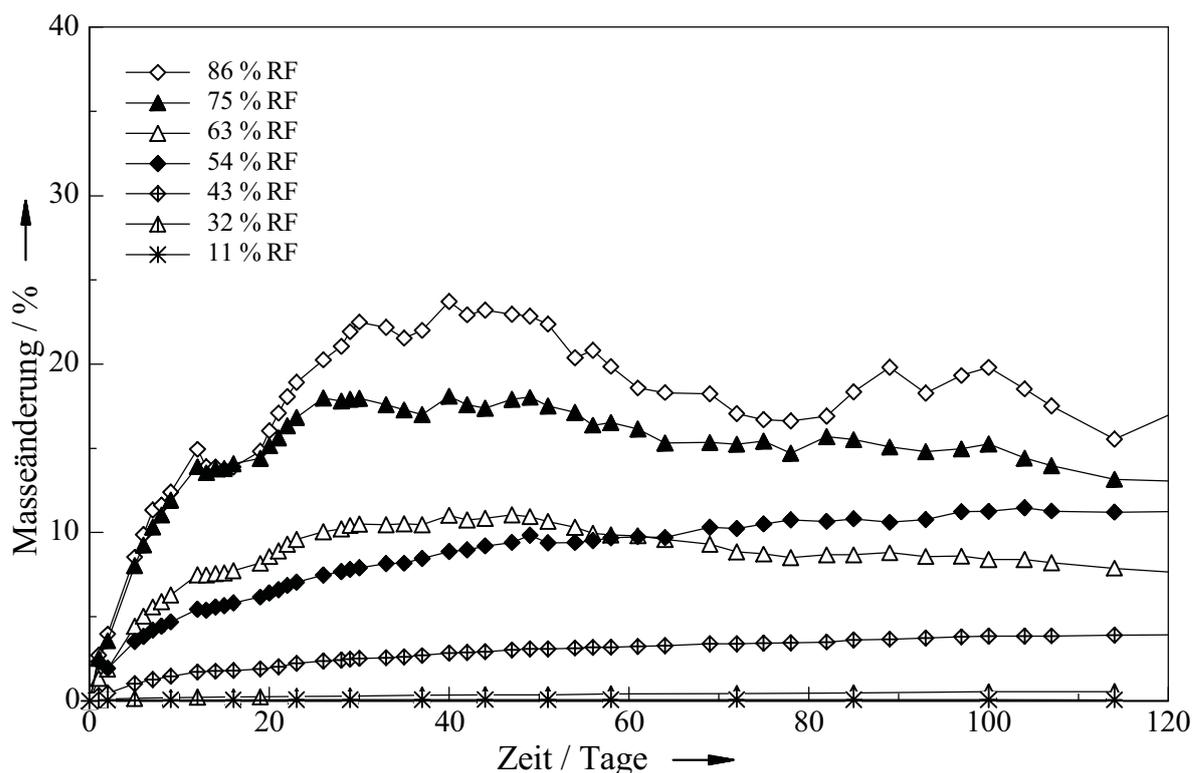


Abb. 6.15: Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Saccharose bei Raumtemperatur.

#### 6.4.8 Kinetische Auswertung des Sorptionsverhaltens

Nach PALMER und DYE besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme bzw. -abgabe der amorphen Zucker und der Rekristallisation [Pal56]. Im ersten Abschnitt nimmt die amorphe Substanz Wasser auf und bildet an der Oberfläche eine gesättigte Lösung. Danach bleibt im Sorptionsgleichgewicht der Wassergehalt über einige Zeit konstant, bevor das Wasser im dritten Abschnitt mit beginnender Kristallisation wieder abgegeben wird.

Die Kinetik der Keimbildung bei der Rekristallisation verläuft als Reaktion erster Ordnung:

$$\frac{dm_t}{dt} = k \cdot (m_0 - m_t) \quad (6.17)$$

Dabei ist der Anteil der amorphen Substanz im Keimbildungsabschnitt ( $t \leq \tau$ ):

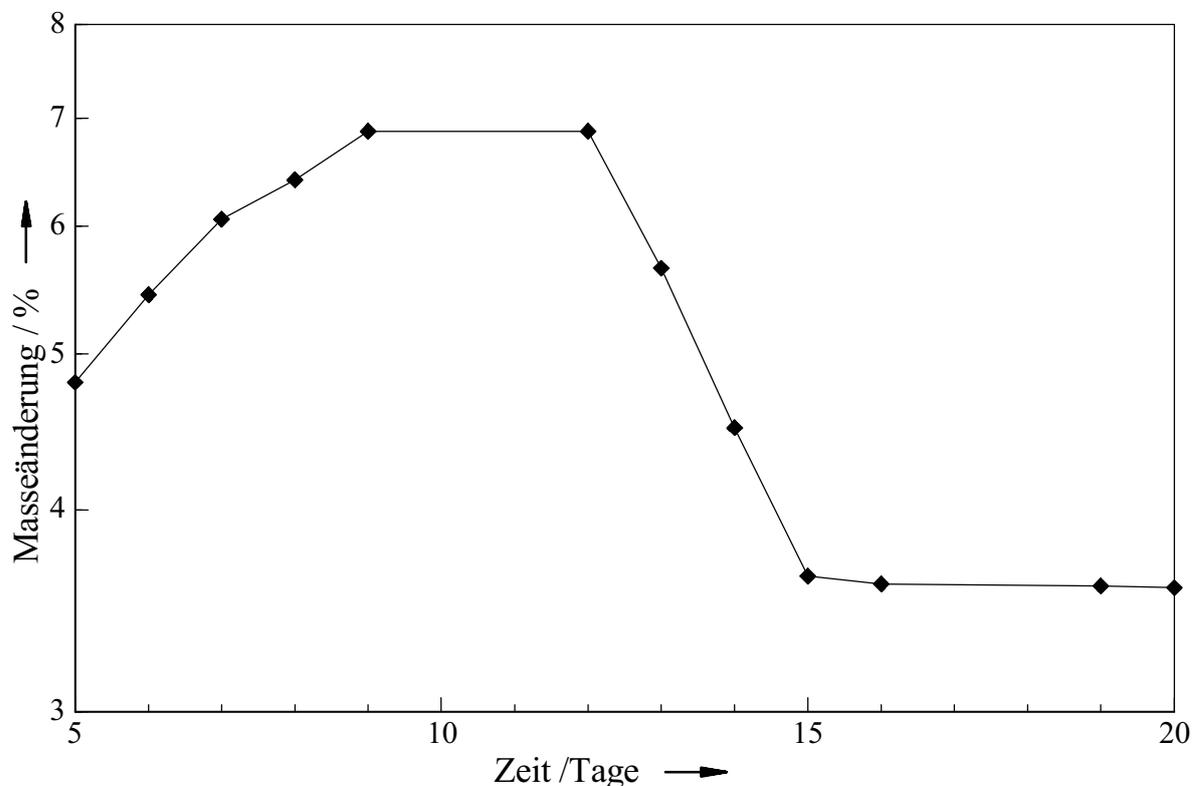
$$m_t = m_0 \left( 1 - \frac{e^{-kt} + kt - 1}{k\tau} \right) \quad (6.18)$$

Im Kristallisationsabschnitt ( $t > \tau$ ) gilt für den amorphen Anteil:

$$\log m_t = \log \left( m_0 \frac{e^{+k\tau} - 1}{k\tau} \right) - \frac{kt}{2.303} \quad (6.19)$$

- $m_t$  : Masse der amorphen Substanz zum Zeitpunkt  $t$   
 $m_0$  : maximale Masse der amorphen Substanz im Sorptionsgleichgewicht  
 $t$  : Zeit  
 $\tau$  : durchschnittliche Keimbildungszeit  
 $k$  : Geschwindigkeitskonstante

Wenn man den Wassergehalt logarithmisch gegen die Zeit aufträgt, sollte sich demnach für den Bereich der Kristallisation eine Gerade ergeben, wie es in Abbildung 6.16 für Lactit bei 63 % RF gut zu erkennen ist (12 bis 15 Tage). Allerdings wird bei den glasförmigen aufgeschmolzenen Proben die Wasserabgabe nicht nur durch die Rekristallisation, sondern auch durch eine gehemmte Diffusion des Wassers innerhalb der Probe beeinflusst.



**Abb. 6.16:** Sorptionsverlauf von Lactit bei 63 % RF, halblogarithmische Auftragung.

### 6.5 Rekristallisation bei 35 °C

Nach den Sorptionsverläufen der glasartig erstarrten Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei Raumtemperatur sollten auch noch jene bei 35 °C aufgenommen werden. Die Rekristallisation sollte theoretisch bei 35 °C deutlich schneller ablaufen als bei Raumtemperatur. Zwar steigt die Löslichkeit der verwendeten Salze -und damit die relative Feuchte- mit der Temperatur nicht wesentlich an, aber der Dampfdruck des Wassers steigt und damit die absolute Wasserdampfmenge über den Lösungen. Dies sollte zu einer schnelleren Wasseraufnahme der amorphen Proben führen. Außerdem steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur an.

Für die Sorptionsmessungen wurden die Weckgläser, die schon für die Messung bei Raumtemperatur verwendet wurden, mit Salzlösungen und Probenriegeln befüllt, in einem Trockenschrank bei 35 °C gelagert. Zum Auswägen wurden die Weckgläser nacheinander aus dem Trockenschrank genommen und auf eine Styroporplatte gestellt, damit sie sich nicht zu stark abkühlten. Die einzelnen Tiegel wurden kurz vor ihrer Wägung zum Abkühlen auf Umgebungstemperatur auf eine dicke Messingplatte gestellt.

### 6.5.1 Sorptionsverhalten von Sorbit bei 35 °C

Glasförmiges Sorbit bildet bei 83 und 74 % RF eine Lösung (Sorptionsverläufe in Abb. 6.17). Darin schwimmen zunächst einige Bällchen aus Kristallnadeln, die sich bei zunehmender Wasseraufnahme -wenn die Löslichkeit erreicht ist- aber wieder auflösen. Bei 83 % RF zeigt die Lösung deutliche Masseschwankungen, die auf Temperaturänderungen der Umgebung zurückzuführen sind. Bei 59, 50 und 43 % RF bilden sich auf der rauhen Oberfläche der Schmelzen nach einigen Wochen weiße Flecken. Diese wachsen bei 59 % RF innerhalb von 40 Tagen zu einer durchkristallisierten Fläche zusammen, wobei ein Teil des aufgenommenen Wassers wieder abgegeben wird.

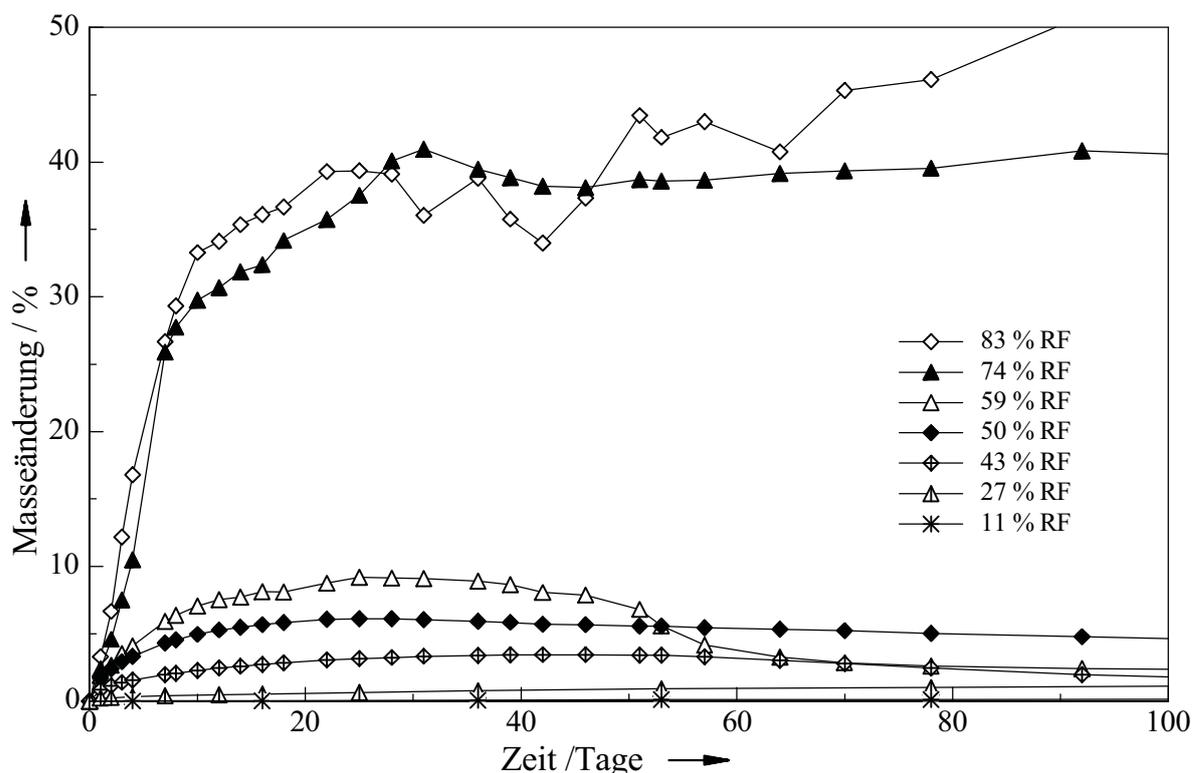
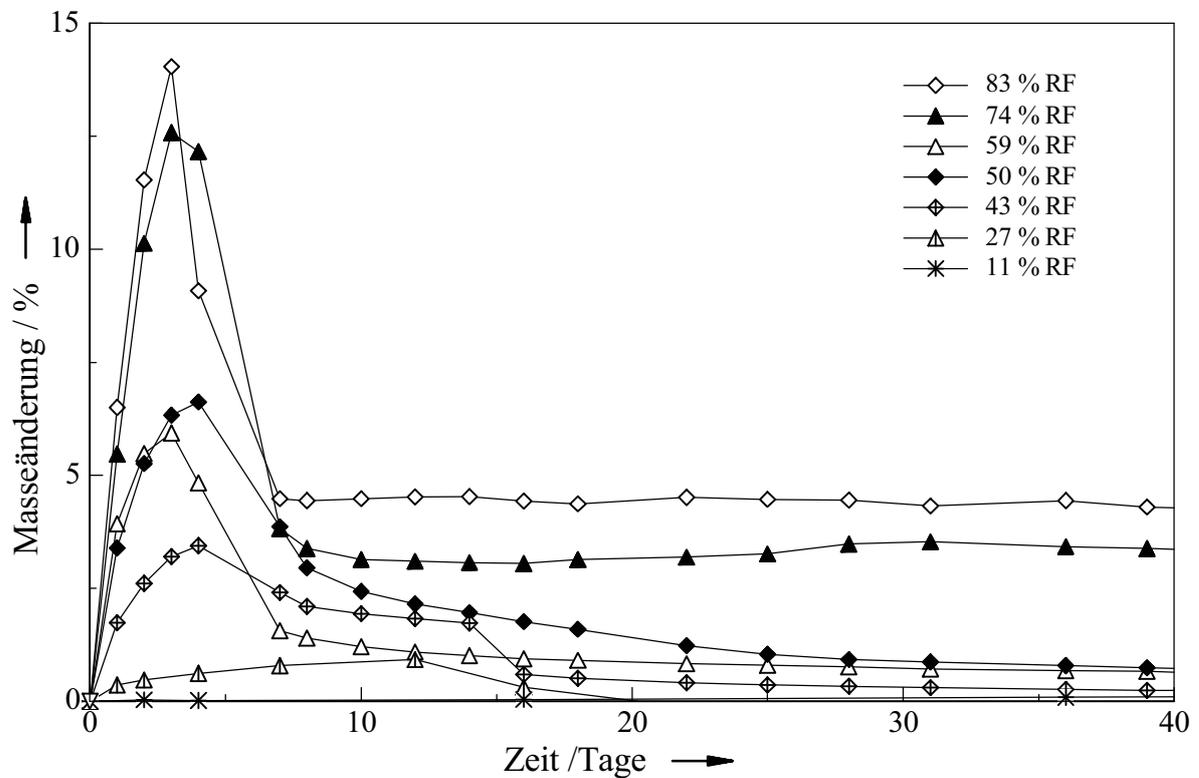


Abb. 6.17: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Sorbit bei 35 °C.

### 6.5.2 Sorptionsverhalten von Glucose bei 35 °C

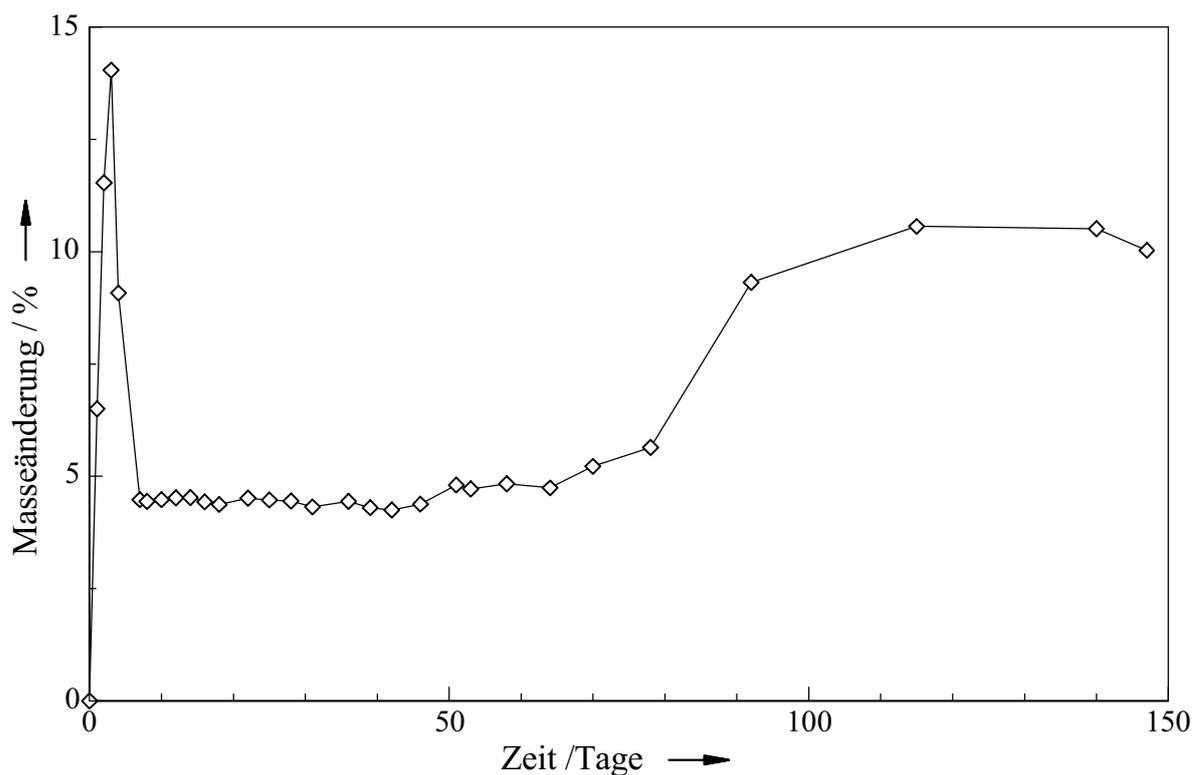
Glasförmige Glucose beginnt bei Feuchten zwischen 83 und 43 % schon nach zwei Tagen zu rekristallisieren (Sorptionsverläufe in Abb. 6.18). Innerhalb einer Woche ist die Rekristallisation abgeschlossen und das aufgenommene Wasser weitgehend

wieder abgegeben; nur bei 50 % und 43 % RF dauert es 8 bzw. 10 Tage. Außer der undurchsichtigen feinkristallinen Masse entstehen wie bei Raumtemperatur und 54 % RF Sphärolithe, die bei dieser höheren Temperatur sogar überwiegen. Bei 43 und 27 % RF liegt die rekristallisierte Glucose nur in Form dieser Sphärolithe vor. Von der bei 43 % RF gelagerten Probe wurde am Ende der Messreihe eine DSC-Messung gemacht. Die Onsettemperatur des Schmelzpeaks liegt bei 142.5 °C, was eindeutig auf eine wasserfreie kristalline  $\alpha$ -Phase hinweist. Erstaunlicherweise beginnt die aufgeschmolzene Glucose bei 27 % RF nach 12 Tagen zu rekristallisieren und ist 24 Tage später vollständig durchkristallisiert; es ist die einzige Probe, die bei dieser Feuchte innerhalb des Beobachtungszeitraumes überhaupt rekristallisiert ist. Allerdings enthält sie möglicherweise noch etwas Wasser in der Schmelze, weil das Kristallwasser nicht vollständig abgegeben wurde (s.u.)



**Abb. 6.18:** Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei 35 °C.

Bei 83 % RF bleibt der Wassergehalt nach der Kristallisation zunächst einige Wochen lang konstant, danach nimmt die rekristallisierte Glucose 70 Tage nach Beginn der Sorptionsmessungen weiteres Wasser auf, bis der Wassergehalt bei etwa 10 % konstant bleibt und damit die stöchiometrische Zusammensetzung von Glucose-Hydrat erreicht ist (Abb. 6.19).



**Abb. 6.19:** Sorptionsverlauf von amorph erstarrter Glucose bei 35 °C und 83 % RF.

Da die Masseänderungen der bei 43 und 27 % RF gelagerten Glucoseproben negative Werte hatten, wurde der Wassergehalt zusätzlich mit der KARL-FISCHER-Titration bestimmt (Tabelle 6.4).

**Tabelle 6.4:** Wassergehalt der rekristallisierten Glucose am Ende der Sorptionsmessungen bei 35 °C, Vergleich der gravimetrischen Bestimmung und der KARL-FISCHER-Titration

Relative Feuchte in %	Wassergehalt gravimetrisch in %	Wassergehalt nach KARL-FISCHER-Titration in %
83	10.03	9.25
74	4.09	4.15
59	0.42	2.28
50	0.45	1.56
43	-0.03	0.71
27	-1.40	0.57

Die Wassergehalte der bei 83 und 74 % RF gelagerten Proben stimmen nach beiden Methoden recht gut überein, die der bei niedrigeren Feuchten gelagerten Proben sind

aber nach den Sorptionsmessungen um ein bis zwei Prozentpunkte zu niedrig. Wahrscheinlich hatte in diesen Fällen das Glucose-Hydrat beim Aufschmelzen sein Kristallwasser nicht vollständig abgegeben, so dass wasserhaltige Schmelzen vorlagen.

### 6.5.3 Sorptionsverhalten von Lactit bei 35 °C

Die Sorptionsverläufe für glasförmiges Lactit bei 35 °C sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Bei 83 % RF bildet sich der erste Kristallkeim bereits nach zwei Tagen. Nach einiger Zeit hat das verbliebene Glas so viel Wasser aufgenommen, dass es eine Lösung bildet; die Kristallisation aus dieser Lösung dauert recht lange (29 Tage) und reicht bis zum Boden des Sorptionsgefäßes. Am Ende der Rekristallisation beträgt der Wassergehalt gut 5 %, wie es der stöchiometrischen Zusammensetzung von Lactit-Monohydrat entspricht. Bei den geringeren Feuchten kristallisiert Lactit innerhalb weniger Tage nach der Keimbildung an der Oberfläche sphärolithisch. Die gebildete Kristallschicht verhindert ein weiteres Eindringen von Wasser in die unteren Glasschichten und deren Rekristallisation. Der Wassergehalt in den bei 50 und 43 % RF gelagerten Proben liegt daher, nachdem sich eine Kristallschicht an der Oberfläche gebildet hat, unterhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung von 5 % und bleibt über Wochen ziemlich konstant.

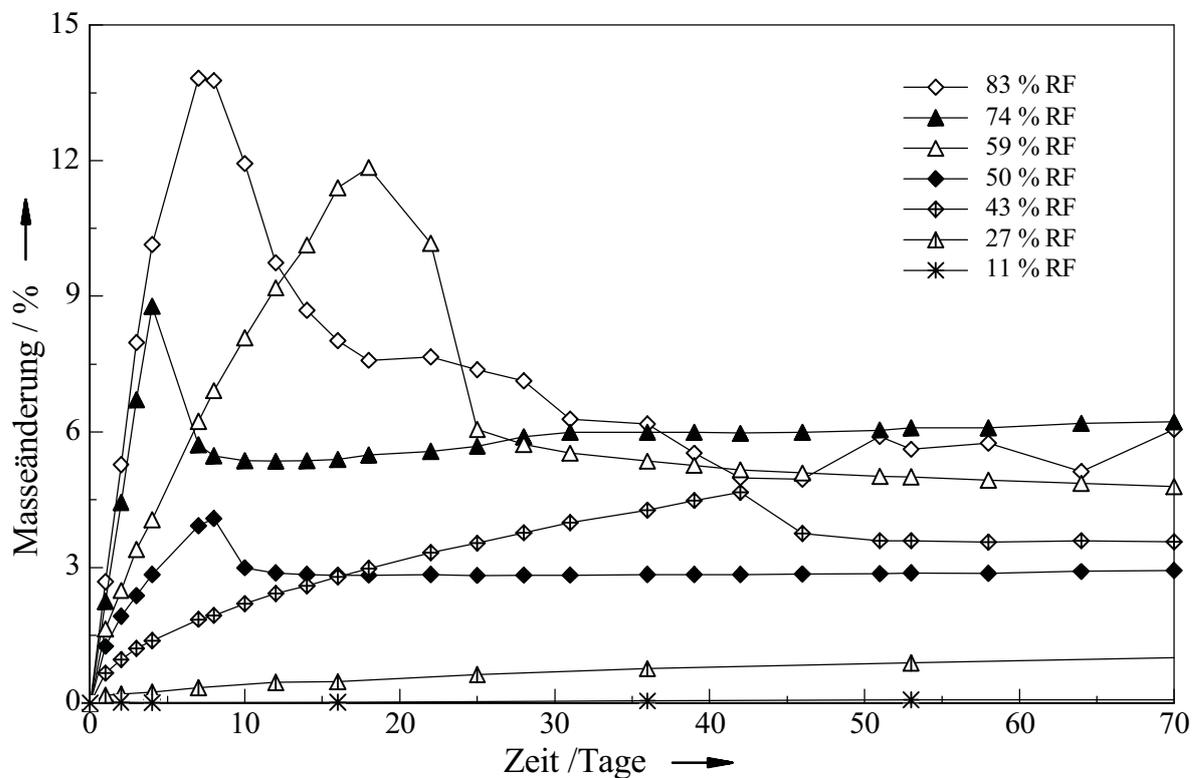


Abb. 6.20: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Lactit bei 35 °C.

### 6.5.4 Sorptionsverhalten von Maltit bei 35 °C

Glasförmiges Maltit rekristallisiert bei 35 °C langsamer als Lactit, wie aus den Sorptionsverläufen (Abb. 6.21) erkennbar ist. Nach der Keimbildung dauert es meist zwei bis drei Wochen, bis die Proben durchkristallisiert sind; die kristalline Schicht befindet sich aber nicht nur an der Oberfläche wie bei Lactit, sondern Maltit ist bis zum Tiegelboden durchkristallisiert. Die Rekristallisation von Maltit bei 35 °C verläuft deutlich nach zwei unterschiedlichen Mechanismen. Bei 83, 74 und 59 % RF bildet sich zunächst unter Wasseraufnahme eine Lösung, aus der dann die Kristalle entstehen; bei den niedrigeren Feuchten rekristallisiert Maltit dagegen direkt aus der Glasphase. Man kann den Wechsel zwischen den beiden Mechanismen auch in den Sorptionsverläufen erkennen, denn die Wasseraufnahme beträgt bei 83, 74 und 59 % RF ungefähr das Dreifache der bei geringeren Feuchten. Außerdem steigt die Zeit bis zur Keimbildung der Kristallisation von 83 bis 59 % RF zunächst deutlich an (7, 22 und 39 Tage); bei 50 und 43 % RF ist sie dann wieder niedriger (12 bzw. 36 Tage).

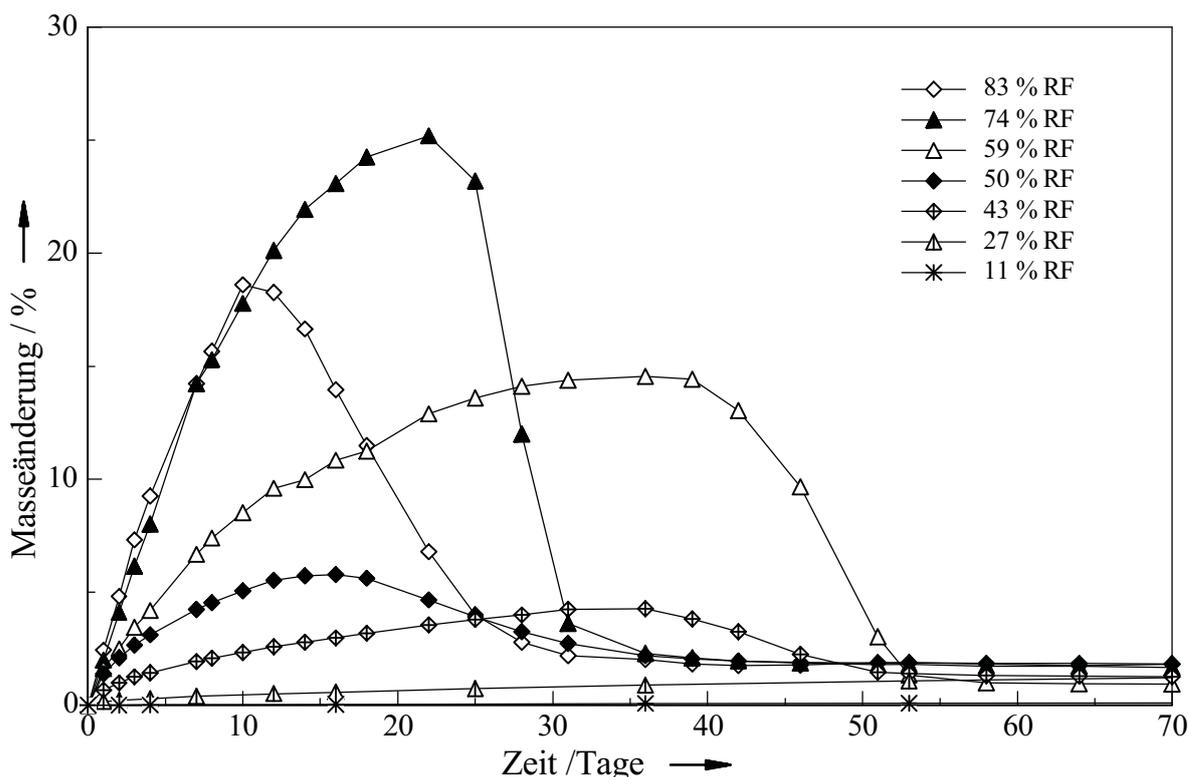


Abb. 6.21: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Maltit bei 35 °C.

### 6.5.5 Sorptionsverhalten von Isomalt bei 35 °C

Das aufgeschmolzene Isomalt beginnt bei 35 °C und 83 bis 43 % RF schon nach zwei Tagen zu rekristallisieren (Sorptionsverläufe in Abb. 6.22). Die Proben werden zunächst oberflächlich trübe, bei 83 bis 59 % RF werden im weiteren Verlauf auch

die tieferen Schichten milchig. In diesen Proben entspricht der Wassergehalt, der sich als konstanter Wert am Ende der Rekristallisation einstellt, ungefähr der stöchiometrischen Zusammensetzung von Isomalt, bestehend aus wasserfreiem GPS und GPM-Dihydrat. Bei 50 und 43 % RF behindert die oberflächliche Kristallschicht ein weiteres Eindiffundieren von Wasser in die tieferen Schichten. Der Wassergehalt bleibt ziemlich konstant und die Kristallisation wird sehr langsam.

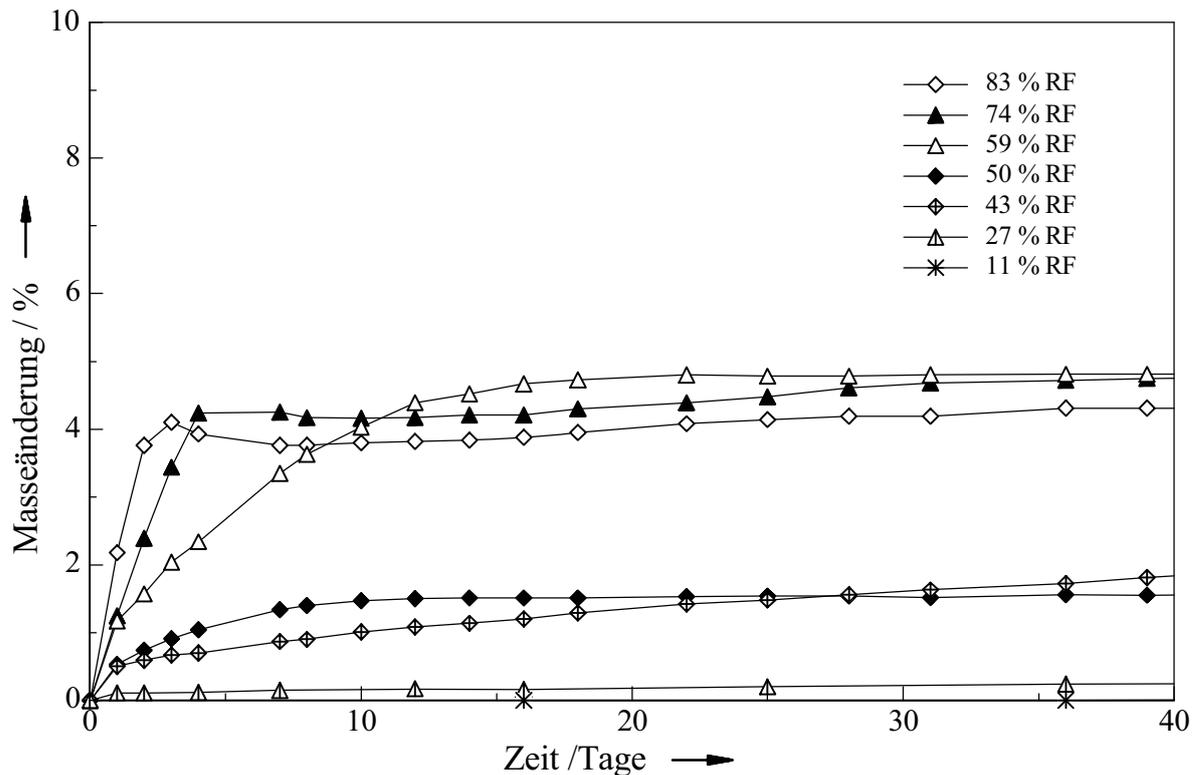


Abb. 6.22: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Isomalt bei 35 °C.

### 6.5.6 Sorptionsverhalten von Saccharose bei 35 °C

Saccharose war für die Sorptionsmessungen bei 35 °C vorsichtiger aufgeschmolzen worden als für die Messungen bei Raumtemperatur, damit sie nicht wieder so stark karamellisierte. Die Proben waren daher nur hellgelb bis orange gefärbt. Nach zwei Tagen haben die bei 83 bis 43 % RF gelagerten Proben angefangen zu rekristallisieren. Durch das Kristallisieren reiner Saccharose aus dem karamellisierten Glas reichern sich die Zersetzungsprodukte in dem Glas immer mehr an und erhöhen dessen Wassersorptionsneigung. Im Gegensatz zu den meisten anderen aufgeschmolzenen Zuckern und Zuckeraustauschstoffen nimmt der Wassergehalt bei allen Proben auch nach Beginn der Kristallisation weiter zu; bei 83 und 74 % RF nimmt das restliche Glas so viel Wasser auf, dass sich eine Lösung bildet. Der unterschiedliche Wassergehalt ist in den Sorptionsverläufen (Abb. 6.23) deutlich erkennbar. Nach einigen Wochen sind bei 59 % RF ca. 60 % des Tiegelinhalts kristallisiert; bei 74 und 83 % RF ist weniger kristallisiert, weil diese Proben stärker karamellisiert waren. Später haben die Proben bei 83, 74 und 59 % RF so viel

Wasser aufgenommen, dass die Löslichkeitsgrenze der gebildeten Kristalle unterschritten wird und diese sich teilweise wieder auflösen.

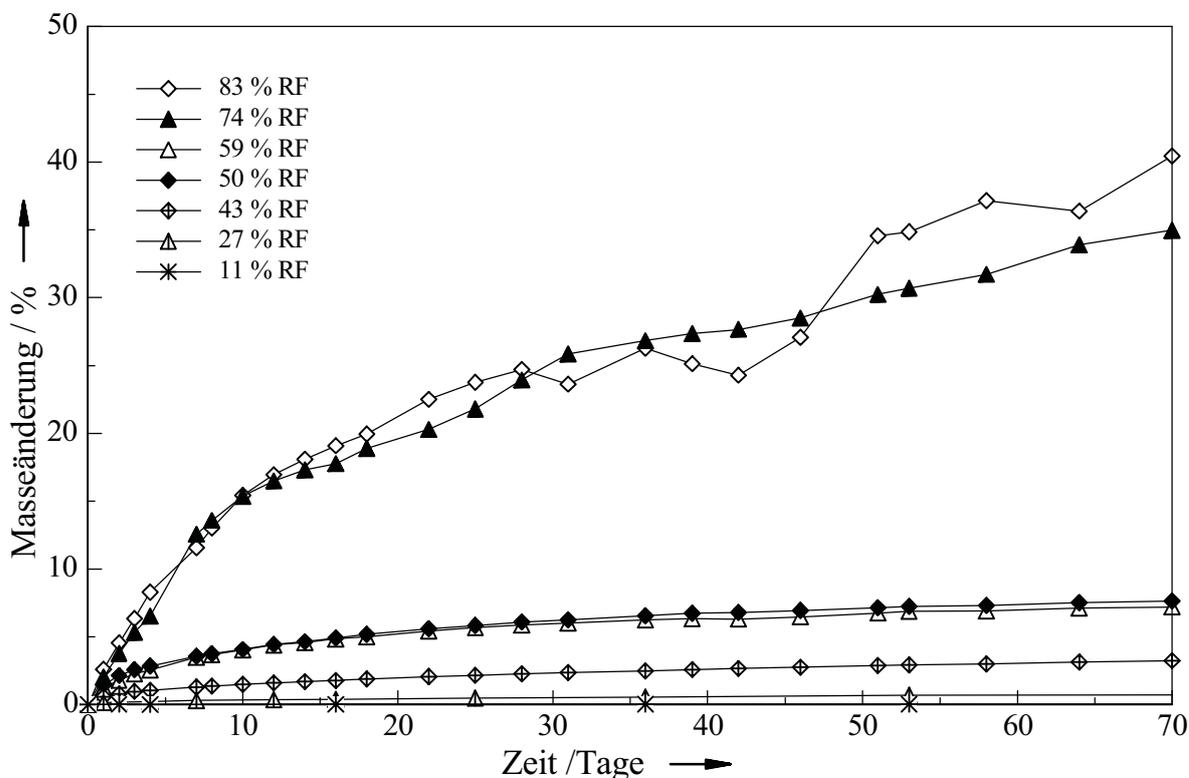


Abb. 6.23: Sorptionsverläufe von amorph erstarrender Saccharose bei 35 °C.

## 6.6 Rekristallisation bei 5 °C

Um die Rekristallisation der glasförmigen Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei tieferer Temperatur zu untersuchen, wurden die Proben wie bei den anderen Rekristallisationsexperimenten hergestellt und in einem Kühlschrank gelagert, dessen durchschnittliche Temperatur zu 5 °C ermittelt wurde. Da bei den höheren Temperaturen bei 12 und 32 % RF nur eine geringfügige Wasserversorption und praktisch keine Rekristallisation gemessen worden war, wurde bei 5 °C auf diese Feuchten verzichtet. Auch auf eine Messung bei 100 % RF wurde verzichtet, da diese bei höheren Temperaturen nur eine Wasserversorption zeigte, die zur Bildung einer Lösung führte. Nach fünf Monaten wurden die Messungen abgebrochen.

### 6.6.1 Sorptionsverhalten von Sorbit bei 5 °C

Die Sorptionsverläufe für Sorbit sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Bei 88 % RF bilden sich nach einer Woche Lagerung die ersten Kristalle, die nach zwei weiteren Tagen zu einer zusammenhängenden Schicht zusammenwachsen. Im weiteren Verlauf der Lagerung sorbiert diese Probe noch mehr Wasser und wölbt sich in dem Aluminiumgefäß auf. Bei 72 % RF bilden sich nach 9 Tagen, bei 76 und 59 % RF nach 6 Wochen die ersten weißen Flecken. Bei 76 und 72 % RF wachsen diese

innerhalb einiger Wochen zu einer durchgehenden rekristallisierten Masse zusammen. Von der bei 76 % RF gelagerten Probe wurde am Ende der Messreihe eine DSC-Messung gemacht. Ein großer Peak mit einer Onsettemperatur von 45.2 °C neben zwei deutlich kleineren Peaks bei höheren Temperaturen zeigt, dass bei der Rekristallisation überwiegend das Sorbit-Hydrat, wenn auch nicht ganz phasenrein, entstanden ist.

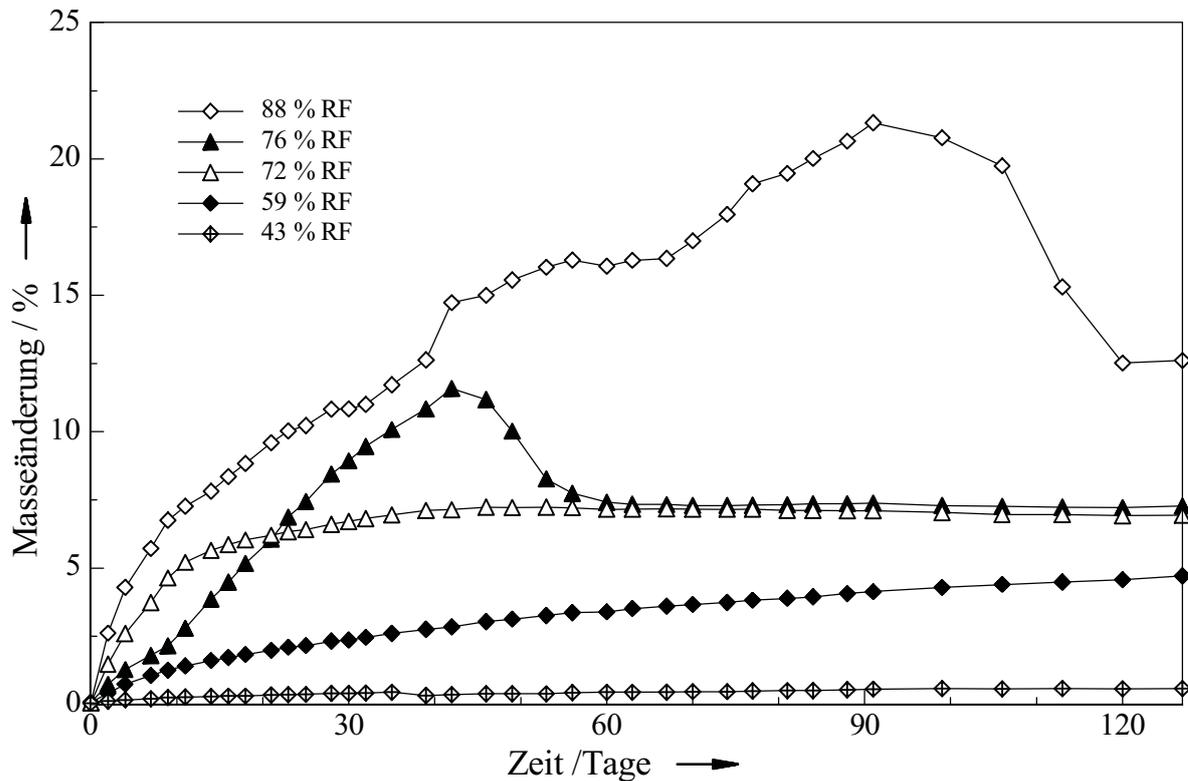


Abb. 6.24: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Sorbit bei 5 °C.

### 6.6.2 Sorptionsverhalten von Glucose bei 5 °C

Wie auch bei den höheren Temperaturen rekristallisiert Glucose von den untersuchten Zuckern und Zuckeraustauschstoffen am schnellsten (Abb. 6.25). Nach etwa einer Woche haben sich in den bei 88, 76, und 72 % RF gelagerten Proben bereits Keime gebildet; die Rekristallisation ist zwei bis drei Wochen später abgeschlossen. Bei 59 % RF beginnt Glucose-Glas nach einem Monat zu rekristallisieren, in diesem Fall dauert die vollständige Kristallisation vier Monate. Wie die Glucose-Proben, die bei Raumtemperatur gelagert worden waren, haben die bei 5 °C rekristallisierten Proben ein feinkristallines Aussehen und einen Endwassergehalt von 10 bis 15 %, wie er dem Hydrat entspricht. Von der bei 76 % RF gelagerten Probe wurde eine DSC-Messung gemacht, die bestätigte, dass das Hydrat entstanden war.

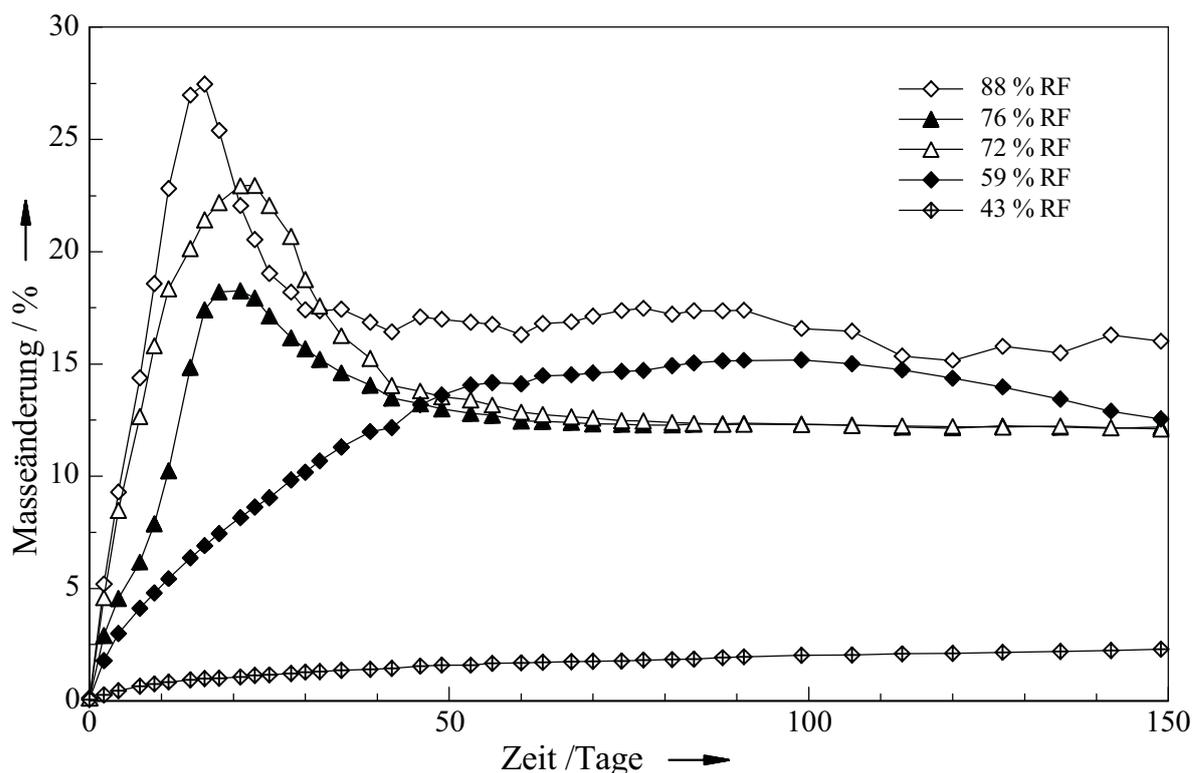


Abb. 6.25: Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Glucose bei 5 °C.

### 6.6.3 Sorptionsverhalten von Lactit bei 5 °C

Die Rekristallisation von Lactit läuft bei 5 °C nach einem anderen Mechanismus ab als bei den höheren Temperaturen. Die Proben nehmen deutlich mehr Wasser auf, bevor sie anfangen zu rekristallisieren, und rekristallisieren viel langsamer (Sorptionsverläufe in Abb. 6.26). Der maximale Wassergehalt liegt bei fast 50 %, bei Raumtemperatur und 35 °C dagegen bei 15 bis 20 %. Anders als bei den höheren Temperaturen ist die Kristallisation nicht wenige Stunden oder Tage nach Beginn der Keimbildung abgeschlossen, sondern zieht sich wie bei Maltit über mehrere Wochen hin. Nur bei 88 und 72 % RF ist die Kristallisation innerhalb der Messzeit von fünf Monaten beendet, während sie bei Raumtemperatur und 35 °C nur zwei bis drei Wochen gedauert hat. Dabei reichen die Kristalle bis in die Tiefe der Probe hinein und bilden nicht nur eine oberflächliche Schicht, die eine weitere Diffusion von Wasser verhindert. Durch die tiefe Temperatur scheint die Keimbildung stark gehemmt zu sein: bei 76 % RF hat sich selbst nach 5 Monaten noch kein Kristallkeim gebildet.

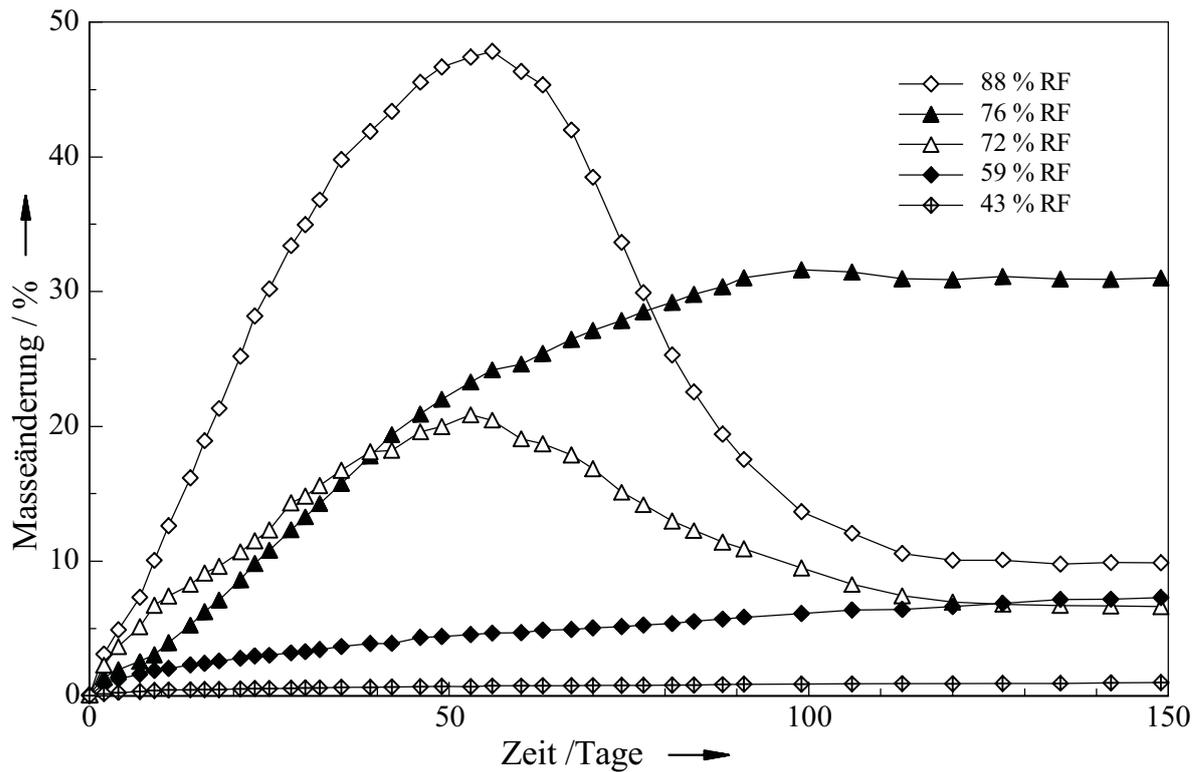


Abb. 6.26: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Lactit bei 5 °C.

#### 6.6.4 Sorptionsverhalten von Maltit bei 5 °C

Auch glasförmiges Maltit nimmt bei 5 °C mehr Wasser auf als bei den höheren Temperaturen (Abb. 6.27). Die Keimbildung setzt bei 88, 76 und 59 % RF nach sieben bis zehn Wochen ein, also deutlich später als bei den höheren Temperaturen. Die Kristalle wachsen langsam, nur bei 76 % RF ist die Rekristallisation innerhalb der Messzeit von fünf Monaten abgeschlossen.

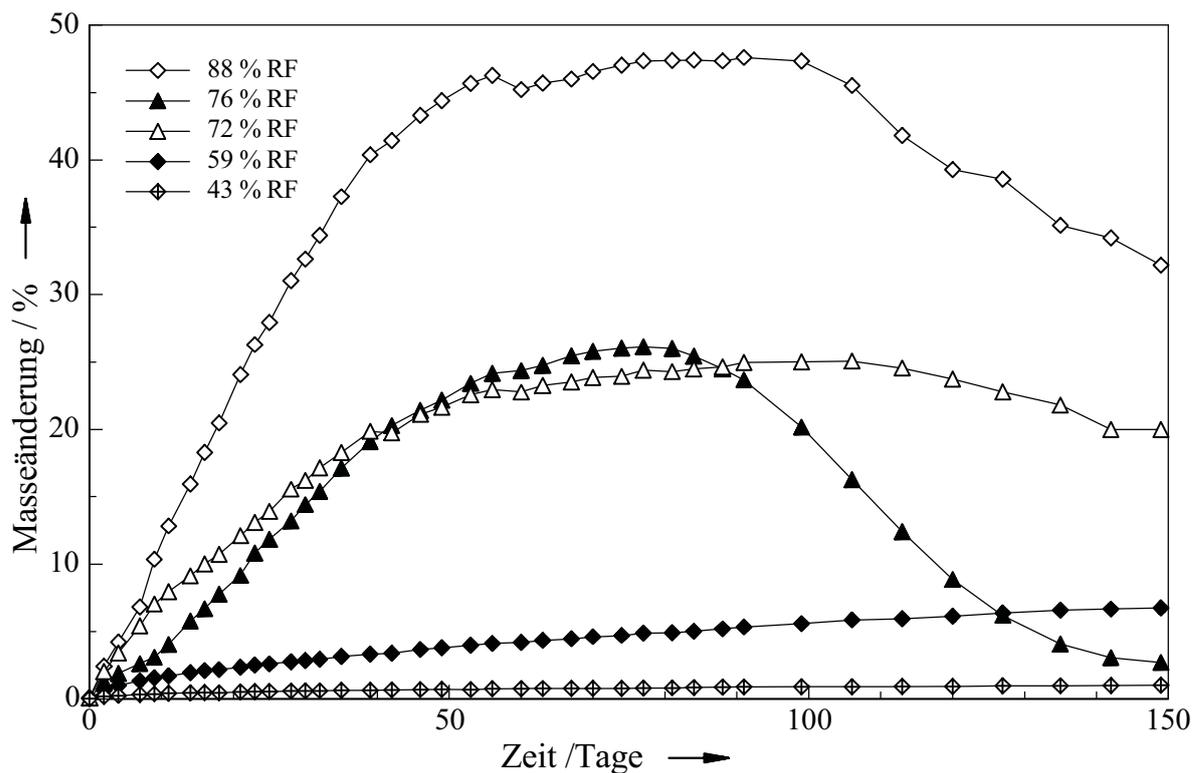


Abb. 6.27: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Maltit bei 5 °C.

### 6.6.5 Sorptionsverhalten von Isomalt bei 5 °C

Die Sorptionsverläufe von Isomalt bei 5 °C sind in Abbildung 6.28 dargestellt. Anders als bei höheren Temperaturen bildet sich bei 88 bis 72 % RF keine kristalline Schicht auf der Oberfläche der Isomaltproben aus, sondern sie bilden unter starker Wasseraufnahme eine Lösung, in der allerdings vereinzelte Kristalle schwimmen. Der Wassergehalt liegt deutlich über der stöchiometrischen Zusammensetzung von kristallinem GPS und GPM-Dihydrat mit 5 % Wassergehalt, wie er bei den höheren Temperaturen als Endwert erreicht wurde. Bei dieser tieferen Temperatur ist offensichtlich die Ausbildung einer kristallinen Schutzschicht verhindert. Bei den niedrigeren Feuchten bleiben die Proben glasförmig, bilden aber ebenfalls keine matte Schicht an der Oberfläche aus.

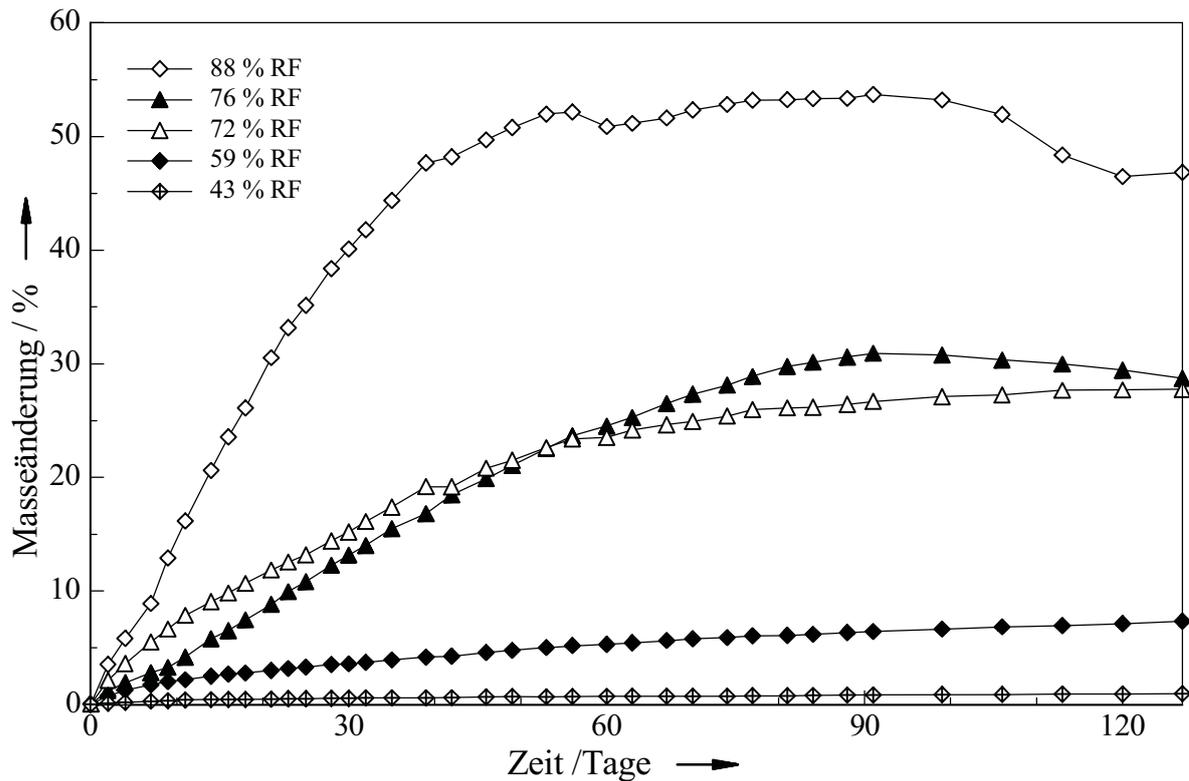


Abb. 6.28: Sorptionsverläufe von amorph erstarrtem Isomalt bei 5 °C.

### 6.6.6 Sorptionsverhalten von Saccharose bei 5 °C

Trotz des vorsichtigen Aufschmelzens war die Saccharose für die Sorptionsmessungen bei 5 °C wieder ziemlich karamellisiert. Die glasförmigen Saccharoseproben nahmen wieder unter der Ausbildung von Lösungen Wasser aus der Umgebung auf. Bei 72 % RF bildete sich nach 9 Tagen ein Sphärolith in der Lösung, der langsam wuchs, aber nicht zu einer vollständigen Rekristallisation führte. Die Lösung sorbierte auch weiterhin Wasser, und der Sphärolith wurde nach einiger Zeit wieder kleiner, da die Löslichkeitsgrenze der Kristalle unterschritten wurde. Bei 59 % RF bildete sich nach 120 Tagen aus der Lösung ein Sphärolith. Im Verlauf der Messung schwankten die Massen der entstandenen Saccharoselösungen durch äußere Einflüsse wie Temperaturänderungen erheblich. In Abbildung 6.29 sind die Sorptionsverläufe für die ersten 100 Tage angegeben.

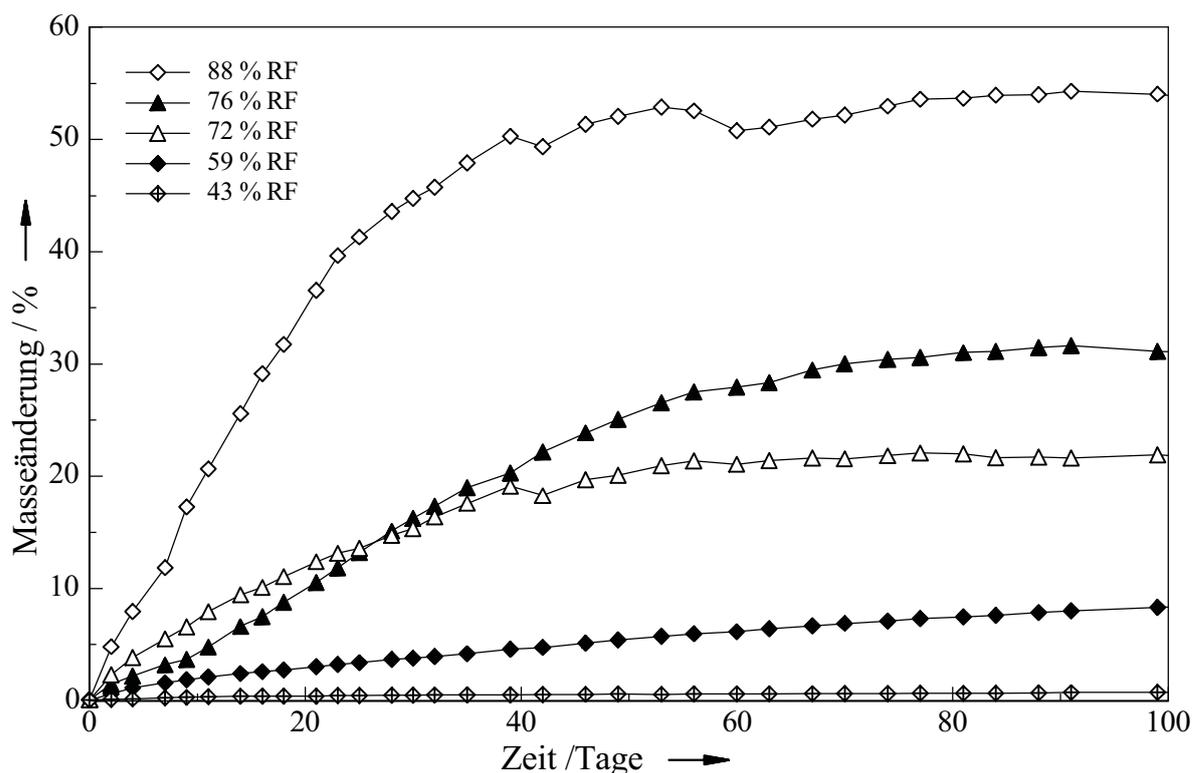


Abb. 6.29: Sorptionsverläufe von amorph erstarrter Saccharose bei 5 °C.

### 6.7 Einfluss der Herstellungsmethode auf die Rekristallisation

Außer den glasförmigen Zuckern und Zuckeraustauschstoffen sollten zum Vergleich auch die gefriergetrockneten in ihrem Rekristallisationsverhalten untersucht werden. Dazu wurde eine kleine Menge (20 bis 40 mg) in einem Wägeglas mit Schliffstopfen eingewogen und dann offen bei 32 % RF gelagert. Die Masseänderung wurde wie bei den glasförmigen Proben gravimetrisch verfolgt (Abb. 6.30).

Die gefriergetrockneten Zucker und Zuckeraustauschstoffe haben eine größere spezifische Oberfläche als die glasförmigen Proben und damit auch eine höhere Sorptionsneigung. Daher rekristallisieren sie bei 32 % RF schon innerhalb weniger Tage, während die glasförmigen Proben bei 32 % RF fast kein Wasser sorbiert haben. Glucose ist innerhalb von zwei Tagen schon vollständig rekristallisiert, bestätigt also die Ergebnisse der Sorptionsmessungen an den glasförmigen Proben, dass Glucose von den untersuchten Zuckern und Zuckeraustauschstoffen die größte Sorptionsneigung und Rekristallisationsgeschwindigkeit hat. Anders als die glasförmige Glucose bildet gefriergetrocknete Glucose beim Rekristallisieren bei Raumtemperatur nicht das Hydrat, sondern eine wasserfreie Phase.

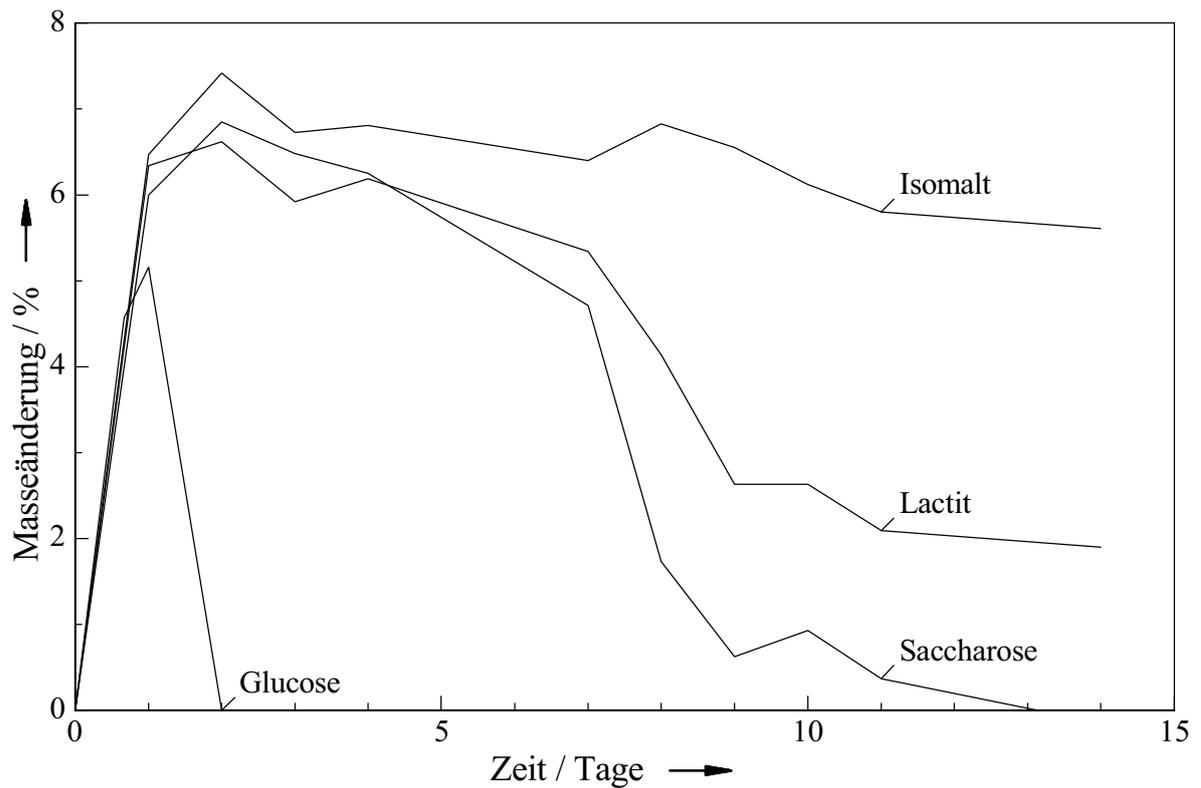


Abb. 6.30: Sorptionsverhalten von gefriergetrockneten Proben bei 32 % RF.

### 6.8 Beobachtung des Rekrystallisationsverlaufes mit NIR

In Abbildung 6.31 sind die NIR-Spektren von kristalliner (nachkristallisiertem Puderzucker) und amorpher (gefriergetrockneter) Saccharose dargestellt. Bei kristalliner Saccharose sind mehr einzelne Peaks erkennbar und die Linien deutlich feiner aufgespalten als bei amorpher. Die unterschiedliche Gesamtintensität liegt an unterschiedlichen Korngrößen und Oberflächenbeschaffenheiten (Poren in den gefriergetrockneten Kugeln). Da sich die beiden Spektren deutlich unterscheiden, bietet sich die Möglichkeit an, den Rekrystallisationsverlauf in situ zu verfolgen. Besonders charakteristisch ist die Bande bei 1440 nm in dem Spektrum von kristalliner Saccharose.

Um den Rekrystallisationsverlauf in situ zu verfolgen, wurde die Messzelle 2 cm hoch locker mit gefriergetrockneten Kugeln Saccharose gefüllt. Die Spektren wurden ohne Stopfen aufgenommen, weil die gefriergetrockneten Kugeln beim Rekrystallisieren zusammenschrumpfen und verhindert werden sollte, dass das Saccharose-Spektrum von dem des Teflonstopfens überlagert würde. Nachdem das Spektrum der amorphen Saccharose aufgenommen war, wurde die Probe zum Rekrystallisieren bei 86 % RF gelagert und jeweils nach einer halben Stunde erneut vermessen. In Abbildung 6.32 sind die Spektren dargestellt, nachdem die Saccharose 0.5 bzw. 4.5 Stunden gelagert worden war.

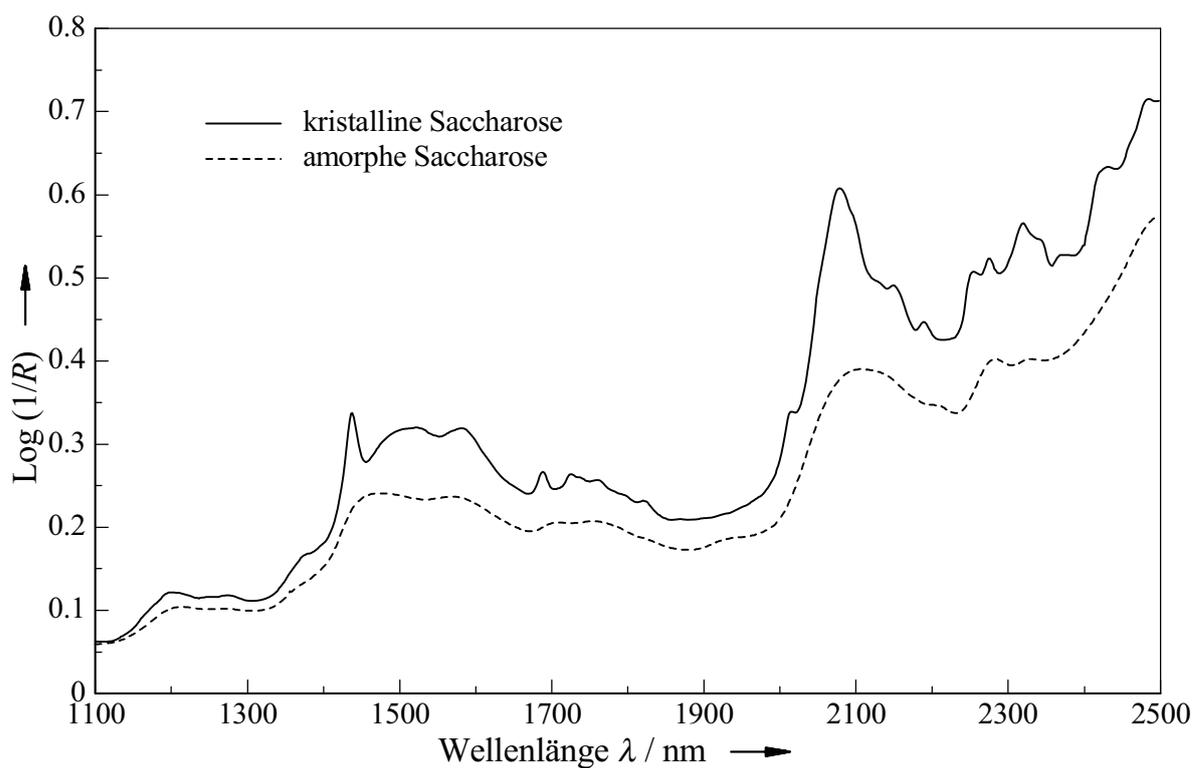


Abb. 6.31: NIR-Spektren von amorpher und kristalliner Saccharose.

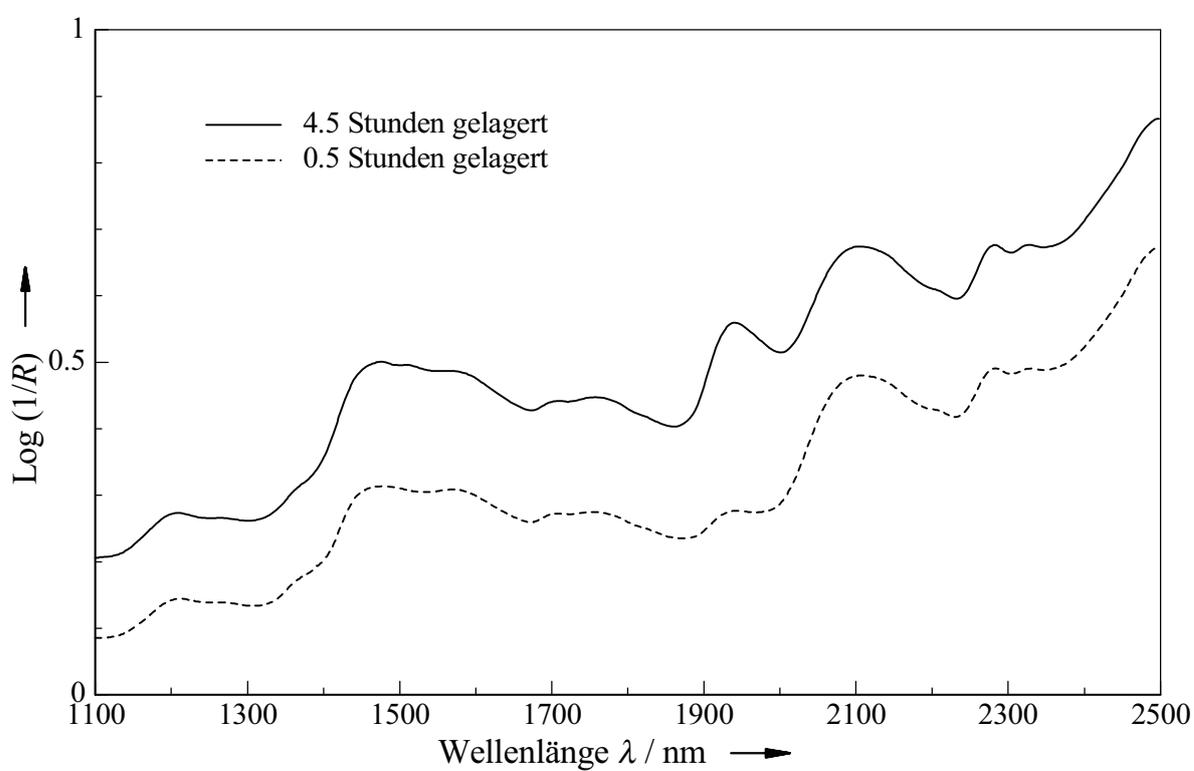
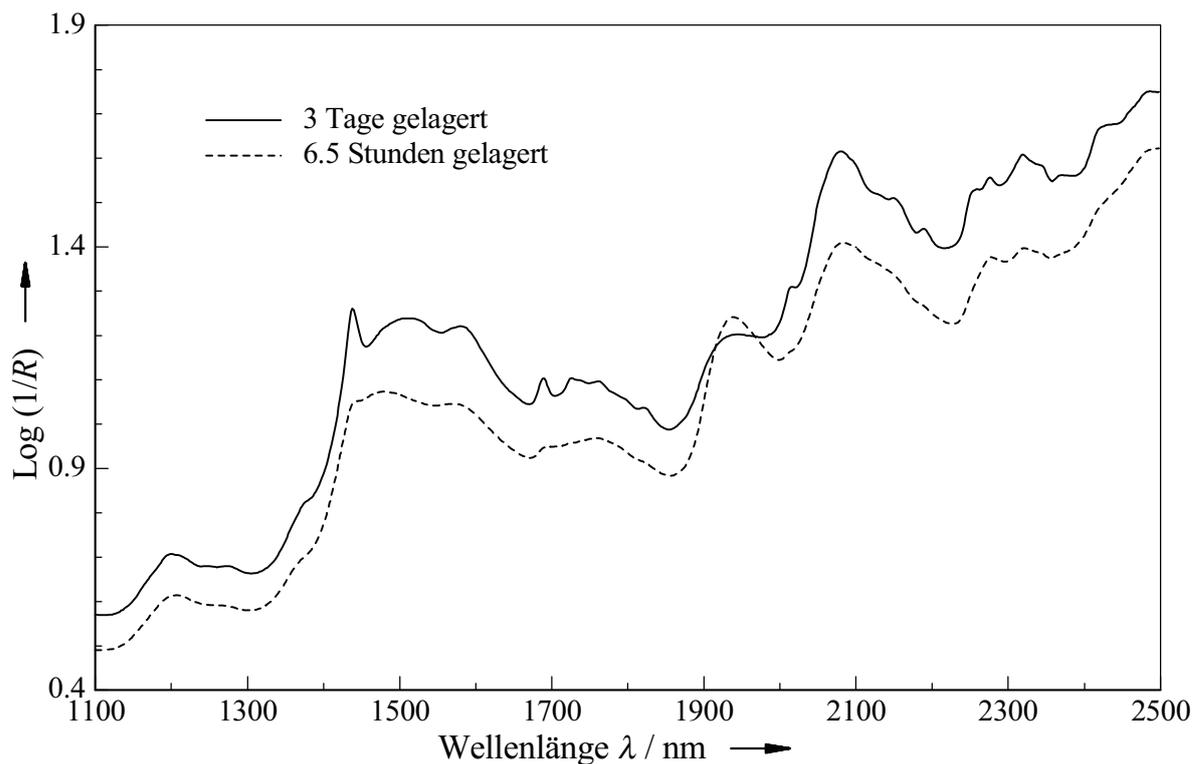


Abb. 6.32: NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose nach 0,5 bzw. 4,5 Stunden Lagerung.

Es ist deutlich erkennbar, dass im Verlauf der Lagerung bei 1940 nm ein weiterer Peak herauswächst. Dieser ist (vgl. Kapitel 5) auf eine Wechselwirkung mit Wasser zurückzuführen. Nach fünf Stunden schrumpfen die gefriergetrockneten Kugeln auf etwa ein Fünftel ihrer ursprünglichen Größe zusammen. Im NIR-Spektrum erkennt man das daran, dass die Gesamtintensität deutlich ansteigt; die folgenden Spektren müssen daher in einem anderen Maßstab dargestellt werden (Abb. 6.33).

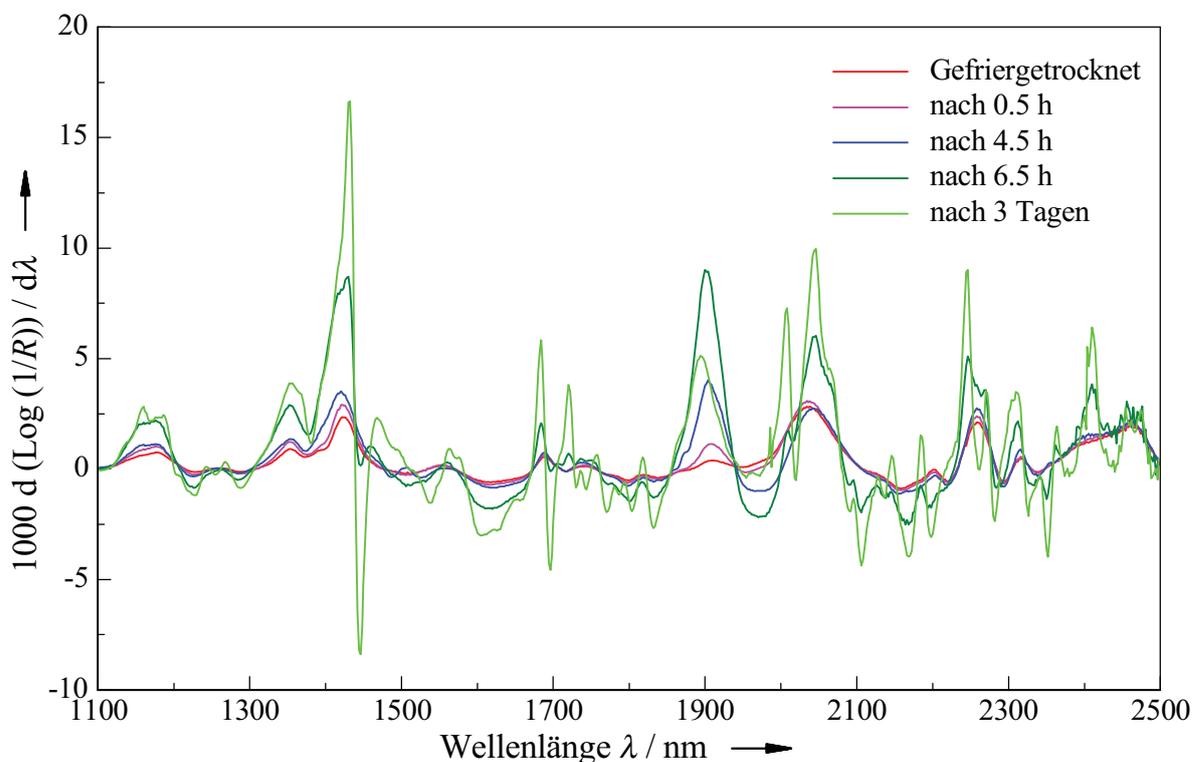


**Abb. 6.33:** NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose nach 6.5 Stunden bzw. 3 Tagen Lagerung.

Nach 6.5 Stunden Lagerung ist schwach erkennbar, dass weitere Peaks bei 1440 und 1690 nm aus dem Spektrum herauswachsen, die auf eine beginnende Rekrystallisation hindeuten. Wie im NIR-Spektrum nach drei Tagen erkennbar ist, wird im Verlauf der Rekrystallisation das aufgenommene Wasser wieder abgegeben. Der Wasserpeak bei 1950 nm ist deutlich reduziert, dagegen sind die für die kristalline Phase charakteristischen Peaks entstanden. Dadurch wird der Mechanismus der Rekrystallisation, wie er von MAKOWER und DYE [Mak56] und von PALMER und DYE [Pal56] beschrieben ist, mit einer anderen Messmethode bestätigt, dass zunächst Wasser aufgenommen wird, der Wassergehalt dann einige Zeit konstant bleibt und unter Wasserabgabe die Rekrystallisation einsetzt.

In Abbildung 6.34 sind die Ableitungen der NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass sich nicht nur der Wasserpeak verändert, sondern dass auch die anderen Banden der amorphen Saccharose mit

zunehmender Lagerung in Richtung derer der kristallinen Saccharose wachsen. Bevor optisch oder in den eigentlichen NIR-Spektrum eine Rekristallisation erkennbar ist, zeigt doch ein Vergleich der Ableitungen der Spektren eine Zunahme des Ordnungsgrades mit zunehmender Lagerung.



**Abb. 6.34:** Erste Ableitung der NIR-Spektren von rekristallisierender Saccharose.

### 6.9 Vergleich der Ergebnisse

Beim Rekristallisieren unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit nehmen die amorphen Zucker und Zuckeraustauschstoffe zunächst Wasser auf, das sie im Laufe der Rekristallisation wieder abgeben. Lactit und Glucose geben deutlich weniger Wasser beim Kristallisieren ab, da sie unter diesen Bedingungen ein Monohydrat bilden. Isomalt nimmt nur wenig Wasser aus der Umgebung auf und gibt es nicht wieder ab, sondern bildet auf der Oberfläche ein kristalline Schicht, die verhindert, dass weiteres Wasser in das Innere der Probe eindiffundiert. Von Saccharose sind beim Aufschmelzen die meisten Proben soweit karamellisiert, dass eine Rekristallisation dadurch weitgehend verhindert ist. Die glasförmige Saccharose nimmt immer mehr Wasser auf und bildet mit der Zeit eine Lösung, in der sich evtl. entstandenen Kristalle wieder auflösen.

Bei 35 °C verläuft die Rekristallisation schneller als bei Raumtemperatur. Glucose bildet bei 35 °C beim Rekristallisieren die wasserfreie  $\alpha$ -Phase, bei tieferen Temperaturen überwiegend das  $\alpha$ -Hydrat.

Bei 5 °C ist die Keimbildung der Rekristallisation stark gehindert; die Proben nehmen weit mehr Wasser auf als bei den höheren Temperaturen und neigen daher zum Zerfließen. Amorphes Isomalt kann bei dieser Temperatur keine kristalline Schutzschicht ausbilden und sorbiert deshalb deutlich mehr Wasser.

Außer an glasförmigen amorphen Proben wurde die Rekristallisation unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit auch an lyophilisierten Proben untersucht. Wegen der größeren Oberfläche verläuft die Rekristallisation in diesem Fall wesentlich schneller. Da die gefriergetrocknete Saccharose nicht karamellisiert ist, zeigt sie das erwartete Rekristallisationsverhalten mit Wasseraufnahme und -abgabe. Dies wird durch Verfolgen des Rekristallisationsverlaufes mit NIR-Spektroskopie bestätigt.

## 7 Bestimmung des amorphen Anteils

### 7.1 Methoden zur Bestimmung des amorphen Anteils

Vielfach liegen in der Praxis Zucker und Zuckeraustauschstoffe nicht in einer definierten Phase vor, sondern als Gemisch bzw. Gemenge verschiedener Phasen. Wenn z.B. Saccharose zu Puderzucker vermahlen wird, kommt es durch die starken Scherbelastungen zu einer teilweisen Amorphisierung. Beim Rekristallisieren unter Wasseraufnahme und -abgabe verklumpt der Puderzucker, was vom Verbraucher nicht erwünscht ist. Daher ist es wichtig, die Anteile der verschiedenen Phasen bestimmen zu können. Verschiedene Methoden sind zu diesem Zweck denkbar: Röntgenpulverdiffraktometrie, NIR-Spektroskopie, Festkörper-NMR-Spektroskopie, DSC, Lösungskalorimetrie, Löslichkeitsmessungen und gravimetrische Messungen. In der Literatur sind einige dieser Methoden beschrieben.

Bei der gravimetrischen Methode nutzt man die Wasseraufnahme und -abgabe während der Rekristallisation, um den amorphen Anteil zu bestimmen [Rae93]. Die Probe wird bei 40 bis 60 % RF gelagert, und dabei wird ihre Masseänderung verfolgt. Für Saccharose liegt die Wasseraufnahme, die zum Rekristallisieren notwendig ist, unter diesen Bedingungen bei 5 %. Da der Wassergehalt der Probe am Anfang der Messung nicht bekannt ist und nur durch KARL-FISCHER-Titration ermittelt werden könnte, verwendet man zur Bestimmung des amorphen Anteils die Differenz zwischen maximaler Masse und Endmasse am Ende der Rekristallisation. Daher ist diese Methode nur bei solchen Zuckern und Zuckeraustauschstoffen anwendbar, die das zur Rekristallisation gebrauchte Wasser vollständig wieder abgeben und die nicht als Hydrat rekristallisieren. Von den hier untersuchten Zuckern und Zuckeraustauschstoffen sind also nur Saccharose und Maltit geeignet. Außerdem müssen die Proben für diese Methode in Pulverform vorliegen, denn die spezifische Oberfläche muss groß genug und der Diffusionsweg des Wassers innerhalb der Probe darf nicht zu lang sein, damit die Rekristallisation in einer akzeptablen Messzeit abgeschlossen ist.

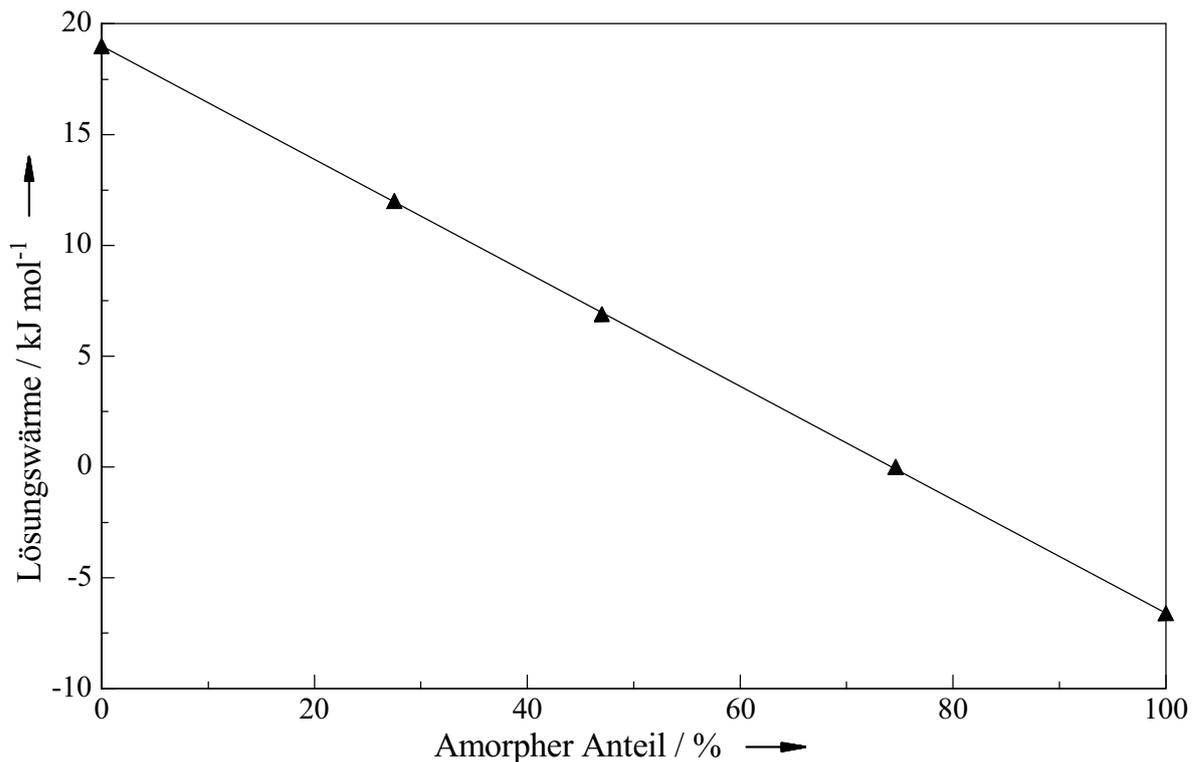
Mit DSC kann man prinzipiell nach mehreren Methoden den amorphen Anteil bestimmen. Der Verlauf der DSC-Kurve gibt durch Glasübergänge und Schmelzpeaks zumindest schon einen deutlichen Hinweis, ob ein Zucker oder Zuckeraustauschstoff überwiegend kristallin (und in welcher kristallinen Phase) oder amorph vorliegt. In der pharmazeutischen Industrie wird häufig die Stufenhöhe des Glasübergangs zur quantitativen Bestimmung des amorphen Anteils verwendet. Diese Methode ist bei Zuckern und Zuckeraustauschstoffen allerdings recht ungenau. Bei Substanzen, die eine kalte Kristallisation zeigen (von den hier untersuchten Zuckern und Zuckeraustauschstoffen also nur bei Saccharose und Lactose), ist die Rekristallisationsenthalpie, geteilt durch die einer vollkommen amorphen Probe, ein Maß für den amorphen Anteil.

## 7.2 Bestimmung des amorphen Anteils durch Messung der Lösungsenthalpie

Da sich die Lösungsenthalpien der kristallinen und amorphen Phasen deutlich unterscheiden, sollte sich der amorphe Anteil in einem Zucker oder Zuckeraustauschstoff durch Messen der Lösungsenthalpie bestimmen lassen. Er errechnet sich nach:

$$x_{\text{amorph}} = \frac{\Delta_{\text{sol}}H_{\text{cryst}} - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{sample}}}{\Delta_{\text{sol}}H_{\text{cryst}} - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{amorph}}} \quad (7.1)$$

Es wurden einige Gemenge aus kristallinem und amorphem Maltit hergestellt und deren Lösungsenthalpien bestimmt. Wie in Abbildung 7.1 erkennbar ist, liegt ein linearer Zusammenhang vor, wie nach der Theorie erwartet wurde. Die Lösungsenthalpie der reinen Glasphase hatte sich allerdings durch Relaxationseffekte in der mehrjährigen Lagerungszeit von ursprünglich  $-7.54$  zu  $-6.6$   $\text{kJ mol}^{-1}$  verändert.



**Abb. 7.1:** Lösungsenthalpie von Maltit in Abhängigkeit vom amorphen Anteil.

Über die Messung der Lösungsenthalpie kann der amorphe Anteil ziemlich genau bestimmt werden, wenn der Zucker bzw. Zuckeraustauschstoff nur in einer kristallinen Phase vorkommen kann. Wenn er auch ein Hydrat bilden kann, müsste durch KARL-FISCHER-Titration außerdem der Wassergehalt bestimmt werden. Man geht dann davon aus, dass alles Wasser als Kristallwasser im Hydrat gebunden ist. Wenn noch weitere kristalline Phasen auftreten können, müsste das Verhältnis der einzelnen kristallinen Phasen zueinander allerdings aus Röntgenpulverdiffrakto-

grammen ermittelt werden. Für Routinemessungen ist die Bestimmung des amorphen Anteils durch Messung der Lösungsenthalpie leider nicht geeignet, weil der apparative Aufwand zu groß ist und die Messungen zu lange dauern. Man kann mit dieser Methode aber die Genauigkeit anderer Methoden überprüfen.

### 7.3 Bestimmung des amorphen Anteils durch Extraktion mit Methanol

Kristalline Phasen der Zucker und Zuckeraustauschstoffe lösen sich nur ganz geringfügig in absolutem Methanol, amorphe Phasen dagegen zeigen eine starke „Überlöslichkeit“. Diesen Unterschied kann man benutzen, um selektiv die amorphe Phase aufzulösen [Lam94]. Dazu wird die zu untersuchende Probe in einem geschlossenen Kolben mit 50 ml absolutem Methanol digeriert, die überstehende Lösung von den nicht aufgelösten Kristallen in eine Spritze dekantiert und durch ein PTFE- oder Polyamid-Filter gedrückt. Der ganze Vorgang muss innerhalb von zwei Minuten abgeschlossen sein, weil danach -entsprechend deren Löslichkeit- aus der stark übersättigten Lösung Kristalle ausfallen würden. Der Gehalt an Zucker oder Zuckeraustauschstoff in der Lösung wird bestimmt, indem die Lösung am Rotationsverdampfer eingedampft und die Massedifferenz gravimetrisch ermittelt wird. Mit dieser Methode wird nicht der amorphe Anteil direkt bestimmt, sondern die amorphe Masse; der amorphe Anteil lässt sich aber leicht aus der Differenz zur eingesetzten Masse ermitteln. Diese Methode wurde an Gemengen aus kristalliner und amorpher Phase von Lactose und Saccharose ausprobiert (Abb. 7.2 und 7.3).

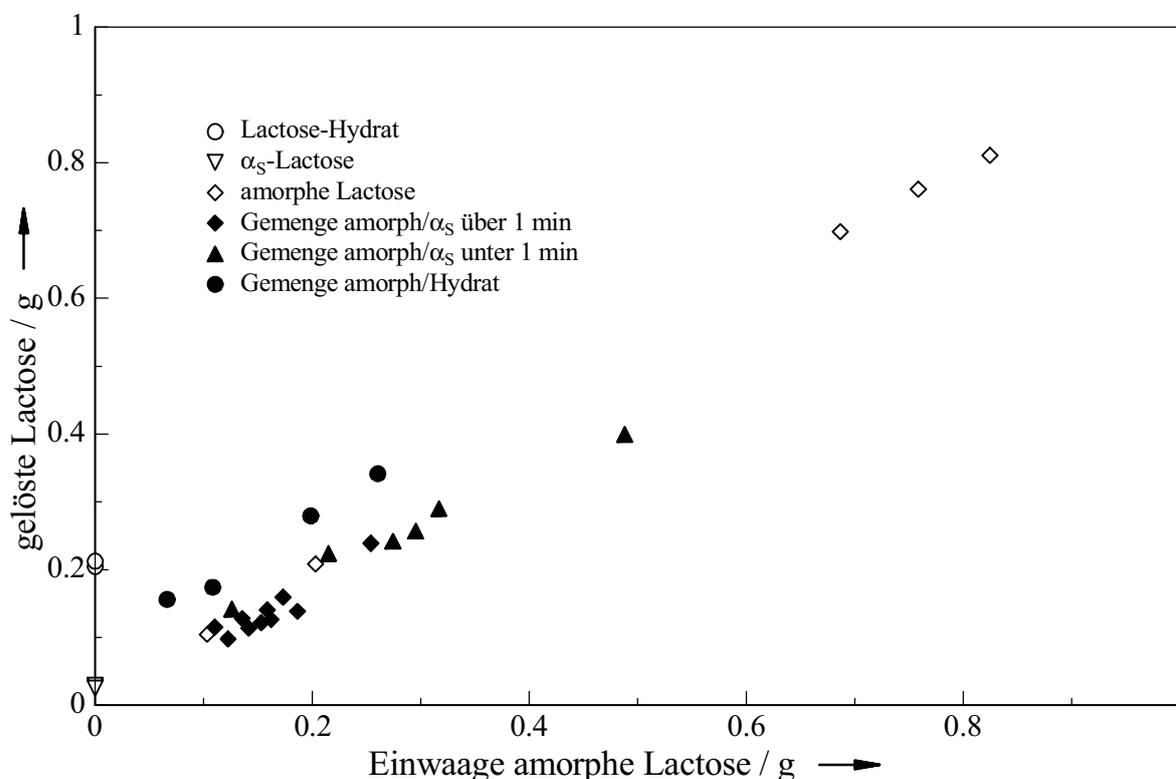
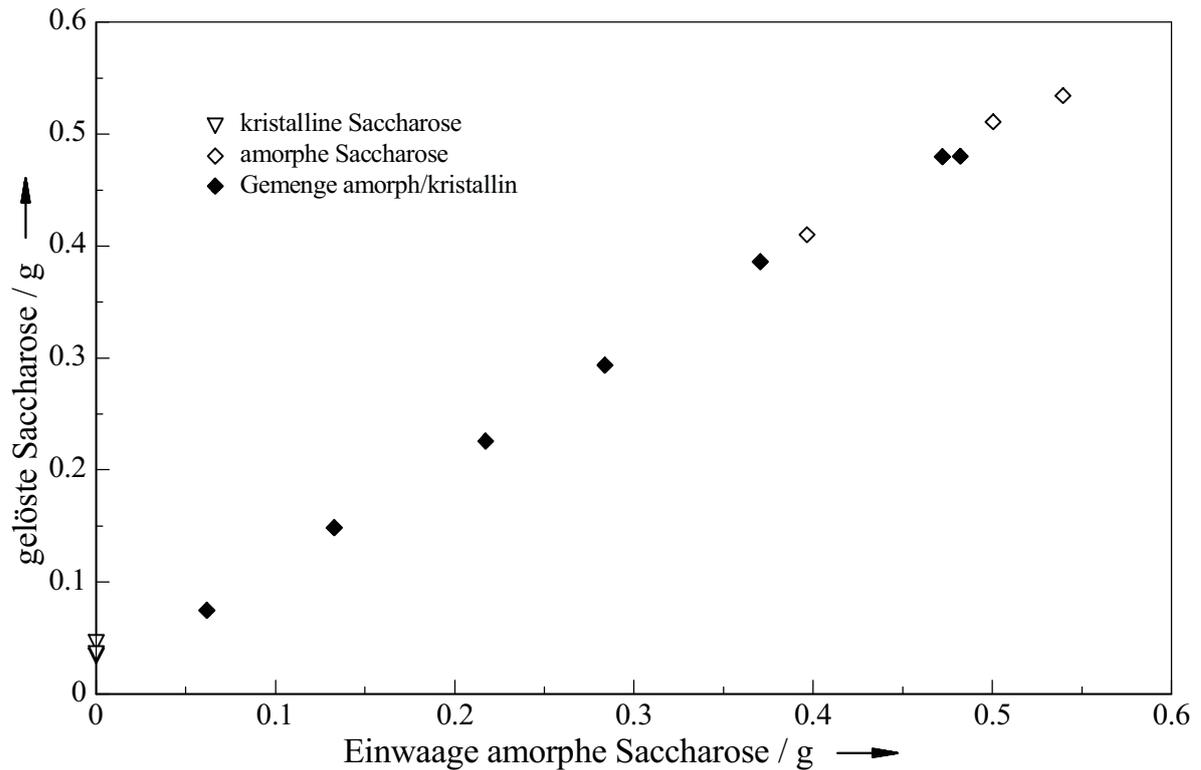


Abb. 7.2: „Überlöslichkeit“ von amorpher Lactose in Methanol.



**Abb. 7.3:** „Überlöslichkeit“ von amorpher Saccharose in Methanol.

Wie aus den Abbildungen 7.2 und 7.3 zu erkennen ist, lässt sich mit der Methode die amorphe Masse näherungsweise ermitteln, wenn man vorher eine Kalibriergerade aufgenommen hat. Die Methode ist wegen der Auflösezeiten hauptsächlich für pulverförmige Proben geeignet, wobei man die Zusammensetzung der kristallinen Phasen nicht zu kennen braucht. Große Vorteile sind die schnelle und einfache Durchführung und der geringe apparative Aufwand. Allerdings hat das Verfahren im Vergleich zu anderen Methoden einige Einschränkungen:

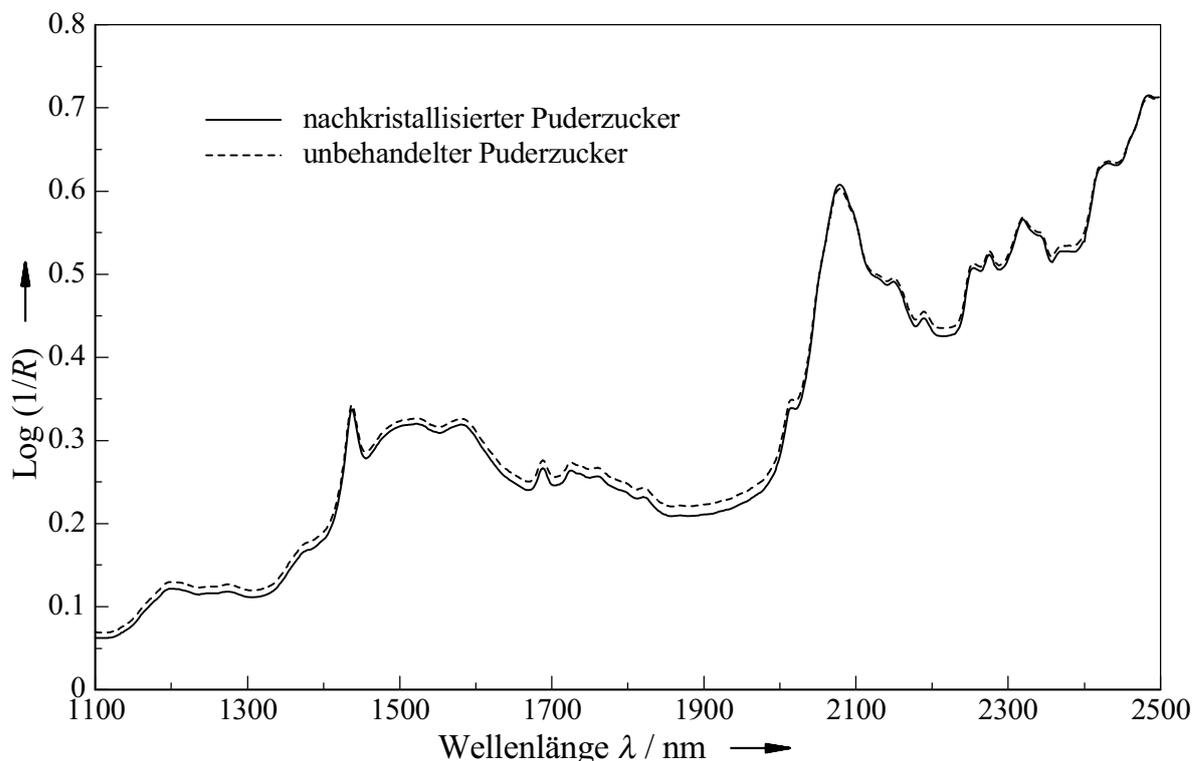
- Der Wassergehalt der zu untersuchenden Probe sollte möglichst gering sein, sonst steigen der Wassergehalt im Methanol und damit die Löslichkeit der kristallinen Phase darin zu stark an. Dies führt zu Überbestimmungen des amorphen Anteils.
- Andere kristalline Phasen als die in Methanol am schlechtesten lösliche zeigen ähnlich wie die amorphe Phase eine -wenn auch geringere- „Überlöslichkeit“.
- Da auch die kristallinen Phasen eine gewisse Löslichkeit in Methanol haben, sind kleine amorphe Massen mit dieser Methode nicht gut nachzuweisen.

#### 7.4 NIR-Spektroskopie

Wie schon bei der Beobachtung des Rekristallisationsverlaufes mit NIR-Spektroskopie gezeigt, unterscheiden sich die NIR-Spektren von amorpher und kristalliner Phase.

Da in der NIR-Spektroskopie nicht einzelne Banden, sondern die Gesamtspektren miteinander verglichen werden, wäre zur Bestimmung des amorphen Anteils eine umfangreiche Kalibrierung erforderlich. Die Messungen selbst sind schnell und einfach durchzuführen, ein NIR-Spektrometer ist in vielen größeren Lebensmittelbetrieben für die Qualitätskontrolle schon vorhanden.

Als Realprobe wurde von der Südzucker AG ein Paket Puderzucker, abgefüllt in der Zuckerfabrik Plattling, zur Verfügung gestellt. Nach dem Öffnen wurde die Packung in der getrockneten Glovebox gelagert, um eine Rekristallisation zu verhindern. Puderzucker neigt bekanntlich zum Verklumpen, wenn die Packung geöffnet ist. Daher besteht die Vermutung, dass durch die starke mechanische Belastung beim Mahlen der Zucker teilweise amorphisiert wird und dann unter Wasseraufnahme und -abgabe rekristallisiert. Allerdings klumpt der Puderzucker aus der Zuckerfabrik Plattling kaum, der amorphe Anteil muss also sehr gering sein. Um für das NIR-Spektrum des Puderzuckers ein Vergleichsspektrum von rein kristallinem Zucker mit gleicher Korngrößenverteilung aufnehmen zu können, wurde ein Teil des Puderzuckers einen Tag lang bei einer Temperatur oberhalb der Rekristallisationstemperatur gelagert, um eventuelle Kristallschäden auszuheilen. Die beiden NIR-Spektren sind in Abbildung 7.4 zu sehen.



**Abb. 7.4:** NIR-Spektren von unbehandeltem und nachkristallisiertem Puderzucker.

Ein Vergleich der beiden NIR-Spektren gibt einen Hinweis darauf, dass der unbehandelte Puderzucker vielleicht an der Oberfläche geringfügig amorphisiert ist, denn die Differenz zwischen den „Bergen“ und „Tälern“ ist etwas geringer als bei dem nachkristallisierten Puderzucker.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Von den in dieser Arbeit untersuchten Zuckeraustauschstoffen Erythrit, Xylit, Mannit, Sorbit, Lactit, Maltit, Isomalt und den Zuckern Glucose, Saccharose und Lactose konnten fast alle in der Literatur beschriebenen kristallinen Phasen hergestellt werden. Nur zwei Phasen (metastabiles Xylit und B-Sorbit) fehlen noch. Außer den in der Literatur schon beschriebenen Phasen wurde eine bisher noch unbekannte Phase, die B-Phase von Lactit, die durch Entwässerung des Monohydrates entsteht, gefunden. Von allen hergestellten kristallinen Phasen wurden die Lösungsenthalpien ermittelt, die -wie nach der Theorie zu erwarten ist- alle positiv sind.

Erythrit, Xylit, Sorbit und Mannit konnten nicht in amorpher Form hergestellt werden, weil ihre Glasübergangstemperaturen unterhalb der Raumtemperatur liegen. Von den anderen Zuckern und Zuckeraustauschstoffen wurden amorphe Phasen nach zwei Methoden hergestellt: durch Erstarren der Schmelze und Lyophilisation. Das Herstellen einer amorphen Phase durch schnelle Fällung gelang nur bei einer kleinen Menge; für größere Mengen müsste unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden. Die Lösungsenthalpien dieser amorphen Phasen wurden ebenfalls gemessen, soweit sie noch nicht bekannt waren. Außerdem wurden von den Monosaccharidalkoholen Xylit und Sorbit, deren Schmelzen nicht spontan rekristallisieren, die Mischungsenthalpien der unterkühlten Schmelzen mit Wasser gemessen, da diese den Lösungsenthalpien der amorphen Phasen sehr ähnlich sein müssten. Die Lösungsenthalpien der amorphen Phasen (mit Ausnahme von SM-Sorbit) und die Mischungsenthalpien der unterkühlten Schmelzen sind negativ.

Mit den gemessenen Lösungsenthalpien bzw. Schmelzenthalpien lassen sich dann jeweils für die verschiedenen Phasen der Zuckeraustauschstoffe quantitative Energieschemata aufstellen, aus denen ihre relative Stabilität entnommen werden kann. Die Hydrate sind bei allen untersuchten Zuckern und Zuckeraustauschstoffen die stabilsten Phasen, darauf folgen die wasserfreien kristallinen Phasen, wobei die durch Entwässerung der Hydrate hergestellten jeweils weniger stabil sind als die aus Lösemittel kristallisierten Phasen; die amorphen Phasen bzw. die unterkühlten Schmelzen sind die am wenigsten stabilen Phasen.

Vergleicht man die Energiedifferenzen zwischen den Phasen, die aus der Differenz der Schmelzenthalpien und die aus der Differenz der Lösungsenthalpien berechnet werden können, so ergeben sich zwei Folgerungen:

- Die Phasenlage lässt sich aus den Schmelzenthalpien meistens qualitativ richtig ermitteln; nur die Energie von Sorbit-Hydrat wird zu hoch erhalten.
- Wenn die Phasen nicht einen unterschiedlichen Gehalt an Kristallwasser haben und wenn ihre Schmelztemperaturen dicht genug beieinander liegen (d.h. der Einfluss der Wärmekapazitäten vernachlässigbar ist), können die Energiedifferenzen auch quantitativ aus der Differenz der Schmelzenthalpien zumindest

in der richtigen Größenordnung errechnet werden. Allerdings lässt sich aus der Kenntnis der Schmelzenthalpien allein keine Aussage über den Energiegehalt amorpher Phasen machen.

Die gemessenen Lösungsenthalpien bestätigen die sensorische Beobachtung, dass kristalline Zuckeraustauschstoffe, vor allem die Hydrate, auf der Zunge einen kalten und amorphe einen warmen Eindruck hervorrufen.

Die Rekristallisation aufgeschmolzener Phasen der Zucker und Zuckeraustauschstoffe bei verschiedenen Umgebungsfeuchten wurde bei Raumtemperatur, 35 °C und 5 °C untersucht. Die amorphen Zucker und Zuckeraustauschstoffe nehmen zunächst Feuchtigkeit aus der Luft auf, die sie im Laufe der Rekristallisation wieder abgeben. Lactit und Glucose geben deutlich weniger Wasser beim Kristallisieren ab, da sie unter diesen Bedingungen ein Monohydrat bilden. Isomalt nimmt nur wenig Wasser aus der Umgebung auf und gibt es nicht wieder ab, sondern bildet auf der Oberfläche eine kristalline Schicht, die verhindert, dass weiteres Wasser in das Innere der Probe eindiffundiert. Von Saccharose sind beim Aufschmelzen die meisten Proben soweit karamellisiert, dass eine Rekristallisation dadurch weitgehend verhindert ist. Bei 35 °C verläuft die Rekristallisation deutlich schneller als bei Raumtemperatur. Glucose bildet bei 35 °C beim Rekristallisieren die wasserfreie  $\alpha$ -Phase, bei tieferen Temperaturen überwiegend das  $\alpha$ -Hydrat. Bei 5 °C ist für die glasförmigen Zucker und Zuckeraustauschstoffe die Keimbildung der Rekristallisation stark gehindert; die Proben neigen zum Zerfließen.

Außer an glasförmigen amorphen Proben wurde die Rekristallisation unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit auch an lyophilisierten Proben untersucht. Wegen der größeren Oberfläche verläuft die Rekristallisation in diesem Fall schneller. Für lyophilisierte Saccharose wurde der Rekristallisationsverlauf mit NIR-Spektroskopie verfolgt.

Es konnte gezeigt werden, dass zur Bestimmung des amorphen Anteils in Zuckern und Zuckeraustauschstoffen neben den Methoden DSC, Röntgenpulverdiffraktometrie und Gravimetrie der Rekristallisation, die in der Literatur beschrieben werden, auch die Lösungskalorimetrie (für sehr genaue Messungen) und die Extraktion mit wasserfreiem Methanol (als Schnelltest) geeignet sind. Mit der NIR-Spektroskopie lassen sich nicht nur amorphe und kristalline Phasen unterscheiden, sondern zum Teil auch die verschiedenen kristallinen Phasen.

## 9 Literatur

- [And94] G. ANDERSEN: *Vom Zuckerkristall zur Zuckerschmelze*, Zucker- und Süßwarenwirtschaft, Heft 5 (1994) 188-191
- [Bal85] R.W. BALK, G. SOMSEN: *Preferential Solvation and Hydrophobic Hydration of Polyols in Mixtures of Water and N,N-Dimethylformamide*, J. Phys. Chem. **89** (1985) 5093-5097
- [Bar90] G. BARONE, G. DELLA GATTA, D. FERRO, V. PIACENTE: *Enthalpies and Entropies of Sublimation, Vaporization and Fusion of Nine Polyhydric Alcohols*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86** (1990) 75-79
- [Bas93] J.P. BASTIDE, J. CARRE, P. CLAUDY, J.M. LETOFFE, M. SINI: *Etude du Comportement thermiques des hexitols*, AFCAT **24** (1993) 59-62
- [Bel82] H.-D. BELITZ, W. GROSCH: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1982
- [Ber68] H.M. BERMAN, G.A. JEFFREY, R.D. ROSENSTEIN: *The Crystal Structures of the  $\alpha'$  and  $\beta$  Form of D-Mannitol*, Acta Cryst. B **24** (1968) 442-449
- [Bog98] A. BOGOJAWLENSKY: *Über die Kristallisationsgeschwindigkeit - Erythrit*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **27** (1898) 596
- [Boo87] C.J. BOOY: *Lactitol, „a new food ingredient“*, Bulletin of the IDF **212** (1987) 62-68
- [Bur79] A. BURGER, R. RAMBERGER: *On the Polymorphism of Pharmaceuticals and Other Molecular Crystals*, Mikrochim. Acta (1979) II 261-271
- [Buz73] É. BUZÁGH-GERE, J. SIMON, S. GÁL: *Characterization of Differently Bound Water by Means of the Constants of Thermal Decomposition Kinetics*, Zeitschrift für Analytische Chemie **264** (1973) 392-396
- [Cam93] H.K. CAMMENGA, I.D. STEPPUHN: *Polymorphic status of sorbitol: solution calorimetry versus DSC*, Thermochemica Acta **229** (1993) 253-256
- [Cam96a] H.K. CAMMENGA, B. ZIELASKO: *Glasses of Sugars and Sugar Substitutes*, Berichte der Bunsengesellschaft **100** (1996) 1607-1609
- [Cam96b] H.K. CAMMENGA, L.O.FIGURA, B. ZIELASKO: *Thermal Behaviour of some Sugar Alcohols*, Journal of Thermal Analysis **47** (1996) 427-434
- [Cam00] H.K. CAMMENGA, L.O.FIGURA, B. ZIELASKO: *Der Einfluß des Wassers auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Zuckeraustauschstoffes Isomalt*, Lebensmittel-, Verfahrens- und Verpackungstechnik **45** (2000) 45-48
- [Cap93] R. CAMPILLO: *Xilitol: dulzura sin culpabilidad y sin poner en peligro el sabor*, Alimentaria **242** (1993) 53-58

- [Car43] J.F. CARSON, S.W. WAISBROT, F.T. JONES: *A New Form of Crystalline Xylitol*, J. Am. Chem. Soc. **65** (1943) 1777-1778
- [Car93] J. CARRE, P. CLAUDY, M. FEVE, J.F. GERARD, J.M. LETOFFE, M. SINI: *Etude de la transition vitreuse dans les verres de maltitol*, AFCAT **24** (1993) 63-66
- [Col93] F. COLLEL, I. CUBIÑÁ, I.W. BLANKERS: *Lactitol: un nuevo edulcorante bajo en calorías*, Alimentaria **242** (1993) 39-45
- [Cur51] J.A. CURCIO, C.C. PETTY: *The Near Infrared Absorption Spectrum of Liquid Water*, Journal of the Optical Society of America **41** (1951) 302-304
- [Dre73] W. DREISSIG, P. LUGER: *Die Strukturbestimmung der Isomaltulose, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> · H<sub>2</sub>O*, Acta Cryst. **B29** (1973) 514-521
- [Eil97] B. EILERS: *Physikalisch-chemische Charakterisierung der amorphen und polymorphen Formen von Lactose*, Diplomarbeit, TU Braunschweig, 1997
- [Fan95] J. FAN, A. ANGELL: *Relaxation transitions and ergodicty breaking within the fluid state: the sugars fructose and galactose*, Thermochimca Acta **266** (1995) 9-30
- [Fel83] A. FELTZ: *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*, Akademie-Verlag Berlin, 1983
- [Fev75] A. FEVRE, M. MURAT: *Analyse théoretique des lois cinétiques couramment utilisées en thermoanalyse pour l'étude des réactions solide-gaz*, Journal of Thermal Analysis **7** (1975) 429-443
- [Fig93] L.O.FIGURA: *The physical modification of lactose and its thermoanalytical identification*, Thermochimica Acta **222** (1993) 187-194
- [Fig95] L.O. FIGURA, M. EPPLE: *Anhydrous α-lactose – A study with DSC and TXRD*, Journal of Thermal Analysis **44** (1995) 45-53
- [Gan95] GANGASHARAN, S.N.N. MURTHY: *Nature of the Relaxation Processes in the Supercooled Liquid and Glassy States of Some Carbohydrates*, J. Phys. Chem. **99** (1995) 12349-12354
- [Goo94] J. GOOSSENS: *Erythritol: a new sweetener*, Food Science and Technology Today **8** (1994) 144-148
- [Gre77] L. GREENSPAN: *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*, Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry **81A** (1977) 89-96
- [Gri90] T.B. GRINDLEY, M. S. MCKINNON, R.E. WASYLISHEN: *Towards understanding <sup>13</sup>C-N.M.R. chemical shifts of carbohydrates in the solid*

- state. The spectra of D-mannitol polymorphs and of DL-mannitol*, Carbohydrate Research **197** (1990) 41-52
- [Gün96] H. GÜNZLER, H.M. HEISE: *IR-Spektroskopie – eine Einführung*, 3. Auflage, VCH Weinheim, 1996
- [Han94] B.C. HANOCK, G. ZOGRAFI: *The Relationship Between the Glass Transition Temperature and the Water Content of Amorphous Pharmaceutical Solids*, Pharmaceutical Research **11** (1994) 471-477
- [Hea87] A.J. HEAD, R. SABBAAH: *Enthalpy* in K.N. MARSH (Editor): *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987
- [Hem89] W.F. HEMMINGER, H.K. CAMMENGA: *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- [Her84] T.M. HERINGTON, A.C. BRANFIELD: *Physico-chemical studies on sugar glasses*, Journal of Food Technology **19** (1984) 409-435
- [Hes95] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995
- [Hud08] C.S. HUDSON, F.C. BROWN: *The heats of solution of the three forms of milksugar*, Journal of the American Chemical Society **30** (1908) 960-971
- [Hof85] H. HOFFMANN, W. MAUCH, W. UNTZE: *Zucker und Zuckerwaren*, Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg, 1985
- [Jan99] H. JANBEN: *Ermittlung anwendungstechnisch relevanter physikalisch-chemischer Daten unterschiedlicher Zuckeraustauschstoffe im Hinblick auf deren Einsatz bei der Herstellung von Hartkaramellen*, Dissertation, Universität Osnabrück, 1999
- [Jas82] R.V. JASRA, J.C. AHLUWALIA: *Enthalpies of Solution, Partial Molal Heat Capacities and Apparent Molal Volumes of Sugars and Polyols in Water*, Journal of Solution Chemistry **11** (1982) 325-338
- [Kan90a] J.A. KANTERS, A. SCHOUTEN, M. VAN BOMMEL: *Structure of Lactitol (4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol) Monohydrate, an artificial sweetener*, Acta Cryst. **C46** (1990) 2408-2411
- [Kan90b] J.A. KANTERS, A. SCHOUTEN, M. VAN BOMMEL: *Crystal and molecular structure of the dihydrate of the artificial sweetener lactitol: 4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol · 2H<sub>2</sub>O*, Journal of Molecular Structure **238** (1990) 403-412
- [Ked98] C.J. KEDWARD, W. MACNAUGHTAN, J.M.V. BLANSHARD, J.R. MITCHEL: *Crystallization kinetics of lactose and sucrose based on isothermal Differential Scanning Calorimetry*, Journal of Food Science **63** (1998) 192-197

- [Kim68] H.S. KIM, G.A. JEFFREY, R.D. ROSENSTEIN: *The Crystal Structures of the K Form of D-Mannitol*, Acta Cryst. B **24** (1968) 1449-1455
- [Kim69] H.S. KIM, G.A. JEFFREY: *The Crystal Structure of Xylitol*, Acta Cryst. B **25** (1969) 2607-2613
- [Kis57] H.E. KISSINGER: *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry **29** (1957) 1702-1706
- [Kiv92a] J. KIVIKOSKI, I. PITKÄNEN, J. VALKONEN, H. HEIKKILÄ: Crystal structure of lactitol (*4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol*), Carbohydrate Research **223** (1992) 45-51
- [Kiv92b] J. KIVIKOSKI, J. VALKONEN, J. NURMI: Crystal structure of lactitol (*4-O-β-D-galactopyranosyl-D-glucitol*) dihydrat, Carbohydrate Research **223** (1992) 53-59
- [Lam94] S. LAMPEN: *Bestimmung des amorphen Anteils in Lactosepulver – Validierung einer neuen Festphasenextraktionsmethode durch Vergleich mit konventioneller Röntgendiffraktometrie*, Diplomarbeit, Hochschule Bremerhaven, 1994
- [Lic82] F.W. LICHTENTHALER: *Disaccharidalkohole – Molekulare Geometrie und mögliche Beziehungen zwischen Struktur und Süßkraft*, Dtsch. Zahnärztl. Z. **37** (1982) S46-S49
- [Lim73] S.G. LIM, T.A. NICKERSON: *Effect of Methanol on the Various Forms of Lactose*, Journal of Dairy Science **56** (1973) 843-848
- [Mak56] B. MAKOWER, W.B. DYE: *Equilibrium moisture content and crystallisation of amorphous sucrose and glucose*, Agricultural and Food Chemistry **4** (1956) 72-77
- [Mül14] A.H.R. MÜLLER: *Über total instabile Formen – Erythrit*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **86** (1914) 215-219
- [Nie82] E.A. NIEDIEK: *Über Eigenschaftsunterschiede zwischen der kristallinen und amorphen Form von Saccharose und Lactose*, Int. Zeitschrift für Lebensmitteltechnik, Marketing, Verpackung und Analytik **33** (1982) 173-186
- [Nao93a] M. NAOKI, K. UJITA: *Local mode of motions in amorphous solids. III. Contribution of hydrogen bonds in D-sorbitol*, J. Chem. Phys. **99** (1993) 6971-6976
- [Nao93b] M. NAOKI, K. UJITA, S. KASHIMA: *Pressure-Volume-Temperature Relations and Configurational Energy of Liquid, Crystal, and Glasses of D-Sorbitol*, J. Phys. Chem. **97** (1993) 12356-12362

- [Ohn82] S. OHNO, M. HIRAO: *X-ray crystal structure of maltitol (4-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-D-glucitol)*, Carbohydrate research **108** (1982) 163-171
- [Oll88] M. OLLIVON, S. QUINQUENET, M. SERAS, M. DELMOTTE, C. MORE: *Microwave dielectric measurements during thermal analysis*, Thermochemica Acta **125** (1988) 141-153
- [Oll90] M.R. OLLIVON: *Calorimetric and thermodynamical measurements of water interactions with some food materials*, in „Water relationship in foods“, Ed. M. LIVINE, L. SLADE, Plenum Press (1990)
- [Pal56] K.J. PALMER, W.B. DYE, D. BLACK: *X-Ray-Diffractometer and microscopic Investigation of crystallisation of amorphous sucrose*, Agricultural and Food Chemistry **4** (1956) 77-81
- [Par28] G.S. PARKS, H.M. HUFFMAN, F.R. CATTOIR: *Studies on Glass. II. The Transition between the Glassy and Liquid States in the Case of Glucose*, Journal of Physical Chemistry **32** (1928) 1366-1379
- [Par52] G.S. PARKS, K.E. MANCHESTER: *The Heat of Solution of Erythritol, Mannitol and Dulcitol; Combustion Values for Liquid Polyhydroxy Alcohols*, J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 3435-3436
- [Par71] Y.J. PARK, G.A. JEFFREY: *Determination of the Crystal Structure of the A Form of D-Glucitol by Neutron and X-ray Diffraction*, Acta Cryst. B **27** (1971) 2393-2401
- [Par89] Y.J. PARK, J.M. SHIN, W. SHIN, I.-H. SUH: *The Crystal and Molecular Structure of Maltitol*, Bull. Korean Chem. Soc. **10** (1989) 352-356
- [Pit93] I. PITKÄNEN, P. PERKKALAINEN, H. RAUTIAINEN: *Thermoanalytical Studies on Phases of D-Mannitol*, Thermochemica Acta **214** (1993) 157-162
- [Qui88] S. QUINQUENET, M. OLLIVON, C. GRABIELLE-MADELMONT: *Polymorphism of hydrated sorbitol*, Thermochemica Acta **125** (1988) 125-140
- [Rae83] A. RAEMY, T.F. SCHWEIZER: *Thermal behaviour of carbohydrates studied by heat flow calorimetry*, J. Thermal Anal. **28** (1983) 95-108
- [Rae93] A. RAEMY, C. KAABI, E. ERNST, G. VUATAZ: *Precise Determination of low level sucrose amorphism by microcalorimetry*, Journal of Thermal Analysis **40** (1993) 437-444
- [Rie91] RIEDEL-DE HAËN: *Hydranal-Praktikum – Wasserreagenzien nach Eugen Scholz für die Karl-Fischer-Titration*, Seelze, 1991
- [Röp93] H. RÖPER, J. GOOSSENS: *Erythritol, a New Raw Material for Food and Non-food Applications*, Starch/Stärke **45** (1993) 400-405

- [Roo93] Y.H. ROOS: *Melting and glass transition of low molecular weight carbohydrates*, Carbohydrate Research 238 (1993) 39-48
- [Roo95] Y.H. ROOS: *Phase Transitions in Foods*, Academic Press, San Diego, 1995
- [Roo96] Y.H. ROOS, M. KAREL, J.L. KOKINI: *Glass Transitions in Low Moisture and Frozen Foods: Effects on Shelf Life and Quality*, Food Technology **50** (1996) 95-108
- [Ryc77] R. RYCHLÝ: *The use of potassium chloride and tris(hydroxymethyl)-aminomethane as standard substances for solution calorimetry*, J. Chem. Thermodynamics **9** (1977) 391-396
- [Rym91] G.-W. VON RYMON LIPINSKI, H. SCHIWECK: *Handbuch Süßungsmittel – Eigenschaften und Anwendung*, Hamburg: Behr's Verlag, 1990
- [Sab99] R. SABBAH, A. XU-WU, J.S. CHICKOS, M.L. PLANAS LEITÃO, M.V. ROUX, L.A. TORRES: *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis*, Thermochemica Acta **331** (1999) 93-204
- [Sal96] G. SALVETTI, E. TOGNONI, E. TOMBARI, G.J. JOHARIR: *Excess energy of polymorphic states or glass over the crystal state by heat of solution measurement*, Thermochemica Acta **285** (1996) 243-252
- [Shi87] H. SCHIWECK: *Disaccharide, eine neue Generation von Zuckeraustauschstoffen*, Lebensmittelrecht. Gerichtl. Chem. **41** (1987) 49-55
- [Shw72] E.M. SCHWARZ, V.V. GRUNDSTEIN, A.F. IEVINS: *Thermal investigation of polyols I. hexitols and pentitols*, J. Thermal Anal. **4** (1972) 331-337
- [Sim96] D. SIMATOS, G. BLOND, G. ROUDAUT, D. CHAMPION, J. PEREZ, A.L. FAIVRE: *Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC*, J. Thermal Anal. **47** (1996) 1419-1436
- [Sin93] M. SINITI, J. CARRE, J.M. LETOFFE, J.P. BASTIDE, P. CLAUDY: *Etude du comportement des hexitols. Partie 1. Vitrification et cristallisation de l'iditol, du mannitol, du sorbitol et du dulcitol*, Thermochemica Acta **224** (1993) 97-104
- [Ste93] I. STEPPUHN: *Kalorimetrische Untersuchungen zur Solvation, Assoziation und Reaktion von Molekülen in Lösung*, Dissertation, TU Braunschweig, 1993
- [Szt77] J. SZTATISZ, S. GÁL, L. FODOR, E. PUNGOR: *Thermal investigations on the crystallisation of sorbitol*, J. Thermal Anal. **12** (1977) 351-360
- [Thr95] T.L. THRELFALL: *Analysis of Organic Polymorphs – A Review*, Analyst **120** (1995) 2435-2460

- [Ull02] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Internet-Version, Stand Mai 2002
- [Uly87] C.H. ULY: *Technical and commercial aspects of the use of lactitol in foods as a reduced-calorie bulk sweetener*, *Development in Sweeteners* **3** (1987) 65-81
- [Vel79] J.A. VAN VELTHUIJSEN: *Food Additives Derived from Lactose: Lactitol and Lactitol Palmitate*, *J. Agric. Food Chem.* **27** (1979) 680-686
- [Wal68] L. WALTER-LEVI, M.G. CHAMPETIER: *Cristallochimie. – Sur les variétés cristallines du D-mannitol*, *C. R. Acad. Sc. Paris Série C* **267** (1968) 1779-1782
- [Web78] J. WEBB, B. ANDERSON: *Problems with Crystals*, *J. Chem. Educ.* **55** (1978) 644
- [Wol38] M.L. WOLFROM, W.J. BURKE, K.R. BROWN, R.S. ROSE, JR.: *Crystalline Lactositol*, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 571-573
- [Wol42] M.L. WOLFROM, E.J. KOHN: *Crystalline Xylitol*, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1739
- [Wol52] M.L. WOLFROM, R.M. HANN, C.S. HUDSON: *Lactitol Dihydrate*, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1105
- [Zie97] B. ZIELASKO: *Ermittlung physikalisch-chemischer Daten von Isomalt und seinen Komponenten*, Dissertation, TU Braunschweig, 1997

**Anhang****Zeichen und Abkürzungen****Verzeichnis der verwendeten Symbole**

$\alpha$	Umsatz	
$\beta$	Heizrate	
$\vartheta$	Temperatur	
$\lambda$	Wellenlänge	
$\nu$	Frequenz	
$\xi$	Reaktionslaufzahl	
$\tau$	Relaxationszeit oder Keimbildungszeit	
$c$	Lichtgeschwindigkeit	$3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (im Vakuum)
$C$	Wärmekapazität	
$E$	Energie	
$G$	Freie Energie / GIBBSsche Energie	
$h$	PLANCKsches Wirkungsquantum	$6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$H$	Enthalpie	
$k$	Geschwindigkeitskonstante	
$m$	Masse	
$n$	Reaktionsordnung	
$R$	Reflexionsgrad	
$R$	allgemeine Gaskonstante	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$S$	Entropie	
$t$	Zeit	
$T$	absolute Temperatur	

**Verzeichnis der Indizes**

A	Aktivierung
cr	Kristall (crystal)
dil	Verdünnung (dilution)
fus	Schmelzen (fusion)
g	Glasübergang
lattice	Gitter (lattice)
lq	Flüssig (liquid)
max	Maximum
p	Druck
sample	Probe (sample)
sol	Lösung (solution)
solvat	Solvatation
t	Zeit
0	Beginn (Zahl Null)

**Verzeichnis der Abkürzungen**

DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
GPM	1-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosylmannit
GPS	6-O- $\alpha$ -D-Glucopyranosylsorbit
NIR	Nahe(s) Infrarot(spektroskopie)
NMR	Nuclear magnetic resonance
PC	Personalcomputer
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	relative Feuchte
TG	Thermogravimetrie

**Zeiten bis zum Beginn bzw. Ende der Rekrystallisation der Glasphasen****Raumtemperatur**

## Sorbit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	54	10.14	n.e.	
75 %	54	7.39	n.e.	
63 %	51	6.75	n.e.	
55 %	61	4.75	n.e.	
43 %	54	1.78	n.e.	

## Glucose

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	7	12.44	21	15.98
75 %	9	17.12	28	16.19
63 %	14	16.29	39	16.01
55 %	9	9.15	42	13.49
43 %	42	6.75	n.e.	

## Lactit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	5	10.00	47	1.74
75 %	8	10.24	16	4.36
63 %	12	6.87	12	6.87
55 %	9	4.11	14	3.11
43 %	30	2.16	40	1.61

## Maltit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	7	8.45	78	1.70
75 %	54	14.34	89	1.24
63 %	20	8.87	82	1.31
55 %	22	5.90	100	1.66
43 %	40	2.75	126	1.30

## Isomalt

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	2	2.30	5	2.46
75 %	2	1.72	5	1.77
63 %	5	1.49	5	1.49
55 %	5	1.38	7	1.48

## Saccharose

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	n.e.			
75 %	n.e.			
63 %	19	8.17	n.e.	
55 %	n.e.			
43 %	n.e.			

## 35 °C

## Sorbit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	7	26.66	12	34.11 (Lösung)
75 %	7	25.90	14	31.86 (Lösung)
63 %	18	8.10	58	4.16
55 %	36	5.92		
43 %	39	3.43		

## Glucose

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	2	11.53	4	9.08
75 %	2	10.13	7	3.82
63 %	2	5.48	7	1.56
55 %	2	5.26	8	2.95
43 %	2	2.61	10	1.94
32 %	12	0.92	36	-0.71

## Lactit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	2	5.27	31	6.28
75 %	3	6.71	7	5.71
63 %	18	11.85	25	6.05
55 %	8	4.08	10	5.36
43 %	46	3.75	53	3.59

## Maltit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	7	14.23	36	2.02
75 %	22	25.19	31	3.62
63 %	39	14.42	53	1.33
55 %	12	5.52	36	2.19
43 %	36	4.27	53	1.39

## Isomalt

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	2	3.76		
75 %	2	2.39		
63 %	2	1.57		
55 %	2	0.74		

## Saccharose

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	2	4.55	64	36.39 (Lösung)
75 %	2	3.76		
63 %	2	1.80		
55 %	2	2.14		
43 %	2	0.79		

## 5 °C

## Sorbit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	7	5.72	9	6.75
75 %	42	11.58	49	10.02
63 %	9	4.64	88	7.09
55 %	46	3.03		
43 %	135	0.61		

## Glucose

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	7	14.38	16	27.46
75 %	9	7.89	25	17.15
63 %	9	15.81	30	18.76
55 %	30	10.17	142	12.90

## Lactit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	56	47.83	120	10.08
75 %	n.e.			
63 %	42	18.22	135	6.71
55 %	63	4.87		

## Maltit

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	60	45.21		
75 %	49	22.18	142	3.06
63 %	70	23.86		
55 %	113	5.95		

## Isomalt

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	60	50.88		
75 %	n.e.			
63 %	n.e.			
55 %	n.e.			

## Saccharose

RF	$t_{\text{beginn}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{beginn}}) / \%$	$t_{\text{ende}} / \text{Tage}$	$\Delta m (t_{\text{ende}}) / \%$
85 %	n.e.			
75 %	n.e.			
63 %	9	6.59		
55 %	120	9.20		
43 %	n.e.			

n.e.: nicht erreicht