

Johan Wouters¹ & Luc Van Meervelt²⁽¹⁾ Université de Namur⁽²⁾ KU Leuven, BelgiumComité National belge de Cristallographie
Belgisch Nationaal Comité voor Kristallografie

johan.wouters@unamur.be - Luc.VanMeervelt@chem.kuleuven.be



Croissance de cristaux d'édulcorants : bien plus qu'une initiation à la cristallogénèse.

Kristalgroei van zoetstoffen: meer dan een inleiding tot kristallogénese.

1. Introduction

Cet article est le fruit du travail de plusieurs étudiants et chercheurs qui ont participé à l'identification de substances à cristalliser et à la mise au point de protocoles aisément transposables, dans des écoles ou à la maison. Il s'inscrit dans le désir de mieux faire connaître le domaine fascinant de la cristallisation et de la minéralogie.

1.1. Concours national de croissance cristalline

En Belgique, la première édition du concours de croissance cristalline a été organisée en 2000 à l'initiative du Comité National belge de Cristallographie. Cette compétition est destinée aux élèves du secondaire de l'ensemble des écoles belges et s'inscrit dans un mouvement international soutenu par l'union internationale de cristallographie [1]. L'objectif de cette compétition est d'éveiller les jeunes au domaine passionnant de la cristallographie tout en les initiant à une démarche expérimentale rigoureuse.

Le présent travail s'inscrit dans cette dynamique. Il dépasse le cadre du concours de cristallisation pour les écoles en proposant une activité de vulgarisation scientifique qui s'adresse potentiellement à un large public.

1. Inleiding

Dit artikel is het resultaat van het werk van verschillende studenten en onderzoekers die hebben meegewerkt aan de identificatie van de te kristalliseren stoffen en aan de ontwikkeling van protocollen die op school of thuis gemakkelijk kunnen worden uitgevoerd. Het past in het streven om het fascinerende gebied van kristallisatie en mineralogie meer bekendheid te geven.

1.1. Belgische Kristalgroeiwedstrijd

In België werd de eerste editie van de kristalgroeiwedstrijd in 2000 georganiseerd op initiatief van het Belgisch Nationaal Comité voor Kristallografie. Deze wedstrijd richt zich tot middelbare scholieren van alle Belgische scholen en maakt deel uit van een internationale beweging die wordt gesteund door de International Union of Crystallography [1]. Het doel van deze wedstrijd is jongeren warm te maken voor het fascinerende gebied van de kristallografie en hen tegelijkertijd te laten kennismaken met een rigoureuze experimentele aanpak.

Het onderhavige werk past in deze dynamiek. Het gaat verder dan het kader van de kristallisatiewedstrijd voor scholen door een populair-wetenschappelijke activiteit voor te stellen die potentieel gericht is op een groot publiek.

1.2. Choix des substances à cristalliser

Aux cours des différentes éditions du concours de cristallisation organisé par le Comité National belge de Cristallographie, plusieurs substances ont été cristallisées [2] : alun (sulfate double d'aluminium et de potassium), dihydrogénophosphate de potassium, sulfates de cuivre, d'ammonium ou de magnésium...

À chaque fois, il s'agit de trouver un composé disponible aisément, à un prix raisonnable (souvent *via* le soutien d'un sponsor) et qui cristallise en un laps de temps raisonnable (quelques semaines). La substance doit également être non (ou peu) toxique. La quantité de substance à utiliser dépend de sa solubilité dans l'eau.

Le protocole expérimental doit être le plus simple possible et permettre d'obtenir de « beaux monocristaux ». La qualité finale du cristal est un compromis entre la taille (masse) du solide obtenu et ses caractéristiques minéralogiques (faces et arêtes nettes et bien développées, absence d'inclusions-macles et de défauts, transparence).

Intégrant ces critères, le travail présenté ici propose une activité basée sur la cristallisation d'édulcorants commerciaux. Deux substances ont été retenues : l'érythritol et le xylitol. Une description de ces édulcorants est faite dans la suite de l'article. Ces deux édulcorants, commercialement disponibles, non toxiques, permettent la formation de beaux cristaux.

Le choix de ces substances est également justifié par le fait que ces édulcorants permettent d'illustrer des concepts chimiques de base tels que la notion de stéréochimie ou la notion de chaleur de dissolution. La notion de stéréochimie peut être mise en évidence au moyen d'outils graphiques se basant sur des données cristallographiques facilement accessibles. L'enthalpie de dissolution est à mettre en rapport avec le caractère « rafraîchissant en bouche » des édulcorants et permet d'illustrer une approche par calorimétrie.

1.2 Keuze van de te kristalliseren stoffen

In de loop van de verschillende edities van de kristallisatiewedstrijd georganiseerd door het Belgisch Nationaal Comité voor Kristallografie, werden verschillende stoffen gekristalliseerd: kaliumalun (dubbelsulfaat van aluminium en kalium), kaliumdiwaterstoffosfaat, koper-, ammonium- of magnesiumsulfaten...

In alle gevallen gaat het erom een verbinding te vinden die gemakkelijk verkrijgbaar is, tegen een redelijke prijs (vaak met de steun van een sponsor) en die binnen een redelijke termijn (enkele weken) kristalliseert. De stof moet ook niet (of weinig) toxisch zijn. De hoeveelheid te gebruiken stof hangt af van de oplosbaarheid ervan in water.

Het experimentele protocol moet zo eenvoudig mogelijk zijn en het mogelijk maken "mooie enkelkristallen" te verkrijgen. De uiteindelijke kwaliteit van het kristal is een compromis tussen de grootte (massa) van de verkregen vaste stof en zijn morfologische kenmerken (zuivere en goed ontwikkelde vlakken en ribben, afwezigheid van insluitels en defecten, doorzichtigheid).

Met inachtneming van deze criteria wordt in het hier gepresenteerde werk een activiteit voorgesteld op basis van de kristallisatie van commerciële zoetstoffen. Twee stoffen werden geselecteerd: erythritol en xylitol. Een beschrijving van deze zoetstoffen wordt verder in het artikel gegeven. Deze twee zoetstoffen zijn in de handel verkrijgbaar, niet giftig en maken de vorming van mooie kristallen mogelijk.

De keuze van deze stoffen wordt ook gerechtvaardigd door het feit dat deze zoetstoffen het mogelijk maken chemische basisbegrippen zoals stereochemie of oplossingswarmte te illustreren. Het begrip stereochemie kan worden gedemonstreerd met behulp van grafische hulpmiddelen die gebaseerd zijn op gemakkelijk beschikbare kristallografische gegevens. De oplosenthalpie kan in verband worden gebracht met het "mondverfrissende" karakter van zoetstoffen en kan via calorimetrie geïllustreerd worden.

1.3. Objectifs d'apprentissage

Les objectifs de cet article sont dès lors 1/ d'illustrer le principe de cristallisation par évaporation en proposant une expérience accessible à partir de composés facilement disponibles, 2/ d'initier à la notion de stéréochimie *via* l'utilisation d'un outil informatique de visualisation qui met à profit des données cristallographiques, 3/ de présenter une approche simple de calorimétrie afin d'illustrer le caractère endothermique de la dissolution des édulcorants sélectionnés.

L'espoir des auteurs est que, au-delà de notions de chimie et de cristallographie qui pourraient être acquises (ou approfondies) par le sujet traité, le lecteur soit incité à s'inscrire dans une activité d'éveil scientifique, seul ou en groupe, permettant en final (avec un peu de chance et de patience) d'observer de superbes objets que sont des monocristaux.

2. Concepts théoriques

2.1. Principes de cristallisation

La cristallogénèse est la discipline qui étudie la formation des cristaux, ces derniers étant le sujet d'étude de la cristallographie et de la minéralogie. En fonction de la taille des cristaux formés, on obtiendra une poudre (ensemble de micro-cristallites) ou un cristal plus ou moins grand et développé. En fonction des conditions de cristallisation, la cristallogénèse conduira à des monocristaux ou à des cristaux maclés. La forme des cristaux dépend elle-aussi des conditions de cristallisation.

Le processus de (re)cristallisation est généralement décrit en deux étapes, l'étape de nucléation conduisant à la formation de germes microscopiques (Fig. 1 A) suivie de celle de croissance cristalline conduisant à la formation du cristal (Fig. 1 B).

Plusieurs méthodes d'obtention de cristaux existent, comme le refroidissement d'un liquide

1.3 Leerdoelen

De doelstellingen van dit artikel zijn dus (1) het principe van kristallisatie door verdamping te illustreren aan de hand van een toegankelijk experiment met behulp van gemakkelijk verkrijgbare verbindingen, (2) het begrip stereochemie te introduceren via grafische hulpmiddelen en gebruik makend van kristallografische gegevens, en (3) een eenvoudige calorimetrische benadering voor te stellen om het endotherme karakter van het oplossen van de geselecteerde zoetstoffen te illustreren.

Wij hopen dat, naast de chemische en kristallografische begrippen die door het behandelde onderwerp kunnen worden verworven (of verdiept), de lezer zal worden aangemoedigd om deel te nemen aan een wetenschappelijke bewustmakingsactiviteit, alleen of in groepsverband, en uiteindelijk (met een beetje geluk en geduld) binnen treedt in de fascinerende wereld van enkelkristallen.

2. Theoretische concepten

2.1 Principes van kristallisatie

Kristallogénese is de discipline die de vorming van kristallen bestudeert; kristallen zijn het onderwerp van studie in de kristallografie en de mineralogie. Afhankelijk van de grootte van de gevormde kristallen wordt een poeder (een verzameling microkristallieten) of een min of meer groot en ontwikkeld kristal verkregen. Afhankelijk van de kristallisatieomstandigheden leidt de kristallogénese tot enkelkristallen of tot tweelingen. De vorm van de kristallen hangt ook af van de kristallisatieomstandigheden.

Het (her)kristallisatieproces wordt gewoonlijk beschreven in twee stappen, de nucleatiestap die leidt tot de vorming van microscopische kiemen (Fig. 1 A) gevolgd door de kristalgroeistap die leidt tot de vorming van het kristal (Fig. 1 B).

Er bestaan verschillende methoden om kristallen te verkrijgen, zoals het afkoelen van een

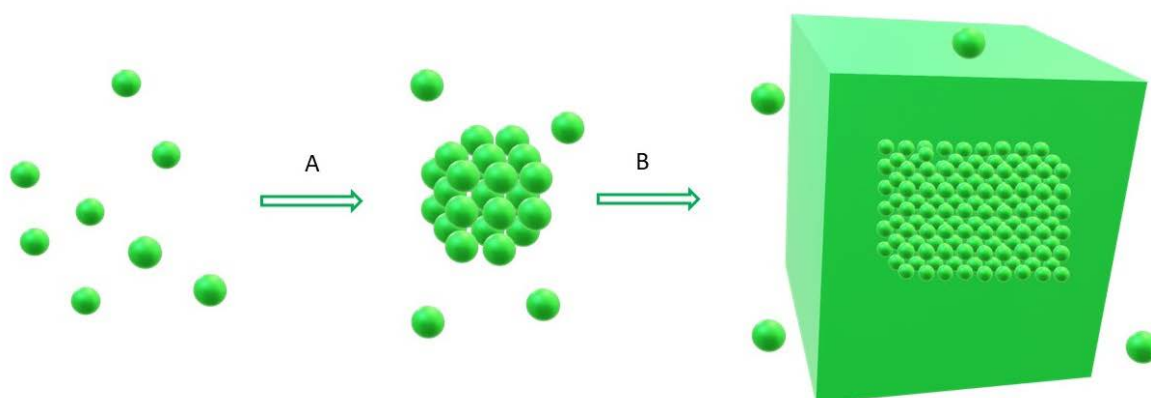


Figure 1. Deux étapes de formation d'un cristal. A. Etape de nucléation ; B. Etape de croissance cristalline.

Figuur 1: Twee fasen van kristalvorming. A. Nucleatiestap; B. Kristalgroeiastap.

(par exemple, obtention de glaçons ou de flocons de neige par congélation d'eau liquide), la condensation de vapeur (par exemple, croissance de cristaux à partir de vapeurs de diiode), la réaction entre substances à l'état de vapeur (par exemple, formation de cristaux de chlorure d'ammonium par réaction de vapeurs de $\text{HCl}_{(g)}$ et de $\text{NH}_{3(g)}$), la formation de solide par réactions de précipitation en solution (par exemple, précipitation du chlorure d'argent par réaction entre ions $\text{Ag}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$) [3], ou encore, l'évaporation de solvant (par exemple, obtention de sel à partir d'eau de mer dans les marais salants), pour ne citer que les plus classiques.

La (re)cristallisation par évaporation de solvant met en jeu la solubilité d'un composé au sein d'une solution et est en lien étroit avec la notion de saturation. Dans ce contexte, l'influence de la température sur la solubilité d'un soluté est également un paramètre qui peut être mis à profit pour l'obtention de cristaux. Le refroidissement d'une solution saturée (obtenue, par exemple, par dissolution à chaud) s'ajoute aux méthodes citées ci-dessus. Il convient cependant de bien distinguer la cristallisation par refroidissement d'un liquide (par ex. solidification de l'eau pour donner de la glace) de la cristallisation par refroidissement d'une solution (par ex. recristallisation de sel par refroidissement d'une solution salée). En vertu du principe

vloeistof (b.v. het verkrijgen van ijsblokjes of sneeuwvlokken door het bevriezen van water), het sublimeren van damp (b.v. de groei van kristallen uit jodiumdampen), reactie tussen stoffen in dampvorm (bijvoorbeeld vorming van ammoniumchloridekristallen door reactie van $\text{HCl}_{(g)}$ en $\text{NH}_{3(g)}$ dampen), vorming van vaste stoffen door neerslagreacties in oplossing (b.v. de neerslag van zilverchloride door de reactie tussen $\text{Ag}^+_{(aq)}$ en $\text{Cl}^-_{(aq)}$ ionen), of de verdamping van oplosmiddelen (b.v. het winnen van zout uit zeewater in zoutmoerassen), om slechts de meest klassieke te noemen.

(Her)kristallisatie door verdamping van oplosmiddelen heeft betrekking op de oplosbaarheid van een verbinding in een oplossing en is nauw verwant met het begrip verzadiging. In dit verband is de invloed van de temperatuur op de oplosbaarheid van een opgeloste stof ook een parameter die kan worden gebruikt om kristallen te verkrijgen. Het afkoelen van een verzadigde oplossing (bijvoorbeeld verkregen door oplossen bij verwarmen) wordt toegevoegd aan de hierboven vermelde methoden. Er moet echter onderscheid worden gemaakt tussen kristallisatie door afkoeling van een vloeistof (b.v. stolling van water tot ijs) en kristallisatie door afkoeling van een oplossing (b.v. herkristallisatie van zout door afkoeling van een zoutoplossing). Volgens het principe van Le Chatelier is het verkrijgen

de Le Chatelier l'obtention de cristaux par refroidissement d'une solution n'est applicable que dans le cas de solutés caractérisés par une chaleur de dissolution endothermique (variation d'enthalpie de dissolution, $\Delta H_{\text{diss}} > 0$).

2.2 Détermination de l'enthalpie de dissolution

Les deux édulcorants sélectionnés, l'érythritol et de xylitol, sont caractérisés par des chaleurs de dissolution endothermiques. C'est cette propriété qui est à la base de la sensation de fraîcheur en bouche que procurent ces deux substances. Cet effet est particulièrement marqué pour le xylitol qui sert d'édulcorant dans des produits « rafraîchissant l'haleine ».

La détermination de la chaleur de dissolution (variation d'enthalpie de dissolution, ΔH_{diss}) d'un soluté peut s'effectuer par calorimétrie. Cette méthode repose sur la mesure d'une variation de température (ΔT) induite par l'ajout d'une quantité donnée de soluté (m_x) à une quantité déterminée d'eau ($m_{\text{H}_2\text{O}}$). Dans le cas d'un phénomène endothermique, la dissolution s'accompagne d'une diminution de température de la solution. La quantité de chaleur (Q) mise en œuvre lors cette dissolution est proportionnelle à la diminution de température et dépend des quantités de soluté et de solvant (l'eau) et des caractéristiques de ce dernier, *via* la valeur de sa capacité thermique massique (ou chaleur spécifique, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). En l'absence de dissociation du soluté, ce qui est le cas des polyols étudiés, la variation d'enthalpie de dissolution est, au signe près, égale à la quantité de chaleur mise en œuvre lors de la dissolution d'une mole de soluté ($n_x = m_x/M_x$, avec M_x la masse molaire du soluté) (Eq 1).

$$Q = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T \text{ (pour/voor } m_x)$$

$$\Delta H_{\text{diss}} = - m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T \cdot (M_x/m_x) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{Eq1/Vgl.1}$$

Le dispositif expérimental simplifié utilisé pour la détermination calorimétrique du ΔH_{diss} des deux édulcorants étudiés est repris dans la suite de cet article.

van kristallen door afkoeling van een oplossing alleen van toepassing in het geval van opgeloste stoffen die gekenmerkt worden door een endotherme oploswarmte (enthalpieverandering bij oplossen, $\Delta H_{\text{diss}} > 0$).

2.2 Bepaling van de oplosenthalpie

De twee geselecteerde zoetstoffen, erythritol en xylitol, worden gekenmerkt door een endotherme oploswarmte. Deze eigenschap ligt aan de basis van het frisse mondgevoel van beide stoffen. Dit effect is bijzonder uitgesproken voor xylitol, dat wordt gebruikt als zoetstof in "ademverfrissende" producten.

De oploswarmte (enthalpieverandering bij oplossen, ΔH_{diss}) van een opgeloste stof kan worden bepaald door calorimetrie. Deze methode is gebaseerd op de meting van een temperatuurverandering (ΔT) die wordt teweeggebracht door de toevoeging van een bepaalde hoeveelheid op te lossen verbinding (m_x) aan een bepaalde hoeveelheid water ($m_{\text{H}_2\text{O}}$). In het geval van een endotherm verschijnsel gaat het oplossen gepaard met een daling van de temperatuur van de oplossing. De hoeveelheid warmte (Q) die nodig is bij het oplossen is evenredig met de temperaturdaling en hangt af van de hoeveelheden opgeloste stof en oplosmiddel (water) en van de warmtecapaciteit C (of soortelijke warmte c) van het oplosmiddel ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 4185 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Bij afwezigheid van dissociatie van de opgeloste stof, wat het geval is bij de bestudeerde polyolen, is de verandering van de oplosenthalpie ΔH_{diss} , op het teken na, gelijk aan de hoeveelheid warmte die gepaard gaat met het oplossen van één mol opgeloste stof ($n_x = m_x/M_x$, waarbij M_x de molaire massa van de opgeloste stof is) (Vgl. 1).

De vereenvoudigde proefopstelling voor de calorimetrische bepaling van de ΔH_{diss} van de twee bestudeerde zoetstoffen wordt hieronder beschreven.

2.3 Analyse de structures (CSD)

La cristallographie est la méthode de choix pour la détermination des structures atomiques de composés cristallisés. La technique de diffraction de rayons X appliquée à des échantillons monocristallins conduit à des structures tridimensionnelles (3D) qui sont regroupées au sein de banques de données, par exemple la Cambridge Structure DataBase (CSD) [4]. Une partie de ces données est disponible gratuitement sur le net [5]. C'est en particulier le cas pour les coordonnées associées aux structures 3D du xylitol (code XYLTOL01 [6]) ou de l'érythritol (MERYOL03 [7]). Outre un interface graphique internet (Fig. 2) permettant une visualisation interactive des structures cristallines, il est possible d'installer le logiciel gratuit Mercury [8] qui permet également la visualisation et l'analyse de structures cristallographiques. Ces outils graphiques donnent accès à la conformation des molécules isolées mais également aux mailles et empilements associés aux structures cristallines. La maille cristalline correspond à l'unité de base microscopique qui est reproduite par translation dans les trois directions de l'espace afin de décrire l'ensemble du cristal. A l'intérieur de cette maille les entités (ions, atome(s), molécule(s)) sont arrangés afin de favoriser au maximum les interactions stabilisantes et la compacité du solide. Un ensemble d'éléments de symétrie relie les entités et décrit la symétrie de la maille.

C'est le programme Mercury qui sera utilisé dans la suite du travail, afin d'illustrer à la fois des notions de stéréochimie des polyols étudiés et d'analyser une série de caractéristiques cristallographiques. En particulier, cet outil a permis de comparer les diffractogrammes de poudres des échantillons. Ces diffractogrammes constituent un véritable « code barre » d'une forme solide cristalline. Ces données ont été collectées à partir des poudres commerciales des deux édulcorants sélectionnés et comparées aux données de la littérature.

2.3 Structuuranalyse (CSD)

Kristallografie is de methode bij uitstek om de atomaire structuur van kristallijne verbindingen te bepalen. De röntgendiffractietechniek die wordt toegepast op een enkelkristal leidt tot driedimensionale (3D) structuren die worden verzameld in databanken zoals de Cambridge Structural Database (CSD) [4]. Een deel van deze gegevens (CSD Teaching Subset) is gratis beschikbaar op het internet [5]. Dit is met name het geval voor de coördinaten van de 3D-structuren van xylitol (code XYLTOL01 [6]) en erythritol (MERYOL03 [7]). Naast een webgebaseerde grafische interface WebCSD (Fig. 2) die interactieve visualisatie van kristalstructuren mogelijk maakt, is het ook mogelijk de gratis Mercury software [8] te installeren waarmee kristalstructuren kunnen worden gevisualiseerd en geanalyseerd. Deze grafische hulpmiddelen geven toegang tot de conformatie van afzonderlijke moleculen, maar ook tot de eenheidscel en de stapeling van de moleculen in de eenheidscel. De eenheidscel komt overeen met de microscopische basiseenheid. Het gehele kristal wordt dan gegenereerd door translatie in de drie ruimterichtingen. Binnen het kristalrooster zijn de entiteiten (ionen, atomen, moleculen) zodanig gerangschikt dat de stabiliserende interacties en de bezetting van de ruimte worden gemaximaliseerd. Een reeks symmetrie-elementen verbindt de entiteiten en beschrijft de symmetrie van het netwerk.

Het Mercury programma wordt verder gebruikt om zowel de stereochemie van de bestudeerde polyolen te illustreren als een reeks kristallografische kenmerken te analyseren. Met behulp van Mercury kan het poederdiffractogram van de verbinding gesimuleerd worden. Dit diffractogram is voor een bepaalde verbinding een echte "streepjescode" of vingerafdruk. Voor commerciële poeders van de twee geselecteerde zoetstoffen werden poederdiffractogrammen experimenteel bepaald en vergeleken met de literatuurgegevens.

CCDC FIZ Karlsruhe Leibniz Institute for Information Infrastructure CSD Entry: XYLTOL01 Sign In

Simple Search Structure Search Unit Cell Search Formula Search

Your query was: Identifier(s): xyltol01 and the search returned 1 record. Modify Search New Search

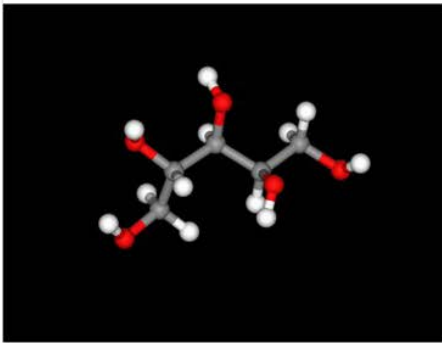
Database Identifier	Deposition Number
<input checked="" type="checkbox"/> XYLTOL01	223330

[Download](#)

XYLTOL01 : Xylitol
Space Group: P 2₁ 2₁ 2₁ (19), Cell: a 8.2660(4)Å b 8.8977(4)Å c 8.9116(4)Å, α 90° β 90° γ 90°

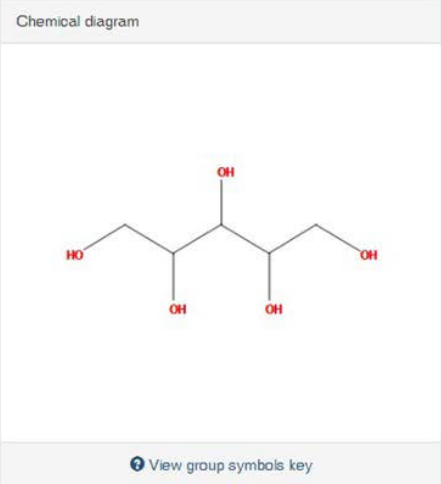
3D viewer

Ball and Stick No Labels



No Packing H DISORDER

Chemical diagram



[View group symbols key](#)

Figure 2. Interface graphique internet illustrant la visualisation interactive d'une des structures cristallines du xylitol (code XYLTOL01).

Figuur 2. Grafische webinterface WebCSD ter illustratie van de interactieve visualisatie van een van de kristalstructuren van xylitol (code XYLTOL01).

3. Description des expériences et protocoles

3.1. Edulcorants sélectionnés

Pour cette étude de cristallisation, le choix s'est porté sur deux édulcorants. Le xylitol et l'érythritol sont deux polyols. Ce sont des substituts du sucre classique, le saccharose, qui présentent un apport calorique moindre et ne conduisent pas aux problèmes de carie dentaire.

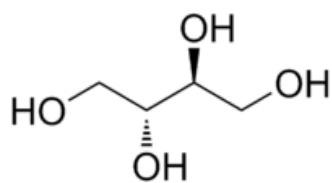
L'érythritol, $C_4H_{10}O_4$, ou (2*R*,3*S*)-butane-1,2,3,4-tétrol, est le composé *méso* (*R,S*) du butane-1,2,3,4-tétrol (diastéréoisomère du L-thréitol et du D-thréitol). Ce polyol sucré est naturellement présent dans certaines algues et lichens. Il est également présent dans de nombreux fruits communs et produits fermentés.

3. Beschrijving van de experimenten en protocollen

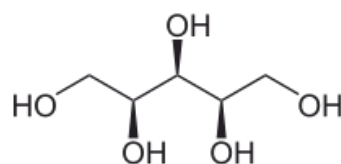
3.1 Geselecteerde zoetstoffen

Voor deze kristallisatiestudie werden twee zoetstoffen gekozen. Xylitol en erythritol zijn twee polyolen. Deze vervangers van het klassieke tafelsuiker, sacharose, hebben een lagere calorie-inname en leiden niet tot problemen van tandcariës.

Erythritol, $C_4H_{10}O_4$, of (2*R*,3*S*)-butaan-1,2,3,4-tétrol, is de *meso* (*R,S*)-verbinding van butaan-1,2,3,4-tétrol (diastereomeer van L-threitol en D-threitol). Dit zoete polyol komt van nature voor in sommige algen en korstmossen. Het is ook aanwezig in verschillende soorten fruit en gefermenteerde producten.



Erythritol



Xylitol

Le xylitol, $C_5H_{12}O_5$, aussi appelé « sucre de bouleau », est produit en grande quantité à partir de l'écorce de cet arbre. Il est également présent dans de nombreux fruits et baies. Son nom systématique est le 2,3,4,5-tetrahydroxypentanol ou (2*R*,3*R*,4*S*)-pentane-1,2,3,4,5-pentanol, ce dernier mettant bien en évidence la stéréochimie des 3 centres chiraux de la molécule.

La dissolution dans l'eau de l'érythritol ou du xylitol est endothermique. Le même effet se produit lors de la consommation de cristaux de ces deux édulcorants ce qui provoque une sensation de « frais en bouche ».

Trois sources commerciales d'érythritol ont été utilisées dans ce travail : TCI, Stevia et Canderel (Fig. 3 A). De même, trois sources commerciales de xylitol ont été étudiées : Sigma, Xylitol de Bio-Cap et Bio-Xylit de Bio Planet. Si TCI et Sigma sont des fournisseurs spécialisés de réactifs de laboratoires, les autres sources sont d'accès aisé en grande surface. Les poudres cristallines de chacun de ces lots ont été étudiées sans purification supplémentaire. D'autres sources de ces édulcorants existent sûrement mais n'ont pas été étudiées.

Xylitol, $C_5H_{12}O_5$, ook bekend als berkensuiker, wordt in grote hoeveelheden geproduceerd uit de schors van deze boom. Het zit ook in veel fruit en bessen. De systematische naam is 2,3,4,5-tetrahydroxypentanol of (2*R*,3*R*,4*S*)-pentaan-1,2,3,4,5-pentanol, waarbij in het laatste geval de nadruk ligt op de stereochemie van de drie chirale centra van het molecuule.

Het oplossen van erythritol of xylitol in water is endotherm. Hetzelfde effect treedt op wanneer kristallen van deze twee zoetstoffen worden geconsumeerd, wat resulteert in een koele sensatie in de mond.

Drie commerciële bronnen van erythritol werden in dit werk geëvalueerd: TCI, Stevia en Canderel (Fig. 3 A). Evenzo werden drie commerciële bronnen van xylitol bestudeerd: Sigma, Xylitol van Bio-Cap en Bio-Xylit van Bio Planet (Fig. 3 B). Terwijl TCI en Sigma gespecialiseerde leveranciers van laboratoriumreagentia zijn, zijn de andere bronnen gemakkelijk verkrijgbaar in supermarkten. De kristallijne poeders werden zonder verdere zuivering gebruikt. Vanzelfspreken bestaan er nog andere bronnen van deze zoetstoffen, maar deze werden niet verder onderzocht.



Figure 3. Sources commerciales d'érythritol (A) et de xylitol (B) étudiées dans ce travail.

Figuur 3: Commerciële bronnen van erythritol (A) en xylitol (B) die in dit werk zijn bestudeerd.

L'analyse par diffraction aux rayons X des poudres des deux polyols a permis de conclure que, dans les deux cas, chaque poudre correspond à la même forme cristalline que celle décrite dans la littérature (Fig. 4). Pour ce faire, les diffractogrammes expérimentaux ont été comparés à ceux simulés au moyen du logiciel Mercury, à partir des données cristallographiques de la littérature (entrées XYLTOL01 et MERYOL03 dans la banque de données CSD).

Ce résultat indique que toutes les sources commerciales des édulcorants contiennent essentiellement le composé d'intérêt comme agent de charge. Les autres constituants sont non détectables par diffraction aux RX, soit présents à des concentrations trop faibles et/ou non cristallins. Cette approche illustre l'intérêt de la diffraction aux RX par échantillon de poudre en tant que « code barre » d'un solide, mais nécessite un équipement qui n'est pas accessible en dehors d'un laboratoire spécialisé.

Röntgendiffractie-analyse van de poeders van de twee polyolen leidde tot de conclusie dat in beide gevallen elk poeder overeenkomt met dezelfde kristallijne vorm als beschreven in de literatuur (Fig. 4). Hiertoe werden de experimentele diffractogrammen vergeleken met gesimuleerde diffractogrammen (met behulp van Mercury) op basis van kristallografische gegevens uit de literatuur (vermeldingen XYLTOL01 en MERYOL03 in de CSD databank).

Dit resultaat wijst erop dat alle commerciële bronnen van zoetstoffen in wezen de verbinding van belang bevatten als bulkmiddel. De andere bestanddelen zijn niet detecteerbaar door röntgendiffractie, hetzij in te lage concentraties aanwezig en/of niet kristallijn. Deze aanpak illustreert de waarde van röntgendiffractie van poedermonsters als een "streepjescode" van een vaste stof, maar vereist apparatuur die buiten een gespecialiseerd laboratorium niet beschikbaar is.

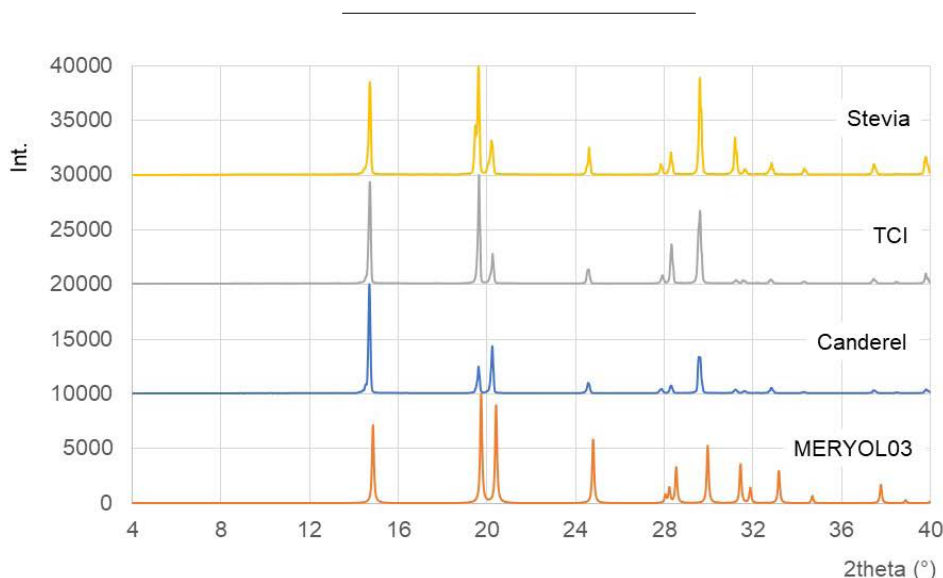


Figure 4. Comparaison des diffractogrammes de poudre (intensités de diffraction des rayons X (Int.) en fonction de l'angle d'incidence des RX) dans le cas de l'érythritol. Dans cette comparaison, ce sont essentiellement les positions des pics de diffraction, exprimés en valeurs de 2theta, qui sont utilisées. Le diffractogramme de référence a été simulé au moyen du logiciel Mercury à partir de la structure cristallographique MERYOL03.

Figuur 4: Vergelijking van de poederdiffractogrammen (intensiteiten van de röntgendiffractie (Int.) als functie van de invalshoek 2θ van de röntgenstraal) voor erythritol. Bij deze vergelijking worden vooral de posities van de diffractiepieken, uitgedrukt in 2θ -waarden, gebruikt. Het referentiediffractogram werd gesimuleerd met de Mercury-software op basis van de kristallografische structuur van MERYOL03.

Nous n'avons constaté que peu d'influence de la source des édulcorants sur les résultats, l'ensemble des échantillons ayant conduit à la formation de cristaux, par exemple. De meilleurs résultats sont néanmoins obtenus avec les réactifs achetés auprès de fournisseurs de laboratoire, en raison vraisemblablement d'un taux de pureté supérieur.

3.2 Essais de cristallisation

La première étape du processus consiste en l'obtention de germes cristallins. Pour ce faire, des solutions sursaturées de chacun des lots de poudre ont été préparées et placées dans un cristallisateur ou un récipient à large fond. En pratique, ces solutions sont préparées en dissolvant à chaud les édulcorants, soit dans de l'eau pure ou dans un mélange eau/éthanol. Après refroidissement et évaporation de nombreux germes cristallins se forment après quelques heures (Fig. 5, étape 1).

La seconde étape consiste à prélever un des germes en vue de sa croissance cristalline. Le germe, de quelques millimètres de côté, est fixé, au moyen de colle forte, à un fil de coton. Cette étape nécessite un peu de patience et de dextérité. La mise à disposition d'un binoculaire ou d'une loupe permet de faciliter le montage du germe. La fixation du germe au moyen d'un nœud a également été tentée. Elle évite parfois de voir le germe cristallin se détacher du fil. La nature du fil n'a pas fait l'objet d'une étude systématique mais dans notre expérience, les essais avec un fil de nylon (ligne de pêche) se sont avérés moins fructueux qu'avec un fil de coton (fil à coudre). Nous n'avons pas non plus réalisé un travail systématique d'optimisation de la nature de la colle mais avons conclu que dans tous les cas il était souhaitable de bien sécher le germe avant de le coller. Il est recommandé d'encoller la surface minimale du germe afin de laisser le maximum de contact entre la solution et la surface du germe à partir duquel s'initiera le processus de croissance cristalline.

Une fois le germe attaché, celui-ci est suspendu dans une solution aqueuse stock de l'édulcorant concentré (Fig.5, étape 2). Cette solution est obtenue par dissolution, à chaud. En pratique, 100 mL d'eau sont chauffés jusqu'à environ 60°C

Wij vonden weinig invloed van de bron van de zoetstoffen op de resultaten, waarbij alle monsters bijvoorbeeld tot de vorming van kristallen leidden. Er werden echter betere resultaten verkregen met reagentia van laboratoriumleveranciers, vermoedelijk als gevolg van een hogere zuiverheidsgraad.

3.2 Kristallisatietests

De eerste stap in het proces is het verkrijgen van kiemkristallen. Daartoe werden oververzadigde oplossingen van elk poeder bereid en in een kristallisator of een recipiënt met brede bodem gebracht. In de praktijk worden deze oplossingen bereid door de zoetstof onder verwarmen op te lossen, hetzij in zuiver water, hetzij in een mengsel van water en ethanol. Na afkoeling en verdamping worden talrijke entkristallen gevormd na een paar uur (Fig. 5, stap 1).

In de tweede stap wordt een van de kiemen gebruikt als entkristal voor de kristalgroei. Het entkristal, een paar millimeter groot, wordt met sterke lijm aan een katoendraad bevestigd. Deze stap vereist een beetje geduld en handigheid, gebruik van een binoculair of een vergrootglas kan hierbij nuttig zijn. Het vastzetten van het entkristal met een knoop is ook geprobeerd. Hierdoor wordt soms vermeden dat het entkristal van de draad loskomt. De aard van de draad werd niet systematisch bestudeerd, maar onze ervaring is dat proeven met nyloodraad (visdraad) minder succesvol zijn gebleken dan met katoendraad (naaigaren). Wij hebben evenmin systematisch de aard van de lijm onderzocht, maar zijn tot de conclusie gekomen dat het steeds wenselijk is de kiem goed te drogen alvorens deze te verlijmen. Het verdient aanbeveling een zo klein mogelijk oppervlak van het entkristal te lijmen, zodat er een zo groot mogelijk contact blijft tussen het entkristal en de oplossing van waaruit het kristalgroeiproces zal beginnen.

Zodra het entkristal is vastgehecht, wordt het in het midden van een waterige verzadigde oplossing van de zoetstof (Fig. 5, stap 2) opgehangen. Deze oplossing wordt verkregen zoals hierboven beschreven. In de praktijk wordt 100 ml water



Figure 5. Essais de cristallisation dans le cas du xylitol. (1) Préparation de germes cristallins. Un germe cristallin, collé au bout d'un fil de coton, est placé dans une solution aqueuse saturée en xylitol (~ 170 g de xylitol dans 100 mL d'eau) (2). Après plusieurs semaines, de larges monocristaux de l'édulcorant peuvent être ainsi obtenus.

Figuur 5: Kristallisatietests voor xylitol. (1) Bereiding kiemkristal. Een entkristal, vastgelijmd aan het uiteinde van een katoenen draad, wordt in een waterige verzadigde xylitoloplossing gebracht (~ 170 g xylitol opgelost in 100 mL water). (2) Na enkele weken wordt een groot enkelkristal van de zoetstof verkregen.

et l'édulcorant est ajouté sous agitation (~ 60 g pour l'érythritol et ~ 170 g pour le xylitol). Il est important d'attendre que la solution soit refroidie avant d'y placer le germe. Nous avons cependant fréquemment observé un début de cristallisation (apparition spontanée de nouveaux germes sur les parois et/ou sur le fond du récipient) au cours du refroidissement des solutions, avant l'immersion du germe. Bien que non-optimal car source de sites de croissance cristalline non désirés, il n'a pas toujours été possible d'éviter ce phénomène et nous nous en sommes accommodés.

L'obtention de gros cristaux (plusieurs centimètres de côté) peut prendre un certain temps (plusieurs semaines, voire plusieurs mois). Il peut dès lors être nécessaire de rajouter de la solution sursaturée d'édulcorant au dispositif de cristallisation afin d'éviter que le cristal en croissance ne soit plus en contact avec la solution.

verwarmd tot ongeveer 60 °C en wordt de zoetstof al roerend toegevoegd (~ 60 g voor erythritol en ~ 170 g voor xylitol). Het is belangrijk te wachten tot de oplossing tot kamertemperatuur is afgekoeld alvorens het entkristal erin te hangen. Wij hebben echter tijdens het afkoelen vaak het begin van kristallisatie waargenomen (spontaan verschijnen van nieuwe kiemen op de wanden en/of bodem van het recipiënt). Hoewel dit niet optimaal is als bron van ongewenste kristalgroeiplaatsen, was het niet altijd mogelijk dit verschijnsel te vermijden.

Het verkrijgen van grote kristallen (enkele centimeters) kan enige tijd in beslag nemen (enkele weken of maanden). Hiervoor dient men de oplossing voldoende verzadigd te houden door bijvoorbeeld een verzadigde zoetstofoplossing toe te voegen zodat het groeiende kristal steeds in contact blijft met een verzadigde oplossing.

3.3 Analyse des structures cristallographiques

Les structures des deux composés étudiés ont été déterminées par cristallographie. La visualisation de ces structures 3D offre une possibilité concrète pour l'utilisateur de mieux « voir dans l'espace », une compétence essentielle en chimie et qu'il convient de développer. Cette approche peut être mise à profit pour mettre en évidence des concepts de conformation et de configuration absolue de molécules organiques.

Dans le cas de l'érythritol, l'outil graphique permet également d'illustrer la notion de composé *méso* (entrée MERYOL03 dans la banque de donnée CSD), à mettre en perspective *via* la comparaison avec les stéréoisomères L-thréitol (entrée LEDPUF) et D-thréitol (PAGDEG) (Fig. 6).

Des modèles 3D peuvent également être reproduits en classe afin d'aider à la visualisation des composés dans l'espace et afin d'illustrer des notions liées à la stéréochimie et à la conformation des édulcorants étudiés.

3.3 Analyse van kristallografische structuren

De structuren van de twee bestudeerde verbindingen werden bepaald door röntgendiffractie. De visualisatie van deze 3D structuren geeft een beter ruimtelijk inzicht, een essentiële vaardigheid in de chemie die moet worden ontwikkeld. Deze benadering kan worden gebruikt om concepten van conformatie en absolute configuratie van organische moleculen te belichten.

In het geval van erythritol kan het grafische hulpmiddel ook worden gebruikt om het begrip meso-overbinding (MERYOL03 in de CSD databank) te illustreren door vergelijking met de stereo-isomeren L-threitol (LEDPUF) en D-threitol (PAGDEG) (Fig. 6).

3D-modellen kunnen ook in de klas worden aangewend om de verbindingen in de ruimte te helpen visualiseren en om concepten in verband met de stereochemie en conformatie van de bestudeerde zoetstoffen te illustreren.

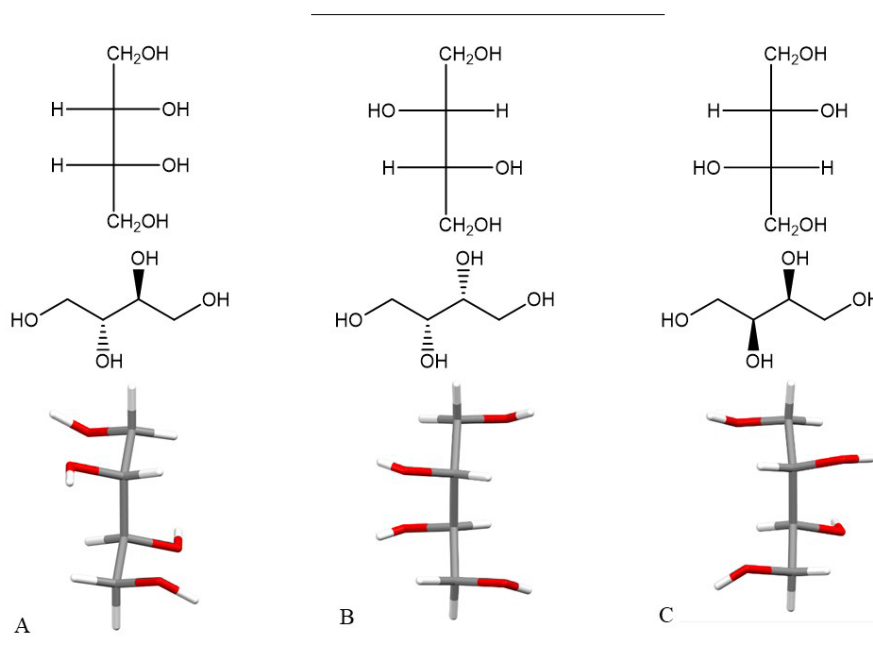


Figure 6. Démonstration du concept de stéréochimie à partir de la représentation de Fisher (en haut): composé *méso* érythritol (A), D-thréitol ((2*R*,3*R*)-butane-1,2,3,4-tétrol) (B) et L-thréitol ((2*S*,3*S*)-butane-1,2,3,4-tétrol) (C). La représentation 3D (en bas) est basée sur les structures cristallographiques *méso* érythritol (MERYOL03), L-thréitol (LEDPUF) et D-thréitol (PAGDEG).

Figuur 6. Demonstratie van het stereochemieconcept aan de hand van de 2D Fisherprojectie (boven), structuurformule (midden) en 3D structuur (onder) voor meso-erythritol (A), D-threitol ((2*R*,3*R*)-butaan-1,2,3,4-tetrol) (B) en L-threitol ((2*S*,3*S*)-butaan-1,2,3,4-tetrol) (C). De 3D structuur is gebaseerd op de kristalstructuren van meso-erythritol (MERYOL03), L-threitol (LEDPUF) en D-threitol (PAGDEG).

Un effort de visualisation dans l'espace est nécessaire afin de faire correspondre les conformations observées dans les structures cristallographiques aux représentations attendues pour chaque stéréoisomère. Pour ce faire, la possibilité de « tourner » la molécule au moyen des programmes graphiques est une aide précieuse.

Les outils graphiques (interface web CSD et Mercury) permettent également d'illustrer des concepts plus spécifiques à la cristallographie tels que la notion de maille ou de groupe d'espace. L'analyse de l'empilement cristallin permet également d'illustrer la notion d'interactions intermoléculaires, en particulier celle de pont H. (Fig. 7).

3.4 Détermination des chaleurs de dissolution par calorimétrie

Un dispositif simple et aisément adaptable dans le contexte d'une expérience dans une école (voire chez soi) a été mis au point afin de déterminer les chaleurs de dissolution (ΔH_{diss}) de l'érythritol et du xylitol dans l'eau. Ce dispositif est illustré dans le cas de l'étude de l'érythritol (Fig. 8) et consiste en un récipient isolant (ici trois gobelets en polystyrène imbriqués) dans lequel sont placés 60,0 g d'eau à température ambiante (18,9°C dans l'exemple). Après ajout de 12,5 g (0,102 mol) d'érythritol, le dispositif est bouché par un couvercle muni d'un thermomètre et d'un tube en verre qui sert à l'homogénéisation de la solution. Une chute rapide de la température est observée dans les premières secondes de la dissolution, témoignant du caractère fortement endothermique ($\Delta H_{\text{diss}} > 0$) de la dissolution du polyol. La température minimale est déduite à partir de la droite associée à l'augmentation de température qui accompagne le réchauffement progressif de la solution. Dans l'exemple, l'extrapolation au temps initial fournit une température de 11,1°C, soit une variation de température $\Delta T = -7,8^\circ\text{C}$ ($= -7,8\text{ K}$). La chaleur de dissolution de l'érythritol se calcule alors comme

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{diss}} &= -Q = -m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T / n_x \\ &= -0,060 (\text{kg}) \cdot 4,185 (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \cdot (-7,8) (\text{K}) / 0,102 (\text{mol}) \\ &= 19,2 \text{ kJ/mol} = 4,6 \text{ kcal/mol}.\end{aligned}$$

De ruimtelijke voorstelling van de kristalstructuren is noodzakelijk om de waargenomen configuratie in overeenstemming te brengen met de 2D voorstellingen voor elk stereoisomeer. De mogelijkheid om de moleculen met behulp van grafische programma's rond te draaien is daarbij een kostbare hulp.

De grafische hulpmiddelen (WebCSD en Mercury) maken het ook mogelijk kristallografische concepten zoals het begrip kristalrooster of ruimtegroep te illustreren. Analyse van de kristalpakking maakt het ook mogelijk intermoleculaire interacties zoals de waterstofbrug te illustreren (Fig. 7).

3.4 Bepaling van de oploswarmte met behulp van calorimetrie

Een eenvoudige opstelling werd ontwikkeld om gemakkelijk op school (of zelfs thuis) de oploswarmte (ΔH_{diss}) van erythritol en xylitol in water te bepalen. De opstelling (Fig. 8) bestaat uit een geïsoleerd vat (drie in elkaar geschoven polystyreenbekers) waarin voor het experiment met erythritol 60,0 g water op kamertemperatuur (18,9°C in het voorbeeld) wordt gebracht. Na toevoeging van 12,5 g (0,102 mol) erythritol wordt de beker afgesloten met een deksel voorzien van een thermometer en een glazen buis voor het homogeniseren van de oplossing. In de eerste seconden van het oplossen wordt een snelle temperatuurdaling waargenomen, wat wijst op de sterk endotherme aard ($\Delta H_{\text{diss}} > 0$) van het oplossen van het polyol. De minimumtemperatuur wordt afgeleid uit de gefitte rechte lijn die overeenkomt met de temperatuurstijging die gepaard gaat met de geleidelijke opwarming van de oplossing. Extrapolatie naar de begintijd geeft een temperatuur van 11,1°C of een temperatuurverandering $\Delta T = -7,8^\circ\text{C}$ ($= -7,8\text{ K}$). De oploswarmte van erythritol wordt dan berekend als:

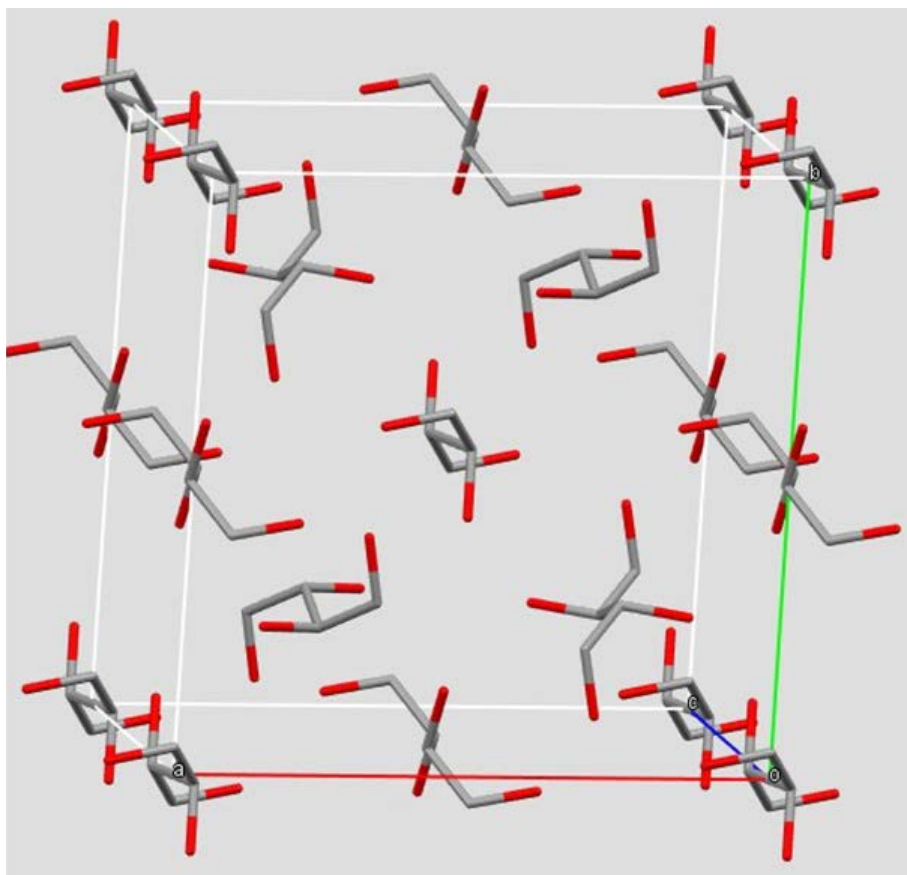
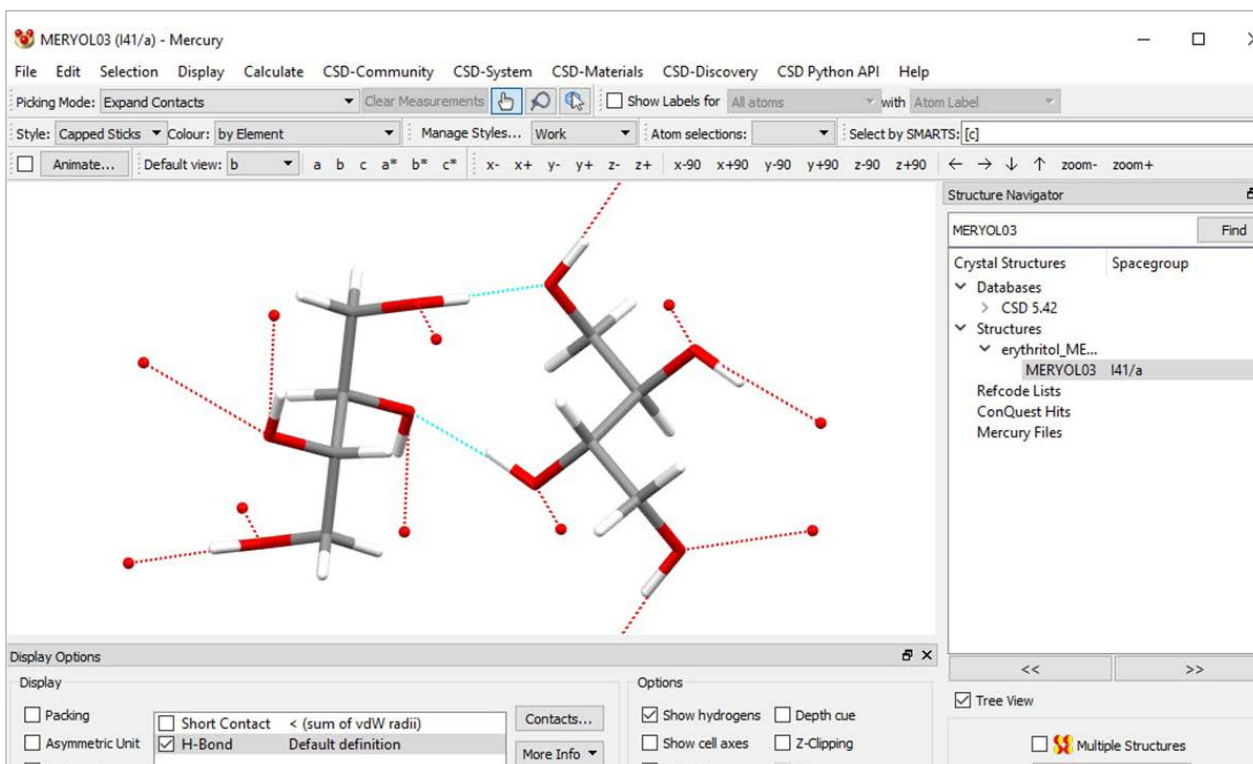


Figure 7. Démonstration de concepts de cristallographie et de chimie de l'état solide. (A) Notion de maille cristalline et de groupe d'espace dans le cas de l'érythritol. L'érythritol cristallise dans une maille tétragonale centrée ($a = b = 12,712 \text{ \AA}$, $c = 6,747 \text{ \AA}$) dans le groupe d'espace, $I4_1/a$. Dans cette représentation les atomes d'hydrogène sont retirés pour plus de lisibilité. (B) Présence de ponts H (représentés par des traits pointillés) stabilisant les molécules d'érythritol au sein de l'empilement cristallin.

Figuur 7. Demonstratie van kristallografische en vastestofchemie concepten. (A) Kristalpakking in de eenheidcel van erythritol. Erythritol kristalliseert in de tetragonale inwendig gecenterde ruimtegroep $I4_1/a$. (celparameters $a = b = 12,712 \text{ \AA}$, $c = 6,747 \text{ \AA}$). Voor een betere zichtbaarheid worden in deze voorstelling de waterstofatomen niet getoond. (B) Waterstofbruggen tussen de alcoholfuncties (voorgesteld door stippellijnen) stabiliseren de kristalpakking van de erythritolmoleculen.



Bien que légèrement inférieure aux valeurs données dans la littérature [9], cette estimation du ΔH_{diss} de l'érythritol nous semble acceptable dans le contexte du dispositif employé et permet déjà d'illustrer pas mal de concepts intéressants.

Hoewel iets lager dan de literatuurwaarde [9], lijkt deze schatting van de oploswarmte ΔH_{diss} van erythritol aanvaardbaar in de context van de gebruikte opstelling en maakt zij het reeds mogelijk een aantal interessante concepten te illustreren.

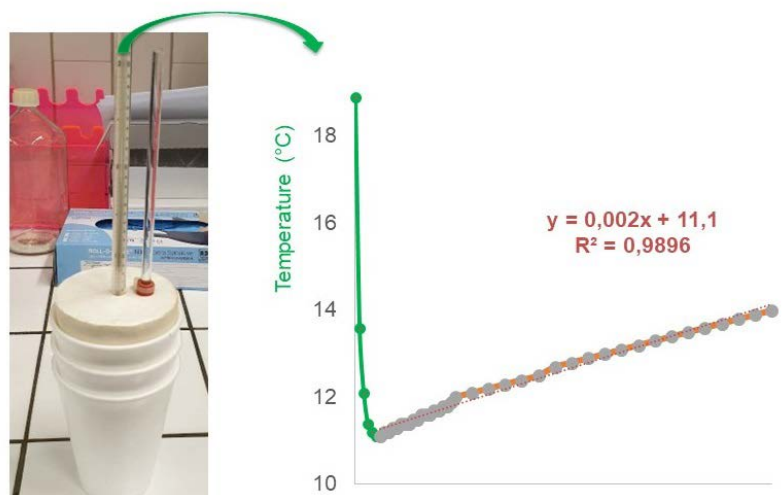


Figure 8. Détermination de la chaleur de dissolution (ΔH_{diss}) de l'érythritol au moyen d'un dispositif de calorimétrie simple mais efficace. L'évolution de la température de la solution d'érythritol en fonction du temps permet, par extrapolation, d'estimer la diminution de température ΔT qui donne accès à la valeur du ΔH_{diss} . Le caractère endothermique de la dissolution de l'édulcorant est bien mis en évidence par une chute rapide de la température de la solution aqueuse.

Figuur 8. Bepaling van de oploswarmte (ΔH_{diss}) van erythritol met behulp van een eenvoudig maar doeltreffend calorimetrieapparaat. De evolutie van de temperatuur van de erythritol-oplossing in functie van de tijd maakt het mogelijk, door extrapolatie, de waarde van de temperatuurverandering ΔT en ΔH_{diss} te schatten. Het endotherme karakter van het oplossen van erythritol wordt duidelijk aangetoond door de snelle temperatuursdaling van de oplossing.

4. Conclusions

L'ensemble des activités proposées se base sur deux édulcorants commerciaux aisément disponibles : l'érythritol et le xylitol. La cristallisation de ces composés permet, avec un peu de patience, l'obtention de beaux cristaux, illustrant ainsi les principes de cristallisation par évaporation en proposant une expérience accessible. L'analyse plus détaillée des structures cristallographiques, aux moyens de logiciels graphiques disponibles gratuitement, permet également d'approfondir des notions de conformation et de stéréochimie en offrant une possibilité concrète pour l'utilisateur de mieux « voir dans l'espace ». Enfin, une approche simple de calorimétrie est proposée

4. Conclusies

De voorgestelde activiteiten zijn gebaseerd op twee gemakkelijk verkrijgbare commerciële zoetstoffen: erythritol en xylitol. De kristallisatie van deze verbindingen maakt het mogelijk om, met een beetje geduld, mooie kristallen te verkrijgen, waarmee de principes van kristallisatie door verdamping worden geïllustreerd via een toegankelijk experiment. De meer gedetailleerde analyse van de kristallografische structuren, met behulp van vrij verkrijgbare grafische software, stelt de gebruiker ook in staat de begrippen conformatie en stereochemie te verdiepen door een concrete mogelijkheid te bieden om de ruimtelijke structuur van de zoetstoffen te visualiseren. Tenslotte wordt een eenvoudige calorimetrische

afin d'illustrer le caractère endothermique de la dissolution des édulcorants sélectionnés. Cette propriété est à mettre en rapport avec le caractère « rafraîchissant en bouche » des édulcorants et permet d'illustrer une approche plus quantitative de notions de thermochimie parfois abstraites ou difficiles à illustrer.

Nous remercions les collègues et étudiants qui ont participé à la mise au point des expériences, en particulier Hugo Rondia (Asty Moulin à Namur) et Romain Herman (Collège Sainte-Croix et Notre-Dame de Hannut) et leurs enseignants (Stéphane Collin et Olivier Mathy).

benadering voorgesteld om het endotherme karakter van het oplossen van de geselecteerde zoetstoffen aan te tonen. Deze eigenschap houdt verband met het “mondverfrissende” karakter van zoetstoffen en maakt een meer kwantitatieve benadering mogelijk van thermochemische begrippen die soms abstract of moeilijk te illustreren zijn.

Wij danken de collega's en studenten die hebben meegewerkt aan de ontwikkeling van de experimenten, met name Hugo Rondia (Asty Moulin in Namen) en Romain Herman (Collège Sainte-Croix et Notre-Dame de Hannut) en hun docenten (Stéphane Collin en Olivier Mathy).

Références / Referenties

- [1] <https://www.iucr.org/>
 [2] <https://sites.google.com/view/belgian-crystallography/concours>



- <https://www.chem.kuleuven.be/bcc/>
 [3] <https://medias.unamur.be/permalink/v125f7077afa8rgv88sk/iframe/>



- [4] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
 [5] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/educationalresources/teaching-database/>
 [6] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=xylytol&DatabaseToSearch=Published>
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Cccid=XYLTOL01&DatabaseToSearch=Published>
 [7] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Cccid=MERYOL03&DatabaseToSearch=Published>
 [8] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/support-and-resources/Downloads/>
 [9] $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2\text{O}) @ 25^\circ\text{C} = 5,57 \pm 0,01 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, Parks, G.S.; Manchester, K.E., The heats of solution of erythritol, mannitol and dulcitol; combustion values for liquid polyhydroxy alcohols, J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3435-36.