

ROMUALD BOGOCZEK, CZESŁAWA TROSZKIEWICZ

Katedra Chemii Ogólnej Organicznej

STUDIUM PREPARATYWNE UTLENIANIA SKROBI KUKURYDZIANEJ
CELEM OTRZYMANIA KWASU D-GLIKOCUKROWEGO

Streszczenie: Wykonano dwie serie prób utleniania skrobi kukurydzianej kwasem azotowym w celu uzyskania kwasu d-glikocukrowego. Pierwsza seria polegała na umiarkowanym utlenianiu shydrolizowanej skrobi kwasem azotowym o różnych koncentracjach, w zmiennych ilościach. Druga seria polegała na trzykrotnym, "wyczerpującym" utlenianiu 20%-owym technicznym kwasem azotowym stosowanym w różnych ilościach. Kwas cukrowy wydzielano z roztworu wodnego- jako sól wapniową jednowodną. Wydajności ujęto w wykresy. W serii pierwszej największa wydajność wynosiła ok. 42% teorii, uzyskana przy 17%-owym kwasie azotowym w ilości 100 g HNO_3 na 100 g skrobi. W serii II wynosiła 72% teorii przy 210 g HNO_3 na 100 g skrobi. Określono również ilość zużytego w reakcji HNO_3 .

Kwas d-glikocukrowy zwany potocznie "cukrowy", został odkryty przez Scheele go w 1785 r. Jest on jednym z sześciu możliwych stereomerycznych kwasów czterohydroksyadypinowych. Kwas cukrowy krystalizuje trudno i występuje przeważnie w postaci syropu. Jednakże można go również otrzymać w stanie krystalicznym (6,16).

Kwas cukrowy znajduje stale wzrastające zastosowanie przemysłowe (21,22,23,24,29).

Otrzymuje się go z glikozy (19,29), sacharozy (2), laktozy (3), rafinozy (4), dekstryny, skrobi (5), celulozy i drewna (7,8,17), przez utlenienie kwasem azotowym (przeważnie z wydajnością nieprzekraczającą 45% teorii,

tylko w jednym przypadku (29) z wydajnością 68%). Kwas cukrowy powstaje ogólnie przy utlenianiu tych oligosacharydów, w skład których wchodzi glikoza dzięki czemu reakcja jego tworzenia się została zaproponowana jako charakterystyczna dla glikozy (9).

Utlenianie cukrów kwasem azotowym daje mieszaninę różnorodnych substancji, w skład której obok kwasu cukrowego wchodzi kwas glikonowy, 5-ketoglikonowy, glikuronowy, d-winowy, l-winowy, mezowinowy (25), mezoksaloowy (1) i szczawiowy (11,14).

Jeszcze bardziej skomplikowany jest skład mieszaniny poreakcyjnej w przypadku utleniania skrobi. Poliglikozydoglikozydy ulegają zapewne częściowo utlenianiu do kwasu poliglikuronowego lub też do poliglikozydoglikuronowego, który następnie hydrolizuje na prostsze składniki, ulegające dalszemu utlenianiu (28), częściowo zaś makromolekuły ulegają najpierw hydrolizie. Ilościowy skład otrzymanej mieszaniny zależy od warunków w jakich prowadzi się utlenianie. Dobierając odpowiednie warunki reakcji można spowodować, że jeden z produktów, np. kwas cukrowy będzie dominował. Na uwagę zasługuje obserwacja, że pierwszymi produktami utlenienia glikozy są kwas szczawiowy i winowy, kwas cukrowy natomiast pojawia się dopiero po pewnym czasie. Z tego można by wnioskować, że glikoza może się utlenić bezpośrednio do kwasów szczawiowego i winowego, bez przejścia przez kwas cukrowy. Uchwycenie optymalnych warunków otrzymania kwasu cukrowego było od dawna przedmiotem zainteresowań (10,11,12,14). Trudności stwarzała tutaj tradycyjna metoda wydzielenia kwasu cukrowego w postaci soli potasowej. Metoda ta, jak wykazali liczni badacze (8,10,11,18) nie daje prawdziwych wyników, gdyż stopień wytrącania się zależy od wielu, często nieuchwytnych czynników. Dlatego metoda produkcji kwaśnego cukrzanu potasu z glikozy (maks.43% wydajności) opracowana w skali półtechnicznej w USA (19) nie daje odtwarzalnych wyników, a jeżeli zastąpić w niej glikozę skrobią, wyniki są całkowicie złe. W niniejszej pracy zastosowano selektywne wytrącanie kwasu cukrowego w postaci soli wapniowej, co daje wyniki powtarzalne (8,27).

Z innych metod otrzymywania kwasu cukrowego należy wymienić utlenianie glikozy czterotlenkiem azotu w roztworze chloroformu (wydajność 43%) (20) i utlenianie roztworu wodnego glikozy powietrzem w obecności platyny osadzonej na węglu aktywnym (wyd.56% teorii) (15).

Miniejsza praca obejmuje opis dwóch serii prób utleniania skrobi kukurydzianej technicznym kwasem azotowym, o różnym stężeniu i w różnych stosunkach. W pierwszej serii faworyzowana była hydroliza przed utlenianiem, w drugiej zaś utlenianie przed hydrolizą. W obu seriach oznaczano powstające ilości kwasu cukrowego i ilości zużytego kwasu azotowego.

W pierwszej serii doświadczeń skrobię wprowadzano stopniowo do kwasu azotowego o temp. 60° , dodając następną porcję gdy poprzednia się rozpuściła (hydroliza). Po dodaniu całej ilości skrobi podnoszono temperaturę do ok. 85° przy czym występowało obfite wywiązywanie tlenków azotu i samorzutne rozgrzanie mieszaniny do 93° , co świadczyło o zachodzeniu utleniania. Po ustaniu oznak reakcji i oddestylowaniu nieprzereagowanego kwasu azotowego pod zmniejszonym ciśnieniem (rys.1) wydzielano z pozostałości cukrzan wapnia. Przez pomiar objętości i gęstości destylatu określano w nim zawartość HNO_3 , a stąd wnioskowano o ilości HNO_3 , jaka weszła w reakcję. Metoda ta, choć prosta dawała wyniki zadawalające, ponieważ stosowane objętości i ilości były stosunkowo duże. Wielkość błędu nie przekraczała napewno 3%. Uzyskane dane dotyczące zużycia HNO_3 w zależności od ilości kwasu azotowego wziętego do reakcji umieszczono w tabelicy 1. W przypadku doświadczenia z 15%-owym kwasem azotowym samorzutne rozgrzewanie mieszaniny, nie występowało, wobec czego wyniki doświadczeń z niższymi o od 17% stężeniami kwasu nie zostały uwzględnione w tabelicy 1. Podobna uwaga dotyczy również prób utleniania skrobi chemicznie czystym kwasem azotowym. Objawy egzotermicznego przebiegu reakcji można było wówczas zaobserwować, dopiero po wrzuceniu gwoźdźcia do mieszaniny reakcyjnej. Wynikałoby z tego, że w używanym technicznym kwasie azotowym były obecne dodatnie katalizatory badanej reakcji i wrzucenie gwoźdźcia powodowało częściowe uzupełnienie tych braków w czystym kwasie. Zagadnienie wpływu katalizatorów nieorganicznych na wydajność kwasu cukrowego w wypadku utleniania glikocy kwasem azotowym było szeroko badane (11) i nie doprowadziło do znalezienia dodatkowego katalizatora. Dodatki takie jak V_2O_5 , Fe_2O_3 i wiele innych powodują obniżenie wydajności. Można więc sądzić, że rolę katalityczną odgrywają niemetaliczne domieszki technicznego kwasu. Anthony Trushan Jr. (29) utleniając glikozę kwasem azotowym po-

Tablica 1

Umiarkowane utlenianie skrobi kukurydzianej
zmiennymi ilościami kwasu azotowego o różnych stężeniach

Lp.	Stężenie HNO_3 %wag.	Ilość kwasu azotowego (w prze- liczeniu na 100%-wy) na 100 g skrobi		Wydajność d-glikocu- krzanu wa- pnia $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Ca}$ $\cdot\text{H}_2\text{O}$ w%teorii
		stosow. do utleniania	zużyta przy utlenianiu	
		g	g	
1	17	100	73	42,5
2		170	95	42,0
3		240	100	41,0
4		350	113	35,5
5		500	88	38,5
6	25	100	75	34,0
7		170	100	35,8
8		240	120	36,0
9		350	144	30,2
10		500	142	37,0
11	40	100	93	27,5
12		170	152	30,2
13		240	198	30,8
14		350	218	24,9
15		500	216	28,3
16	67	170	163	18,0
17		240	224	21,7
18		350	284	14,0
19		500	350	17,6
20	100	170	170	10,7
21		240	240	17,1
22		350	350	7,4
23		500	500	9,0

sługiwał się azotynem sodowym, jako inicjatorem reakcji chodziło mu zapewne o tlenki azotu. Techniczny kwas azotowy zawsze zawiera pewną ilość tlenków azotu, które prawdopodobnie inicjują omawianą reakcję.

Z pierwszej serii pomiarów można by wyciągnąć następujące wnioski:

1. W zakresie stężeń kwasu azotowego 17 - 100% wydajność kwasu cukrowego wzrasta z rozcieńczeniem. Najlepszą wydajność (ok. 42% teorii) dał kwas 17%-owy w ilości około 100 g (w przeliczeniu na 100%-owy) na 100 g skrobi kukurydzianej.

2) Przy utlenianiu skrobi 100%-owym kwasem azotowym kwas zużywa się całkowicie w reakcji, a wydajność kwasu cukrowego jest bardzo mała. Natomiast w miarę jak stężenie kwasu maleje, jego ilość zużyta w reakcji staje się co raz mniej zależna od wyjściowej i zbliża się do około 77 g HNO_3 na 100 g skrobi, co odpowiada około 2 mole HNO_3 na mol reszty glikozowej, mniej więcej zgodnie z równaniem;



3) Utlenianie skrobi czystym kwasem azotowym (bez dodatku inicjatorów) zachodzi opornie, dla sprawnego przeprowadzenia reakcji należy stosować kwas azotowy techniczny.

4) Wykresy ilustrujące zależność wydajności kwasu cukrowego od ilości kwasu azotowego wydają się wykazywać maksimum przy około 240 g HNO_3 na 100 g skrobi, czyli około 6 moli HNO_3 na jeden mol reszty glikozowej skrobi, a minimum przy około 350 g HNO_3 na 100 skrobi, co odpowiada 9 moli HNO_3 na mol reszty glikozowej skrobi. Średnio oceniając można by powiedzieć, że owe maksima i minima posiadają położenie niezależnie od stężenia stosowanego kwasu azotowego, choć zmienia się ich wartość i charakter. Przy niższych stężeniach owe maksima są bardziej płaskie i w przypadku 17%-owego kwasu azotowego przesunięte w kierunku mniejszych ilości HNO_3 .

Z drugiej serii pomiarów całą ilość skrobi wprowadzono odrazu do 20%-ego kwasu azotowego ogrzanego do 60°C i mieszając ogrzewano do momentu energicznego wydzielania się tlenków azotu. Pozwalano reakcji przebiegać do "wygaśnięcia", po czym znów ogrzewano, aż wywią-

Tablica 2

"Wyczerpujące", trzykrotne utlenianie skrobi kukurydzianej 20%-owym kwasem azotowym w zmiennych ilościach

Lp.	Kolejne utlenianie	Ilość kwasu azotowego w przeliczeniu na 100%-owy na 100 g skrobi		Wydajność d-glikocukru wapnia $C_6H_{10}O_5Ca$ $,H_2O$ w % teorii
		wzięta g	zużyta g	
1	I	90	68	3,7
	II	90	53	21,6
	III	90	<u>30</u>	<u>9,5</u>
	suma		151	34,8
2	I	120	88	28,1
	II	120	58	17,1
	III	120	<u>53</u>	<u>13,5</u>
	suma		199	58,7
3	I	170	107	44,6
	II	170	52	10,7
	III	170	<u>46</u>	<u>11,7</u>
	suma		205	67,2
4	I	210	117	54,5
	II	210	50	15,0
	III	210	<u>40</u>	<u>2,7</u>
	suma		207	72,2

zywanie tlenków azotu całkowicie ustało. Nadmiar kwasu azotowego odpędzano jak poprzednio, a z pozostałości w kolbie wytrącano cukrzan wapnia. Przesącz odparowywano do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem, zadawano powtórnie kwasem azotowym i utleniano jak wyżej. Strącano cukrzan wapnia, a przesącz po odparowaniu utleniano po raz trzeci. We wszystkich przypadkach stosowano 20%-owy kwas azotowy, zmieniając jedynie jego ilość. Wyniki doświadczeń umieszczono w tablicy 2.

Z tej serii pomiarów można było wyciągnąć następujące wnioski:

1) Kilkakrotne "wyczerpujące" utlenianie 20%-owym kwasem azotowym prowadzi do lepszego wykorzystania węglowodanu.

2) Najlepszą wydajność cukrzanu wapnia (w badanym zakresie) uzyskano stosując 20%-owy kwas azotowy w ilości 210 g HNO_3 na 100 g skrobi. Wydajność ta wynosi około 72% teorii.

3) Całkowite zużycie HNO_3 wynosi przy tym około 5 moli na mol reszty glikozowej skrobi.

C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

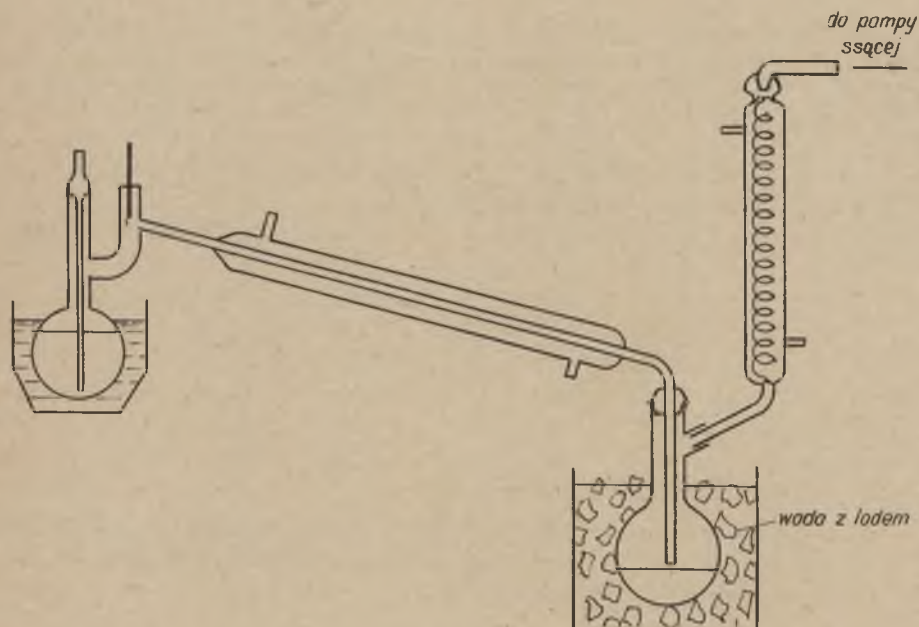
Materiały wyjściowe

1. Skrobia kukurydziana cz.
2. Kwas azotowy techn. 67%-owy zawierający 0,05% suchej pozostałości doprowadzony każdorazowo do odpowiedniej koncentracji.-
3. Kwas azotowy 100%-owy techniczny.-

A. UMIARKOWANE UTLENIANIE SKROBI KUKURYDZIANEJ ZMIENNYMI IŁOŚCIAMI KWASU AZOTOWEGO O RÓŻNYCH STĘŻENIACH

W jednolitej kolbie okrągłodennej wyposażonej w termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną umieszczono kwas azotowy o określonym stężeniu w odpowiedniej ilości, ogrzewając go do temperatury 60°C .- Uruchomiano mieszadło i dodawano 50 g skrobi porcjami po ok. 3 g.- Każdą

następną porcję dodawano dopiero wtedy, gdy poprzednia rozpuściła się całkowicie. W czasie dozowania utrzymywano temperaturę 55-60°C. Po ukończonym dodawaniu mieszanie mechaniczne przerywano i ogrzewano do temperatury 85°C. Wtedy zaczynały wydobywać się tlenki azotu, a temperatura podnosiła się do 93°C. Pozwalano reakcji przebiegać do końca bez ogrzewania. Roztwór poreakcyjny przelewano ilościowo do kolby Claisena i w aparaturze jak na rys. 1 oddestylowano niezaużyty kwas azotowy z wodą pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nieprzekraczającej 60°C, przy czym mieszano objętość destylatu, oraz jego gęstość przy pomocy areometru z dokładnością + 0,0005 g/ml.



Rys.1

Do stałej lub syropowatej pozostałości w kolbie Claisena dodawano 500 ml wody, a po rozpuszczeniu zadawano 20%-owym roztworem NaOH do pH = 5,0-5,5, a następnie 30%-owym roztworem CaCl₂, o tym samym pH, do całkowitego wytrącenia osadu. Osąd zbierano na lejku Büchnera i po przemyciu wodą odrzucano. Przesącz ogrzewano do temperatury 30-35°C i zadawano 20%-owym roztworem NaOH do

trwałego $\text{pH}=8,0$, następnie dodawano 30%-wego CaCl_2 o $\text{pH} = 7,5-8,0$ do całkowitego strącenia cukrzanu wapnia. Cukrzan wapnia odsączało na lejku Büchnera i przemywano wodą. Po dwóch godzinach osad przenoszono do zlewki rozrabiano z 200 ml 10%-ego kwasu octowego, a po odciążeniu powtarzano tę operację. Po powtórnym odsączeniu i przemyciu wodą suszono osad w temperaturze poniżej 40°C do stałej wagi. Otrzymany produkt zawierał 21,0% CaO , był więc prawie 100%-owym jednowodnym cukrzanem wapniowym $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Wyniki umieszczono w tablicy 1.

B. "WYCZERPUJĄCE" TRZYKROTNE UTLENIANIE SKROBI KUKURYDZIANEJ 20%-owym KWASEM AZOTOWYM

W dwulitrowej kolbie okrągłodennej, wyposażonej w termometr, mieszadło i chłodnicę zwrotną, umieszczano daną ilość 20%-ego kwasu azotowego, ogrzewane do 60°C , wsypywano 100 g skrobi i mieszając mechanicznie ogrzewano do temperatury ok. 90°C , przy której występuje silna reakcja utleniania. Bez dalszego ogrzewania z zewnątrz temperatura wzrasta do ok. 93°C . Kiedy wydzielanie tlenków azotu zmniejszyło się, a temperatura opadła poniżej 90°C ogrzewano ponownie tak, że dalsze utlenianie przebiegało w 100° i trwało jeszcze ok. jednej godziny. Nieprzereagowany kwas azotowy wraz z wodą oddestylowano i oznaczano jego ilość jak w przypadku A. Syropowatą pozostałość w kolbie rozpuszczano w 1000 ml wody i wydzielono cukrzan wapnia jak w przypadku A. Przesącz odparowywano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość w kolbie traktowano w ten sam sposób jeszcze dwukrotnie kwasem azotowym. Wyniki są zestawione w tablicy 2.

LITERATURA

1. Chattaway, Harris, 121, 2703
2. Heintz, Jahrestberichte 1858, 151
3. J.Liebig, Ann. 113, 1
4. R.Gans, B.Tollens, Ann. 249, 223
5. Sohst, Tollens, Ann. 245, 3
6. Rehorst, Berichte, 61, 166
7. Cz.Troszkiewicz, R.Bogoczek Pat. Pol. 37643 z dn. 11.II.1954
8. Cz.Troszkiewicz, R.Bogoczek Pat. Pol. 37644 z dnia 11,II.1954
9. R.Gans, W.Stonne, B.Tollens, Berichte 21, 2148(1888)
10. H.Kiliani, Berichte, 56, 2022 (1923)
11. A.Dietz, J.Mech, E.Degerig, H.Schopmeyer, Prod.Indiana Acad. Sci 57, 92 (1948)
12. Heintz Ann. 105, (1858)
13. E.Fischer, "Anleitung zur Darst. Org. Prap." "Wyd.9, 84 (1920)
14. Yoshikazu Hachihama i Hodeo Fujita, J.Soc.Chem. Ind. Japonia 38, C.A. (1936) 84
15. Ch.Mehltretter, C.Rist, B.Alexander, U.S.Pat. 2, 472, 168 (1949) C.A. (1949) 75o6
16. Schmidt, Zeiser, Dippold, Berichte, 70, 2402 (1937)
17. Cz.Troszkiewicz, R.Bogoczek, Pat. Pol. 39494 z dn. 26.III.1955
18. W.Haworth and W.Jones, J.Chem.Soc. (1944), 65
19. G.Mustakas, R.Slotter. Industr. Eng.Chem. (1954) 46, 427
20. Kirk, Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
21. Cz.Troszkiewicz, R.Bogoczek, Pat.Pol. 43135 z dnia 23.IV.1956

22. C.L.Mejltretter, B.H.Alexander, C.E.Rist. Industr. Eng. Chem. 45, 2782 (1953)
23. U.S. Pat. 2. 545. 184 (1951)
24. Ger, Pat. 878, 863, C.A. 1957 r 10.123
25. U.S.Pat. 2, 257, 284
26. Kiliani, Berichte, 55, 75 - 101
27. R.Bogoczek Pat. Pol. "Sposób otrzymywania kwasu winowego" nr 42618 z dn. 23.VII.1957 r.
28. L.Kenyon and R.Hasek, L.Davy, K.Broadbooks Modern Chemical Processes Vol I. New York 1950.
29. U.S. Pat. 2, 809, 989, Oct. 15, 1957

Резюме

Изучение препаративного окисления кукурузного крахмала для получения d-глюкосахарной кислоты

Сделано две серии окисления крахмала кукуруза азотной кислотой для получения d-глюкосахарной кислоты. Первая серия опиралась на умеренным окислению сгидролизованного крахмала технической азотной кислотой о различной концентрации в переменных количествах. Вторая серия опиралась на трехкратном „усталым” окислению 20%-ной азотной кислотой примененной в различных количествах. Сахарную кислоту осаждено из водного раствора под видом кальциевой соли. Выход собрано в таблицы. В первой серии сольный лучший теоретически выход равнялся приблизительно 42% и был получен когда применено 17%-ную азотную кислоту в количестве 100 г HNO_3 на 100 г крахмала. Во второй серии выход равнялся 72% теории в отношении к 210 г HNO_3 на 100 г крахмала. Подсчитано тоже количество использованного в реакции HNO_3 и собрано в таблицу.

EIN PRAPARATIVES STUDIUM ÜBER DIE OXYDATION DER MAIS-
STÄRKE ZWEKS GEWINNUNG DER ZUCKERSÄURE

Romuald Bogoczek i Czesława Troszkiewicz

Institut für Organische der Technischen Hochschule
zu Gliwice

Man führte zwei Prüfungsserien über die Oxydation der Maisstärke zur Polyoxykarbonsäuren durch, wobei man die jemaligen Ausbeuten der d-Zuckersäure und den Verbrauch der Salpetersäure mass. Die erste Serie beruhte auf der mässigen Oxydation hydrolysiertes Stärke mit Salpetersäure von verschiedener Konzentration und verschiedener Menge. Die zweite Serie beruhte auf dreifacher "erschöpfender" Oxydation mit 20%-iger Salpetersäure die auch in verschiedener Menge angewandt wurde. Die Zuckersäure wurde aus den Lösungen in Form des Kalzium Salzes abgeschieden. Die Ausbeuten der Zuckersäure und der Verbrauch der Salpetersäure ist in Tabellen angegeben worden. Die grösste Ausbeute in der ersten Serie betrug 42% d.Th. Sie wurde mit 17%-iger Salpetersäure von 100 g HNO_3 auf 100 g Stärke erzielt. In der zweiten Serie betrug die grösste Ausbeute 72% d.Th., die bei 210 g HNO_3 auf 100 g Stärke anfiel.