

## Осахаривание крахмала в паточном и глюкозном производстве при кипячении с серной кислотой под атмосферным давлением.

В настоящее время, при значительно пониженной продукции свеклосахарной промышленности, является очередной задачей—развить крахмально-паточное и глюкозное производство. Оборудование этих производств несложно, питающая их культура картофеля тоже очень проста, между тем для подъема сельского хозяйства она имеет большое значение. Все это особенно важно для Сибири, где и нужда в сахаре больше, чем в Европейской России, вследствие отдаленности свеклосахарных районов и сельское хозяйство, истощенное экстенсивными методами обработки и однообразными зерновыми культурами, требует введения в севооборот пропашных растений<sup>1)</sup>.

Обычный в России метод осахаривания крахмала—кипячение под атмосферным давлением (т. е.  $\infty$  при  $100^{\circ}$  C) с серной кислотой. Только при производстве глюкозы на крупных заводах применялись закрытые конверторы и нагревание под давлением в 2—3 атм. Вновь возникающие в новых районах небольшие заводы работают исключительно в открытых чанах под атмосферным давлением (даже при производстве глюкозы). При современной дороговизне металлов и заводского оборудования это вполне понятно и неизбежно. Цель настоящей работы—прийти на помощь таким заводам. Осветить экспериментально и теоретически процесс осахаривания крахмала при кипячении с серной кислотой под атмосферным давлением. Работа ведется на заводе, обычно, мастером по какому-нибудь испытанному рецепту, который считается иногда «секретом». Такие секреты теперь являются недостаточными, так как требуется уметь более широко ориентироваться, производить продукты самых разнообразных качеств—от глюкозы до патоки низких степеней осахаривания. Без руководящих данных выполнить такую задачу, не смотря на простоту производства,—трудно.

Литература по осахариванию крахмала довольно богата, но преобладают работы чисто теоретического физико-химического характера<sup>2)</sup>, условия постановки которых слишком отличаются от условий заводской работы (напр., концентрации крахмала не превышают  $10\%$ , тогда как на заводах работают с  $20$ — $35\%$  крахмала). Значительная часть работ посвящена выяснению влияния повышенной температуры и давления. Все-таки как-будто можно бы пользоваться старыми данными Allihn'a: у него приводятся кривые осахаривания и для темп.  $100^{\circ}$  C; но попытка применения этих данных оканчивается неудачей. Напр., на вопрос, сколько времени требуется осахаривать при концентрации крахмала в  $35\%$  при  $1\frac{1}{4}\%$   $H_2SO_4$  по весу крахмала, чтобы осахарено было  $50\%$  крахмала,—диаграмма Allihn'a даст ответ:—через 7—8 ч. На самом же деле на заводе это выполняется приблизительно в 3 часа (быть может, это расхождение объясняется тем, что Allihn не кипятил содержащую

<sup>1)</sup> См. работы проф. С. В. Лебедева 1915—1923 г. г. по насаждению свеклосахарной промышленности в Сибири.

<sup>2)</sup> Allihn. J. für prakt. Ch. 22, 87.

Rolfe and Defren. J. Am. Ch. Soc. 1896, 859.

Van Laer Recueil Trav. Chim. de Pays—Bas.

См. также сводку у Wichelhaus. Der Stärkezucker. 1913.

крахмал массу, а лишь держал в кипящей водяной бане; кроме того он не проводил предварительного превращения в растворимый крахмал при энергичном перемешивании).

Из работ, приближающихся по своей постановке к условиям заводской работы, следует отметить две — Lippmann'a и Parow'a<sup>1)</sup>. Обе посвящены выяснению влияния повышенной температуры и давления, для работы же при 100° ничего не дают.

Обзор литературных данных приводит к убеждению, что, действительно, совершенно отсутствуют экспериментальные работы, которые могли бы служить руководящими при ведении процесса осахаривания в условиях, обычных для русских крахмально-паточных заводов.

Как известно, основными процессами при действии  $H_2SO_4$  на крахмал являются 2 процесса: 1) постепенное осахаривание — превращение в глюкозу (переходя через промежуточные продукты — декстрины и мальтозу) и 2) процесс превращения глюкозы в какой-то более сложный углевод (или углеводы — «галлизин», «глюкозин», «изомальтоза») — «реверсия».

Продукты реверсии обладают меньшей редуцирующей способностью, чем глюкоза. О степени осахаривания крахмала можно составить представление, производя определения накопившейся глюкозы при помощи Фелинговой жидкости и вычисляя какой % взятого крахмала превратился в глюкозу (или в какие-нибудь промежуточные продукты или продукты «реверсии», обладающие тоже, хотя и пониженной, редуцирующей способностью). Для целей техники этот метод, принятый в данной работе, достаточен. При анализе полученных результатов необходимо принимать во внимание процесс «реверсии», ускоряющийся особенно при высоких концентрациях в последующие стадии опыта, когда накопится достаточное количество глюкозы.

Кроме «реверсии» для техники имеет большое значение иное изменение глюкозы, связанное с образованием окрашенных веществ («гуминовые» вещ.) — с нарастанием цветности. Ход этого процесса предположено было также проследить и, так как продукты реакции необследованы и химически неопределимы, избран метод колориметрический — измерялось нарастание цветности.

Попутно проделывались также цветные реакции с раствором J в KJ и реакция со спиртом (осаждение декстринов), которыми обычно пользуются.

Условия опытов выбраны приближающиеся к заводским. Концентрация (абс. сухого) крахмала была 20%, 30% и 35% (весовых) и для каждой из этих концентраций взято было по 3 концентрации  $H_2SO_4$  — 1%, 2% и 3% по весу абс. сухого крахмала<sup>2)</sup>. Таким образом было поставлено всего 9 опытов.

Аппаратура и постановка опыта. Опыты ставились с продажным картофельным крахмалом, который был предварительно очищен: размочен с водой, процежен через мелкое сито, промыт 3 раза водой (декантацией) и высушен на воздухе (близ батареи парового отопления — 12 часов).

Анализ крахмала дал следующие результаты:

Крахмала 84,6%

Золы — 0,6%

N — вещ. — 0,6%.

Серная кислота для осахаривания применялась химически чистая (приготовлен раствор точно определенного титра =  $0,0554 \frac{gr.}{cm.^3}$  и его для каждого опыта отмеривалось из бюретки заранее вычисленное количество).

1) Lippmann. Osterreich. — Ung. Z. f. Zuckerind. 1897, 657. Parow. Z. f. Spiritusind. 1905, 121.

2) Расчет количества  $H_2SO_4$  в % по весу крахмала, конечно, не является наилучшим; но он общепринят в практических подсчетах, поэтому вводится и здесь, чтобы облегчить практическое применение результатов работы.

Процесс осахаривания производился в колбе емкостью 700 куб. см. с обратным холодильником. Трубка холодильника была удлиннена и изогнута, как показано на рисунке, и на нее надета каучуковая трубка. В пробку вставлена, кроме холодильника, еще изогнутая трубка, доходящая почти до дна (форма, как у обычной промывалки); она служила для отбора пробы: чтобы отобрать пробу, нужно лишь, нагнетая воздух (вдуть ртом) через каучуковую трубку, надетую на холодильник, выдуть жидкость, как из промывалки. Первые капли отбрасывались (ими промывалась отводная трубка).

Предварительную стадию превращения крахмала в растворимый крахмал при принятых высоких концентрациях было бы невозможно проводить в колбе. Это делалось в фарфоровой кастрюльке: в ней доводилась до кипения (на асбестовой сетке) часть нужной для опыта воды с половиной всего количества кислоты, требующейся для опыта по расчету, и затем постепенно вливалось при перемешивании крахмальное молоко из отвешенного количества крахмала, к которому добавлялась оставшая половина серной кислоты. Вливание продолжалось, приблизительно, 40 мин. затем вес всей массы доводился горячей водой до 500 гр. на весах Роберваля (кастрюля предварительно тарировалась), вся масса переливалась немедленно в колбу и приводилась в слабое кипение на асбестовой сетке с обратно поставленным холодильником. Счет времени начинался с момента закипания колбы. Кипение не прерывалось ни на минуту. Через 1 час отбиралась I-я проба. Следующие пробы отбирались с промежутками в 2 часа (т. е. через 3, 5, 7 и 9 часов от начала опыта). Опыт длился 9 часов.

Период вливания крахмального молока таким образом совсем не считался. Происходящая вследствие этого ошибка не велика, так как период вливания проходил при пониженной температуре (в среднем около 85—90°), следовательно, 40 м. вливания могли быть эквивалентны не более, как 10 м. кипячения (на каждые 10° С скорость осахаривания крахмала меняется, приблизительно, в 4 раза); кроме того и эти 10 мин. затрачивались на первую стадию—разжижения—превращение крахмала в растворимый крахмал и поэтому их не следует принимать в счет времени собственно осахаривания<sup>1)</sup>. Для всех опытов этот начальный период был, приблизительно, одинаков. Условие сравнимости, следов., соблюдено.

Как видно, условия постановки опытов в общем соответствовали методам заводской работы.

Исследование проб. Отобранная проба (в большой широкой пробирке, плотно закрытой пробкой) немедленно охлаждалась под струей воды (в течение 1—2 мин.) и сейчас же отбиралось пипеткой 5 куб. см. в мерную колбу (100, 250 или 500 куб. см.) и доливалось водой до метки—для определения глюкозы. При такой быстрой работе можно было обойтись без нейтрализации кислоты и не опасаться дальнейшего ее действия. Остальная часть пробы (кроме 5 куб. см.) шла для реакции с J, для пробы со спиртом и для определения цветности.

Глюкоза определялась посредством Фелинговой жидкости объемным методом по Bertrand'у<sup>2)</sup>. Для каждого опыта определялся также % взятого крахмала по весу всей массы (инверсией с HCl особой пробы в 5 куб. см., которая отбиралась в 1-й или 3-й час, когда не могли еще быть заметны процессы изменения глюкозы). Определялся также вес жидкости (пробы), выливающейся из пипетки в 5 куб. см. и уд. вес жидкости (пикнометрически) для каждого опыта особо. Все эти данные делали возможным вычисление % осахаривания крахмала, объемных (гр. на 100 см<sup>3</sup>.) и весовых % крахмала, глюкозы и серной кислоты.

<sup>1)</sup> Ход полученных кривых и вычисление из этих кривых «теоретического» начального пункта приводят к тому же заключению (но подробности не приводятся).

<sup>2)</sup> Bl. de la Soc. Ch. de Paris XXXV 1285 1906 г.

Для определения цветности проба фильтровалась (плоеный фильтр диам. 7 см.). Первые 5—6 куб. см. фильтрата отбрасывались (влияние влаги фильтра и адсорбции). Было опасение, что бумага фильтра будет все-таки адсорбировать окрашенное вещество и понизит цветность, на контрольное определение цветности после вторичного (многократного) пропускания через свежий фильтр показало, что адсорбция в данном случае была совсем незаметна. Цветность определялась колориметром Дюбоска путем сравнения с раствором J в КJ. Был приготовлен раствор J концентрации около  $25 \cdot 10^{-4}$  N. Перед каждой серией определения цветностей этот раствор титровался раствором гипосульфита. Этот таким образом точно определенной концентрации раствор J был однако слишком темно окрашен и для определения цветности его приходилось разбавлять в 10 раз дистиллированной водой (10 куб. см. на мерную колбу в 100 куб. см.). Титр раствора J довольно быстро изменяется. Поэтому такой метод работы (с предварительным титрованием каждый раз)—необходим. Были испробованы и другие методы для определения цветности, но они оказались менее удобны. Напр., растворы Bismarkbraun должны быть сравнены по цветности предварительно с каким-то раствором принятым за основной, напр., с иодом же, а устойчивость цвета растворов Bismarkbraun также невелика. Растворы  $K_2Cr_2O_7$  меньше подходят по оттенку, чем растворы J. Итак, для сравнения цвета всегда служил разбавленный раствор J концентрации около  $2,5 \cdot 10^{-4}$  N (колебания были от 2,9 до  $2,3 \cdot 10^{-4}$  N).

Качественная проба с J на крахмал и высшие декстрины делалась, как обычно: к 1 куб. см. охлажденной пробы прибавлялось 5—6 капель разбавленного раствора J в КJ.

Проба со спиртом (на осаждение декстринов) производилась так: маленькой пипеткой (емкость 0,91 ст<sup>3</sup>) отбиралась проба в пробирку и из бюретки по каплям при взбалтывании приливался спирт (93,2 об. %) до появления осадка декстринов. Записывалось количество прилитого спирта.

Ход процесса осахаривания. Результаты опытов, выясняющие ход осахаривания сгруппированы в табл. 1 и представлены графически диаграммой 1.

Таблица 1.

## Процесс осахаривания крахмала. (Опытные данные).

Опыт №	1		3	4	5	6					7		9
	Условия.					% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (на гр.) по титр. с мет.-оранж.	Удельн. вес 15°.	% крах-мала (об'емн.) gr cm <sup>3</sup>	% осахариван. (z) через				
	% крах-мала (вес. соевой.).	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по весу крахм.).	1 ч.	3 ч.	5 ч.				7 ч.	9 ч.	% на крахмал,	% (с) об'емн. gr cm <sup>3</sup>	Пост. К = $\frac{\Delta z}{(100-z)}$ те
I	19,9	3,0	2,9	1,095	21,8	29,7	67,8	84,3	91,1	91,9	2,6	0,567	0,64
II	19,7	2,0	1,8	1,092	21,5	18,5	48,5	69,7	82,4	88,3	1,6	0,344	0,69
III	19,5	1,0	0,9	1,089	21,2	6,3	18,6	30,6	40,1	47,7	0,6	0,127	0,59
IV	29,7	3,0	2,9	1,150	34,2	40,0	78,3	89,0	89,0	88,1	2,6	0,888	(0,57)
V	29,6	2,0	1,9	1,146	33,9	27,4	66,2	82,8	87,1	88,7	1,6	0,543	0,64
VI	29,9	1,0	0,9	1,144	34,2	11,2	30,9	46,8	58,1	68,2	0,6	0,205	0,62
VII	35,6	3,0	2,8	1,179	41,3	49,0	83,0	85,3	84,4	83,0	2,6	1,091	(0,64)
VIII	34,5	2,0	1,9	1,169	40,2	35,0	71,4	82,8	85,0	83,3	1,6	0,645	0,64
IX	36,0	1,0	0,8	1,170	42,1	13,9	37,2	57,8	70,5	78,5	0,6	0,253	0,67
Среднее													0,64

Весовой % крахмала (столбец 1) получился не точно 20, 30 и 35%, как хотелось бы, но около этих величин. Так вышло вследствие невозможности точно взять суммарный вес массы (500 gr.) при доливании воды на весах Роберваля. Приходилось умышленно прибавлять маленький избыток воды на потерю от испарения при переливании из кастрюльки в колбу. % серной кислоты по весу крахмала (столбец 2) отмеривался точно. Кислотность массы контролировалась титрованием, при чем обнаружилось, что результат титрования сильно зависит от примененного индикатора. При титровании с фенолфталеином получены результаты, подтверждающие правильность взятых соотношений, т. е. получены те же цифры, что в столбце 2. Если титровать с метил-оранжем, получается меньшее количество кислоты иа 0,1—0,2% (столб. 3). Это можно объяснить присутствием в крахмале солей фосфорной и слабых органических кислот, которые вытесняются прибавленной серной кислотой и затем, как слабые кислоты, не могут быть оттитрованы до конца с метил-оранжем. Конечно, ни то ни другое титрование не дает представления о концентрации ионов Н<sup>+</sup> («активной» кислоты) в растворе; а разница результатов титрования 0,1—0,2 % не может служить мерой количества слабых кислот.

Рубрика 6 (5 столбцов) дает степень осахаривания, т. е. % крахмала (по весу всего крахмала), превратившегося в глюкозу (и вообще в редуцирующие углеводы) в тот или иной момент времени.

Эти последние данные (степень осахаривания по времени) графически представлены на диагр. 1. Таким образом получились кривые осахаривания. По оси абсцисс откладывалась продолжительность осахаривания в часах, а по оси ординат—% осахаренного крахмала. Каждому опыту соответствует своя кривая (всего 9).

При первом же взгляде на диагр. 1 бросается в глаза, что максимум осахаривания для высоких концентраций крахмала и кислоты оказывается ниже, чем для низких конц. крахмала. Напр., при 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для 20% крахмала максимальное осахаривание — 91,9%, а для 30% крахмала — 39,0%, для 35% крахмала даже только 85,3%. Следовательно, не смотря на быстро идущий процесс осахаривания, не может накопиться много глюкозы, так как, видимо, еще быстрее начинает идти процесс ее изменения. При высоких концентрациях крахмала также и увеличение количества H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> почти не изменяет достижимого максимума осахаривания (сравн. оп. IV с V и VII с VIII), так как увеличение концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ускоряя процесс осахаривания, одновременно ускоряет и процесс изменения глюкозы. Этот процесс при высоких концентрациях крахмала и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> резко выступает: кривые осахаривания начинают к концу опыта загигаться вниз (см. кривые оп. VII—для 35% крах. и 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, оп. VIII—для 35% крахм. и 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, оп. IV—для 30% крахм. и 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): количество редуцирующих сахаров не увеличивается, а начинает даже уменьшаться.

Сделана была попытка определить количество глюкозы, претерпевшей к концу опыта «необратимое» изменение: превратившейся в вещества, которые гидролизом с кислотой уже не могут быть превращены обратно в глюкозу. Для этого производилась полная инверсия с HCl в разб. растворе проб, взятых в 1-й и в 9-й час опыта. Оказалось, в пределах ошибок определений, и в том и в другом случае одинаковое количество глюкозы. Итак, нельзя говорить о разложении, вообще необратимом изменении глюкозы (оно идет, вероятно, но в незначительной степени), главный же процесс — «реверсия» — превращение в какой-то углевод (или углеводы), состоящий из молекул глюкозы, при чем уменьшается количество карбонильных групп (меньше редуцирующая способность). Этот углевод («глюкозин», «галлизин» и т. п.) способен вновь гидролизировать в более разбавленных растворах с большим количеством кислоты.

Весьма интересным представляется выяснить, насколько кривые осахаривания (диагр. 1) согласуются друг с другом и нельзя ли, зная форму кривой

для одних условий, пользуясь законами кинетики химических реакций, определить форму ее для условий измененных. Для низких концентраций крахмала и серной кислоты (а также и для высоких, но только в первые часы осахаривания, когда еще незначителен процесс реверсии)—реакция должна бы идти по законам мономолекулярных реакций, при чем скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации  $H_2SO_4$ . Это может служить основанием для сравнения хода кривых. Напр., возьмем 2 кривых (оп. IV и VI) для одной и той же концентрации крахмала (30%), но для разных количеств кислоты—3% и 1%. Теоретически можно бы было ожидать, что процесс с 1%  $H_2SO_4$  пойдет точно так же, как и с 3%, но лишь в 3 раза медленнее, т. е. та степень осахаривания, какая достигается с 1%  $H_2SO_4$  через 9 часов, —с 3%  $H_2SO_4$  будет получена уже через 3 часа. На самом же деле с 1%  $H_2SO_4$  через 9 ч. осахаривается 68,2%, а с 3%  $H_2SO_4$  через 3 ч.—78,3%—гораздо больше, чем можно бы ожидать. Итак, с малыми количествами  $H_2SO_4$  получается несоразмерно слишком малое осахаривание, а с большими—несоразмерно слишком большое. 9 ч. осахаривания с 1%  $H_2SO_4$  соответствуют, оказывается не 3 часам для 3%  $H_2SO_4$ , а 2 ч. 15 м., когда, действительно, получается осахаривание в 68,2% (см. диагр. 1). Это явление общее: оно обнаруживается при сравнении любых двух кривых диаграммы. Возможная причина такого явления—присутствие в крахмале солей слабых минеральных ( $K_2HPO_4$ ) и органических кислот. На это указывают также различные результаты, получаемые при титровании с метил-оранжем и с фенол-фталеином, как индикаторами (см. выше). Часть ионов  $H^+$  из  $H_2SO_4$  образует с анионами слабых кислот молекулы этих кислот. Таким образом некоторое количество активных  $H^+$  исчезает и осахаривающее действие  $H_2SO_4$  понижается. Кинетические данные (кривые диаграммы 1) позволяют приблизительно определить количество этой как бы исчезнувшей  $H_2SO_4$ .

Пусть крахмал содержит столько солей слабых кислот, что они могут связать (израсходовать на образование молекул слабых кислот)  $x\%$   $H_2SO_4$  по весу крахмала. Таким образом, если мы берем 3%  $H_2SO_4$  (тоже по весу крахмала), то осахаривающе будут действовать лишь  $(3-x)\%$  кислоты. При 1%  $H_2SO_4$ —активны лишь  $(1-x)\%$  ее<sup>1)</sup>. Но, когда мы отнимаем  $x\%$  от 3%, относительное уменьшение получается не так велико, как при отнятии  $x\%$  от 1%; поэтому понятно, что при низких %  $H_2SO_4$  осахаривающее действие оказывается непомерно малым. Величина  $x$  легко может быть определена. Так, для разобранного примера, где 9 ч. при 1%  $H_2SO_4$  оказались эквивалентны 2 ч. 15 м. при 3%, можно написать уравнение:

$$\frac{3-x}{1-x} = \frac{9 \text{ час.}}{2 \text{ ч. 15 м.}} \quad \text{или} \quad \frac{3-x}{1-x} = \frac{540}{135}$$

Это уравнение составлено на том основании, что продолжительность осахаривания должна быть обратно пропорциональна количеству активной  $H_2SO_4$ . Из уравнения находим  $x=0,33$ . Сопоставляя прочие кривые друг с другом для самых разнообразных значений времени, находим аналогичным образом ряд значений величины  $x$ . Они не выходят из пределов 0,3—0,5, что можно считать удовлетворительным согласованием. Среднее значение  $x=0,4\%$ .

Итак, применяя тот или иной %  $H_2SO_4$  для осахаривания крахмала, мы имеем активной, действующей кислоты приблизительно всегда, на 0,4% по весу крахмала меньше; эта потеря особенно чувствительно сказывается, когда берут для осахаривания малые количества  $H_2SO_4$ <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Это, конечно, не совсем верно, так как  $x$  должно несколько зависеть от общей концентрации  $H^+$ , при увеличении которой степень диссоциации слабых кислот уменьшается и, след., увеличивается недиссоциированная часть— $x$ .

<sup>2)</sup> Можно было думать, что величина  $x$  сильно варьирует в зависимости от сорта крахмала. Поставлены были опыты с другим крахмалом (урожая другого года). Определенная из этих опытов величина  $x$  была тоже близка к 0,4%.

В столбце 7 табл. 1 приведены количества активной кислоты для каждого опыта в % по весу крахмала (из цифр столбца 2 вычтено по 0,4); а в столбце 8 стоят объемные % (в гр. на 100 см<sup>3</sup> раствора) активной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (цифры столбца 7 помножены на цифры столбца 1 и на уд. вес, приведенный в столбце 4, и результат разделен на 100).

Согласованность кривых для различных концентраций крахмала можно проверить, исходя из концентраций «активной» кислоты (столбец 8).

Например, 9 ч. для 30% крахмала и 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т. е. для 0,205 об. % активной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (см. строку оп. VI) соответствует для 20% крахмала и 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, т. е. для 0,567 об. % активной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (см. оп. 1) —  $\frac{9 \cdot 0,205}{0,567} = 3 \text{ ч. } 15 \text{ м.}$ ;

кривые же диаграммы 1 дают 3 ч. 05 мин., т. е. почти то же. Для 35% крахмала и 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 0,645 об. % акт. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (оп. VIII) эти же 9 ч. (опыта VI) соответствуют  $\frac{9 \cdot 0,205}{0,645} = 2 \text{ ч. } 52 \text{ м.}$  По диаграмме же — 2 ч. 48 м.

—тоже удовлетворительное согласие.

Закон реакции осахаривания, как мономолекулярной, может быть выражен обычным уравнением:

$$\frac{dZ}{dt} = K \cdot C (100 - Z)$$

Здесь Z — % осахаривания (цифры столбцов 6), t — время в часах K — постоянная реакции, C — объемной % активной кислоты (столб. 8). В столбце 9 приведены средние значения постоянной K, полученные из каждого опыта. Они, действительно, мало колеблются. Нужно отметить, что при вычислении K для высоких концентраций крахмала и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> можно брать лишь первые часы опыта, так как дальше быстро начинает сказываться процесс реверсии и K понижается. Эти пониженные значения отбрасывались и не шли в счет при вычислении K (таким образом K для оп. IV и VII получены лишь из данных для 1-го часа осахаривания и потому, как менее достоверные, поставлены в скобки и не приняты во внимание при выводе средней постоянной из всех опытов).

Конечно, для высоких степеней осахаривания и высоких концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> никакого согласия в смысле приведенных соображений установить нельзя, так как здесь процесс усложняется изменением глюкозы под влиянием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Wohl'ем<sup>1)</sup> была предложена поправка на реверсию основанная на предположении, что скорость процесса реверсии пропорциональна концентрации образовавшейся глюкозы. Эта поправка выражается уравнением:

$$\frac{dZ}{dt} = K (100 - Z) - K' \cdot Z.$$

Попытка найти постоянную K' в ур-ии Wohl'я оказалось неудачно («постоянная» слишком колеблется). Уравнение неприменимо в условиях наших опытов. Оно и понятно, так как в основе этого ур-ия лежат неверные предположения. Реверсия состоит в образовании из молекул глюкозы какого-то более сложного углевода. Следов., реакция реверсии не может быть мономолекулярна,<sup>2)</sup> а по меньшей мере (и вероятнее всего) бимомлекулярна, следовательно,

<sup>1)</sup> Wohl. Berichte 1890. 2084.

<sup>2)</sup> Если бы реакция реверсии была мономолекулярна, то форма кривой осахаривания не зависела бы от концентрации крахмала. Достижимый максимум осахаривания был бы один и тот же для любых концентраций крахмала и кислоты. Все это — следствия ур-ия Wohl'я. Данные же таблицы 1 и диагр. 1 показывают, что это не так. Форма кривой особенно в последние часы опытов, когда сказывается реверсия, обнаруживает большую зависимость от концентрации крахмала. Это может быть лишь в том случае, если порядок реакции реверсии выше первого.

поправочный член должен бы содержать  $Z^2$ ; но и это будет неверно, так как реакция реверсии обратима. Итак, член  $K'Z$  выражает два ошибочных предположения: мономолекулярность и необратимость реверсии. Первый член —  $K(100-Z)$  тоже содержит ошибочное допущение: % оставшихся в данный момент декстринов будет не  $(100-Z)$  (т. е., 100% минус % полученной глюкозы); чтобы получить % неизмененных декстринов нужно вычесть из 100 не только % глюкозы, но и % «галлизина» («глюкозина»), т. е. написать  $(100-Z-Z')$ .

Исправленное уравнение получит такую сложную форму, что для пользования окажется неудобно.

Интересно все таки составить себе представление о количестве накопляющихся к концу опыта продуктов реверсии и о количестве оставшегося неосахаренным декстрина. Исходя из константы реакции собственно осахаривания крахмала (0,64), найденной нами, можно построить теоретическую кривую осахаривания, напр., для 35% крахмала и 3%  $H_2SO_4$  (актив. кисл. 1,091% об.), аналогичную кривой оп. VII<sup>1)</sup>. Такая кривая для сравнения приводится на диагр. I (самая верхняя). В течение первого часа эта кривая совпадает с экспериментальной кривой опыта VII, но дальше начинается расхождение, достигающее к концу 9-го часа 16%. Если получающийся вследствие реверсии углевод не обладает редуцирующей способностью, то 16% и будет количество этого углевода («галлизин»). Если же он редуцирует, но лишь слабее глюкозы (на что указывает ряд исследователей), его количество должно быть еще больше. Можно утверждать, что для определения количества неосахаренных еще декстринов экспериментальная кривая дает менее правильные указания, чем теоретическая. Для данного примера, оказывается, через 5 часов остается лишь 3,0%, через 7 час.—0,8% и через 9 час.—0,2% декстринов.

Интересно рассмотреть расхождение, нарастание разницы хода кривых осахаривания теоретической (без реверсии) и экспериментальной. Оно таково:

Время от начала опыта (в часах).		1 ч.	3 ч.	5 ч.	7 ч.	9 ч.
Наростание разницы %	За все время.	1,3	4,7	11,7	14,8	16,8
	За послед- ние 2 часа.		3,4	7,0	3,1	2,0

Скорость нарастания разницы, характеризующая скорость реверсии, как видно, вначале мала, затем с нарастанием количества глюкозы—увеличивается; а далее быстро убывает, несмотря на почти постоянное количество глюкозы. Это можно объяснить лишь обратимостью процесса реверсии: этот процесс ведет к некоторому равновесию и потому начинает замедляться. Если бы «реверсия» была необратимым процессом, кривые опытов IV, VII и VIII не шли бы к концу почти параллельно оси абсцисс, а были бы сильно загнуты вниз.

Пользуясь соответствиями кривых осахаривания и интерполируя для промежуточных условий, составлена таблица 2. В ней даны степени осахаривания через промежутки времени в 1 час для концентраций крахмала в 20, 25, 30, 35% и для 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0% серной кислоты по весу абс. сухого крахмала. Десятые доли процентов осахаривания отброшены, так как

1) Ур-ие кривой  $\frac{dz}{dt} = 0,64 \cdot 1,091 \cdot (100-Z)$ ; интегрируя получим:  
 $\ln \frac{100}{100-Z} = 0,64 \cdot 1,091 \cdot t.$

точность данных таблицы вряд ли выше 1%. Эта таблица имеет чисто практическое значение. Она могла бы служить для того, чтобы быстро ориентироваться в условиях заводской работы.

Таблица 2.

## Степень (%) осахаривания крахмала.

Условия.		Степень (%) осахаривания через:								
% крахмала (весов).	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по весу крахм.).	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.	6 ч.	7 ч.	8 ч.	9 ч.
35	3,0	49	73	83	85	85	85	84	84	83
	2,5	43	65	78	83	84	85	85	84	83
	2,0	35	57	71	79	83	85	85	84	83
	1,5	24	45	59	70	77	81	83	85	85
	1,0	14	27	37	47	57	61	70	75	78
30	3,0	40	64	78	86	89	89	89	88	88
	2,5	33	59	74	81	86	88	89	89	89
	2,0	27	48	66	76	83	85	87	88	89
	1,5	20	37	50	62	71	79	83	85	87
	1,0	11	22	31	39	46	52	58	63	68
25	3,0	34	59	75	83	88	90	91	91	91
	2,5	29	52	69	78	84	88	89	90	90
	2,0	23	42	58	70	78	83	86	88	89
	1,5	16	31	44	54	64	72	77	81	84
	1,0	9	18	26	33	40	46	52	57	62
20	3,0	30	51	68	78	85	89	91	92	92
	2,5	23	44	60	71	79	84	88	90	91
	2,0	19	34	49	60	70	77	82	86	88
	1,5	12	24	35	44	53	61	67	73	78
	1,0	6	13	19	25	31	36	40	44	48

Наростание цветности. Количество образующихся при действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на глюкозу окрашенных веществ, вероятно, очень незначительно. Метода для изолирования их нет, но учесть наростание количества этих веществ, хотя бы по цветности, важно, так как они понижают качество вырабатываемых на заводе продуктов. О методе измерения цветности уже сказано. За единицу при измерении цветности принята цветность раствора J (в КJ) концентрации  $\frac{1}{10000}$  N.

Цифровой материал сгруппирован в таблице 3 и графически представлен в диагр. 2.

Таблица 3.

## Наростание цветности при осахаривании крахмала.

Опыт №	Условия		а					б				с
	% крах-мала (вес.)	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> по весу крах.	Цветность <sup>1)</sup> через					Наростание цветности по сравн. с «начальной» 1-го часа.				
			1 ч.	3 ч.	5 ч.	7 ч.	9 ч.	3 ч.	5 ч.	7 ч.	9 ч.	
I	19,9	3,0	0,26	0,30	0,94	2,25	3,32	0,12	0,68	1,99	3,06	47
II	19,7	2,0	0,33	0,40	0,50	1,00	1,66	0,07	0,17	0,67	1,33	(57)
III	19,5	1,0	0,60	0,54	0,60	0,65	0,72	—	—	0,05	0,12	(63)
IV	29,7	3,0	0,58	1,37	3,38	5,87	9,46	0,79	2,80	5,29	8,88	44
V	29,6	2,0	0,45	0,75	1,71	3,38	5,18	0,30	1,26	2,93	4,73	38
VI	29,9	1,0	0,58	0,56	0,53	0,71	1,12	—	—	0,13	0,54	(44)
VII	35,6	3,0	0,86	3,91	10,54	16,52	24,03	3,05	9,68	15,66	23,17	57
VIII	34,5	2,0	0,82	1,60	4,39	7,25	11,30	0,78	3,57	6,43	10,48	54
IX	36,0	1,0	0,90	1,03	1,29	1,89	3,31	0,13	0,39	0,99	2,41	57
Среднее											50	

В столбцах под рубрикой а приведены полученные из опыта величины цветности через 1, 3, 5, 7 и 9 ч. Характерным и интересным является лишь нарастание цветности с течением времени. Величина же цветности, полученная через 1 ч. осахаривания, является совершенно случайной. Отчасти она происходит от окрашенных примесей, содержащихся в крахмале; главным же образом вследствие пригорания крахмала в период вливания крахмального молока. Поэтому при больших концентрациях крахмала и меньших количествах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, когда процесс первоначального разжижения провести труднее, — эта «начальная» цветность получилась больше. Однако, нужно заметить, что вообще по сравнению с дальнейшим ростом цветности она является величиной незначительной <sup>2)</sup>.

Чтобы исключить нехарактерную случайную величину начальной цветности и сделать цифры сравнимыми, в рубрике б приведены величины нарастания цветности по сравнению с цветностью первого часа (т. е., напр., для 7-го часа I-го опыта, вместо 2,25, будем иметь за вычетом 0,26—начальной цветности I-го опыта—2,25—0,26—1,99—нарастание). Таким образом считаем цветности 1-го часа для всех опытов равными нулю. На диаграмме 2 нанесены именно эти величины нарастания цветности (поэтому для 1-го часа все кривые проходят через 0).

При обзоре таблицы и диаграммы цветностей обращает на себя внимание чрезвычайное разнообразие и резкие различия между результатами отдельных опытов в зависимости от условий их постановки. В то время, как в опыте III за 9 часов цветность выросла всего лишь на 0,12,—в опыте VII за те же 9 часов она увеличилась на 23,17, т. е. почти в 200 раз больше. Здесь разница гораздо значительнее, чем разница в степени осахаривания (47,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> и 83,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>—для тех же опытов).

Для кривых цветности, соответствующих высоким содержаниям крахмала и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, характерна такая форма: в первые часы—значительная кривизна, что соответствует переходу от медленного к быстрому нарастанию цветности;

<sup>1)</sup> За единицу принята цветность раствора J (в КJ) конц.  $\frac{1}{10000}$  N.

<sup>2)</sup> Только в одном неудачном опыте, когда при вливании крахмального молока получился значительный пригар на дне, начальная цветность достигла величины 2,50.

к концу же опыта нарастание идет с постоянной скоростью почти по прямой линии. Кривых такой формы и следовало ожидать. Окрашенные продукты получаются, видимо, только из глюкозы, но не из декстринов. В первые часы глюкозы еще мало, поэтому цветность растет медленнее. По мере нарастания количества глюкозы нарастает и процесс ее изменения. При высоких содержаниях крахмала и кислоты, количество глюкозы быстро достигает максимума и затем почти перестает изменяться; поэтому, соответственно почти постоянному содержанию глюкозы, устанавливается и постоянный равномерный (по прямой линии) ход процесса нарастания цветности.

Концентрация крахмала (вернее, концентрация полученной глюкозы) влияет весьма значительно на рост цветности. Напр., для опыта VIII и для опыта I концентрации  $H_2SO_4$  мало отличаются друг от друга (0,64 и 0,57); между тем в опыте VIII прирост цветности оказался 10, 48, а в опыте I только 3,06; это произошло потому, что в опыте I мы имеем значительно менее концентрированный раствор глюкозы (20% крахмала), чем в опыте VIII (35% крахмала). Легко заметить, что скорость нарастания цветности может быть пропорциональна не первой, а, по крайней мере, второй степени концентрации глюкозы, т.-е. здесь реакция также бимолекулярна (как и реакция реверсии). Затем, конечно, скорость нарастания цветности должна быть пропорциональна концентрации кислоты (как катализатора). Эти количественные соотношения могут быть выражены уравнением;

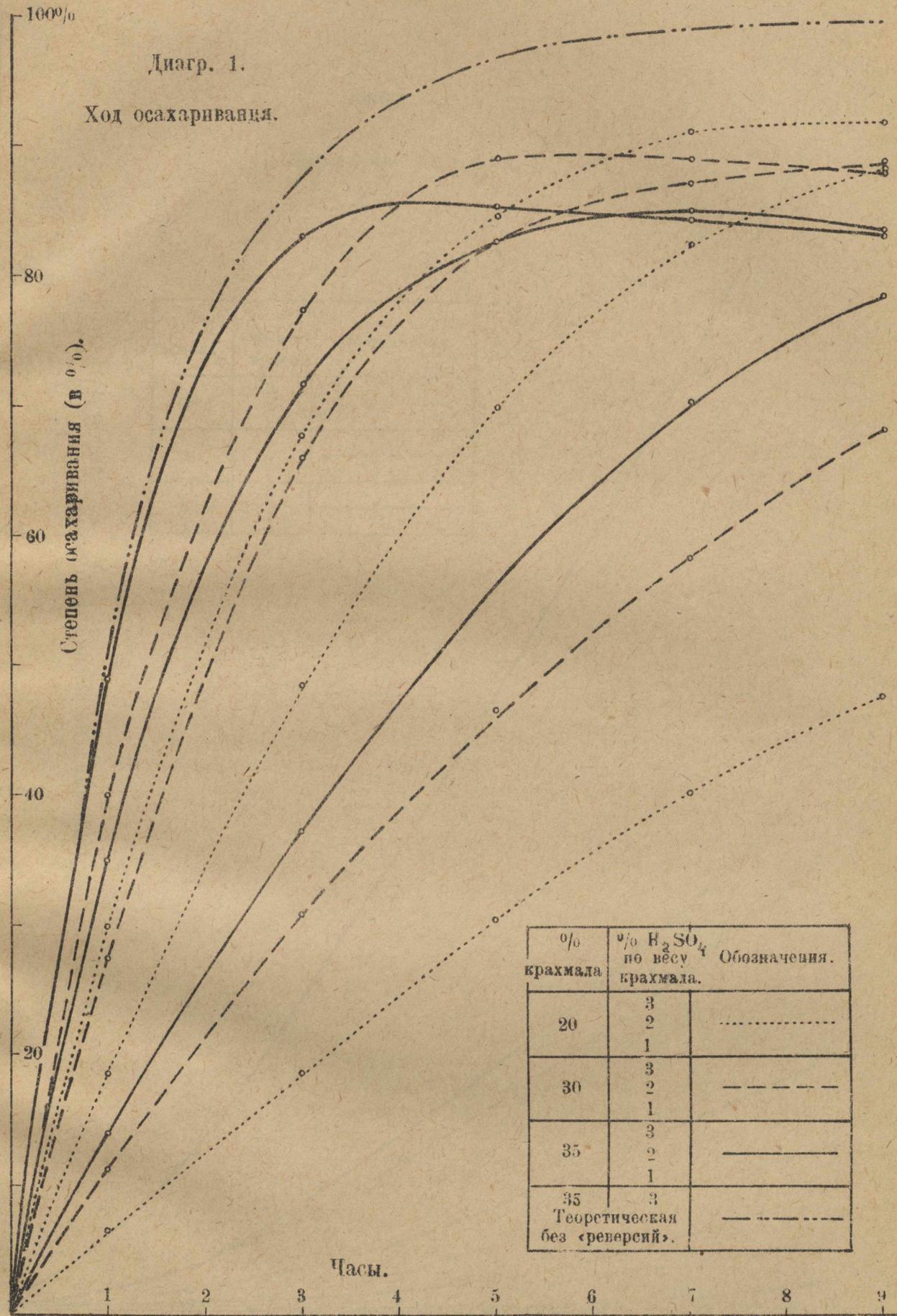
$$\frac{df}{dt} = K' \cdot C \cdot g^2.$$

Здесь  $f$  — цветность,  $t$  — время (часы),  $K'$  — постоянная,  $C$  — концентрация кислоты (объемные %),  $g$  — концентрация глюкозы (в объемных %; ее легко высчитать из данных таблицы 1: для этого нужно произведение величин столбцов 5 и 6 разделить на 100).

Результаты попытки определить постоянную  $K'$  из данных для промежутка времени от 7-го до 9-го часа приводятся в столбце «с» таблицы 3. Для  $K'$  получились величины, хотя и колеблющиеся, но в довольно узких пределах. Колебания объясняются малой точностью определений цветности. Для первых часов опытов эти колебания величины  $K'$  были бы еще более значительны, так как там имеет место лишь незначительное нарастание цветности и ошибки ее определения оказываются относительно больше. Из этих же соображений и для 7—9 часа величина  $K'$  из опытов II, III и VI следует считать менее достоверными (они поставлены в скобки), так как соответствующее им нарастание цветности слишком мало (1,33; 0,12 и 0,54). Среднее значение постоянной  $K$  из прочих опытов:  $K' = 50$ .

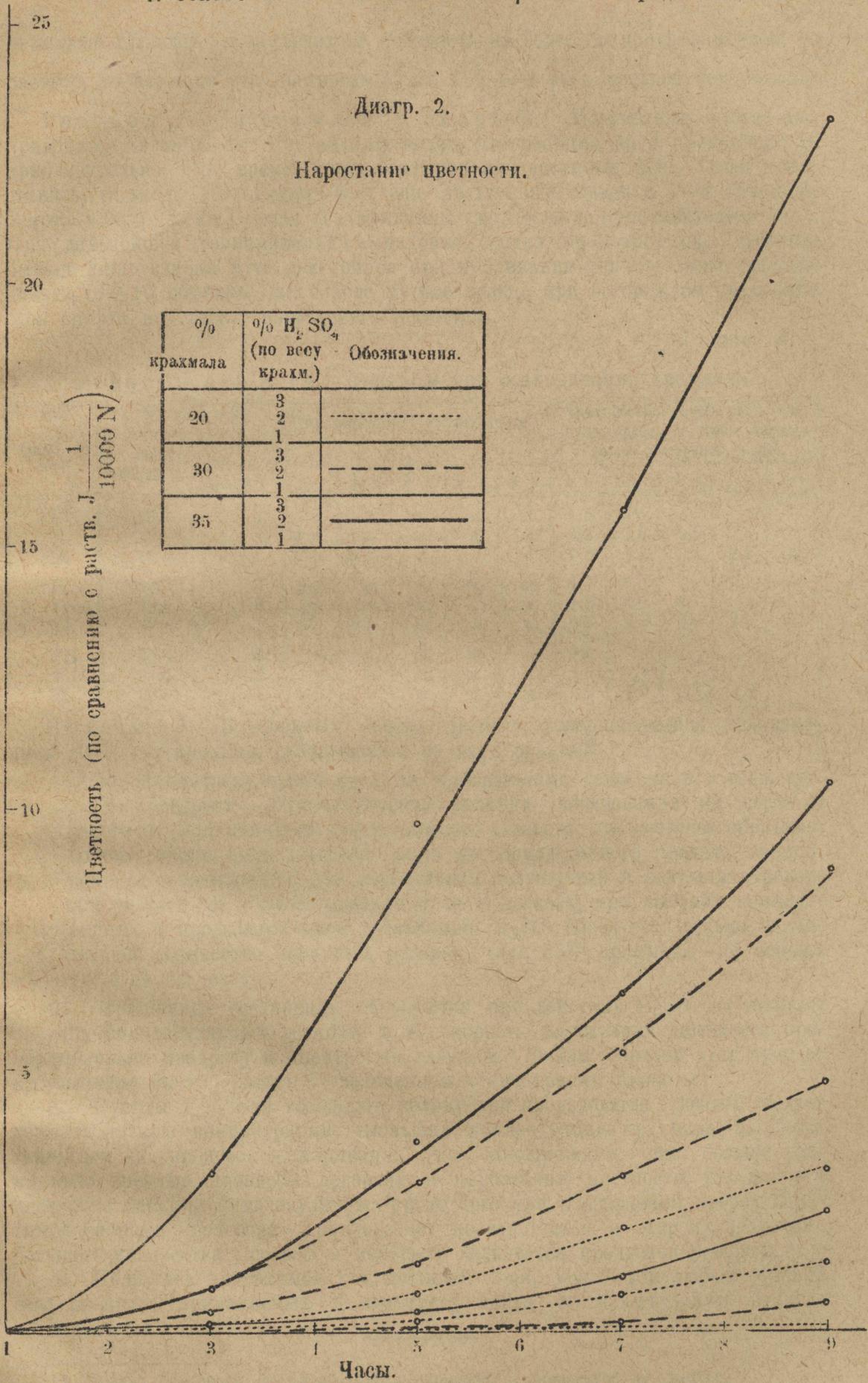
Если считать, что нарастание цветности пропорционально 1-й или 3-й степени концентрации глюкозы, — не удастся получить такой, приблизительно, постоянной величины  $K'$ .

Итак, цветность растет пропорционально концентрации кислоты и пропорционально квадрату концентрации накопившейся глюкозы. Поэтому то она так медленно приростает вначале и так быстро начинает расти с накоплением глюкозы в результате процесса осахаривания. Этим же объясняется, почему при больших разбавлениях получают менее окрашенные продукты, — разбавивши крахмал и кислоту, например, вдвое, мы, правда, в 2 раза замедлим процесс осахаривания (так как кислота разбавлена); для получения прежней степени осахаривания придется варить в 2 раза дольше, но процесс нарастания цветности замедлится в 8 раз (вследствие разбавления кислоты — в два раза и вследствие разбавления крахмала в  $2^2 = 4$  раза); в конце концов получится, несмотря на более продолжительное осахаривание, цветность раствора в  $\frac{2^3}{2} = 2^2$  раза меньше; если принять во внимание, что в разбавленном растворе



Диагр. 2.

Наростание цветности.



—меньше глюкозы, и пересчитать цветность на более концентрированный ее раствор, то все-таки эта цветность будет в  $\frac{2^2}{2} = 2$  раза меньше, чем раньше.

Реакция с J и осаждение спиртом. Полученные результаты приводятся в табл. 4. Из таблицы видно, что реакция на J прекращается, приблизительно, в то время, когда осахаривание достигает 50% (если сопоставить с табл. 1). Спирт дает еще явственный осадок с 5—7 объемами спирта в 93° (объемн.), когда осахаривание уже достигло приблизительно 70%. При дальнейшем осахаривании выпадение осадка прекращается. Заметна бывает лишь слабая муть декстринов при приливании значительного избытка спирта (8—10 объемов) или слабое мутное кольцо при осторожном наливании слоя спирта над слоем испытуемого раствора.

Таблица 4.

## Реакции с J и со спиртом при осахаривании крахмала.

Опыт №	Условия.		Окрашивание <sup>1)</sup> с раствором J через:					Число объемов спирта (93°), к-рое нужно прибавить, чтобы получить осадок декстринов; через:				
	‰ крахм. (весов.).	‰ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (по весу крахм.).	1 ч.	3 ч.	5 ч.	7 ч.	9 ч.	1 ч.	3 ч.	5 ч.	7 ч.	9 ч.
I.	19,9	3	к.	о-ж.	ж.	ж.	ж.	1,5	3,5			
II.	19,7	2	ф-к.	о-ж.	ж.	ж.	ж.	1,2	2,6	6,8		
III.	19,5	1	с-ф.	ф-к.	о-к.	о.	о.	0,8	1,1	1,7	2,2	2,8
IV.	29,7	3	к-о.	ж.	ж.	ж.	ж.	1,7	5,0			
V.	29,6	2	к.	ж.	ж.	ж.	ж.	1,3	4,2	6,7		
VI.	29,9	1	ф-с.	о-к.	о-ж.	ж.	ж.	0,7	1,4	2,0	3,0	4,4
VII.	35,6	3	ж.	ж.	ж.	ж.	ж.	1,9				
VIII.	34,5	2	о.	ж.	ж.	ж.	ж.	1,2	4,4			
IX.	36,0	1	с-ф.	о.	ж.	ж.	ж.	0,9	1,7	2,8	4,6	

Выводы. 1. В основных чертах процесс, совершающийся под влиянием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на крахмал, складывается из двух реакций:

а) Мономолекулярная реакция превращения декстринов в глюкозу;

в) «реверсия»—бимолекулярная реакция образования из глюкозы какого-то (или каких-то) более сложного углевода; эта реакция обратима, поэтому может быть доведена лишь до определенного предела, зависящего от концентрации; при разбавлении полученный в результате реверсии углевод (ы) обратно превращается в глюкозу; при высоких концентрациях и продолжительном воздействии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется весьма значительное количество продуктов реверсии (для 35% крахмала—не меньше 16% по его весу).

2. Окрашенные соединения образуются при действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из глюкозы по типу бимолекулярных реакций, т. е. скорость нарастания цветности пропорциональна квадрату концентрации глюкозы. Таким образом этот процесс чрезвычайно быстро растет с увеличением концентрации глюкозы.

3. Пункты 1 и 2-ой выясняют, почему при производстве глюкозы следует держать низкую концентрацию: уменьшая концентрацию крахмала, мы, хотя замедляем и процесс осахаривания, но одновременно еще больше замедляем вредные процессы реверсии и нарастания цветности, так как эти последние реакции бимолекулярны; кроме того при разбавлении предел обратимой реакции «реверсии» (равновесие) передвигается в сторону получения большего количества глюкозы и меньшего количества продуктов реверсии.

4. Пользуясь диаграммой I и таблицей 2-ой, можно для любых условий осахаривания, применяемых в практике, найти соответствующую степень осахаривания.

<sup>1)</sup> Обознач.: с—синее, ф—фиолетовое, к—красное, о—оранжевое, ж—желтое.