

Katalytická hydrogenácia d-xylózy za použitia Raney-niklu ako katalyzátora

ĎEZIDER TOMKULJAK

Katalytická redukcia aldóz stáva sa v priemysle ako aj v laboratóriách bežnou metódou na prípravu alkoholických cukrov. Pretože v literatúre okrem katalytickej hydrogenácie l-arabínózy (1) našiel som len priemyslové patentové predpisy pre vysokotlakovú hydrogenáciu, podujal som sa vyskúšať patentovou literatúrou odporúčané predpisy za použitia Raney-niklu ako katalyzátora na d-xylóze, v hydrogenačnej aparatúre, ktorú možno zostaviť z bežných laboratórnych pomôcok.

Prv ako som mohol aplikovať hydrogenačné metódy pomocou Raney-niklu ako katalyzátora na d-xylózu, bolo sa treba postarať o náležitú kvantum tejto suroviny. Úfam sa, že i tu sa mi podarilo zdokonaľiť prípravu čistej d-xylózy, vďaka tej okolnosti, že patričnej suroviny je na Slovensku dosť a preto sa ľahko dá uskutočniť aj potrebné experimentovanie.

d-Xylózu možno pripraviť kyslou hydrolyzou látok bohatých na xylány. Veľmi vhodné sú slupky bavlníkových semien (2), alebo kukuričné oklasky (3). Naším pomerom najlepšie vyhovujú kukuričné oklasky, lebo sú u nás ľahko prístupné. Výťažky sa shodovaly s údajmi autorov. Odporúča sa však pri príprave väčšieho množstva d-xylózy miesto 6—7% kyseliny sírovej a varenia pri atmosférickom tlaku použiť zohrievanie v poolovetom miešacom autokláve s 1% kyselinou sírovou na teplotu 120°C. Výhodou prípravy v autokláve je, že netreba neutralizovať také veľké množstvo kyseliny sírovej. Túto neutralizáciu som na rozdiel od pôvodného predpisu vykonal vápenným mliekom. Neutralizácia hydroxydom barnatým je drahá a dáva ťažko filtrovateľný síran barnatý. Pri neutralizácii uhličitanom vápenatým tekutina sa veľmi pení. Neutralizácia uhličitanom barnatým má nevýhody oboch predošlých. Nevýhodou srážania kyseliny sírovej vo forme síranu vápenatého je rozpustnosť síranu vo vode. Takto získaná xylóza nedala sa čistiť kryštalizáciou z vody alebo z 80% etylalkoholu, ako sa odporúča v literatúre. Získaný preparát bol vždy slabo nažltlý a okrem toho obsahoval síru vo forme síranu vápenatého, ktorá pri katalytickej redukcii veľmi rýchle otráвила katalyzátor.

Rýchle vyčistenie s malými stratami sa dosiahlo metódou, pri ktorej sa asi 25% vodný roztok úplne odfarbil aktívnym uhlím. Síranový ión sa odstráni hydroxydom barnatým. Po odstránení nadbytku rozpúšťadla vo vákuu previedol sa vzniklý sirup de vriaceho etylalkoholu, v ktorom je xylóza za studena veľmi ťažko rozpustná. Z tohto rozpúšťadla vypadol snehobiely a síran neobsahujúci preparát.

Katalytickou hydrogenáciou vzniká z d-xylózy opticky inaktívny intramolekulárne vykompenzovaný xylit. Najlepšie použiteľný pre túto hydrogenáciu zdal sa predpis K. Gätziho a T. Reichsteina (1), ktorí použili Raney-nikel pri katalytickej hydrogenácii l-arabínózy na l-arabit. Autori pracujú s 10% vodným roztokom l-arabínózy za atmosferického tlaku a za obvyčajnej teploty s 30% Raney-niklu, počítané na l-arabínózu. Reakčná doba pri týchto podmienkach je však veľmi dlhá (asi 40 hodín).

Patentové priemyslové predpisy, najmä F. P. 694.424 I. G. Farbenindustrie (4) odporúčajú na skrátenie reakčnej doby pri príprave sorbitu z d-glukózy okrem zvýšeného tlaku a teploty zvýšenie pH na alkalickú hodnotu prídavkom 0,5% hydroxydu vápenatého. Aby pH roztoku neprestúpilo pre cukry nebezpečnú hranicu, používa tento patent ako rozpúšťadlo 50% metylalkohol. V tomto rozpúšťadle sa rozpustí len toľko hydroxydu vápenatého, že pH roztoku je 8,5—9. Reakčná smes sa pripraví rozpustením 1 dielu d-glukózy v 1 diele vody a v 1 diele metanolu s prídavkom 3% aktívneho niklu, neudaného spôsobu prípravy. Tlak 80 atm., teplota 145°—150°C, reakčná doba 2 hod.

Obidva spôsoby som aplikoval na d-xylózu s tým istým pomerom reagujúcich látok, ako sú uvedené v originále za pretlaku asi 1 atm. a teploty 30°C. Hydrogenácia na získanie xylózu neobsahujúceho roztoku, t. j. neredukujúceho Fehlingovo činidlo, trvala 3—4 dni. Podľa F. P. 694.424 sa nedalo vôbec pracovať, lebo reakcia prebiehala tak pomaly, že na úplnú hydrogenáciu by bolo treba niekoľko týždňov. Pretože v predpise K. Gätziho a T. Reichsteina je 10-ráz toľko katalyzátora ako v F. P. 694.424, zvýšil som množstvo katalyzátora v tomto patente tiež na 30% za predpokladu, že pre oveľa nižší tlak vodíka a nižšiu teplotu sú 3% niklu príliš malé. Reakčná doba sa skutočne skrátila na 3—4 dni.

Pri oboch týchto hydrogenáciách menily sa za reakcie reakčné podmienky. V prvom prípade na začiatku reakcie pH roztoku bolo okolo 7,5 a kleslo za reakcie na 4, v druhom prípade na počiatku bolo pH=8,5—9, na konci reakcie pH=5—6. Okrem toho sa zdalo, že aktivita katalyzátora sa za reakcie mení. Bolo teda treba zistiť vplyv pH na reakciu a vylúčiť subjektívne pozorovanie zmeny aktivity katalyzátora. Z dĺžky reakčnej doby sa nedalo súdiť, ako sa menia za reakcie reakčné podmienky aktivity katalyzátora. Vykonal som preto meranie reakčnej rýchlosti počas celej reakčnej doby a z jej zmien som súdil na zmenu reakčných podmienok a aktivity katalyzátora.

Toto meranie sa dalo vykonať pomerne jednoducho. Stačilo sa postarať o experimentálne zariadenie, kde tlak vodíka a teplota sa nemenia. Za predpokladu, že sa nemenia ostatné reakčné podmienky a aktivita katalyzátora, musí hydrogenácia d-xylózy prebiehať až do konca reakcie stálou rýchlosťou, a to podľa rovnice pre unimolekulárnu reakciu

$$Kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

pretože koncentrácia vodíka na katalyzátore je stále tá istá a mení sa len koncentrácia d-xylózy. V rovnici je K konštanta reakčnej rýchlosti, a počiatočné množstvo reagovateľnej látky, x zreagované množstvo látky v čase t .

Mierou a bolo množstvo vodíka spotrebovaného na úplné dokončenie hydrogenácie (až Fehlingovým roztokom nebolo možno dokázať xylózu). Musí sa takto postupovať, lebo z množstva do práce vzatej xylózy teoreticky sa nedá vypočítať objem vodíka, potrebného pre úplnú hydrogenáciu. Jednak preto, že neboly známe napätia pár použitých rozpúšťadiel (voda + metylalkohol), jednak preto, že použitý katalyzátor (Raney-nikel) v roztokoch cukrov vyvoláva v malej miere Cannizzarovu reakciu (5) a tým sa časť cukru „stráca“ pre hydrogenáciu. Mierou x bolo množstvo vodíka, spotrebovaného v čase t .

Ako katalyzátor sa použil Raney-nikel. Pretože pre jeho prípravu existuje v literatúre celý rad predpisov, ktoré sa značne líšia, udávam predpis pre jeho prípravu, lebo myslím, že práve rôzna príprava katalyzátora môže viesť k rozličným výsledkom. V podstate som sa pridržal predpisu Paula a Hillyho (6).

V hydrogenačnej aparatúre, kde tlak vodíka a teplota sú konštantné, musela sa prejaviti hocijaká iná zmena reakčných podmienok (napr. pH roztoku) a aktivity katalyzátora zmenou reakčnej rýchlosti.

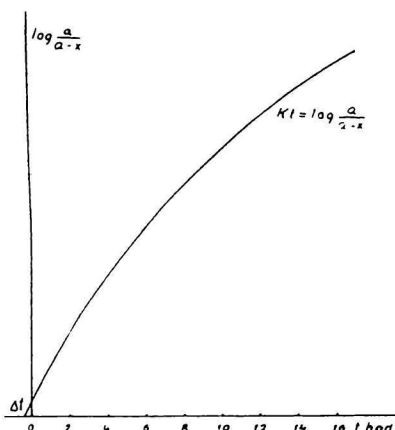
Meranie sa vykonalo zisťovaním spotrebovaného vodíka v čase t počítanom od začiatku trepania.

Výsledky meraní sa spracovali jednak tabelárne, jednak byly sestavené do diagramu, pričom na os úsečiek bol nanášaný čas a na os poradníc hodnota $\log \frac{a}{a-x}$

Ak sa pri počítaní reakčnej rýchlosti použije čas od okamžiku trepania, je reakčná rýchlosť pri všetkých meraniach zpočiatku značne vyššia. Väčšia spotreba vodíka na začiatku reakcie by sa dala vysvetliť tým, že Raney-nikel uchovávaný pri atmosférickom tlaku sa dostal pod vyšší tlak vodíka a na začiatku sa dosyduje ešte vodíkom. Väčšia absorpcia vodíka na začiatku by mala byť teda spojená s absorpciou vodíka Raney-niklom. Toto však odporuje skúsenosti. Raney-nikel za úplne tých istých podmienok ako pri hydrogenácii, ale bez d-xylózy, teda v slepom pokuse, ani 12-hodinovým trepaním nespotrebuje nijaký vodík. Skôr sa táto

väčšia absorpcia dá pripísať veľkému obsahu vodíka v Raney-nikle. Čerstvo pripravený Raney-nikel obsahuje toľko vodíka, že to zodpovedá formuli Ni_2H . Tento vodík vzniká pri rozklade sliatiny niklu a alumínia lúhom a adsorbuje sa na veľkom povrchu katalyzátora. Pomerne veľký prídavok Raney-niklu spôsobuje, že časť d-xylózy sa hydruje viazaným vodíkom Raney-niklu ešte pred začiatkom trepania a tým sa spotrebuje určitá časť vodíka viazaného v Raney-nikle. Okamžitá náhrada nie je možná, pretože bez trepania sa katalyzátor nedostane do styku s vodíkom. Chýbajúci viazaný vodík Raney-niklu sa teda nahradí na začiatku trepania, čo sa prejaví jeho zvýšenou spotrebou. Toto potvrdzujú aj hydrogenačné diagramy, ktoré mesmerujú do počiatku, ale pretínajú časovú os v záporných hodnotách, čo znamená, že reakcia prebieha aj pred začiatkom trepania. Trvanie tejto „predbežnej“ hydrogenácie závisí od rozpúšťadla, pretože vo vode činí táto hodnota 0,2 hod., v 50% metylalkohole 0,5 hod. Aby sme dostali správne hodnoty reakčnej rýchlosti treba čas, udaný v tabuľkách, zväčšiť o uvedenú hodnotu. V meraniach a diagramoch je táto korekcia, ktorá sa získala grafickou extrapoláciou, označená symbolom Δt .

Meranie reakčnej rýchlosti vo vodnom roztoku poskytnú krivku načrtnutú na obr. 1.



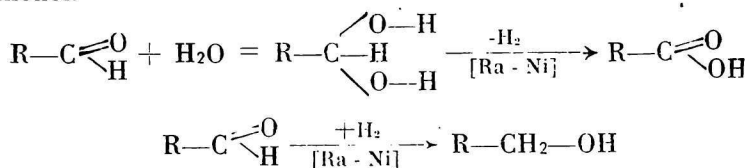
Obr. č. 1.

Reakčná rýchlosť stále klesá. Úplne hydrogenovaný roztok je nazelenalý, zrejme obsahuje ión Ni^{2+} , ktorý sa dá aj analyticky dokázať. Katalyzátor sa teda v reakčnom roztoku rozpúšťa. Roztok, ktorý na začiatku hydrogenácie mal $pH = 7,5$, má na konci reakcie $pH = 4$. Zmenu pH roztoku a rozpúšťanie katalyzátora zapríčiňuje vznikajúca kyselina d-xylónová. Zpočiatku neutralizuje d-xylónová kyselina lúh sodný, ktorý je vždy adsorbovaný (0,06—1,5%) na veľkom povrchu Raney-niklu. Po spotrebovaní tohto lúhu zvyšuje sa kyslosť roztoku ďalej, napadá aj aktívne kryštality

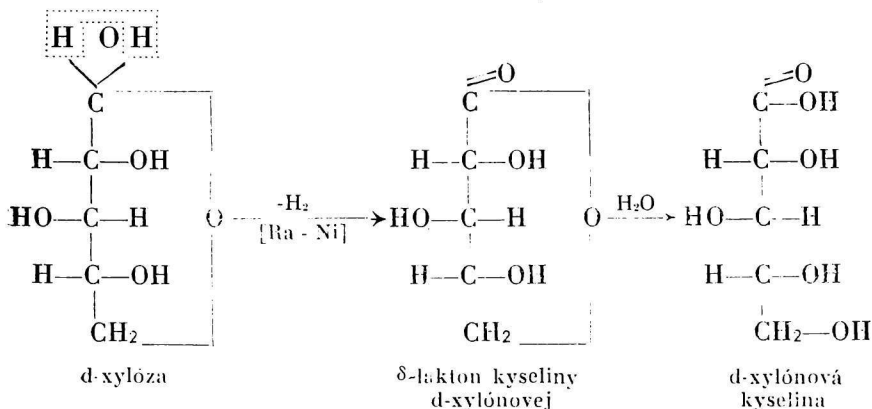
niklu a rozpúšťaním rozrušuje ich kryštalovú štruktúru. Adsorbovaný lúh v Raney-nikle je dôležitým faktorom jeho aktivity. Ak sa nejakým spôsobom odstráni (úplne vypieranie vodou, neutralizácia kyselinou), klesá aktivita katalyzátora (7). O tom, či rozpúšťaním niklu vznikajúce rozrušovanie kryštalovej mriežky katalyzátora je tiež príčinou zmeny jeho aktivity, nenašiel som v literatúre zmienky. Je však viac ako pravdepodobné, že i toto má vplyv na jeho aktivitu.

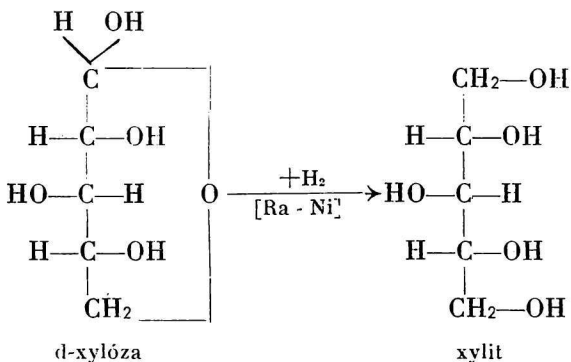
Klesanie aktivity katalyzátora nesie so sebou bezpodmienečne aj klesanie konštanty reakčnej rýchlosti.

Príčinu vzniku kyseliny d-xylónovej treba hľadať v samotnom Raney-nikle. Tento katalyzátor v roztoku aldehydov alebo urýchľuje Cannizzarovu reakciu, alebo pri tých aldehydoch, kde táto reakcia prakticky neprebíha, ju sám vyvoláva (5). Túto dismutáciu dvoch molekúl aldehydu možno si vysvetliť podľa H. Wielanda takto: Adíciou vody prechádza aldehydická skupina na svoju ortoformu. Táto sa vplyvom Raney-niklu, ktorý pôsobí tiež ako dehydrogenačný katalyzátor, dehydruje na karbonovú kyselinu. Uvoľneným vodíkom hydruje sa druhá molekula aldehydu a vzniká alkohol.



Ako aldehyd chovajú sa aj monosacharidy a teda i xylóza. Tu v prvej fáze netreba ani predpokladať adíciu vody. Dehydrovať sa môže priamo cykloforma d-xylóza nad δ -laktón kyseliny d-xylónovej, ktorý sa vodou hydrolyzuje na kyselinu. Uvoľneným vodíkom hydruje sa druhá molekula d-xylózy. Prebíha teda hydrogenácia jednej molekuly cukru vodíkom, odobratým druhej molekule cukru, ktorá sa pritom dehydruje na kyselinu.

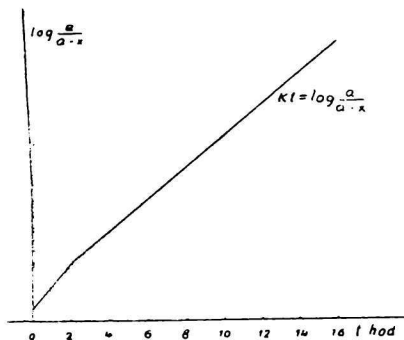




Dôkazom, že skutočne prebieha dehydrogenácia aldehydu (cukru), t. j. odštiepovanie vodíka, je okolnosť, že za prítomnosti ľahko hydrovateľných slúčenín (maleinová kyselina) neprebíha Cannizzarova reakcia, ale slúčeniny sa hydrujú a aldehyd (cukor) sa kvantitatívne dehydruje na kyselinu (8).

Vznik glukónovej kyseliny je dôvodom prídavku hydroxydu vápenatého v patente I. G. Farbenindustrie. Hydroxyd vápenatý, ak sa ho pridá dostatočné množstvo, má udržať pH roztoku v medziach 8,5—9 až do konca reakcie, čo nielen urýchli reakciu, ako udáva patent, ale aj zabráni neutralizácii adsorbovaného lúhu a rozpúšťaniu aktívneho povrchu katalyzátora. Tým sa zabráni klesaniu jeho aktivity a s ňou súvisiacemu klesaniu reakčnej rýchlosti.

Ak sa v F. P. 694.424 zvýši množstvo katalyzátora z 3% na 30% Raney-niklu a meria sa reakčná rýchlosť, dostaneme diagram, znázornený na obr. 2.

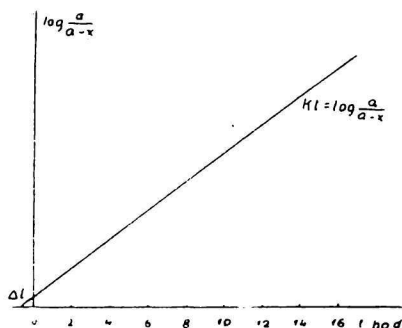


Obr. č. 2.

Reakčná rýchlosť je konštantná len v časti reakčnej doby. Táto doba, ako vidieť z tabuľky, je čas, potrebný na zreagovanie asi tretiny xylózy. Z diagramu vidieť, že reakčná rýchlosť v tomto bode náhle klesne a zostáva na tejto hodnote až do konca reakcie.

Táto náhla zmena môže byť spojená alebo s náhlym klesnutím aktivity katalyzátora, alebo s náhlou zmenou pH roztoku spotrebovaním hydroxydu vápenatého, ak skutočne zmena pH má vplyv na reakčnú rýchlosť, ako udáva patent.

Dôkazom toho, že v 50% metylalkohole katalyzátor nestráca svoju aktivitu, je hydrogenácia v tomto rozpúšťadle bez hydroxydu vápenatého. Hydrogenácia prebieha konštantnou, i keď zmenšenou rýchlosťou, až do konca reakcie (obr. 3).



Obr. č. 5.

Roztok neobsahuje Ni^{2+} , čo značí, že na rozdiel od hydrogenácie vo vodnom roztoku sa katalyzátor nerozpúšťa. Kyselina xylónová zostane v tomto rozpúšťadle pravdepodobne vo forme svojho laktonu, a hoci je to δ -lakton, hydrolýza laktonu môže byť v 50% metylalkohole silne potlačená. Tento lakton nezvyšuje ďalej kyslosť roztoku a nerozpúšťa katalyzátor.

Porovnaním s predošlou hydrogenáciou potvrdí sa aj údaj F. P. 694.424, že pH roztoku má vplyv na reakciu. Zvýšenie pH na 8,5—9 urýchli reakciu asi o 50%. Zmenšenie reakčnej rýchlosti pri predošlej hydrogenácii je zapríčinené len spotrebovaním hydroxydu vápenatého, teda zmenou pH. Skutočne i pH roztoku kleslo z počiatočnej hodnoty 8,5—9 na hodnotu 5—6.

Aby reakcia prebiehala až do konca tou istou rýchlosťou, treba zvýšiť množstvo hydroxydu vápenatého trojnásobne, t. j. z 0,5% na 1,5% (počítané na xylózu). Táto úvaha sa experimentálne úplne potvrdila.

Ak porovnáme hydrogenáciu vo vodnom roztoku s hydrogenáciami v 50% metylalkohole, podľa F. P. 694.424 je nápadné, že v prvom prípade koncentrácia xylózy a katalyzátora je štyrikrát menšia ako v ostatných prípadoch, a predsa je hydrogenačná rýchlosť väčšia v prvom prípade. Je to zdánlivo paradoxon, ktoré si možno vysvetliť menšou rozpustnosťou vodíka v 50% metylalkohole ako vo vode. Jednoduchšie a prijateľnejšie je vysvetlenie mechanické. Roztok s obsahom 33% xylózy je oveľa viskóznejší ako 10% roztok vodný. Tento menej viskózný roztok sa omnoho ľahšie roztrepe na drobné kvapky, v ktorých má vodík ku katalyzátoru

ľahší prístup a hydrogenácia prebieha rýchlejšie ako pri syrupo-
vitom 33% roztoku.

Ak je tomu tak, musí sa reakčná rýchlosť aj v 50% metyl-
alkohole dať zvýšiť štvornásobným množstvom rozpúšťadla na po-
čítateľné hodnoty, namerané pri hydrogenácii vo vodnom roztoku.
Prídavok 1,5% hydroxydu vápenatého musí reakčnú rýchlosť ešte
zvýšiť nad túto hodnotu a udržať ju konštantnou až do konca
reakcie. Aj táto úvaha sa experimentálne potvrdila.

Výsledky shrnujem takto: Pri hydrogenácii d-xylózy asi
v 10% vodnom roztoku s 33% Raney-niklu snižuje Cannizzarovou
reakciou vznikajúca d-xylónová kyselina pH roztoku a aktivitu
katalyzátora. Oba tieto faktory majú vplyv na reakčnú rýchlosť,
ktorá stále klesá. Hydrogenácia trvá pri týchto podmienkach 3—4
dni.

F. P. 694424 nemožno použiť v originále pre nízkotlakovú
hydrogenáciu, pretože hydrogenačná doba je pre preparačné účely
príliš dlhá (niekoľko týždňov). Ak sa zvýši množstvo katalyzá-
tora z 3% na 30%, množstvo hydroxydu vápenatého z 0,5% na
1,5% (počítané na xylozu) a množstvo rozpúšťadla štvornásobne,
nemení sa za reakcie ani pH roztoku ani aktivita katalyzátora.
Reakčná rýchlosť je preto počas celej hydrogenácie konštantná.
Hydrogenácia trvá pri teplote 30°C a pretlaku 1 atm, asi 24 hod.
Zvýšením teploty na 70°C skráti sa reakčná doba na 7—8 hodín,
t. j. prakticky na jeden pracovný deň. Získa sa 90% teórie xylytu,
neobsahujúceho nikol s b. v. 0.5 = 220°—230°C za čiastočného
rozkladu.

Časť experimentálna.

d - X Y L Ó Z A .

Čistenie surového preparátu.

200 g surovej xylózy, pripravenej tak, že hydrolyzujúca kyse-
lina sírová sa odstraňovala: Ca(OH)₂ sa rozpustí v 400 cm³ 40°C
teplej vody a k získanému roztoku, ktorý je vždy viac alebo menej
žltý, sa pridáva opatrne teplý roztok hydroxydu barnatého, až pH
roztoku dosiahne hodnoty 7—8. Nechá sa stáť cez noc, filtruje
sa od vylúčených barnatých solí a privádzaním kyslíčnika uhlíči-
tého do zahriateho roztoku, aby sa zamedzila tvorba rozpustných
bikarbonátov, sa privedie pH roztoku na hodnotu 5. Pridá sa 10 g
aktívneho uhlia a zohrieva sa za občasného miešania 15 min. na
vriacom vodnom kúpeli. Roztok sa filtruje, zvyšok sa na filtri
premyje vodou. Filtrát je číry a úplne bezfarebný. Zahustí sa vo
vákua na veľmi hustý sirup, ktorý sa rozpustí v 500cm³ vriaceho
96% etylalkoholu. Roztok sa pritom zakalí od vylúčených barna-
tých solí. Pridá sa 1—2 g aktívneho uhlia, dobre sa zatrepe a rých-
lo filtruje zohrievaným filtrom. Z filtrátu sa ihneď vylučuje d-xy-
lóza ako jemné bezfarebné kryštalky. Kryštalizáciu treba rušiť,

ináč sa vylučuje cukor ako tvrdé kryštalové krusty, ktoré sa veľmi ťažko zbavujú materského lúhu. Kryštalizácia sa dokončí cez noc v ľadničke, vylúčená d-xyloza sa odsaje, premyje 96% alkoholom a vysuší. Získa 160—170 g čistého snehobieleho preparátu, neobsahujúceho síran vápenatý, b. t. = 153°—154°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 19,0'$, čo je 80—85% surového preparátu.

R A N E Y - N I K E L .

Prispôsobený predpis Paula a Hillyho (6).

400 g alumínia sa roztopí v plynovej peci v grafitovom tégliku (šamotové sa pretavia) a zohreje sa aspoň na 1200°C. Nato sa naraz pridá 300 g čistého kusového niklu, ktorý bol v elektrickej peci predhriaty na 1000°C. Nikel sa okamžite začne v alumíniu rozpúšťať a teplota stúpa až do bieleho žiaru (1500°C). Rozpúšťanie sa podporuje miešaním tyčinkou z retortového uhlia, nasadenou do dlhého železného držadla. Keď je sliatina homogenná, vyleje sa do iného vhodného téglika a nechá sa ochladnúť. Je pomerne dosť krehká, dá sa roztliecť v železnom mažiari na prach, čo je však práca veľmi úmorná. Oveľa pohodlnejšie sa získa jemný prach sústruhovaním odliatku. Sliatina nedáva pri opracovaní stružliny, ale sa drobí na drvinu, ktorá sa dá veľmi ľahko v železnom mažiari rozotrieť na prach. Tento sa preseje vhodným sitom a takáto práškovaná sliatina sa rozkladá lúhom.

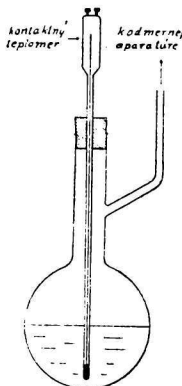
Do litrovej kadičky vysokého tvaru, s mechanickým miešačom a teplomerom, ktorá je chladená v kúpeli s tečúcou vodou, sa vpraví 500 cm³ 25% lúhu sodného. Roztok sa ochladí na 14°—15°C, pridá sa na zamedzenie penenia 1 cm³ sek.-oktylalkoholu a pridáva sa po častiach za dobrého mechanického miešania celkom 100 g rozpráškovanej Raney-sliatiny tak, aby teplotúra neprestúpila 25°C, čo trvá asi 2 hodiny. Alumínium sa rozpúšťa za búrlivého vývoja vodíka. Po pridaní celého množstva zohrieva sa reakčná smes vo vriacom vodnom kúpeli tak dlho, až takmer prestane vývoj vodíka. Roztok hlinitanu sa dekantuje, katalyzátor pomocou 250 cm³ 25% lúhu sa preleje do čistej 500 cm³ kadičky a zohrieva sa 15 minút vo vriacom vodnom kúpeli. Po dekantácii pridá sa nových 250 cm³ 25% lúhu a zohrievanie sa opakuje. Lúh sa sleje, pridá sa 200 cm³ vody, mieša sa mechanicky dve minúty a po usadení katalyzátora sa roztok dekantuje. Toto vypieranie sa opakuje, až vypieracia voda nereaguje na fenolfaleín (celkom asi 15 ráz). Ďalšie vypieranie snižuje aktivitu katalyzátora (7). Nato sa pridá 50 cm³ 96% alkoholu, preleje sa do zabrusenej prachovnice, dobre sa zatrepe a po usadení katalyzátora dekantuje. Toto sa opakuje dvakrát s 50 cm³ 96% alkoholu a trikrát s 50 cm absolútného alkoholu. Po dekantácii posledného zvyšku sa doleje prachovnica absolútnym alkoholom až po zátku a dobre sa uzavrie. Vy-

soko aktívny katalyzátor je čierna pasta, ktorá obsahuje asi 40% alkoholu. Je tak pyroforický, že položený na filtračný papier sa na vzduchu za 10--20 sekúnd samovoľne zapáli.

HYDROGENÁCIA XYLÓZY.

Aparatúra.

Hydrogenácia xylózy sa prevádzala v hydrogenačnej baňke, ktorá bola zhotovená z 500 cm³ frakčnej baňky Jena-Duran, ktorej postranná trubica bola ohnutá podľa obr. 4. Hrdlo baňky bolo uzavreté gumovou zátkou, ktorou prechádzal kontaktný teplomer, ktorý pomocou relé a elektrického vykurovacieho telesa udržiaval konštantnú teplotu v baňke. Hydrogenačná baňka bola upevnená na trepačke s poistením proti vyhodneniu zátky z hrdla baňky a spojená vákuovou hadicou s odmernou aparatúrou na vodík. Všetky gumové spoje, ako aj zátku treba niekoľko razy vyvariť v 25% lúhu, až sa nefarbí žltá a potom vyvariť v destilovanej vode.

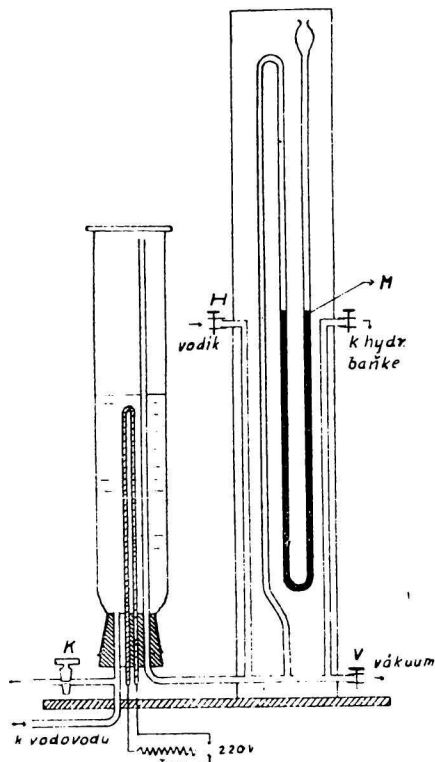


Hydrogenačná baňka.

Obr. č. 4.

Sostavenie odmernej aparatúry na vodík najlepšie vidieť na obr. 5. Pozostávala z obráteného graduovaného dvojlitrového valca, uzavretého gumovou zátkou. Cez zátku prechádzala sklenená trubica až na dno valca pre prívod vodíka. Druhým otvorom prechádzala kovová trubica s odbočkou a kohútom K. Odbočkou možno vypustiť vodu z valca. Okrem toho prechádzala zátkou tenká sklenená trubica tvaru U, v ktorej bola natiahnutá asi 200 W elektricky vyhrievaná špirála. Táto slúžila na udržiavanie konštantnej teploty vody vo valci. Teplota sa kontrolovala vloženým teplomerom. Udržovala sa pri všetkých meraniach na 30°C, aby nebolo treba brať do úvahy kolísanie teploty vody vo valci a tým i napätie nasýtených pár. Vodík sa privádzal kohútom H a rozvádzal rozvodom najlepšie viditeľným na obr. 5. Použil sa elektrolytický vodík, ktorý sa kyslíku zbavoval v trubici s platinovým azbestom

pri 400°C . Tlak vodíka v celej aparatúre sa meral otvoreným ortuťovým manometrom *M*. Ku kohútu *V* je pripojená vákuová vodná pumpa, ktorou sa odčerpáva vzduch, prípadne vodík z aparatúry.



Odmerná aparátúra.

Obr. č. 5.

S prístrojom sa pracovalo takto:

Do hydrogenačnej baňky sa vložilo odvážené množstvo xylózy, hneď nato sa eventuálne pridal čerstvo vyžiháný kyslíčnik vápenatý a na lodičke navážený od alkoholu dobre odkvapkaný Raney-nikel, ktorý sa spláchol príslušným množstvom rozpúšťadla. Baňka sa uzavrela zátkou s kontaktným teplomerom, upevnila sa na trepačke a spojila hadicou s odmernou aparátúrou na vodík. Vývevou sa odčerpával vzduch pri najvyššom stave vody vo valci, až rozpúšťadlo začalo vriec. Nato sa uzavrel prívod k vodnej pumpke a celý prístroj naplnil čistým vodíkom. Toto vypláchnutie sa opakovalo ešte dva razy. Nato sa otvorením kohúta *K* vypustila voda z valca a celý valec sa naplnil vodíkom. Kohút *H* a kohút *K* sa uzavrel a vypustením vody z vodovodu do valca sa stlačil vodík tak, až jeho absolútny tlak bol 1470 mm Hg. Voda vo valci sa

ohriatim vytemperovala na 30°C, a zapälo sa regulačné vykurovacie zariadenie tak, aby teplota v baňke bola tiež 30°C. Ak sa pri tom zmenil tlak vodíka, opäť sa nastavil na 1470 mm Hg a trepačka sa dala do chodu, aby mala asi 120 kmitov za minútu. Tlak vodíka sa udržiaval na 1500—1550 mm Hg. Pri odčítaní tlak vodíka sa vždy nastavil na 1470 mm Hg. Odčítalo sa zpočiatku každú polhodinu, po troch hodinách každú hodinu a po desiatich hodinách každé dve hodiny, spolu celkom 16 hodín. Po tomto čase sa baňka zahriala na 70°C a reakcia sa nechala bežať pri tejto teplote ešte 12 hodín, čím sa úplne ukončila absorpcia vodíka, potrebného pre úplnú redukciu. Po odfiltrovaní katalyzátora získal sa roztok, ktorý neredukoval Fehlingovo činidlo.

Pri všetkých hydrogenáciách, kde sa vyžaduje hydroxyd vápenatý použil sa miesto neho čerstvo vyžihnaný kysličník vápenatý, pretože i najlepšie preparáty (Kahlbaum p. a.) tak hydroxydu, vápenatého, ako aj kysličníku vápenatého obsahovali až 20% v žiare tekavých látok.

Hydrogenácia vo vodnom roztoku.

15 g xylózy, 8 g Raney-niklu v paste, 120 cm³ vody, teplota 30°C. Konečná spotreba vodíka $a = 1140$ cm³. Na začiatku hydrogenácie $\text{pH} = 7-7,5$ na konci $\text{pH} = 4$, $\Delta t = 0,2$ hod.

Číslo merania	Čas hod.	Spotreba H ₂ x cm ³	a - x cm ³ -	log $\frac{a-x}{a}$	K
1	0,5	170	970	0,0701	0,1000
2	1,0	290	850	0,1275	0,1063
3	1,5	390	750	0,1818	0,1061
4	2,0	460	680	0,2244	0,1020
5	2,5	530	610	0,2716	0,1005
6	3,0	570	570	0,3010	0,0941
7	4,0	670	470	0,3848	0,0916
8	5,0	740	400	0,4548	0,0875
9	6,0	790	350	0,5128	0,0826
10	7,0	830	310	0,5655	0,0785
11	8,0	870	270	0,6255	0,0763
12	9,0	900	240	0,6767	0,0735
13	10,0	920	220	0,7145	0,0700
14	12,0	964	176	0,8114	0,0667
15	14,0	994	146	0,8925	0,0628
16	16,0	1016	124	0,9635	0,0594

Konštanta K má tu tendenciu klesavú pre pozvoľnú zmenu reakčnej rýchlosti.

Hydrogenácia v 50% metylalkohole.

Podľa F. P.694424, s 30% Raney-niklu, 0,5% CaO.

15 g xylózy, 8 g Raney-niklu v paste, 15 cm³ vody, 15 cm³ metylalkoholu, 0,075 g CaO, teplota 30°C. Na začiatku hydrogenácie pH = 8,5—9, na konci pH = 5—6. Celková spotreba vodíka $a = 1210 \text{ cm}^3$ $\Delta t = 0,5 \text{ hod.}$

Číslo merania	Čas hod.	Spotreba H ₂ x cm ³	a - x cm ³	log $\frac{a}{a-x}$	K
1	0,5	170	1040	0,0658	0,0658
2	1,0	250	960	0,1005	0,0670
3	1,5	320	890	0,1334	0,0667
4	2,0	380	830	0,1637	0,0655
5	2,5	430	880	0,1907	0,0636
6	3,0	466	744	0,2112	0,0603
7	4,0	540	670	0,2567	0,0570
8	5,0	600	610	0,2975	0,0541
9	6,0	650	660	0,3346	0,0515
10	7,0	696	514	0,3718	0,0496
11	8,0	740	470	0,4107	0,0483
12	9,0	780	430	0,4493	0,0473
13	10,0	826	391	0,4873	0,0464
14	12,0	880	330	0,5643	0,0452
15	14,0	934	276	0,6419	0,0443
16	16,0	980	230	0,7211	0,0437

Podľa ubúdajúcej hodnoty konštanty K reakčná rýchlosť sa zmenila asi o 50%.

Hydrogenácia v 50% metylalkohole.

Podľa F. P. 694424, s 30% Raney-niklu, bez CaO.

15 g xylózy, 8 g Raney-niklu v paste, 15 cm³ vody, 15 cm³ metylalkoholu, teplota 30°C. Na začiatku hydrogenácie pH = 6, na konci pH = 5—6. Celková spotreba vodíka $a = 1200 \text{ cm}^3$, $\Delta t = 0,5 \text{ hod.}$

Číslo merania	Čas hod.	Spotreba H ₂ x cm ³	a - x cm ³	log $\frac{a}{a-x}$	K
1	0,5	140	1090	0,0418	0,0418
2	1,0	160	1040	0,0622	0,0415
3	1,5	210	990	0,0836	0,0418
4	2,0	250	950	0,1015	0,0406
5	2,5	290	910	0,1202	0,0401
6	3,0	330	870	0,1397	0,0400
7	4,0	416	784	0,1849	0,0411
8	5,0	486	714	0,2255	0,0410
9	6,0	550	650	0,2663	0,0409
10	7,0	600	600	0,3010	0,0401
11	8,0	654	546	0,3420	0,0402
12	9,0	700	500	0,3802	0,0400
13	10,0	746	454	0,4221	0,0402
14	12,0	826	380	0,4994	0,0400
15	14,0	884	316	0,5794	0,0400
16	16,0	938	262	0,6609	0,0401

Konštantu K prakticky až do konca reakcie nezmenená.

Hydrogenácia v 50% metylalkohole.

Podľa F. P. 694424, s 30% Raney-niklu, a 1,5% CaO.

15 g xylózy, 8 g Raney-niklu v paste, 15 cm³ vody, 15 cm³ metylalkoholu, 0,225 g CaO, teplota 30°C. Na začiatku hydrogenácie pH = 8,5—9, na konci pH = 8,5—9. Celková spotreba vodíka a = 1200 cm³, Δ t = 0,5 hod.

Číslo merania	Čas hod.	Spotreba H ₂ x cm ³	a - x cm ³	log $\frac{a}{a-x}$	K
1	0,5	160	1040	0,0622	0,0622
2	1,0	240	960	0,0969	0,0646
3	1,5	310	890	0,1298	0,0648
4	2,0	374	826	0,1622	0,0649
5	2,5	430	770	0,1927	0,0642
6	3,0	490	710	0,2279	0,0651
7	4,0	594	606	0,2967	0,0659
8	5,0	676	524	0,3599	0,0654
9	6,0	750	450	0,4260	0,0655
10	7,0	810	390	0,4881	0,0651
11	8,0	860	340	0,5477	0,0644
12	9,0	910	290	0,6168	0,0649
13	10,0	950	250	0,6813	0,0649
14	12,0	1016	184	0,8144	0,0651
15	14,0	1064	136	0,9457	0,0652
16	16,0	1100	100	1,0792	0,0654

Konštanta *K* je nezmenená v medziach pozorovacích chýb.

Hydrogenácia v 50% metylalkohole.

Ako predošle, ale so štvornásobným množstvom rozpúšťadla.

15 g xylózy, 8 g Raney-niklu v paste, 60 cm³ vody 60 cm³ metylalkoholu, 0,225 g CaO, teplota 30°C. Na začiatku hydrogenácie pH = 8,5—9, na konci pH = 8,5—9. Celková spotreba vodíka a = 1340 cm³ Δ t = 0,5 hod.

Číslo merania	Čas hod.	Spotreba H ₂ x cm ³	a - x cm ³	log $\frac{a}{a-x}$	K
1	0,5	350	990	0,1315	0,132
2	1,0	480	860	0,1926	0,128
3	1,5	600	740	0,2579	0,128
5	2,0	720	620	0,3347	0,134
4	2,5	810	530	0,4028	0,134
6	3,0	890	450	0,4739	0,135
7	4,0	1010	330	0,6086	0,135
8	5,0	1090	250	0,7292	0,134
9	6,0	1150	190	0,8485	0,131
10	7,0	1200	140	0,9810	0,131
11	8,0	1236	104	1,1101	0,131
12	9,0	1266	74	1,2589	0,132
13	10,0	1284	56	1,3789	0,131
14	12,0	1310	30	1,6500	0,132
15	14,0	1324	16	1,9230	0,133
16	16,0	1332	8	2,2240	0,134

Konštanta *K* až do konca reakcie prakticky nezmenená.

Hydrogenácia v 50% metylalkohole pri 70°C.

30 g xylózy, 120 cm³ vody, 120 cm³ metylalkoholu, 0,550 kysličníka vápenatého čerstvo vyžihaného, 16 g Raney-niklu v paste sa hydruje pri tlaku 1500 mm Hg a pri teplote 70°C. Hydrogenácia sa prakticky skončí za 4—5 hodín, treba však, aby sa získal roztok neredukujúci Fehlingovo činidlo hydrovať 7—8 hodín. Celková spotreba vodíka, meraná pri 1470 mm Hg je 2700 cm³. Do roztoku, ktorého pH = 3,5—9, sa privádza kysličník uhličitý až do pH = 4. Katalyzátor sa odsaje, premyje vodou a vyklopí sa do prachovnice s 96% alkoholu. Je i naďalej aktívny. Získaný roztok xylitu sa odparí vo vákuu na hustý sirup, ktorý sa rozpustí v 500 cm³ vriaceho 96% etylalkoholu. Pritom vypadne vápenatá soľ kyseliny xylónovej, ktorá strhuje so sebou značné množstvo xylitu. Zakalený roztok sa sleje od polopevnej hmoty, ktorá sa rozpustí v teplej vode na riedky sirup. Tento sa preleje do kadičky a za stáleho mechanického miešania sa prikvapkáva vcelku 500 cm³ 96% etylalkoholu. Vypadáva zrnitá vápenatá soľ kyseliny xylónovej, ktorá sa ľahko filtruje. Filtrát sa spojí s predošlým roztokom, pridá sa 1—2 g aktívneho uhlia, dobre sa zatrepe a nechá sa stáť cez noc. Po filtrácii získa sa číry, úplne bezfarebný roztok, ktorý sa destiláciou vo vákuu zbaví pokiaľ možno úplne alkoholu. Získaný hustý sirup sa rozpustí v 750 cm³ horúceho, absolútneho etylalkoholu. Vypadne ešte niečo. vápenatej soli kys. xylónovej. Nechá sa stáť cez noc v uzavretej nádobe, pridá sa 0,5g aktívneho uhlia a po dobrom zatrepaní sa filtruje. Takto spracovaný roztok neobsahuje takmer nijaké vápenaté soli. Rostok sa zbaví alkoholu destiláciou vo vákuu. Ku koncu odparovania sa začne roztok kalieť, pretože sa vylučuje v alkohole dosť ťažko rozpustný xylit. Alkohol odoženieme úplne, t. j. až utvorí sirup nedávajúci bubliny. Takto získaný xylit je slabo nažltlý, za tepla veľmi viskózný, za studena sklovitý, nepohyblivý sirup, rozpustný veľmi dobre vo vode, menej v alkohole. Je destilovateľný v 0,5 mm vákuu, b. v. 0,5 = 220—230°C, čiastočne sa však pritom rozkladá. Pre ďalšie práce stačí čistenie bez destilácie. Získa sa okolo 27 g xylitu, čo je 90% teórie.

*Ústav organickej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

S U M M A R Y

Catalytic Hydrogenation of d-xylose using Raney-nickel as catalyst.

The author has hydrogenated d-xylose at 30°C. and 1 atm. gauge pressure in a 10% aqueous solution and in a 50% methanol according to F. P. 694424 I. G. Farbenindustrie, and measured the reaction rate constant.

If d-xylose is hydrogenated in aqueous solution with 30% of Raney-nickel, d-xylic acid created by the Cannizzaro reaction decreases the pH of the solution and the activity of catalyst. Both these factors influence the reaction rate, which decreases continuously. Hydrogenation under these conditions lasts 3—4 days.

It is not possible to use the original F. P. 694424 for the low pressure hydrogenation, because the hydrogenation time is too long for preparation purposes (several weeks).

When the amount of catalyst is increased from 3 to 30%, the amount of calcium hydroxide from 0.5 to 1.5% (basis xylose) and the amount of solvent four times, both pH of the solution and the activity of catalyst do not change during the reaction. The reaction rate is during the whole reaction time constant.

Hydrogenation at 30°C. and 1 atm. gauge pressure lasts cca. 24 hours. When temperature is increased to 70°C. the reaction time decreases to 7—8 hours, that is practically one working day. One obtains 90% of the theoretical amount of xylitol free of nickel, b. p. 0,5 = 220—230°C. with occurring partial decomposition.

*Institut of Organic Chemistry,
Slovak Technical University, Bratislava.*

Literatúra.

1. K. Gätzi a T. Reichstein, Helv. 221, 197 (1938).
2. C. S. Hudson a T. S. Harding, Am. Soc. 39, 1038 (1917),
3. C. S. Hudson a T. S. Harding, Am. Soc. 40, 1001 (1918),
4. IGF. F. P. 694424, C. 1931, I., 1928.
5. Delépine a Hancgraaff, Bull. (5) 4, 2091 (1937).
6. Paul a Hilly, Bull. (5) 6, 1939 (1939).
7. Aubry, Bull. (5) 5, 1333, (1938).
8. Neuer Methode der präparativen organischen Chemie.
R. Schröter: Hydrierungen mit Raney-Katalysatoren, str. 87 Verlag Chemie, Berlin 1943.

Geologický výskum keramických a sklárskych surovín na Slovensku*

DIMITRIJ ANDRUSOV

Geologickým výskumom keramických a sklárskych surovín sa zaoberám asi 20 rokov, ale sústavnejšie som sa nimi začal zaoberať po oslobodení v roku 1945. Hneď zpočiatku poznamenávam, že ako geolog venujem sa pri výskumoch v prvom rade otázkam rýdzo geologickým. Je zrejmé, že stránku chemickú a technologickú musím pri týchto výskumoch prenechať iným odborníkom.

*) Prednesené 25. apríla 1949 na valnom zhromaždení Krajinskej skupiny Československej keramickej a sklárskej spoločnosti v Bratislave.