

POTENCIOMETRICKÝ SPŮSOB ŠTÚDIA SATURÁCIE VÁPNA KYSLIČNÍKOM UHLIČITÝM V ROZTOKU SACHARÓZY

R. KOHN, J. VAŠÁTKO

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Sledovali sme zmenu pH, resp. zmenu potenciálu antimónovej elektródy v priebehu saturácie vápna kysličníkom uhličitým, prípadne kyselinou oxalovou v roztoku sacharózy pri 20 °C a 85 °C. Z tvaru potenciometrických titračných kriviek usudzujeme na tvorbu tzv. cukrokarbonátu vápenatého, na tvorbu bázičkej zrazeniny a na jej rozklad v priebehu saturácie. Potenciometrickou titráciou sme sledovali aj stabilitu komplexu rozpustného cukrokarbonátu vápenatého.

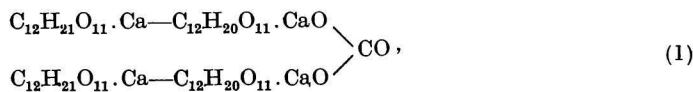
Potenciometrickým sledovaním saturácie môžeme pre každý okamih jej priebehu stanoviť percento $\text{Ca}(\text{OH})_2$ strhnuté do bázičkej zrazeniny. Táto metóda indikuje okamžitý stav sústavy, ktorá obsahuje s časom sa meniace nestále komplexy, na rozdiel od iných metód, ktoré charakterizujú sústavu až po určitom časovom odstupe.

Saturácia hydroxydu vápenatého v roztoku sacharózy (v tzv. cukrovápennom roztoku) je dej značne komplikovaný. Štúdiom tohto problému sa zaoberali viacerí bádatelia, ktorých najvýznamnejšie práce a poznatky boli v posledných rokoch viackrát uverejnené vo forme ucelených referátov [1, 2, 3]. Mnohí z nich rozvinuli a ďalej prehĺbili základné poznatky práce Atenovej, van Ginnekenovej, Verweyovej [4] a Silinovej [5]. Treba spomenúť aj rozsiahle štúdie Spenglerove, Dorfmüllerove, Dubourgove a i. [1, 2, 3].

Súhrnom môžeme povedať, že pri saturácii vápna kysličníkom uhličitým v roztoku sacharózy sa vytvára kryštalický uhličitán vápenatý cez *gélovitý* CaCO_3 a nestále komplexy *cukrokarbonátu vápenatého*.

Zmienime sa preto stručne o tvorbe komplexov cukrokarbonátu vápenatého.

Pri diskontinuitnej saturácii vápna kysličníkom uhličitým v roztoku sacharózy nevytlúči sa na začiatku saturácie kryštalický CaCO_3 , ale naopak zostane v roztoku, hoci značný podiel vápna bol už zneutralizovaný. Príčinou tohto zjavu je vznik rozpustných komplexov cukrokarbonátu vápenatého, ktorých rozpusťnosť je podmienená prítomnosťou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku sacharózy (pozri [1—5]). Silin [5], ktorý sa zaoberal štúdiom predovšetkým rozpustných cukrokarbonátov vápenatých a ich stabilitou, uvádza, že sa pri saturácii najskôr vytvárajú rozpustné cukrokarbonáty vápenaté o nízkej molekulovej váhe, ktoré pri postupujúcej saturácii prechádzajú na *makromolekulové* látky koloidných vlastností a vytvárajú gély. Pre cukrokarbonáty vápenaté navrhuje vzorce:



reakcie. Pri saturácii cukrovápenného roztoku za prítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v suspenzii môže dôjsť tiež k *heterogénnej* tvorbe CaCO_3 z tuhej fázy [3].

Pri výskume priebehu saturácie sa často vychádza z analýz filtrátov vzoriek odobraných v rozličných časových intervaloch. Tieto analýzy nezachycujú však okamžitý stav sústavy pri saturácii, ale jej stav iba po určitej dobe. To je značný nedostatok tejto pracovnej techniky, ktorý môže byť príčinou skreslených uzáverov, lebo ide o prieskum nestálych zlúčenín, ktoré časom podstatne menia svoje zloženie.

Je preto účelné skúmať saturáciu vápna v roztoku sacharózy predovšetkým metódami, ktoré môžu kontinuálne indikovať niektorú z typických vlastností sústavy v každom okamihu celého priebehu saturácie. Takouto metódou je napríklad sledovanie zmien viskozity počas saturácie pomocou rotačného viskozimetra, ako vo svojej úspešnej práci ukázali Závodský a Veselý [13]. Inou metódou môže byť potenciometrický spôsob.

Sledovaním závislosti pH od alkality cukrovápenného roztoku v priebehu jeho saturácie kyslíčnikom uhlíčitým sa zapodieval Smoleňski [8]. Saturoval $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v 15 % roztoku sacharózy kyslíčnikom uhlíčitým a po určitom časovom odstupe sledoval pH roztokov, ktorých alkalita bola nižšia ako 0,120 g $\text{CaO}/100$ ml. Týmto pracovným postupom nebolo samozrejme možné sledovať tvorbu bázičkej zrazeniny, lebo alkalita, resp. pH saturovaného cukrovápenného roztoku nie je mierou množstva CO_2 , ktoré vstúpilo do reakcie (pozri [4]), a tak krivky (pH — alkalita) majú úplne pravidelný priebeh.

Potenciometrickým sledovaním saturácie vápna v roztoku sacharózy a vápnom čerenej repnej šťavy kyslíčnikom uhlíčitým sa zaoberal D'Orazi [9]. Vo svojej práci neuvádza však priebeh celých titračných kriviek, ale zaujíma sa len o stanovenie pH bodu ekvivalencie reakcie $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$. Potenciometrické titračné krivky sú v najbližšom okolí bodu ekvivalencie dosť nepravidelné. Množstvo CO_2 , ktoré vstúpilo do reakcie, posudzoval autor podľa doby saturácie za konštantného prietoku CO_2 pri danom pretlaku. Tento pracovný postup je preto málo vhodný, lebo množstvo CO_2 , ktoré v skutočnosti vstúpilo do reakcie, závisí pri konštantnom prívode CO_2 predovšetkým od rýchlosti hydratácie kyslíčnika uhlíitého (t. j. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$), ktorá je funkciou času. Rýchlosť hydratácie závisí najmä od pH roztoku, od teploty a obsahu sacharózy v roztoku [1, 10, 11]. Podľa Fauerholta [10] pri poklese pH alkalického vodného roztoku z hodnoty 12 na 10 sa rýchlosť hydratácie CO_2 spomalí zhruba 100 krát.

Nie je teda možné zo záznamu doby saturácie pri konštantnom tlaku CO_2 usudzovať na množstvo CO_2 , ktoré do reakcie vstúpilo, a tak získať plynulé titračné krivky.

V našej práci sme sledovali potenciometrickou metódou priebeh celej saturácie, pričom sme volumetricky odmeriavali množstvo CO_2 , ktoré vstúpilo do reakcie. Obmedzíme sa však iba na opísanie niektorých typických príkladov saturácie cukrovápenného roztoku kyslíčnikom uhlíčitým a na sledovanie stability komplexu cukrokarbonátu vápenatého.

Experimentálna časť

Potenciometrické sledovanie priebehu saturácie vápna kyslíčnikom uhlíčitým v roztoku sacharózy sme vykonali v menšej hermeticky uzavretej banke, temperovanej vo vodnom kúpeli. Široké hrdlo banky bolo uzavreté vŕtanou gumovou zátkou, opatrenou prí-

vodom CO_2 , elektrolytickým mostíkom, antimónovou elektródou a miešadlom. Miešadlo malo vhodný ortuťový uzáver, aby bolo možné pracovať pri určitom pretlaku plynu v banke.

CO_2 na saturáciu sme odmeriavali v plynovej byrete a vpravili do aparatúry pri mier-
nom pretlaku, ktorý sa vyrovnal, len čo CO_2 vstúpil do reakcie. Objem CO_2 sme odčítali
po vyrovnaní tlaku medzi vonkajšou atmosférou a tlakom v aparatúre.

pH saturovaného roztoku (milivoly) sme merali antimónovou elektródou. Porovná-
vacia nasýtená kalomelová elektróda bola uchovávaná vždy pri teplote $20\text{ }^\circ\text{C}$. So satu-
rovaným roztokom bola spojená elektrolytickou spojkou s nasýteným roztokom KCl,
ktorej upchávky boli z natlačeného filtračného papiera. V prípade saturácie pri $85\text{ }^\circ\text{C}$
bola v meracom okruhu kalomelová elektróda tak isto o teplote $20\text{ }^\circ\text{C}$. Elektrolytický
mostík, ktorý oddeľoval kalomelovú elektródu od saturovaného roztoku, nemal všade
rovnakú teplotu; na jednom konci mostíka bolo $20\text{ }^\circ\text{C}$, kým na druhom $85\text{ }^\circ\text{C}$. Podľa na-
šich skúseností spôsobí toto nerovnomerné zahrievanie elektrolytického mostíka maxi-
málnu diferenciu v potenciáli ca 3 mV , čo odpovedá chybe $0,05\text{ pH}$. Táto diferencia je
menšia než chyba, ktorej sa dopustíme pri meraní pH antimónovou elektródou v alka-
lickej oblasti (t. j. $\pm 0,10$ až $\pm 0,15\text{ pH}$).

Na kalibráciu antimónovej elektródy sme použili tlmivé roztoky fosfátové, borátové
a glykokolové. Pripomíname, že kalibráciu antimónovej elektródy pri $80\text{ }^\circ\text{C}$ sme vykonali
rovnakým spôsobom, akým sme postupovali pri vlastnom potenciometrickom sledovaní
saturácie.

Pri vyšších hodnotách pH alkalického roztoku sacharózy je smernica dE/dpH pod-
statne väčšia než pri nižších hodnotách pH. Preto v tejto oblasti vyšších hodnôt pH uvá-
dzame len potenciál antimónovej elektródy v mV. Táto okolnosť nie je celej práci na
závadu, lebo v oblasti vyššej alkality nám nešlo o presné stanovenie pH, ale o tvar poten-
ciometrických titračných kriviek, ktoré vždy porovnávame so štandardnými titračnými
krivkami experimentálne stanovenými za rovnakých podmienok.

Použili sme kompenzačný potenciometer IONOSCOP (Záhradník). Antimónovou
elektródou bola tyčinka uliata z najčistejšieho antimónu, ktorá mala dĺžku 9 cm a priemer
ca 5 mm .

Na prípravu cukrovápenného roztoku sme použili vápenné mlieko, pripravené jednak
z čistého CaO , jednak z kvalitného technického vápna používaného pri epurácii repnej
šťavy v cukrovaroch. CO_2 sme odoberali do plynovej byrety z bomby.

Výsledky a diskusia

Aparatúru pre potenciometrické sledovanie saturácie vápna kysličníkom
uhličitým v roztoku sacharózy sme vyskúšali *saturáciou roztoku $0,5\text{ N-NaOH}$
kysličníkom uhličitým pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ v roztoku sacharózy*. Roztok obsahoval v 100 ml
 $15,0\text{ g}$ sacharózy. Priebeh saturácie 100 ml vyššie uvedeného roztoku kyslič-
níkom uhličitým znázorňuje diagram 1.

Z potenciometrickej titračnej krivky stanovíme obidva body ekvivalencie
pre normálny a kyslý uhličitan sodný. Spotreba CO_2 pre obidva neutralizačné
stupne úplne vyhovuje stechiometrii. Môžeme teda kvantitatívne sledovať
množstvo CO_2 , ktoré vstúpilo do reakcie, a tým aj priebeh saturácie cukro-
vápenného roztoku.

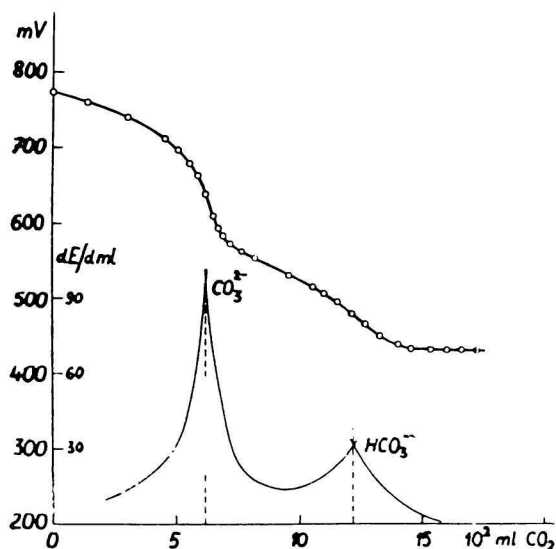


Diagram 1. Saturácia hydroxydu sodného kysličníkom uhličitým v roztoku sacharózy.
 na úsečke: spotreba CO_2 v 10^2 ml
 na poradnici: milivoly antimónovej elektródy proti nasýtenej kalomelovej elektróde
 pri 20°C
 dE/dml
 teplota saturácie 20°C

1. Saturácia vápna kysličníkom uhličitým v roztoku sacharózy

1.1. Ako príklad uvidíme saturáciu číreho cukrovápenného roztoku kysličníkom uhličitým pri 20°C .

Pripravili sme čistý cukrovápenný roztok, ktorý v 100 ml obsahoval 15,0 g sacharózy a 1,26 g CaO. 100 ml dokonale číreho roztoku sme jednak titrovali roztokom 1,0 N-HCl, jednak sme ho satarovali kysličníkom uhličitým pri 20°C .

Výsledky merania sú znázornené na diagrame 2. Krivka *a* opisuje saturáciu cukrovápenného roztoku kysličníkom uhličitým, krivka *b* titráciu toho istého kvanta roztoku kyselinou soľnou. Táto krivka je zakreslená len v alkalickéj oblasti neutralizácie, a to v takom meradle, aby sa pri rovnakom počiatku kryli spotreby CO_2 a HCl pre bod ekvivalencie.

Na začiatku saturácie zostáva roztok číry, neskoršie sa objaví veľmi jemný, sotva badateľný zákal. Uhličitan vápenatý, ktorý sa tvorí pri saturácii, je v roztoku viazaný ako cukrokarbonát vápenatý. Súčasne možno pozorovať pravidelný pokles potenciálu oproti štandardnej krivke získanej titráciou HCl,

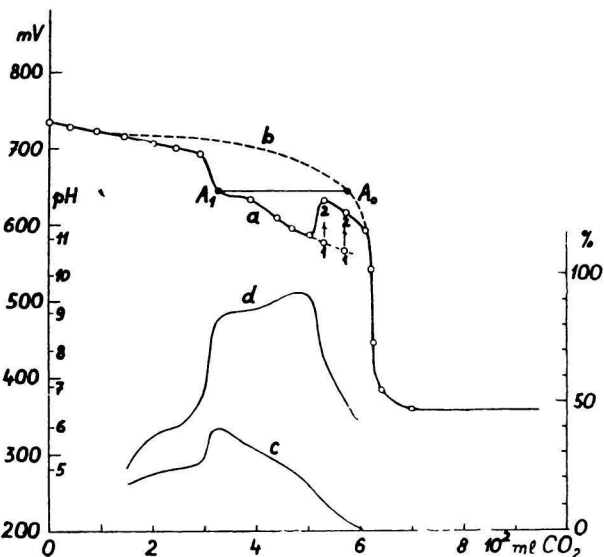


Diagram 2. Saturácia vápna kyslíčnikom uhlíčitým v roztoku sacharózy pri 20 °C. na úsečke: spotreba CO_2 v 10^2 ml (krivka *a*), resp. spotreba HCl (krivka *b* na poradnici: milivolyty antimónovej elektródy proti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C

pH

% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v bázičkej zrazenine

a = saturácia číreho cukrovápenného roztoku kyslíčnikom uhlíčitým

b = titrácia číreho cukrovápenného roztoku 1N- HCl

c = obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v bázičkej zrazenine v percentách pôvodnej alkality

d = obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v bázičkej zrazenine v percentách podielu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nezneutralizovaného kyslíčnikom uhlíčitým

ktorý poukazuje na to, že v priebehu saturácie zostalo v roztoku menej $\text{Ca}(\text{OH})_2$, než odpovedá neutralizačnému stupňu. Ide o vápno viazané v komplexe rozpustného cukrokarbonátu vápenatého.

S postupujúcou saturáciou pri klesajúcej alkalite sa tento komplex stane nestabilný, rozkladá sa a CaCO_3 zostane v roztoku v presýtenom stave. V určitom okamihu sa v roztoku náhle vylúči zrazenina. Vzniku zákalu predchádza obvykle väčší pokles potenciálu (pH). Z toho môžeme usúdiť, že sa CaCO_3 najprv vylúči v koloidnej forme za súčasnej adsorpcie značného podielu „voľného“ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resp. rozpustného sacharátu vápenatého. Vytvorí sa bázičná zrazenina, ktorá okrem CaCO_3 obsahuje nerozpustný cukrokarbonát, sacharát vápenatý a vápno strhnuté do zrazeniny.

Body titračnej krivky označené 1 udávajú potenciál nameraný bezprostredne po prísade CO_2 , kým body 2 potenciál po krátkom časovom odstupe. Priebeh titračnej krivky ukazuje, že sa bázičná zrazenina rozkladá a vápno znovu prichádza zo zrazeniny do roztoku. Hoci neutralizácia pokračuje, pH roztoku vzrastá; vytvára sa kryštalický CaCO_3 .

Porovnaním potenciálov saturačnej krivky (*a*) s potenciálmi krivky titrácie roztoku kyselinou solnou (*b*), keď sa nevytvorí nijaká zrazenina, môžeme pre každý okamih saturácie vypočítať kvantum $\text{Ca}(\text{OH})_2$ viazané v bázičkej zrazenine. Napríklad potenciálu bodu A_1 odpovedá potenciál bodu A_0 na základnej titračnej krivke (*b*). Bázička zrazenina obsahuje teda v okamihu saturácie danom bodom A_1 viazaný alebo adsorbovaný $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v množstve, ktoré je ekvivalentné úsečke $\overline{A_1A_0}$. Podobným spôsobom sme vypočítali množstvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v bázičkej zrazenine pre celý priebeh saturácie a vyjadrili ho jednak v percentách pôvodného obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (krivka *c*), jednak v percentách doteraz nezneutralizovaného podielu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku pre daný neutralizačný stupeň (krivka *d*). Z priebehu krivky *d* vidieť, že bázička zrazenina obsahuje 83—92 % z kvanta $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorý zostal v roztoku nezneutralizovaný kyselinou uhličitou.

Saturáciu cukrovápenného roztoku sme vykonali pri 20 °C. Pri tvorbe bázičkej zrazeniny preto nejde o strhovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ktorý bol v roztoku v presýtení, ako je to napr. pri saturácii cukrovápenného roztoku pripraveného pri laboratórnej teplote a vyhriateho pred saturáciou na 85 °C.

Ekvivalentný bod reakcie $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ leží pri pH ca 9, t. j. pri hodnote blízkej pH II. saturácie.

Po ukončení saturácie je roztok v kyslej oblasti úplne nasýtený CO_2 , takže ďalší CO_2 neabsorbuje. Ak otvoríme aparáturu a necháme roztokom prebublávať ďalší CO_2 , pH roztoku zostáva konštantné. Táto časť potenciometrickej titračnej krivky je na diagramoch zakreslená ako priamka bez označenia jednotlivých bodov.

1.2. Uvedieme príklad saturácie kysličníkom uhličitým roztoku sacharózy čerého vápeným mliekom. Teplota čerenia a saturácie bola 85 °C.

Roztok sacharózy sme najprv vyhriali na 85 °C a potom vyčerili vápeným mliekom. Roztok po vyčerení obsahoval v 100 ml 15,0 g sacharózy a 1,55 g CaO . Saturáciu kysličníkom uhličitým sme vykonali pri 85 °C za dobu 30—45 min. Priebeh potenciometrickej saturačnej krivky je znázornený na diagrame 3.

Na rozdiel od predchádzajúceho prípadu dochádza tu k tvorbe CaCO_3 saturáciou zo suspenzie; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je v roztoku sacharózy pri 85 °C podstatne menej rozpustný než pri 20 °C. Aj v tomto prípade nejde o saturáciu z presýteného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pretože čerenie prebiehalo pri tej istej teplote ako saturácia.

Prehnutie saturačnej krivky smerom k úsečke a vzostup potenciálu v blízkosti bodu ekvivalencie (bod *A*) poukazujú tiež na tvorbu bázičkej zrazeniny, i keď v oveľa menšom rozsahu ako pri saturácii pri 20 °C.

1.3. Podobný priebeh, aký vykazuje saturácia vápna v roztoku sacharózy kysličníkom uhličitým, dosiahne sa za určitých podmienok i vtedy, ak namiesto CO_2 použijeme kyselinu, ktorá dáva nerozpustnú vápenatú soľ [1, 5].

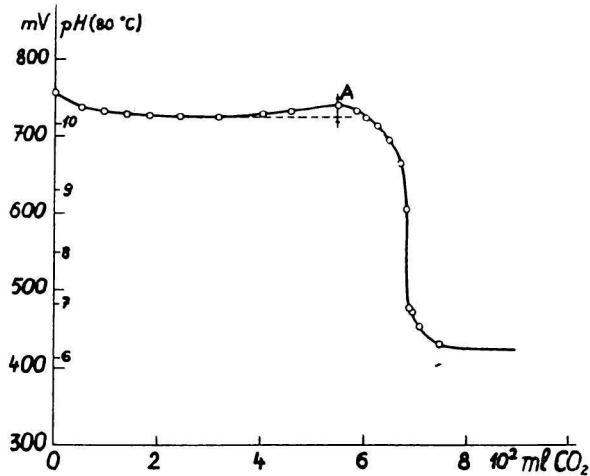


Diagram 3. Saturácia kysličníkom uhlíčitým roztoku sacharózy čereneho pri 85 °C
vápenným mliekom.

na úsečke: spotreba CO_2 v 10^2 ml

na poradnici: milivoly antimónovej elektródy pri 85 °C oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C

pH podľa kalibrácie antimónovej elektródy pri 80 °C
teplota saturácie 85 °C

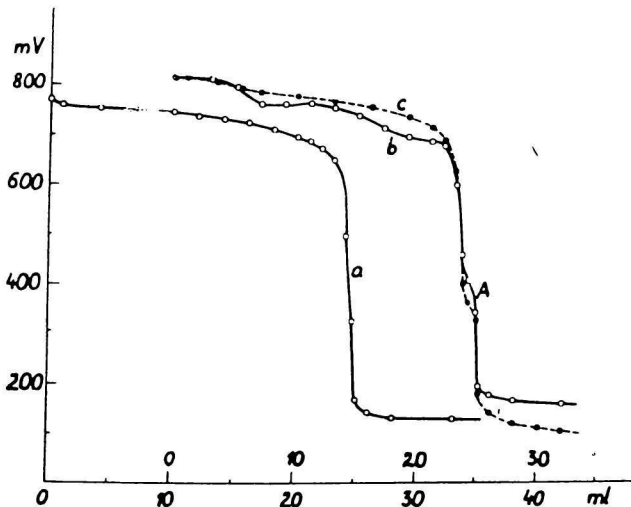


Diagram 4. Titrácia číreho cukrovápenného roztoku kyselinou oxalovou.

na úsečke: ml 1N-COOH.COOH

na poradnici: milivoly antimónovej elektródy pri 20 °C, resp. 80 °C oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C

a = titrácia číreho cukrovápenného roztoku 1N-COOH.COOH pri 20 °C

b = titrácia číreho cukrovápenného roztoku pripraveného pri 20 °C po vyhriatí na 80 °C 1N-COOH.COOH ($t = 80$ °C)

c = titrácia číreho cukrovápenného roztoku pripraveného pri 20 °C po vyhriatí na 80 °C 1N-HCl ($t = 80$ °C)

Na diagrame 4 uvádzame ako príklad *potenciometrickú titráciu vápna v roztoku sacharózy kyselinou oxalovou pri teplote 20 °C a 80 °C*.

Saturáciou cukrovápenného roztoku kyselinou oxalovou sa u nás podrobnejšie zaoberali Dědek a Ivančenko [12], ktorí ukázali, že k strhovaniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do zrazeniny dochádza len pri práci s cukrovápenným roztokom, pripraveným pri laboratórnej teplote a vyhrievaným pred vlastnou neutralizáciou na vyššiu teplotu. V tomto prípade je $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v presýtenom roztoku. Podľa autorov nejde iba o kryštalizáciu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vyvolanú kryštalizačnými zárodkami nerozpustného oxalátu vápenatého, ale aj o tvorbu zlúčeniny s určitým stechiometrickým pomerom komponentov.

Pripravili sme číry cukrovápenný roztok, ktorý v 100 ml obsahoval 15 g sacharózy a 2,7 g CaO . Na to sme použili vápenné mlieko pripravené z veľmi kvalitného vápenca. 25 ml roztoku sme titrovali 1 N- $\text{COOH}\cdot\text{COOH}$ jednak pri 20 °C, jednak po jeho vyhriatí pri 80 °C. Okrem toho sme titrovali roztok pri 80 °C 1 N- HCl .

Pri titracii cukrovápenného roztoku kyselinou oxalovou pri 20 °C sa už po prvej prísade kyseliny tvorí nerozpustný oxalát vápenatý a titračná krivka je úplne pravidelná (diagram 4, krivka *a*). Tento poznatok je v zhode s poznatkami Dědkovými a Ivančenkovými [12].

Ak roztok sacharózy čerený za studena vápenným mliekom vyhrejeme na 80 °C, dôjde k presýteniu roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pri titracii tohto roztoku kyselinou oxalovou pri 80 °C vytvára sa ihneď nerozpustný oxalát vápenatý, ale súčasne dochádza k strhovaniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do zrazeniny (krivka *b*). Potenciometrická titračná krivka je nepravidelná a vykazuje pokles potenciálu. Strhovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do zrazeniny je zrejmé z porovnaní titračnej krivky (*b*) získanej titráciou kyselinou oxalovou s titračnou krivkou (*c*) získanou pri neutralizácii cukrovápenného roztoku kyselinou soľnou za tých istých pracovných podmienok, keď sa netvorí nijaká zrazenina. Malé zdržanie potenciometrických titračných kriviek v mieste najväčšieho potenciálového spádu (*A*) odpovedá rozkladu CaCO_3 , ktorý sa vytvoril karbonizáciou pri príprave cukrovápenného roztoku.

2. *Stabilita rozpustného cukrokarbonátu vápenatého*

Pomocou potenciometrickej titrácie môžeme veľmi dobre sledovať aj stabilitu rozpustného cukrokarbonátu vápenatého.

Pripravili sme číry cukrovápenný roztok, ktorý v 100 ml obsahoval 15,0 g sacharózy a 1,04 g CaO . Opatrnou saturáciou CO_2 pri 20 °C sme ca 7,6 % pôvodného obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ previedli na CaCO_3 . Roztok zostal číry.

Alkalitu roztoku, ktorá podmieňuje stabilitu rozpustného komplexu cukrokarbonátu vápenatého, sme znižovali titráciou 1 N- HCl . Priebeh potencio-

metrickej titračnej krivky udáva diagram 5. Krivka *a* opisuje titráciu 25 ml uvedeného roztoku, ktorý obsahuje rozpustný cukrokarbonát vápenatý, 1 N-HCl, krivka *b* alkalickú oblasť titrácie čistého cukrovápenného roztoku neobsahujúceho cukrokarbonát vápenatý, tak isto 1 N-HCl. Roztok mal rovnakú alkalitu, aká odpovedala titračnej krivke *a*.

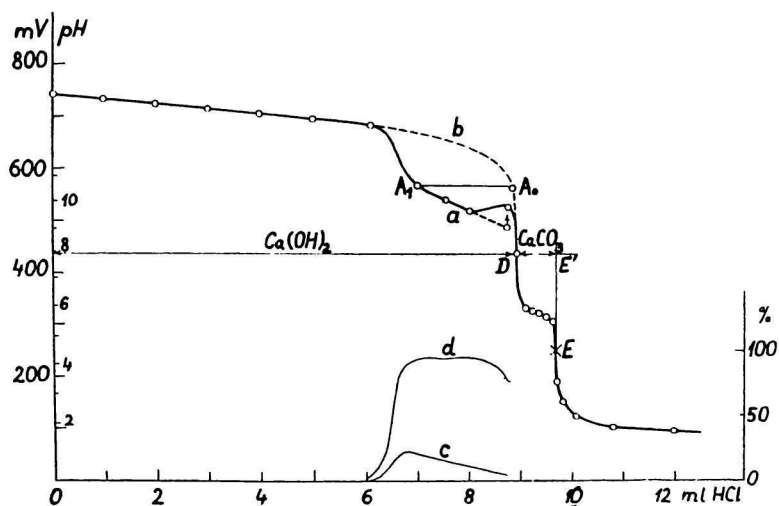


Diagram 5. Stabilita rozpustného cukrokarbonátu vápenatého.

na úsečke: ml 1 N-HCl

na poradnici: milivolty antimónovej elektródy oproti nasýtenej kalomelovej elektróde pri 20 °C

pH

% Ca(OH)₂ v bázičkej zrazenine

a = titrácia číreho cukrovápenného roztoku obsahujúceho malý podiel rozpustného cukrokarbonátu vápenatého, 1 N-HCl

b = titrácia číreho cukrovápenného roztoku, ktorý neobsahoval cukrokarbonát vápenatý, 1 N-HCl

c = obsah Ca(OH)₂ v bázičkej zrazenine v percentách pôvodnej alkality

d = obsah Ca(OH)₂ v bázičkej zrazenine v percentách podielu Ca(OH)₂, nezneutralizovaného 1 N-HCl

$$\frac{OD}{DE'} = \text{Ca(OH)}_2$$

$$\frac{DE'}{DE'} = \text{CaCO}_3$$

teplota neutralizácie 20 °C

Znížením alkality cukrovápenného roztoku kyselinou soľnou rezultuje CaCl₂ a roztok zostáva číry. S postupujúcou neutralizáciou sa stane rozpustný komplex cukrokarbonátu vápenatého nestabilný a rozloží sa. CaCO₃ zostane najprv v roztoku v presýtení, potom sa rýchlo vylúči vo forme bázičkej zrazeniny.

V bode A₁ (krivka *a*) nastal značný pokles potenciálu a úbytok vápennej alkality, napriek tomu, že roztok sa len veľmi málo zakalil. CaCO₃ sa vylúčil

v koloidnej forme za súčasnej adsorpcie $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Iba pri ďalšej prísade HCl sa vytvorila nerozpustná bázická zrazenina.

Je to obdoba samotnej saturácie cukrovápenného roztoku kyslíčnikom uhličitým. Na rozdiel od tejto saturácie nevytvorí sa pri neutralizácii nerozpustná soľ, takže sa dosiahne väčšie presýtenie roztoku uhličitanom vápenatým, a preto sa v oveľa väčšej miere prejaví aj strhovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do zrazeniny.

Rovnakým spôsobom, ako sme už uviedli (pozri ad 1.1.), stanovili sme množstvo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ strhnuté priebehom neutralizácie do zrazeniny. Krivka *c* udáva úbytok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v roztoku v percentách pôvodného obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, krivka *d* tú istú hodnotu v percentách nezneutralizovaného podielu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bod *D* je bodom ekvivalencie reakcie $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{HCl}$; bod *E* je bodom ekvivalencie reakcie $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl}$. Z diagramu 5 vidieť, že pri neutralizačnom stupni sústavy danom bodom A_1 malé kvantum CaCO_3 (ekvivalentné úsečke $\overline{DE'}$) viaže v bázickej zrazenine značný podiel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ekvivalentný úsečke A_1A_0). Obsah $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v bázickej zrazenine je 2,5 násobkom ekvivalentu CaCO_3 .

Ak tú istú potenciometrickú titráciu urobíme pri 80°C , pokles potenciálu, ktorým sa prejavuje tvorba bázickej zrazeniny, je oveľa menší. Rovnako je to tak, ak na neutralizáciu cukrovápenného roztoku, ktorý obsahuje rozpustné cukrokarbonáty vápenaté, použijeme kyselinu oxalovú. Hneď na začiatku titrácie sa vylúči nerozpustný oxalát vápenatý, ktorý slúži ako kryštalizačné zárodoky. Pri postupujúcej neutralizácii nedôjde potom k veľkému presýteniu roztoku uhličitanom vápenatým a tvorba bázickej zrazeniny sa prejaví v oveľa menšom rozsahu.

Náhly pokles potenciálu, spojený s postupným vylučovaním bázickej zrazeniny, nemôžeme dobre pripísať bodu ekvivalencie titrácie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kyselinou soľnou vedľa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ viazaného v komplexe rozpustného cukrokarbonátu vápenatého. Pri sledovaní stability komplexu cukrokarbonátu vápenatého spôsobom opísaným na diagrame 5 nie je poloha tohto zlomu v priamom vzťahu k obsahu cukrokarbonátu vápenatého, ale závisí skôr od pracovných podmienok, najmä od vylučovania zrazeniny.

Vykonalí sme celý rad potenciometrických titrácií vápna v roztoku sacharózy pri 20°C a 80°C za použitia kyselín, ktoré tvoria nerozpustné vápenaté soli (napr. H_2SO_4 , COOH.COOH). Tvar potenciometrických titračných kriviek, ktoré charakterizujú strhovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do bázickej zrazeniny, závisí ako od kyseliny použitej na titráciu, tak aj od teploty a doby titrácie. Čím skôr sa počas titrácie vylučuje v roztoku zákal, tým menej markantný je pokles potenciálu a tvorba bázickej zrazeniny. Čím k väčšiemu presýteniu roztoku uhličitanom vápenatým, resp. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dôjdeme, tým lepšie sú

podmienky pre vylúčenie báziцkej zrazeniny. Pri vyššej teplote (s výnimkou presýtenia roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$) dochádza len v menšej miere k tvorbe báziцkej zrazeniny.

Сúhrn

Sledovali sme zmenu pH, resp. zmenu potenciálu antimónovej elektródy v priebehu saturácie vápna v roztoku sacharózy kyslíчným uhličitým a kyselínou oxalovou pri teplote 20 °C a 85 °C. Kvantum CO_2 , ktoré vstúpilo do reakcie, sme odmeriavali volumetricky.

Z tvaru potenciometrických titračných kriviek môžeme usudzovať na tvorbu komplexu cukrokarbonátu vápenatého, na tvorbu báziцkej zrazeniny a na jej rozklad počas saturácie.

Z poklesu potenciálu saturaцnej krivky oproti potenciálu štandardnej krivky, ktorú stanovíme za rovnakých pracovných podmienok titráciou cukrovápenného roztoku kyselinou soľnou, keď nevzniká nijaká zrazenina, môžeme v každom okamihu saturácie vypočítať percento $\text{Ca}(\text{OH})_2$ strhnuté do báziцkej zrazeniny.

Sledovali sme aj stabilitu komplexu cukrokarbonátu vápenatého a tvorbu báziцkej zrazeniny potenciometrickou titráciou čiereho cukrovápenného roztoku s malým podielom rozpustného cukrokarbonátu vápenatého kyselinou soľnou, resp. kyselinou oxalovou.

Tvar potenciometrických titračných kriviek, ktoré opisujú strhovanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do báziцkej zrazeniny, závisí od použitej kyseliny, od teploty a doby saturácie, resp. od titrácie.

Komplexy cukrokarbonátu vápenatého a báziцká zrazenina, ktorá sa vylúči v priebehu saturácie, sú zlúčeniny nestále, ktorých zloženie sa podstatne mení s časom. Potenciometrické sledovanie saturácie opisuje preto skutočný okamžitý stav sústavy, na rozdiel od analytického rozboru vzoriek odobraných počas saturácie, ktoré charakterizujú sústavu až po určitom časovom odstupe.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗУЧЕНИЯ САТУРАЦИИ ИЗВЕСТИ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В РАСТВОРЕ САХАРОЗЫ

Р. КОН, И. ВАШАТКО

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Мы исследовали изменения pH или же изменения потенциала сурьмяного электрода в течении сатурации извести в растворе сахарозы углекислым газом и щавелевой кислотой при 20 °C и 85 °C. Количество CO_2 , которое вступало в реакцию, мы измеряли волуметрическим способом.

На основании формы потенциометрических кривых титрации можно судить о возникновении комплекса углекальциевого сахара, о возникновении основного осадка и о его разложении в течении сатурации.

На основании понижения потенциала кривой сатурации по сравнению с потенциалом стандартной кривой, которая определялась при одинаковых условиях титрацией известковосахарного раствора соляной кислотой, когда не получается никакого осадка, можем в каждом моменте сатурации вычислить % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, увлекаемого в основной осадок.

Мы исследовали также стабильность комплекса углекальциевого сахара и возникновение основного осадка при помощи потенциометрической титрации прозрачного известковосахарного раствора с малой частью растворимого углекальциевого сахара соляной или же шавелевой кислотой.

Форма потенциометрических кривых титрации, которые изображают увлечение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в основной осадок, зависит от применяемой кислоты, от температуры и от времени сатурации или же титрации.

Комплексы углекальциевого сахара и основного осадок, который выделяется в течении сатурации, являются непостоянными и их состав значительно изменяется в зависимости от времени. Потенциометрическое исследование сатурации показывает поэтому действительные моменты состояния системы по сравнению с аналитическими разборами проб, отобранных в течении сатурации, которые характеризуют систему только после определенного временного интервала.

Поступило в редакцию 30. 7. 1956 г.

POTENTIOMETRISCHES VERFAHREN DES STUDIUMS DER SATURATION DES KALKS DURCH KOHLENDIOXYD IN EINER SACCHAROSELÖSUNG

R. KOHN, J. VAŠÁTKO

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren verfolgten die Änderung des pH-Werts resp. die Potentialänderung der Antimonelektrode im Verlauf der Saturation des Kalks in der Lösung der Saccharose durch Kohlendioxyd und Oxalsäure bei 20 °C und 85 °C. Das Quantum CO_2 , das in Reaktion getreten ist, wurde volumetrisch gemessen.

Aus der Form der potentiometrischen Titrationskurven lässt sich auf die Bildung eines Komplexes von Zucker-Kalziumkarbonat, auf die Bildung eines basischen Niederschlags und dessen Zersetzung im Verlaufe der Saturation schliessen.

Aus dem Absinken des Potentials der Saturationskurve gegenüber dem Potential der Standardkurve, welche die Autoren unter gleichen Arbeitsbedingungen durch Titration der Zucker-Kalklösung mit Salzsäure bestimmen, wobei kein Niederschlag entsteht, kann man in jedem Augenblick der Saturation die % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ berechnen, die in den basischen Niederschlag mitgerissen wurden.

Die Autoren verfolgten auch die Stabilität des Komplexes von Zucker-Kalziumkarbonat und die Bildung eines basischen Niederschlags durch potentiometrische Titration der klaren Zucker-Kalklösung, mit einem kleinen Anteil an löslichem Zucker-Kalziumkarbonat mit Salzsäure resp. Oxalsäure.

Die Form der potentiometrischen Titrationskurven, welche das Mitreissen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in den basischen Niederschlag beschreiben, ist abhängig von der verwendeten Säure, der Temperatur und der Dauer der Saturation resp. der Titration.

Die Komplexe von Zucker-Kalziumkarbonat und der basische Niederschlag, der sich im Verlauf der Saturation ausscheidet, sind unbeständige Verbindungen, deren Zusammensetzung sich mit der Zeit wesentlich ändert. Die potentiometrische Untersuchung der Saturation beschreibt deshalb den tatsächlichen augenblicklichen Zustand des Sys-

tems, im Gegensatz zur analytischen Untersuchung der Muster, die im Verlaufe der Saturation entnommen wurden und daher den Zustand nach einem gewissen Zeitabstand charakterisieren.

In die Redaktion eingelangt den 30. 7. 1956

LITERATÚRA

1. Vašátko J., *Čistenie repnej šťavy*, Bratislava 1950, 45. 2. Dědek J., Dědková J. v knihe: McGinnis R. A., *Beet-sugar technology*, New York 1951, 177. 3. Weidenhagen R. v knihe: *Technologie des Zuckers*, Hannover 1955, 247. 4. Aten A. H. W., van Ginneken P. J. H., Verwey E., *Z. phys. Chem.* 130, 265 (1927); Cohen-Festbl. 5. Silin P. M., *Súbor článkov z cukrovarníctva*, vydanie 10 (1927); ref. Silin P. M. v knihe: *Otázky cukrovarníckej technológie*, Bratislava 1953, 51. 6. Dubourg J., *Sucrierie de betteraves*, Paris 1952, 178. 7. Dědek J., Ivančenko D., *Listy cukrovar.* 53, 300 (1934—1935). 8. Smoleňski K., *Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach 1928—1931*, 442. 9. D'Orazi G., *Ind. saccarif. ital.* 33, 275 (1940). 10. Faueroholt C., *Kgl. Danske Vid. Selsk. Medded III*, 1921, No 20; *D. Kong. Vet.-Landbohøjskole Aarskrift* 1924, 3. 11. Dědek J., Vašátko J., *Listy cukrovar.* 48, 593 (1929—1930). 12. Dědek J., Ivančenko D., *Listy cukrovar.* 49, 271, 327 (1930—1931). 13. Závodský L., Veselý V., *Listy cukrovar.* 72, 209 (1956).

Došlo do redakcie 30. 7. 1956