

**STANOVENIE KYSELINY SÍROVEJ V TECHNICKEJ KYSELINE MLIEČNEJ**

MIKULÁŠ MATHERNY

Katedra mineralógie a petrografie Fakulty geologicko-geografických vied Univerzity Komenského v Bratislave

**Úvod**

Pri výrobe technickej kyseliny mliečnej fermentačným spôsobom sa mliečan vápenatý rozkladá kyselinou sírovou a vzniknutý síran vápenatý sa odstraňuje filtráciou. Výrobky kyseliny mliečnej môžu preto okrem rozpusteného podielu síranu vápenatého obsahovať aj voľnú kyselinu sírovú. Na stanovenie kyseliny sírovej v kyseline mliečnej vypracovali Berl a Lunge [1] metódu, ktorá sa dosiaľ používa na kontrolu jej čistoty. Táto metóda sa zakladá na reakcii  $Ba^{2+}$  s  $SO_4^{2-}$  po predbežnom odstránení síranu vápenatého prídavkom absolútneho alkoholu na zníženie rozpustnosti. Výsledky uvedenej metódy sú však značne vyššie než skutočný obsah kyseliny sírovej v technickej kyseline mliečnej. Na nesprávnosť Berl—Lungeho metódy poukazuje skutočnosť, že vo vzorkách, ktoré obsahovali usadeninu mliečnanu vápenatého, dokázalo sa väčšie množstvo kyseliny sírovej (pozri analýzy vzoriek 1, 2, 8 a 9). Preto na presné stanovenie kyseliny sírovej v technickej kyseline mliečnej bolo potrebné vypracovať metódu, ktorá by umožnila oddeliť síran vápenatý, prípadne aj síran horečnatý (z dolomitických vápencov) z kyseliny mliečnej a potom stanoviť množstvo kyseliny sírovej. Zistilo sa, že za prítomnosti acetónu dochádza k rýchlemu vylúčeniu síranu vápenatého a horečnatého (v ďalšom len síranov) v kryštalickej dobre filtrovateľnej forme. Vylúčenie síranov je kvantitatívne. Pri samotnom stanovení kyseliny sírovej sa osvedčila nepriama polarografická metóda podľa Tocksteina a Šeráka [2].

**Experimentálna časť**

Pri práci sa použil Heyrovského polarograf typu V 301. Polarografovalo sa v Kalouskovej nádobke s referentnou merkurosulfovou elektródou. Roztoky sa pripravovali z chemikálií o čistote p. a. značky Schering A. G., Berlin a Siegfried-Zofingen. Amoniak, acetón a alkohol čistoty p. a. sa pred použitím laboratórne predestilovali. Kyselina mliečna použitá pri stanovení rozpustnosti  $CaSO_4$  bola farmaceutickej čistoty o koncentrácii 85 % (výrobok fy Retort Pharmaceutical Co., New York).

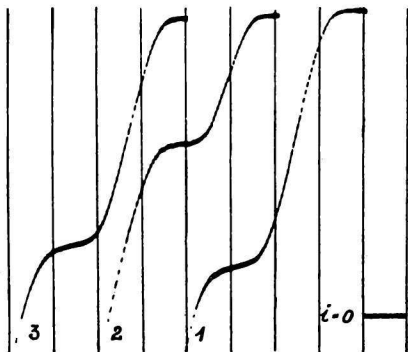
Keďže v literatúre [3, 4, 5] niet zmienky o rozpustnosti síranov v kyseline mliečnej a údaje o rozpustnosti síranov v acetóne sú neúplné, pristúpilo sa k overeniu najnevyhnutnejších údajov, pretože sú to najdôležitejšie otázky nastoleného problému. Rozpustnosť síranu vápenatého v kyseline mliečnej bola stanovená pri  $25,0 \pm 0,1$  °C. Po 24 hodinovom nasycovaní sa zistilo, že v 100 ml 85 % kyseliny mliečnej sa rozpustí  $153,0 \pm 1,7$  mg bezvodého  $CaSO_4$ .

V 100 ml odparku po bezvodom redestilovanom acetóne, ktorý bol pri teplote 25 °C priebehom 24 hodín sytý zmesou  $CaSO_4$  a  $MgSO_4$ , neboli sírany kvalitatívne dokázané.

Pri vyšetrowaní väčšieho množstva vzoriek technických kyselín mliečnych množstvo síranov nedosahovalo maximálnu hranicu rozpustnosti, ako sa to vyššie stanovilo, pretože ich výsledná koncentrácia je podmienená teplotou, pri ktorej sa uskutočňuje filtrácia mliečnanu vápenatého rozloženého kyselinou sírovou.

### Pracovný postup

Na stanovenie kyseliny sírovej v kyseline mliečnej bol vypracovaný tento postup: 20 ml analyzovanej kyseliny sa odpipetuje do odmernej banky na 50 ml a doplní sa po značke acetónom. Roztok sa za občasného premiešania nechá ustáť 3 hod. Za túto dobu sa vylúčia sírany. Po 3 hod. roztok sa sfiltruje cez filter s bielu páskou. Z filtrátu sa podľa predpokladaného množstva kyseliny sírovej pipetuje toľko ml, aby množstvo zrazeniny  $\text{BaSO}_4$  po zrážaní  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pomocou  $\text{BaCl}_2$  nebolo väčšie než 7 mg. Odmerané množstvo filtrátu sa vpustí do centrifugačnej kyvety, pridá sa 2 ml zriedenej  $\text{HCl}$  (1 : 1) a 2 ml 10 % roztoku  $\text{BaCl}_2$ . Priebehom 10 minút sa kvantitatívne vylúči zrazenina  $\text{BaSO}_4$ , ktorá sa od roztoku oddeľuje po dobu 5 minút odstredovaním pri ca 1600 ot/min. (Neodporúča sa uhlové odstredovanie, lebo v tomto prípade zrazenina zaberie väčšiu plochu, čím sa zvyšuje možnosť chýb pri dekantovaní.) Kvapalina nad zrazeninou sa musí opatrne stiahnuť kvapkadlom a trikrát dekantovať horúcou destilovanou vodou, aby sa odstránili ióny  $\text{Ba}^{2+}$ . Odstredovanie sa opakuje pokaždej dekantácii. Po stiahnutí poslednej premývacej tekutiny pridá sa k zrazenine 10 ml roztoku komplexonu II v 1 N- $\text{NH}_4\text{OH}$  slabo pretitrovaného  $10^{-2}$  M dusičnanom strieborným a 10 ml 1 N- $\text{NH}_4\text{OH}$ . Rozpúšťanie zrazeniny  $\text{BaSO}_4$  urýchľujeme ponorením centrifugačnej kyvety do teplého vodného kúpeľa. Po rozpustení zrazeniny preniesieme roztok do 50 ml odmernej banky, pridáme 1 ml 0,5 % želatíny, 3 ml  $10^{-3}$  M diamantfuksinu a doplníme po značku. (Treba pripomenúť, že množstvo želatíny a fuksinu, správnejšie povedané ich vzájomný pomer je potrebné pre každý druh želatíny overiť si osobitne, lebo od ich vhodne upraveného vzájomného pomeru závisí vo veľkej miere správnosť celého stanovenia.)



Obr. 1. Postup pri polarografovaní roztokov.

Ak. 4 V, 16  $\Omega$  pred., polarizácia anodicko-katodická, S = 9, Kalouskovanádobka s merkurosulfátovou referentnou elektródou.

*Krivka 1:* 10 ml  $10^{-2}$  M komplexonu II pretitrovaného roztokom  $\text{AgNO}_3$  v 1 N- $\text{N}$   $\text{H}_4\text{OH}$  + 10 ml 1 N- $\text{NH}_4\text{OH}$  + 1 ml 0,5 % želatíny + 3 ml  $10^{-3}$  M diamantfuksinu; doplnené ad 50 ml.

*Krivka 2:* obdobne ako prikrivke 1 + 0,65 ml 0,01 N- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; doplnené ad 50 ml.

*Krivka 3:* obdobne ako pri krivke 1 + zrazenina  $\text{BaSO}_4$  z analyzovanej vzorky.

Pripravený roztok sa polarografuje v Kalouskovej nádobke s referentnou merkuro-sulfátovou elektródou. Polarizácia je anodicko-katodická; pri práci s akumulátorom o napätí 4 V sa odporúča použiť 16  $\Omega$  predradený odpor. Krivky sa registrujú týmto spôsobom: Najprv sa zaregistruje krivka prázdneho elektrolytu, potom krivka štandardného roztoku a nakoniec krivka roztoku, v ktorom je rozpustená zrazenina BaSO<sub>4</sub> (obr. 1). Koncentrácia kyseliny sírovej vo vzorke sa vypočíta podľa vzorca

$$M = \frac{B}{A} \cdot \frac{K}{D} \cdot \frac{h}{h_k} \cdot 100,$$

kde  $M$  = množstvo kyseliny sírovej v kyseline mliečnej v mg na 100 ml,  $A$  = pôvodne odpipetované množstvo kyseliny mliečnej v ml,  $B$  = hodnota v ml, na akú bolo množstvo  $A$  doplnené,  $D$  = množstvo pipetovaného filtrátu v ml,  $K = \frac{\text{molekulová váha H}_2\text{SO}_4}{\text{molekulová váha Ba(NO}_3)_2} \cdot C$  ( $C$  = množstvo pridaného Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v mg),  $h = h_0 - h_x$  rozdiel medzi výškou vlny prázdneho elektrolytu  $h_0$  a roztoku so zrazeninou BaSO<sub>4</sub>  $h_x$ ,  $h_k = h_0 - h_c$  rozdiel medzi výškou vlny prázdneho elektrolytu a výškou vlny štandardu  $h_c$ . Štandard sa pripravuje takto: Z presne normálneho roztoku dusičnanu bárnateho (v nijakom prípade nie chloridu bárnateho, pretože ióny Cl<sup>-</sup> sú pri polarografickom stanovení na závalu), ktorého faktor sa gravimetricky kontroluje, odpipetuje sa také množstvo, aby odpovedalo 3—5 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Do

Tabuľka I  
Chemické analýzy

Číslo	mg CaSO <sub>4</sub> v 100 ml		mg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> v 100 ml		Poznámky
	alk.	acet.	alk.	acet.	
1	106,2	136,6	35,4	0,7	} usadenina mliečnanu vápenateho
2	110,3	141,3	24,5	1,1	
3	119,8	154,3	27,5	1,9	
4	97,8	139,6	47,0	14,6	
5	109,0	152,5	47,2	14,0	
6	110,3	154,0	59,6	23,4	} vzorka 5 + 10 mg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ad 100 ml vzorka 5 + 50 mg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ad 100 ml usadenina mliečnanu vápenateho
7	110,0	153,9	107,0	65,2	
8	121,7	149,8	21,5	0,6	
9	110,2	141,3	21,8	0,2	
10	92,7	140,0	42,0	13,6	
11	89,2	130,0	49,1	17,7	
12	84,2	124,0	55,0	24,9	
13	85,0	124,3	66,0	35,1	
14	84,8	125,0	75,1	44,7	

*Poznámka:* Obsah CaSO<sub>4</sub> v jednotlivých vzorkách je premenný, pretože použité vzorky pochádzali z rozličných várok.

Vzorka 1—7: 80 % kyselina mliečna, vzorka 8—14: 50 % kyselina mliečna.

tohto roztoku sa pridá dusičnanom strieborným slabo pretitrovaný amoniakálny roztok komplexonu II, amoniak, želatína a fuksín v tom istom množstve a o tej istej koncentrácii ako sme uviedli vyššie. Tento roztok sa doplní v odmernej banke po značku a polarografuje sa.

### Diskusia

Novonavrhovaná metóda v porovnaní s metódou Berl—Lungeho poskytuje reálnejšie výsledky, ako to ukazujú chemické analýzy v tab. 1. Z údajov tabuľky je zrejmé, že alkohol nestačí z prostredia 50—80 %-nej technickej kyseliny mliečnej vyžrážať rozpustený síran vápenatý a tým menej síran horečnatý, lebo sám 60 % alkohol v 100 g rozpustí 40 mg  $MgSO_4$  [5]. Preto za použitia alkoholu je zdanlivý obsah  $H_2SO_4$  vždy vyšší, ako keď sa použije acetón.

Hodnota maximálnej chyby sa pre vyššie uvedený postup vypočítala matematickou analýzou, ktorú aplikoval Ďurovič [6] na polarografické analýzy. V konkrétnom prípade, ak sa z filtrátu pipetovalo 20 ml, pre hodnotu  $\delta M$  sa stanovilo 1,15 mg na 100 ml. Táto hodnota, ktorá udáva súčet objektívnych a subjektívnych chýb, môže sa ďalej znižovať tým, že sa pipetuje väčšie množstvo filtrátu po oddelení síranov. Ak sa použije celý filtrát (50 ml), dostávame pre hodnotu  $\delta M = 0,4$  ml na 100 ml.

*Ďakujem dr. P. Zumanovi za kritické pripomienky k práci a za prečítanie rukopisu.*

### Súhrn

V práci sa diskutuje o možnosti stanovenia kyseliny sírovej v technickej kyseline mliečnej. Porovnávajú sa výsledky staršej metódy s výsledkami nových pokusov a aplikuje sa rýchla metóda nepriameho polarografického stanovenia kyseliny sírovej. Dokázalo sa, že postup, ktorý navrhli Berl a Lunge, je nevyhovujúci. Namiesto alkoholu treba použiť acetón, aby sa znížila rozpustnosť síranov, ktoré sa potom vylučujú kvantitatívne v podobe kryštalickej dobre filtrovateľnej zrazeniny.

Vypočítala sa hodnota maximálnej chyby, ktorá ako sa zistilo, najviac závisí od množstva pipetovaného filtrátu po odstránení síranov a pohybuje sa medzi 1,2—0,4 mg/100 ml.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНИЧЕСКОЙ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЕ

МИКУЛАШ МАТЕРНЫ

Кафедра минералогии и петрографии факультета геологическо-географических наук  
Университета имени Коменского в Братиславе

### Выводы

В этой работе разбирается возможность определения серной кислоты в технической молочной кислоте. Были сравнены результаты старшего метода с результатами новых

опытов и проведено применение быстрого метода косвенного полярографического определения серной кислоты. Было доказано, что способ предложенный Берль — Лунгом, является неприемлимым и вместо спирта необходимо применить ацетон для уменьшения растворимости сернокислых солей, которые их выделяют количественно в форме кристаллического, хорошо фильтруемого осадка.

Дальше было вычислено значение максимальной ошибки, которая, как было обнаружено, больше всего зависит на количестве отпипетованного фильтрата после отделения сернокислых солей и которая лежит в границах 1,2—0,4 мг на 100 мл.

Поступило в редакцию 6. 4. 1956 г.

## BESTIMMUNG DER SCHWEFELSÄURE IN TECHNISCHER MILCHSÄURE

MIKULÁŠ MATHERNY

Lehrstuhl für Mineralogie und Petrographie der Fakultät für geologisch-geographische  
Wissenschaften an der Komenský-Universität in Bratislava

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der Bestimmung der Schwefelsäure in technischer Milchsäure erörtert. Es werden die Ergebnisse einer älteren Methode mit den Ergebnissen der neuen Versuche verglichen, wobei eine Schnellmethode der indirekten polarographischen Bestimmung der Schwefelsäure appliziert wird. Es konnte bewiesen werden, dass das von Berl—Lunge vorgeschlagene Verfahren nicht entspricht, denn es ist erforderlich, anstelle von Alkohol zwecks Erniedrigung der Löslichkeit der Sulfate Aceton zu verwenden, wodurch diese in Form eines kristallischen und gut filtrierbaren Niederschlags ausgeschieden werden.

Es wurde weiter der Wert für den maximalen Fehler errechnet, wobei festgestellt wurde, dass dieser vor allem von der Menge des abpipetierten Filtrats nach Entfernung der Sulfate abhängig ist und sich zwischen 1,2—0,4 mg je 100 ml bewegt.

In die Redaktion eingelangt den 6. 4. 1956

### LITERATÚRA

1. Berl — Lunge, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden V*, 1934. — 2. Tockstein A., Šerák L., *Použití komplexonů v chemické analýze XXXIV. Polarografické stanovení síranů a barya*, Chem. Listy 46, 539—542 (1952). — 3. Hanč O., *Chemická laboratorní příručka*, Praha 1951, 427—429. — 4. *Handbook of Chemistry and Physics*, New York 1951—1952. — 5. Seidell A., *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, New York 1940. — 6. Ďurovič S., *Polarografická analýza pyrotínů II. Pracovní rozbor sériových stanovení*, Chem. Listy 47, 999—1002 (1953).

Došlo do redakcie 6. 4. 1956