

Potenciometrické stanovenie kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej vedľa seba

M. FEDOROŇKO, K. LINEK, C. PECIAR

*ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Oddelenie fyzikálnej a analytickej chémie,
Bratislava*

V praxi je veľmi často potrebné kvantitatívne stanoviť kyselinu sírovú vedľa rozličných anorganických a organických kyselín [1]. Jedným takýmto príkladom je jej stanovenie vedľa kyseliny mliečnej vyrobenej fermentačným spôsobom z melasy [2], kde sa zo získaného mliečnanu vápenatého uvoľňuje kyselina mliečna nadbytočným množstvom kyseliny sírovej. Vypracovalo sa viac analytických metód na stanovenie samotnej kyseliny sírovej [3] alebo kyseliny mliečnej [4] v jej technickom produkte. Spomínané metódy sú zdĺhavé, pozostávajú z mnohých operácií. V technickej kyseline mliečnej sú obyčajne v malých množstvách prítomné aj tzv. prchavé kyseliny. Ide najmä o kyselinu octovú, propiónovú, maslovú a pod., na stanovenie ktorých vedľa kyseliny mliečnej bola vypracovaná chromatografická metóda [5]. Našou úlohou bolo pre potreby praxe vypracovať presnú a rýchlu metódu súčasného stanovenia kyseliny sírovej vedľa kyseliny mliečnej a ostatných prchavých kyselín. Najvýhodnejšou sa ukázala neutralizačná metóda v bezvodých prostrediach za použitia potenciometrickej indikácie bodov ekvivalencie.

Experimentálna časť

Potenciometrické titrácie sa uskutočnili pomocou pH metra Metrohm typ E 148 c. Indikačnou elektródou bola sklenená elektróda, referentnou nasýtená kalomelová elektróda. Použité elektródy, ako aj titračná nádobka sú takisto výrobkami firmy Metrohm. Titrovalo sa v dusíkovej atmosfére za súčasného miešania titrovaného roztoku pomocou magnetickej miešačky.

Ako titračné činidlá sa použili: roztok hydroxydu sodného v etylalkohole, izopropanolát sodný v izopropanole, hydroxyd tetrametylamónny v zmesi benzén—metanol 7 3. Odmerné roztoky neobsahovali CO_2 . Použité chemikálie a rozpúšťadlá boli analytickej čistoty.

Výsledky a diskusia

Už v úvodnej časti sa spomenulo, že skúšané kyseliny nie je možné stanoviť vo vodných roztokoch vedľa seba v dôsledku malého rozdielu ich disociačných konštánt. Na základe poznatkov, že sila kyselín značne závisí od dielektrickej konštanty a chemickej povahy rozpúšťadla [6, 7], vyskúšali sme pre naše účely niekoľko nevodných systémov, aby sme zistili optimálne podmienky stanove-

nia kyselín nachádzajúcich sa v technickej kyseline mliečnej vedľa seba. Charakteristické údaje stanovenia jednotlivých kyselín v rôznych prostrediach za použitia rozličných titračných činidiel sú uvedené v tab. 1 až 3. Priamo na základe týchto údajov možno usúdiť, ktoré z uvedených kyselín a za akých podmienok možno stanoviť vedľa seba. Ide predovšetkým o hodnoty tzv. potenciálov polovičných neutralizácií; tieto hodnoty sú prakticky konštantné v systémoch, ktoré nemajú na dané kyseliny vyrovnávajúci vplyv [9]. Z porovnania údajov titrácie kyseliny sírovej (tab. 1) a kyseliny mliečnej (tab. 2)

Tabuľka 1

Stanovenie kyseliny sírovej v bezvodom prostredí

Titračné prostredie	Odmerný roztok (0,1 N)	Hodnoty* $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ mV/ml	Potenciály polovičných neutralizácií** mV
etanol	hydroxyd sodný v etanole	4650	+253
izopropanol	izopropanolát sodný v izopropanole	3850	+320
acetón	izopropanolát sodný v izopropanole	5560	+400
metyletylketón	hydroxyd tetrametylamónny v zmesi benzén—metanol 7 : 3	3300 800	+430 + 10

* Potenciálové skoky sa vzťahujú na spotrebu 0,1 ml odmerného roztoku o koncentrácii 0,1 N.

** Potenciály sa vzťahujú voči nasýtenej kalomelovej elektróde.

Tabuľka 2

Stanovenie kyseliny mliečnej v bezvodom prostredí

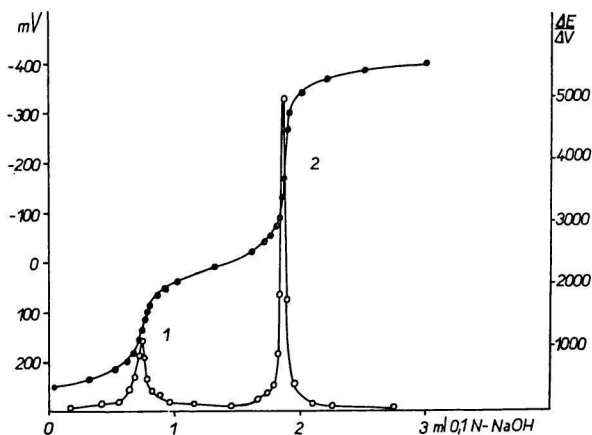
Titračné prostredie	Odmerný roztok (0,1 N)	Hodnoty $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ mV/ml	Potenciály polovičných neutralizácií mV
etanol	hydroxyd sodný v etanole	1770	+18
izopropanol	izopropanolát sodný v izopropanole	1450	+15
acetón	izopropanolát sodný v izopropanole	1170	—18
metyletylketón	hydroxyd tetrametylamónny v zmesi benzén—metanol 7 : 3	3280	—50

Tabuľka 3

Stanovenie kyseliny octovej, propiónovej a izomaslovej v bezvodom prostredí

Kyselina	Titračné prostredie	Odmerný roztok (0,1 N)	Hodnoty $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ mV/ml	Potenciály polovičných neutralizácií mV
octová	acetón	izopropanolát sodný v izopropanole	1170	—126
propiónová	acetón	izopropanolát sodný v izopropanole	1350	—152
izomaslová	acetón	izopropanolát sodný v izopropanole	1600	—156

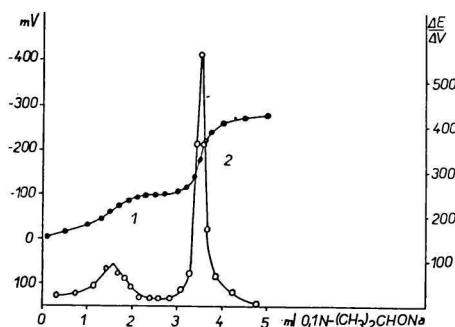
vidieť, že vo všetkých uvedených prostrediach možno obidve kyseliny titrovať vedľa seba (obr. 1). V systéme metanol—benzén (tab. 1) sa obidva stupne kyseliny sírovej prejavujú oddelene. Na titračnej krivke zmesi kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej sú viditeľné len dva potenciálové skoky v dôsledku toho, že inflexný bod pre druhý stupeň kyseliny sírovej splyva s inflexným bodom zodpovedajúcim kyseline mliečnej. Treba poznamenať, že priamo titráciou kyseliny mliečnej sa stanoví len jej voľná forma a polovičné množstvo kyseliny laktylmliečnej. [8]. Na stanovenie celkovej koncentrácie kyseliny mliečnej (kyseliny mliečnej + kyseliny laktylmliečnej) sa využíva tá skutočnosť, že kyselina laktylmliečna ľahko podlieha alkalickéj hydrolýze, najmä za tepla. Táto sa uskutočňuje za nadbytku alkalického hydroxydu a z jeho



Obr. 1. Potenciometrické stanovenie kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej vedľa seba v etylalkohole za použitia 0,1 N roztoku hydroxydu sodného v etylalkohole. 1. kyselina sírová; 2. kyselina mliečna.

nespotrebovaného množstva sa ľahko zistí množstvo kyseliny laktylmliečnej a tým aj celkové množstvo kyseliny mliečnej [8].

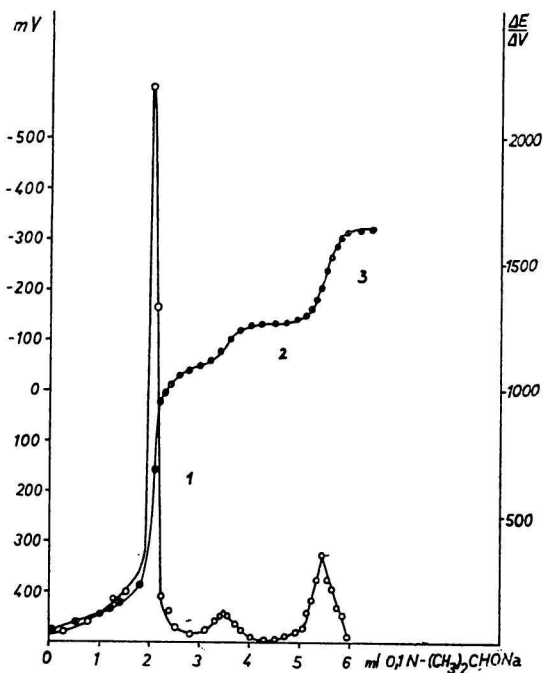
Keďže v technickej kyseline mliečnej, ako sme už spomenuli, vždy sa vyskytuje malé množstvo tzv. prchavých kyselín, venovala sa pozornosť ich stanoveniu vedľa kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej. Ich chemické vlastnosti sú natoľko podobné, že za všetkých vyskúšaných podmienok ich zmesi dávajú pri titrácii iba jeden potenciálový skok (pozri tab. 3). Zmes týchto kyselín vedľa kyseliny mliečnej a kyseliny sírovej sa nám podarilo stanoviť v acetónovom prostredí za použitia izopropanolátu sodného v izopropanole ako odmerného roztoku (obr. 2 a 3).



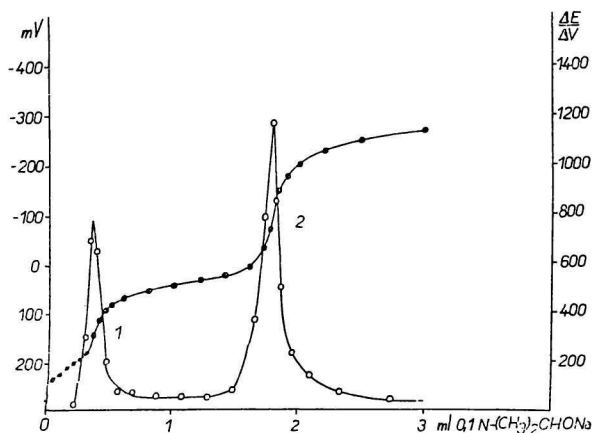
Obr. 2. Potenciometrické stanovenie kyseliny mliečnej a kyseliny octovej vedľa seba v acetóne za použitia 0,1 N roztoku izopropanolátu sodného v izopropanole.
1. kyselina mliečna; 2. kyselina octová.

Obr. 3. Potenciometrické stanovenie kyseliny sírovej, kyseliny mliečnej a kyseliny propiónovej vedľa seba v acetóne za použitia 0,1 N roztoku izopropanolátu sodného v izopropanole.

1. kyselina sírová; 2. kyselina mliečna; 3. kyselina propiónová.



Získané poznatky sa aplikovali na stanovenie kyselín prítomných vo vzorke technickej kyseliny mliečnej. Táto vzorka bola tmavohnedej farby a z jej roztokov v nevodných prostrediach sa vylúčilo veľké množstvo nerozpustných balastných látok, čo je dôkazom toho, že šlo o značne znečistený produkt. Zrazenina vznikala aj počas titrácie. Napriek tomu možno vo všetkých vyskúšaných prostrediach stanoviť kyselinu sírovú a kyselinu mliečnu vedľa seba. Pre danú technickú vzorku najvýraznejšie potenciálové skoky sa získali za použitia izopropanolátu sodného ako odmerného roztoku v izopropanole, ktorým sa titrovala vzorka rozpustená takisto v izopropanole (obr. 4). Koncen-



Obr. 4. Potenciometrické stanovenie kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej vo vzorke technickej kyseliny mliečnej v izopropanole za použitia 0,1 N roztoku izopropanolátu sodného v izopropanole.

1. kyselina sírová; 2. kyselina mliečna.

trácia prechavých kyselín v danej vzorke zrejme bola taká malá, že sa nám neprejavila oddeleným skokom ani v acetónovom prostredí, v ktorom je ináč možné tieto kyseliny titrovať vedľa kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej (pozri obr. 3). Presnosť stanovenia kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej vedľa seba je v koncentračnom rozsahu 10 — 100 mg pre obidve kyseliny v ľubovôľnom pomere $\pm 1\%$. Za prítomnosti prechavých kyselín je presnosť stanovenia kyseliny sírovej za uvedených podmienok opäť $\pm 1\%$, kyseliny mliečnej a prechavých kyselín $\pm 2\%$.

Pracovný postup

5 ml technickej kyseliny mliečnej sa rozpustí v 100 ml odmernej banke v izopropanole a doplní sa po značku izopropanolom. Po premiešaní sa vzorka nechá stáť tak dlho, kým sa vzniknutá zrazenina usadí na dne odmernej banky. Zrazeninu možno aj odfiltrovať. Z takto pripraveného základného roztoku sa 5 ml odpipetuje do titračnej

nádoby, pridá sa 15 ml izopropanolu a po vytlačení vzduchu a kyslíčnka uhličitého plynným dusíkom za stáleho miešania sa vzorka titruje 0,1 N roztokom izopropanolátu sodného za použitia potenciometrickej indikácie bodov ekvivalencie. Po skončení titrácie sa do roztoku pridá práve spotrebované množstvo izopropanolátu sodného a po 10 minútovom povarení na vodnom kúpeli sa spätnou titráciou kyselinou sírovou v izopropanole stanoví nespotrebované množstvo izopropanolátu sodného. Priamou titráciou (obr. 4) sa za daných podmienok stanoví kyselina sírová vedľa voľnej kyseliny mliečnej a jednej polovice kyseliny laktylmliečnej. Spotrebované množstvo izopropanolátu sodného pri povarení zodpovedá druhej polovici kyseliny laktylmliečnej.

Podobným spôsobom sa uskutočňujú titrácie aj za použitia iných systémov uvedených v tab. 1 až 3. V prípade, že sú vo vzorke prítomné i prchavé kyseliny, musí sa ako rozpúšťadlo pre titrovanú technickú kyselinu mliečnu použiť acetón.

Súhrn

Vypracovala sa neutralizačná analytická metóda na stanovenie kyseliny sírovej, kyseliny mliečnej a niektorých prchavých kyselín vedľa seba. Stanovenia sa uskutočnili v rozličných nevodných prostrediach za použitia potenciometrickej indikácie bodov ekvivalencie. Pre stanovenie kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej vedľa seba sa najlepšie osvedčilo prostredie izopropanolu; v prípade, že sú prítomné aj prchavé kyseliny, treba titrovať v acetónovom prostredí. Ako odmerné činidlo sa v oboch prípadoch použil izopropanolát sodný v izopropanole. Uvedená metóda je vhodná pre kontrolu procesu výroby kyseliny mliečnej a pre analýzu jej konečného technického produktu. Presnosť stanovenia kyseliny sírovej a kyseliny mliečnej vedľa seba je $\pm 1\%$; za prítomnosti prchavých kyselín je presnosť stanovenia kyseliny sírovej $\pm 1\%$ a ostatných kyselín $\pm 2\%$. Presnosť stanovenia sa vzťahuje na koncentračný rozsah 10 — 100 mg.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

М. Федоронько, К. Линек, Ц. Пециар

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Лаборатория физической и аналитической химии, Братислава

Был разработан нейтрализационный аналитический метод для определения серной кислоты, молочной кислоты и некоторых летучих кислот при их совместном присутствии. Определение проводилось в различных неводных средах, эквивалентные точки устанавливались потенциометрически. Для определения серной и молочной кислот при их совместном присутствии изoproпаноловая среда оказалась наилучшей; если присутствуют летучие кислоты, то титруется в среде ацетона. В качестве титрованного раствора в обоих случаях применялся изoproпанолат натрия в изoproпаноле. Этот метод удобен для контроля при производстве молочной кислоты и анализа ее конечного технического продукта. Точность определения серной и молочной кислот при их

совместном присутствии $\pm 1\%$; в присутствии летучих кислот точность определения серной кислоты $\pm 1\%$ и остальных кислот $\pm 2\%$. Точность определения относится к интервалу концентраций 10 — 100 мг.

POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON SCHWEFELSÄURE UND MILCHSÄURE NEBENEINANDER

M. Fedoroňko, K. Linek, C. Peciar

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Abteilung für physikalische und analytische Chemie, Bratislava

Die Autoren haben eine analytische Neutralisationsmethode zur Bestimmung von Schwefelsäure, Milchsäure und anderen flüchtigen Säuren nebeneinander ausgearbeitet. Diese Bestimmung wurde in verschiedenartigen nichtwässrigen Medien unter Anwendung der potentiometrischen Indikation der Äquivalenzpunkte in die Tat umgesetzt. Für die Bestimmung von Schwefelsäure und Milchsäure nebeneinander hat sich als Medium am besten Isopropanol bewährt; falls auch flüchtige Säuren anwesend sind, ergibt sich die Notwendigkeit, die Titrationsen im Medium Aceton vorzunehmen. Als massanalytisches Reagens wurde in beiden Fällen Natriumisopropanolat in Isopropanol verwendet. Die angeführte Methode ist für die Kontrolle des Erzeugungsprozesses von Milchsäure und für die Analyse des technischen Endprodukts dieser Erzeugung geeignet. Die Genauigkeit der Bestimmung von Schwefel- und Milchsäure nebeneinander beträgt $\pm 1\%$; bei Vorhandensein flüchtiger Säuren beträgt die Genauigkeit der Bestimmung von Schwefelsäure $\pm 1\%$, und der übrigen Säuren $\pm 2\%$. Die Genauigkeit der Bestimmung bezieht sich auf einen Konzentrationsbereich von 10 — 100 mg.

LITERATÚRA

1. Struck W., *Z. anal. Chem.* **177**, 338 (1960).
2. Vašátko J., Gärtner M., Kleinertová A., *Chem. zvesti* **11**, 293 (1957).
3. Matherny M., *Chem. zvesti* **11**, 157 (1957).
4. Šepitka A., Zradulová E., *Listy cukrovar.* **77**, 16 (1961).
5. Haľama D., *Chem. zvesti* **13**, 454 (1959).
6. Kreškov A. P., Bykova L. M., Kazarjan N. A., *Ž. anal. chim.* **16**, 129 (1961).
7. Škodin A. M., Izmajlov N. A., Dzjuba N. P., *Ž. obšč. chim.* **22**, 1999 (1950).
8. Eder R., Kutter F., *Helv. Chim. Acta* **9**, 557 (1926).
9. Kucharský J., Šafařík L., *Titrace v nevodných prostředích*, 31. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

Do redakcie došlo 23. 4. 1962

Adresa autorov:

Inž. Michal Fedoroňko, C. Sc., inž. Kazimír Linek, inž. Cyril Peciar, Chemický ústav SAV, Bratislava, Mlynské nivy 37.