

# Způsob zjištění čistoty roztoků kyseliny citrónové z hlediska krystalizace

JAROSLAV KUNZL, Lachema, n. p. závod J. Fučíka Kaznějov

547.477

## Rozbor problému

Při výrobě kyseliny citrónové izolací z kvasných louhů se strhává do citranu vápenatého také určité množství organických látek a solí organických kyselin (jablečné, glukonové aj.). Po odstranění kationtů kovů ionexy zůstává v roztoku z poloviny pouze kyselina křemičitá a pak veškeré organické látky, především organické kyseliny. Přítomná kyselina sírová krystalizačnímu procesu nevadí.

Při postupující krystalizaci se nečistoty koncentrují v matečném louhu a krystalizace kyseliny citrónové se zhoršuje. Pro operativní vedení krystalizace je zapotřebí znát stupeň znečištění roztoku, prakticky pak poměr mezi kyselinou citrónovou a organickými kyselinami.

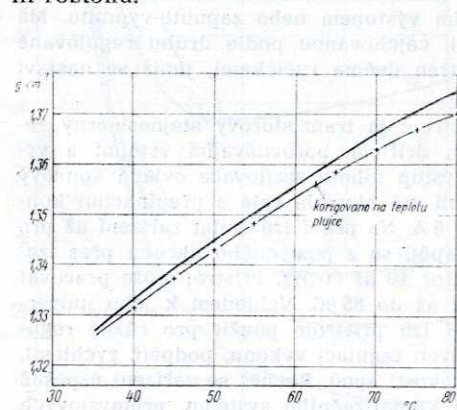
Metody chemické analýzy, tzn. určení kyseliny citrónové a ostatních kyselin jsou velmi zdoluhavé a pro operativní práci neúnosné.

## Způsob řešení

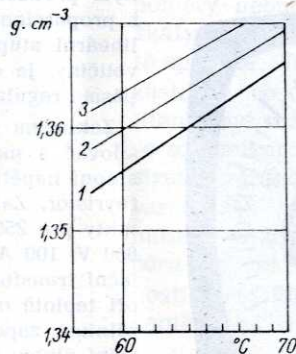
Pro kontrolu kontinuální krystalizace kyseliny citrónové byla měřením již dříve nalezena závislost mezi hustotou nasyceného roztoku (měřenou při teplotě nasycení) a teplotou nasycení. Tato závislost (obr. 1) umožňuje snadnou kontrolu teploty nasycení čistých roztoků měřením hustoty. Protože technické roztoky se vlivem znečištění mohou značně lišit od roztoků čistých, byl zjišťován vliv pravděpodobného znečištění na získanou závislost. Byl zkoumán vliv kyseliny sírové, kyseliny jablečné samotné a směsi s kyselinou sírovou i technické vzorky.

## Pokusná část

Teplota nasycení roztoku byla stanovována přístrojkem (obr. 2) obvyklou technikou [2], tzn. přechlazením roztoku a vyvoláním jemného zákalu, který byl rozpouštěn pomalým ohříváním elektrickým topným tělískem s odečtením teploty vyjasnění roztoku.



Obr. 1. Hustota nasycených roztoků kyseliny citrónové měřená při teplotě nasycení



Obr. 3

1 — kys. citrónová; 2 — kys. citrónová + kys. jablečná 1000 : 50; 3 — kys. citrónová + kys. jablečná 1000 : 100

Hustota roztoku, jehož teplota nasycení byla nalezena měřením, byla stanovována na Mohr-Westphalových vážkách, přitom hustoměrný váleček byl temperován infra-žárovkou, ovládanou teploměrem Vertex, ponořeným do roztoku ve válečku. Na obr. 1 je uvedena hodnota korigovaná na teplotní roztažnost plováku i hodnota nekorigovaná. Vzhledem k tomu, že byly hledány pouze rozdíly mezi hodnotami čistého a znečištěného roztoku, nebyly již hodnoty v dalších závislostech korigovány.

## Vyhodnocení výsledků

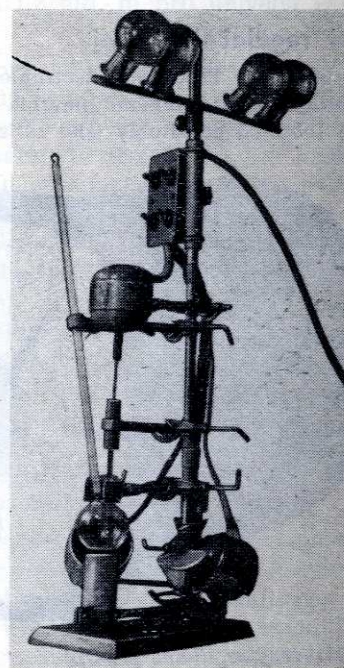
Vliv kyseliny jablečné se projevuje zvýšením hustoty (obr. 3) proti čistému roztoku při téže teplotě nasycení hodnotou  $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pro 1 g na 1000 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

Vliv kyseliny sírové se projevuje nižší hodnotou (obr. 4), tj. pouze  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pro 1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 1000 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

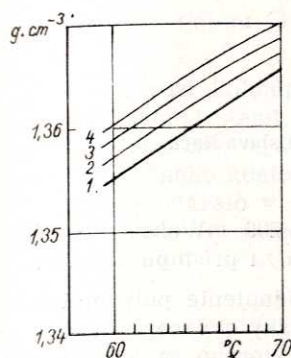
Vliv např. cukru byl podobný jako kyseliny jablečné. Naproti tomu srovnávaný vliv síranu draselného je podstatně vyšší a činí  $10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pro 1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 1000 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

Jestliže je pravděpodobné složení vstupního roztoku: 30 dílů kyseliny jablečné (resp. podobné kyseliny), 10 dílů kyseliny sírové na 1000 dílů kyseliny citrónové, pak se ve zvýšení hustoty  $30 \cdot 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (vliv kyseliny jablečné) a  $17 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (vliv kyseliny jablečné) a  $17 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (vliv kyseliny sírové) celkem  $2,09 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  projevuje především vliv kyseliny jablečné relativní hodnotou 92 %.

Obr. 2. Přístroj pro měření teploty nasycení kyseliny citrónové







Obr. 4

1 — kys. citrónová; 2 — kys. citrónová + kys. sírová 1000 : 100; 3 — kys. citrónová + kys. sírová 1000 : 200; 4 — kys. citrónová + kys. sírová 1000 : 300

Vzhledem k tomu, že lze velmi snadno stanovit obsah kyseliny sírové, je možno získaný výsledek korigovat tak, že zvýšení hustoty bude dáno výhradně organickými látkami reprezentovanými kyselinou jablečnou.

Současný vliv organických látek a kyseliny sírové byl ověřen na technickém roztoku o složení

(vedle vody): 1000 g  $C_6H_8O_7$ , 1070 g cizích kyselin (s převahou kyseliny jablečné), 1110 g kys. sírové a 16 g popelovin. Tento roztok představuje již nekrystalizující matečný loup.

Podle uvedených koeficientů se předpokládá zvýšení:  $103,6 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ . Nalezlo se:  $114 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ . Rozdíl  $10,4 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$  je vysvětlitelný pravděpodobnou přítomností nezjištěných organických látek a experimentálním rozptylem.

#### Závěr

Popsaná metoda umožňuje ve velmi krátké době stanovit znečištění roztoků kyseliny citrónové, určených ke krystalizaci, za předpokladu nepřítomnosti rozpustných popelovin.

#### Literatura

- [1] PV 2530-65.  
[2] VÚAnCH — Sborník prací z anorg. chemie r. 1960.

Došlo do redakce 1. 11. 1935.

#### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСТОТЫ РАСТВОРОВ ЛИМОН- НОЙ КИСЛОТЫ С ТОЧКИ ЗРЕ- НИЯ ЕЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Описываемый в статье метод дает возможность в течении нескольких минут определить степень загрязнения растворов лимонной кислоты, предназначенных для кристаллизации. Условием является отсутствие в исследуемых растворах растворимой золы.

#### SICHERUNG DER REINHEIT DER ZUR KRISTALLISATION BESTIMMTEN ZITRONSÄURELÖSUNGEN

Die beschriebene Methode ermöglicht in einem Bruchteil einer Stunde die Verunreinigung der zur Kristallisation bestimmten Zitronensäurelösungen zu bestimmen, unter der Voraussetzung der Abwesenheit löslicher Aschenbestandteile.

#### DETERMINATION OF THE PURITY OF CITRIC ACID SOLUTIONS DESIGNED FOR CRISTALLIZATION

A new method has been developed permitting to determine the purity of the citric acid solutions prior to crystallization. The analysis takes only a fraction of an hour and can be applied to solutions containing no soluble ash matters.