

k dispozici potřebná voda. Při vysychání nastává opačný pochod, při kterém se tvoří trhliny v půdě.

Stanovení lineárního seschnutí se provede takto:

300 g půdy se smíchá s vodou odpovídající 80% minimální vodní kapacitě, důkladně se prohněte a nechá státi 12 hodin v uzavřené nádobě. Potom se dá půda do aluminiových misek o 10 cm v průměru s kolmými stěnami. Pevně se upěchuje a povrch pozorně uhladí. Naplněné misky, které jsou před tím lehce namazány, vysuší se do konstantní váhy.

a) % lineárního seschnutí = 100 — průměr vyschlého terče,

$$b) \text{ vol } \% \text{ pevné látky} = \frac{100 \cdot \text{váha vyschlého terče}}{\text{objem misek} \cdot \text{spec. váha}}$$

$$c) \text{ vol } \% \text{ vody} = \frac{(\text{váha vlhké hmoty} - \text{váha such. terče}) \cdot 100}{\text{objem misky}}$$

d) vol % vzduchu = 100 — (vol % pev. látky + vol % vody).

Určení lineárního seschnutí umožňuje vypočet minimálního objemu porů z difference.

Minimální objem porů =

$$100 \left(\frac{100 - \text{lin. seschnutí}^3}{10^4} - \text{vol } \% \text{ pev. látky} \right)$$

nebo obráceně

$$\text{Min. objem porů} = \frac{(100 - \text{lin. seschnutí})^3}{260 \cdot \text{vol } \% \text{ pev. látky}} - 38. -$$

Kysličník uhličitý v cukrovarnictve

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici roku 1950.)

RUDOLF KOHN

Podstata čistenia repných štiav zakladá sa na čeriacom účinku vápna a na saturácii. Na prvý pohľad sa môže zdať, že ide o deje celkom jednoduché. Skutočnosť je však odlišná. Pri čistení repnej šťavy prebieha veľké množstvo reakcií, z ktorých väčšina sú reakcie časové. Neustáli sa tu rovnovážny stav a vzniká aj celý rad medziproduktov a vysokomolekulárnych slúčenín.

Složenie repnej šťavy nie je konštantné, ale mení sa s roka na rok podľa zrelosti repy, podľa pôdnych podmienok atď. Nie je preto možné pracovať stereotypným spôsobom čerenia a saturovať vždy na tú istú alkalitu, ako sa to, žiaľbohu, často robí. Treba prizerať ešte aj k iným faktorom, ako je koagulácia bielkovín, prirodzená alkalita, zavápnenie, filtračné rýchlosti, čistota a farba štiav. Je bezpodmienečne potrebné, aby prevádzkový technik dobre poznal jednotlivé pochody pri čerení a saturácii. Len vtedy vie zvoliť vhodný pracovný postup podľa akosti difúzných štiav. Ovládanie složitého chemizmu čistenia je prvou podmienkou pre dosiahnutie dobre filtrujúcich kvalitných štiav s vysokou čistotou a nízkym zavápnením. Uľahčuje plynulú prevádzku bez porúch, bez inkrustácií odparky, temnenia štiav, ťažkostí pri zahusťovaní cukrovín atď.

Témou tejto práce je úzky úsek čistenia štiav, a to štúdia o chémií kyseliny uhličitej. Kyselina uhličitá je jedna z najdôležitejších kyselín. Stretávame sa s ňou na každom kroku. Je sprievodcom organického života, základným kameňom výstavby uhľohydrátov a jednou z príčin veľkých erozívnych zmien v prírode. CO_2 je nepostrádateľnou reagensiou v chemickej technológii anorganickej a má významnú úlohu v kvasnom priemysle. A predsa je až podivné, ako málo je všeobecne známa chemická povaha a vlastnosti kyslíčnika uhličitého a jeho kyseliny.

Početný rad bádateľov zapodieval sa problémom saturácie a chémiou kyseliny uhličitej. Tak napr. sovietski vedci podrobne teoreticky študovali difúziu CO_2 v saturovaných roztokoch a podľa svojich poznatkov konštruovali nový typ úsporného, kontinuárneho saturáka. Je potrebné zmieniť sa o škole Silina (1, 2), o fyzikálnom chemikovi Dumanskom (3) a iných (1). Predmetom ich štúdií sú komplikované deje pri saturácii cukrovápných roztokov.

Puschová (4), Thiel a Strohecker (5), Faurholt (6), Müller a Luber (7), Buytendyk, Brinkman a Moork (8), Roughton so svojou školou (9) a iní bádatelia (10) sa zaoberali čistou hydrataciou CO_2 a stanovením skutočnej disociačnej konštanty kyseliny uhličitej. Dědek a Vašátko (11) preštudovali hydratačné rýchlosti CO_2 v cukorných roztokoch. Aten, Ginneken a Verwey (12), Spengler a Dorfmueller (13), Smoleňski so spolupracovníkmi (14), Dědek a Ivančenko (15) a i. (10) vyšetrili podrobne tvorbu adsorpčných, komplexných slúčenín pri saturácii cukrovápných roztokov.

Tým však nie sú ani približne vymenovaní všetci vedeckí pracovníci, ktorí študujú tieto problémy. Cesta je otvorená všetkým tým, ktorí chcú objasniť doteraz nevyriešené otázky a tak prispieť k spoločnému pokroku.

I. Hydratácia CO_2 .

1. Skutočná disoc. konštanta H_2CO_3 .

Kyslíčnik uhličitý rozpustený vo vode reaguje s vodou za vzniku kyseliny uhličitej. Starší všeobecný názor priradzoval kyselinu uhličitú

k slabým kyselinám, ako to aj vyplývalo z merania vodivosti vodného roztoku CO_2 . Podľa týchto meraní bola stanovená

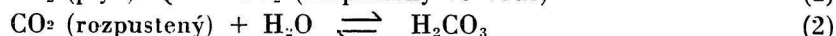
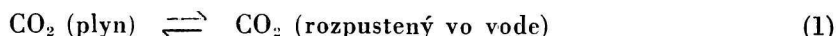
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \doteq 3 \times 10^{-7}$$

Zo štruktúrneho vzorca kyseliny uhličitej $\text{CO} \begin{matrix} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ vyplýva, že

vlastne je kyselinou oxymravčou. Prevedenie kyseliny mastnej na jej oxykyselinu znamená, podľa skúsenosti z organickej chémie, zvýšenie jej kyslosti. Preto by sme očakávali, že disociačná konštanta kyseliny uhličitej bude mať väčšiu hodnotu než disociačná konštanta kyseliny mravečej, a to rad 10^{-4} .

Pred 30 rokmi si niektorí bádatelia všimli, že neutralizácia kyseliny uhličitej lúhom nie je reakciou okamžitou, ale dejom časovým. Tento nápadný úkaz nepozorovali pri kyseline siričitej, ani pri vodnom roztoku amoniaku (tieto látky sú podobné CO_2).

Podrobným štúdiom (5) sa ukázalo, že pri neutralizácii CO_2 prebiehajú tieto reakcie:



Kyselina uhličitá disociuje ako kyselina dvojsýtna:



Pre neutralizáciu platí:



Ióny OH^- nereagujú však len s iónmi H^+ , ale aj s rozpusteným CO_2 :



Reakčné rýchlosti ionizácie i neutralizácie sú neobyčajne veľké; ide o reakcie okamžité. Hydratácia CO_2 a rovnako aj reakcia CO_2 s OH^- sú naproti tomu reakciami časovými a preto na nich závisí trvanie neutralizácie vodného roztoku CO_2 .

Pri obyčajnej neutralizácii nie je možné zistiť skutočné množstvo kyseliny uhličitej v roztoku, ale len celkové množstvo rozpusteného CO_2 . Rovnováha systému $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3$ je pri neutralizácii neustále porušovaná tým, že sa odstraňuje kyselina uhličitá. Nový podiel CO_2 sa hydratuje a prechádza v kyselinu, ktorá sa ďalej lúhom neutralizuje. Mali by sme teda písať K_1 uhličitej kyseliny:

$$K'_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Táto konštanta sa nazýva n e s k u t o č n o u prvou disociačnou konštantou kyseliny uhličitej.

Pre konštantu skutočnú platí: $K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$, kde

$[H_2CO_3]$ znamená len to množstvo CO_2 , ktoré je hydratované, a nie súčet $[CO_2 + H_2CO_3]$.

Ústredným problémom stanovenia skutočnej disociačnej konštanty je vyšetriť to množstvo CO_2 , ktoré je vo forme H_2CO_3 . Všetky pokusy sú úzko spojené so štúdiom hydratácie CO_2 a dehydratácie kyseliny uhličitej, a to najmä so štúdiom reakčných rýchlostí týchto dejov.

2. Pracovné metódy.

a. Množstvo hydratovaného CO_2 sa stanoví jedným z najjednoduchších a najstarších pracovných spôsobov, veľmi rýchlou neutralizáciou lúhom. Podľa Thiela a Stroheckera (5) pracuje sa tak, aby sa daly pri neutralizácii (ktorej čas je kratší než $\frac{1}{3}$ sekundy) zanedbať súčasne prebiehajúce časové reakcie: $CO_2 + H_2O$ a $CO_2 + OH^-$. Kyselina uhličitá a lúh sú od seba oddelené v sklenom uzatvorenom valci. Preklopením sa roztoky v zlomku sekundy premiesia a za pomoci indikátorov sa sleduje čas, potrebný na neutralizáciu lúhu. Hľadá sa to najväčšie množstvo lúhu, ktoré sa práve ešte zneutralizuje kyselinou uhličitou za čas kratší než je $\frac{1}{3}$ sekundy. Tento lúh zodpovedá prítomnej H_2CO_3 . Každé, hoci len o niečo málo väčšie množstvo lúhu potrebuje na neutralizáciu podstatne dlhší čas, lebo v roztoku sa už H_2CO_3 vyčerpala a nová kyselina sa musela najprv vytvoriť hydratáciou CO_2 (časovou reakciou). Pri tomto usporiadaní treba zabrániť najmä reakcii $CO_2 + OH^-$. Preto sa používa amoniak, ktorého koncentrácia OH^- — iónov je pomerne malá, ďalej negatívne katalyzátory atď.

b. Podľa inej (kolorimetrickej) metódy (5) privádza sa CO_2 do roztoku smesi alkalického karbonátu a bikarbonátu, zafarbeného vhodným indikátorom. pH týchto roztokov, ktoré určuje farbu indikátora, je funkciou koncentrácie $[HCO_3^-]$ a $[CO_3^{2-}]$. Sleduje sa čas, ktorý je potrebný, aby sa dosiahol pomer $HCO_3^- : CO_3^{2-}$ taký istý, aký má porovnávací roztok s indikátorom. Z výsledkov sa vypočíta množstvo CO_2 , ktoré za určitý čas vstúpilo do reakcie.

c. Metóda Fauersholtovej (6): Ak prilejeme do roztoku CO_2 a H_2CO_3 koncentrovaný amoniak, potom celková kyselina uhličitá (rovňako tak ako HCO_3^- a CO_3^{2-}) prevedie sa na uhličitán amónny, zatiaľ čo nehydratovaný CO_2 poskytuje s koncentrovaným amoniakom roztok kar-

baminátu amónneho: $CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown ONH_4 \end{matrix}$ Uhličitán amónny sa odstráni sráža-

ním chloridom barnatým. Filtrát, ktorý obsahuje len karbaminát amónny, sa taktiež za varu rozkladá na karbonát, a ten sa potom acidimetricky stanoví. Tak sa vlastne určí to množstvo CO_2 , ktoré do reakcie ne-

vsúpilo. Pri štúdiu reakčných rýchlostí sa necháva reagovať vodný roztok CO_2 s alkalickým roztokom. Po istom čase sa prileje koncentrovaný amoniak. Ten zastaví okamžite reakciu CO_2 s vodou a OH^- a prevedie dosiaľ nezreagované množstvo kyslíčnika uhličitého na karbaminát amónny, ktorý sa stanoví predtým uvedeným spôsobom.

d. Müller a L u b e r (7) študujú rýchlosť hydratácie CO_2 podľa pôsobenia kyslíčnika uhličitého za tepla a vysokého tlaku na kovový nikel.

e. Podľa metódy, ktorú vypracoval B u y t e n d y k, B r i n k m a n a M o o k (8), vstriečne sa do roztoku bikarbonátu malé množstvo kyseliny soľnej. Tá zreaguje v nepatrnom časovom zlomku s roztokom NaHCO_3 a uvoľní ekvivalent kyseliny uhličitej. H_2CO_3 sa ihneď rozkladá na CO_2 a H_2O , čím nastáva zmena pH. Závislosť zmeny pH na čase sa komplikovaným aparátom automaticky registruje. Záznam je plynulý. Extrapoláciou pokusne získanej krivky možno dospieť k pH pri čase nula, t. j. v tom momente, keď celková H_2CO_3 nebola v roztoku ešte rozložená. Tým, že je známa koncentrácia $[\text{HCO}_3^-]$ a zmena pH, vyvolaná definovaným množstvom H_2CO_3 , splnené sú všetky predpoklady pre určenie skutočnej disociačnej konštanty.

Pre skutočnú disociačnú konštantu kyseliny uhličitej našly sa hodnoty v rozmedzí od $2 - 5 \times 10^{-4}$ podľa zvolenej metódy. Súhlasia dobre s poznatkami, ktoré vyplývajú zo štruktúry H_2CO_3 . Z pokusov sa zistilo, že len niekoľko desiatín percenta celkového CO_2 , rozpusteného vo vode, je vo forme H_2CO_3 . Podľa vodivosti je toto malé množstvo kyseliny uhličitej disociované z 90%, čo svedčí o kyseline aspoň stredne silnej, a nie o kyseline slabej. K výpočtom a úvahám sa môže ďalej používať konštanta neskutočná (má tú výhodu, že sa dá veľmi presne stanoviť), ale treba si objasniť, že do menovateľa konštanty sa dosadzuje celkový CO_2 , hydratovaný i nehydratovaný ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$).

3. Rýchlosť hydratácie CO_2 .

O rýchlosti hydratácie platí, že je tým väčšia, čím viacej CO_2 roztok obsahuje, čím je alkalickéjši, zatiaľ čo s rastúcim obsahom HCO_3^- klesá rýchlosť hydratácie CO_2 :

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -k \frac{[\text{CO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Reakčná rýchlosť je priamo úmerná $[\text{OH}^-]$ a teda nepriamo úmerná $[\text{H}^+]$.

K zaujímavému záveru sa dospelo štúdiom závislosti reakčnej rýchlosti hydratácie kyslíčnika uhličitého na pH roztoku. Táto závislosť je znázornená v diagrame 1 (F a u e r h o l t 6). Na osi y je nanesený v logaritmickom meradle čas, ktorý je potrebný, aby 90% CO_2 bolo hydratované, na osi x pH, pri ktorom hydratácia prebiehala.

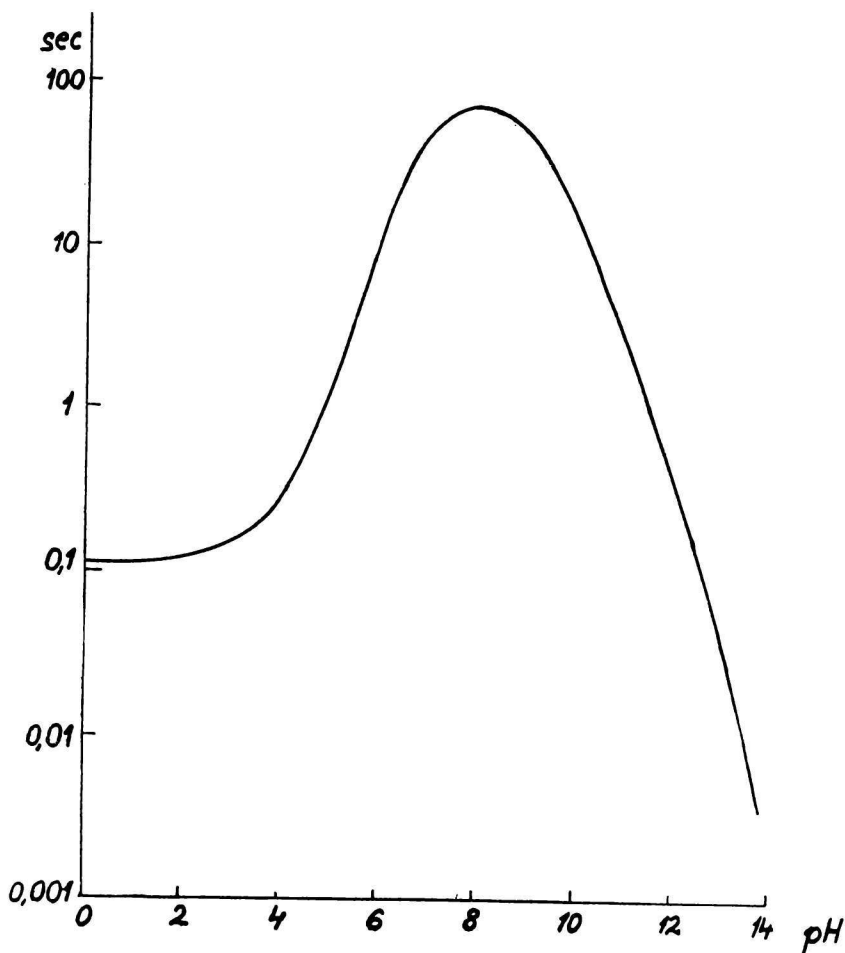


Diagram 1.

Vplyv pH roztokov na rýchlosť hydratácie kyslíčnika uhličitého (Fauerholt).

Na úsečke: pH roztokov.

Na poradnici: rýchlosť hydratácie v sekundách.

Zo štúdia vyplýva, že hydratácia prebieha najpomalšie medzi pH 8—9. Reakcia $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ktorá sa uplatňuje najmä pod pH = 8, tu sa už končí, zatiaľ čo reakcia $\text{CO}_2 + \text{OH}'$ prebieha pri pH = 8—9 len veľmi pomaly pre nepatrnú koncentráciu iónov OH' . Táto reakcia dosahuje pri pH vyššom ako 10 značnú rýchlosť.

Pri konci druhej saturácie možno pozorovať spomalenie reakčnej rýchlosti. Podstatným snížením pH (pH druhej saturovanej šľavy je približne 9) sníži sa rýchlosť hydratácie CO_2 , od ktorej závisí vlastný čas saturácie.

4. Vplyv prostredia na rýchlosť hydratácie CO_2 .

Na rýchlosť hydratácie sa pri saturácii uplatní aj vplyv prostredia, v ktorom reakcia prebieha. D ě d e k a V a š á t k o (11) vyšetrili účinok sacharózy a iných látok (diagram 2). So stúpajúcim množstvom sacharózy v roztoku sa rýchlosť hydratácie značne spomaľuje, až dosiahne minimum. Potom nastáva úkaz opačný. Vyššie koncentrácie sacharózy reakciu opäť urýchľujú a v roztokoch koncentrovanejších ako 1,4 molov sacharózy v 1 litri je rýchlosť hydratácie dokonca väčšia než v čistej vode. Autori opísali aj vplyv prísady glycerínu, glukózy, formaldehydu atď. Glukóza napr. spomaľuje hydratáciu, zatiaľ čo glycerín ju urýchľuje. Chemizmus týchto dejov dosiaľ neobjasnili; nespôsobuje ich však rozdielna viskozita roztokov.

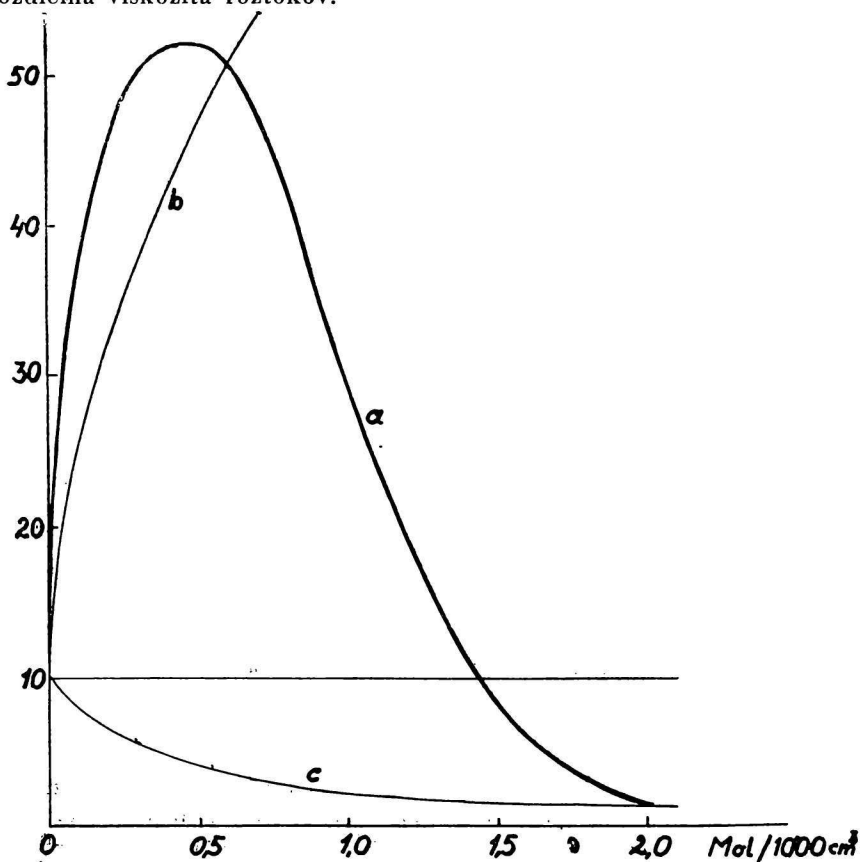


Diagram 2.

Účinok reakčného prostredia na rýchlosť hydratácie kyslíčnika uhličitého (Dědek a Vašátko).

$T = 20^{\circ} \text{C.}$

Na úsečke: koncentrácia v mol./1000 cm^3 .

Na poradnici: rýchlosť hydratácie v sekundách.

a = účinok sacharózy;

b = účinok glukózy;

c = účinok glycerínu.

Sacharóza ovplyvňuje teda značne rýchlosť hydratácie kyslíčnika uhličitého. Maximum spomalenia je v 0,5 mol. roztokoch sacharózy. To zodpovedá cca 15%-nému cukornému roztoku, čo je práve koncentrácia cukru v saturovaných šťavách. Tento špecifický účinok sacharózy na hydratáciu dovoľuje vysvetlenie známeho faktu, že saturácia štiav s vyšším obsahom cukru (s vyššou digesciou v suchých rokoch) prebieha pomalšie.

Nie je možné zanedbať ani vplyv teploty, ktorá hydratáciu spomaľuje.

II. Saturácia.

Po objasnení chemickej povahy kyseliny uhličitej budeme sa zaoberať vlastnou saturáciou. Pre rozsiahlosť témy nie je možné najprv objasniť chemizmus čerenia šťavy, predčerenie, význam dočerenia mierneho a energického. Tieto pochody hrajú jednu z hlavných úloh pri čistení štiav. Je však potrebné skôr ukázať, že čeriaci účinok vápna treba pripísať okrem iného jeho koloidnej povahe. Tým sa vápno podstatne líši od ostatných alkálií. Účinok vápenného mlieka nie je len v zavedení iónov Ca^{++} (prídavok CaCl_2 nemá čeriaceho efektu), ani v zavedení iónov OH^- niektorým hydroxydom, ale predovšetkým v súhre iónov Ca^{++} a OH^- a v koloidnej povahe hydroxydu vápenatého.

1. Koloidná povaha vápna.

(Silin a Silina 2; Dumanskij 3; van Aken 16; Kohl schütter 17; A. H. W. Aten, van Ginneken a Verwey 12).

Na koloidnú povahu vápna možno súdiť z veľkého stupňa disperzity častíc, ktorý vápno nadobudne pri pálení. Pri pálení prechádza uhličitan vápenatý na kyslíčnik vápenatý, váha vypáleného vápna sa zmenší v pomere molekulových váh $\text{CaCO}_3 : \text{CaO}$, to jest v pomere 100 : 56, pričom sa jeho objem takmer nezmení. Rovnako je tomu i pri výrobe aktívneho uhlia, keď celulóza prechádza pálením za neprístupu vzduchu na uhlík.

Aj rozpustnosť vápna vo vodných roztokoch ukazuje na jeho koloidnú povahu. Koncentrácia nasýtených roztokov kryštaloidov je konštantná, bez ohľadu na množstvo tuhej fázy v roztoku, zatiaľ čo rozpustnosť CaO závisí od množstva tuhej fázy, je jeho funkciou, a to je typická vlastnosť koloidov. Rovnako možno súdiť na koloidnú povahu CaO z ultrafiltrácie a i z faktu, že sa uhličitan vápenatý ľahko vylučuje z cukorných roztokov vo forme koloidnej.

2. Rozpustnosť vápna v cukorných roztokoch.

Sacharóza sama spôsobuje abnormálnu rozpustnosť páleného vápna v cukorných roztokoch. Čím viac obsahuje roztok sacharózy a čím má nižšiu teplotu, tým viac sa vápno v cukornom roztoku rozpúšťa. Jeho rozpustnosť je niekoľko ráz väčšia než v čistej vode. Sacharóza je teda peptizačným činidlom, ktoré uvádza koloidné vápno do roztoku.

Ide tu o tvorbu sacharátov pravdepodobnej väzby: Sach. — Ca — O — Ca — OH, všeobecne: Sach. (CaO) n CaOH m H₂O.

Ako sme spomenuli, rozpúšťa sa najviac CaO v studenom cukornom roztoku pri dočerení za studena (tzv. energickom). Po vyhriatí rezultuje presýtený roztok vápna. Záleží len na prítomnosti a akosti pevných látok, či sa vápno vylúči ako samotný CaO, či vo forme ťažko rozpustných sacharátov vápenatých, ktoré sa pri dokončovaní saturácie ťažko rozkladajú. Tak môžu nastať straty cukru v kale (cukor viazaný). Pri mierom dočerení za tepla zostáva väčšina vápna vo forme suspenzie. Preto je pri tomto pracovnom spôsobe menšie nebezpečenstvo tvorby viazaného cukru v kale.

3. Prvá saturácia.

Úlohou prvej saturácie je v podstate odstrániť prebytok vápna, najväčšiu časť necukrov, napr. bielkovín, a zaručiť dobre filtrujúce šťavy. Každé presaturovanie vedie k rozpúšťaniu bielkovín a iných necukrov, ktoré sa opäť dostanú do šťavy. Tie sa už nedajú odstrániť druhou saturáciou, jedine novým čerením. Rozpustené necukry môžu byť príčinou inkrustácie odparky organickými látkami, alebo sa môžu hromadiť ako balast v melase a zvyšovať tak % vyrobenej melasy.

Vápno odstránime z roztoku podľa reakcie:



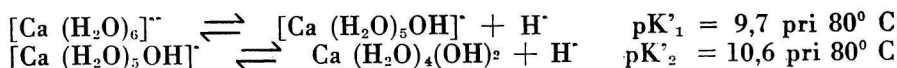
Pri saturácii môžu vstúpiť do reakcie len ióny Ca⁺⁺ a CO³⁻. Pre kyselinu uhličitú platí:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \begin{array}{l} pK_1 = \text{záporne vzatý logaritmus } K_1 \\ pK_1 = 6,5 \text{ pri } 20^\circ \text{ C} \\ pK_1 = 6,0 \text{ pri } 80^\circ \text{ C (extrapoláciou)} \end{array}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \begin{array}{l} pK_2 = 10,3 \text{ pri } 20^\circ \text{ C} \\ pK_2 = 10,0 \text{ pri } 80^\circ \text{ C (extrapoláciou)} \end{array}$$

Hydroxyd vápenatý je disociovaný do dvoch stupňov. Pre lepšiu názornosť sa pridržíme posudzovania kyselín a zásad podľa jednotného hľadiska, podľa schopností odštepovať alebo viazať vodíkové ióny.

Potom platí:



V nasledujúcom diagrame 3 sú vymedzené existenčné oblasti pre jednotlivé ióny v závislosti na pH.

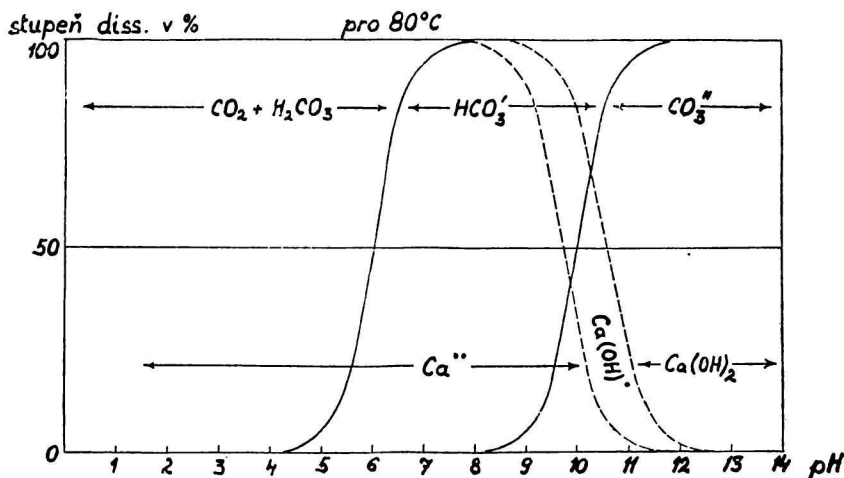


Diagram 3.

Závislosť disociácie kyseliny uhličitej a hydroxydu vápenatého od pH roztoku.

— — — — — krivky znázorňujú, koľko percent (od 0—100%) z celkového obsahu kyseliny uhličitej je pri určitom pH prítomných ako CO_3^{2-} , HCO_3^- resp. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$.

- - - - - krivky znázorňujú, koľko percent z celkového obsahu hydroxydu vápenatého je pri určitom pH prítomné ako Ca^{2+} , Ca(OH)^+ , resp. Ca(OH)_2 .

Podľa diagramu je vyššie pH priaznivé tvorbe iónov CO_3^{2-} , zatiaľ čo s rastúcim pH klesá koncentrácia iónov Ca^{2+} v roztoku. Pri pH 11 — 12 máme vlastne veľmi malé množstvo Ca^{2+} iónov v roztoku a reakcia s iónmi CO_3^{2-} môže prebiehať len preto, lebo ide o reakciu srážaciu, ktorá neustále posunuje rovnováhu. Koncentrácia iónov Ca^{2+} je okrem toho silne snižovaná prítomnosťou aniónov organických kyselín. Tie tvoria z Ca^{2+} komplexné slúčeniny, ktoré nie sú schopné ionizácie. Túto vlastnosť majú predovšetkým oxy- a aminomonokarbonové kyseliny.

Nasledujúca tabuľka ukazuje závislosť percentuálneho obsahu CO_3^{2-} iónov na pH.

pH	8,0	8,4	8,8	9,0	9,4	9,6
% CO_3^{2-}	0,6	1,5	3,6	5,7	13,1	19,2

Pri druhej saturovanej šťave, ktorá má pH 8,2 — 9,4, je z celkového hydratovaného CO_2 len 1 — 13% vo forme iónov CO_3^{2-} . Tieto vzťahy sú dôležité pri odváňovaní štiav.

4. Posledná saturácia.

Úlohou druhej saturácie je previesť vápnik, viazaný na organické kyseliny, na nerozpustný uhličitan vápenatý. Ide o podvojnú reakciu vápenatých solí organických kyselín s uhličitanmi alkálií, ktoré sú vytvo-

rené saturáciou z prirodzenej alkality šľavy. Pri nedostatočnom odvápnení druhej saturovanej šľavy treba zvýšiť koncentráciu $[\text{CO}^{''}_3]$ iónov tak, aby bol prekročený rozpúšťací súčin $K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{''}] \times [\text{CO}^{''}_3]$.

K tomuto výsledku možno dospieť dvojakou cestou:

1. Do saturovanej šľavy sa pridáva s ó d a, Sódovanie používame v tom prípade, ak má šľava dostatočne vysoké pH, ale nízky obsah H_2CO_3 .

2. Pridáva sa l ú h. Tento spôsob sa používa vtedy, ak bolo v roztoku dostatočne veľké množstvo kyseliny uhličitej, ale príliš nízke pH (malá disociácia v $\text{CO}^{''}_3$ ióny). Zvýšením pH zvýši sa aj $[\text{CO}^{''}_3]$ a tým sa dosiahne lepšie odvápnenie.

5. Vplyv sacharózy na odvápnovanie štiav.

Nepriaznivý účinok na odvápnovanie druhej saturovanej šľavy má sacharóza, ktorá disociuje ako viacsýtna slabá kyselina. Obyčajne posudzujeme sacharózu ako kyselinu jednosýtnu alebo dvojsýtnu. Sacharóza ako kyselina snižuje pH roztokov a tým zatlačuje i disociáciu v $\text{CO}^{''}_3$ ióny.

V nasledujúcej tabuľke je uvedený vplyv sacharózy na percento disociácie v $\text{CO}^{''}_3$ ióny.

Pre roztok sódy (ekvivalentný 0,028 % CaO) platí:

Pridavok sacharózy v %	% disociácie v $\text{CO}^{''}_3$
0	80
17	50
51	15

Tento zjav je dôležitý pri zahusťovaní štiav. Sacharóza, ktorej koncentrácia sa v šľave pri zahusťovaní značne zväčší, uplatní sa ešte viac. Spôsobí niekedy taký veľký pokles $\text{CO}^{''}_3$ iónov, že môže čiastočne eliminovať presýtenie roztoku na obsah uhličitanu vápenatého. Ľahká šľava je totiž nasýteným roztokom uhličitanu vápenatého a pri zahusťovaní sa stáva roztokom presýteným. CaCO_3 sa vylučuje potom pri odparovaní šľavy vo forme inkrustácie. Tým zabráňuje sacharóza čiastočne tvorbe inkrustácie v odparke.

Je prirodzené, že každý rozkladný proces, ktorý spôsobuje pokles pH, bude mať význam pre odvápnovanie štiav.

6. Saturácia cukrovápenných roztokov.

a. Saturáciu čistých cukrovápenných roztokov prvý podrobne študoval A t e n, G i n n e k e n a V e r w e y (12). Cukrovápenné roztoky boli postupne vysaturované, srazenina sa po istom čase odfiltrovala a vo filtráte sa acidimetricky stanovil obsah CaO a CaCO_3 . Výsledky ich prác objasňuje pripojený d i a g r a m 4. Na úsečke je množstvo CO_2 , ktorým sa saturovalo, na poradnici celkové vápno vo filtráte. Obe hodnoty sa uvá-

dzajú v ekvivalentoch. Keby sa pri saturácii tvorila pravidelne srazenina uhličitanu vápenatého, ktorá by sa dala odfiltrovať, potom množstvo vápna vo filtráte bude určené priamkou a. Pri saturácii prebieha celkom iný dej (krivka b). V začiatkoch saturácie sa netvorí vôbec nijaká srazenina, i keď sa skoro jedna polovica CaO premenila na CaCO_3 . Vytvorený uhličitan vápenatý zostáva rozpustený v roztoku. Naraz nastane rýchlely vypadávanie srazeniny a — ako z grafického znázornenia vidieť — alkalita filtrátu klesá značne pod hranicu, ktorá prináleží k stupňu vysaturovania. Srazenina strhla so sebou značné množstvo voľného CaO. Pri ďalšej saturácii alkalita filtrátu paradoxne stúpa, i keď sa nový podiel vápna prevedie na uhličitan. Túto skutočnosť možno vysvetliť tak, že zo srazeniny prejde späť do roztoku viacej strhnutého CaO, ako sa ho pri postupujúcej saturácii odstráni.

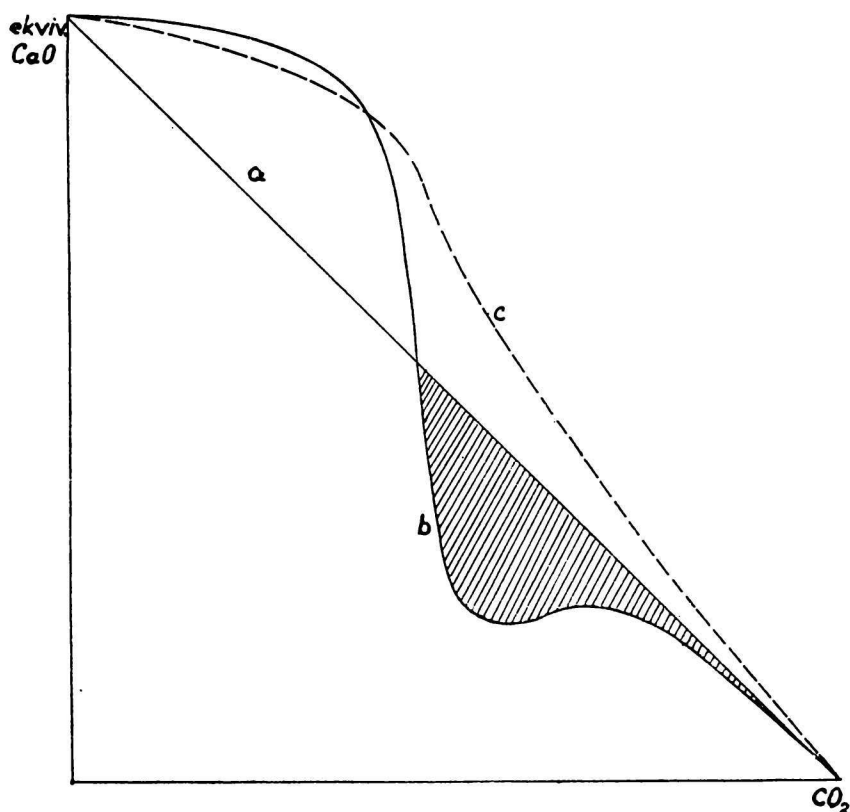


Diagram 4.

Strhovanie voľného vápna srazeninou (Aten, van Ginneken, Verwey).

Na úsečke: CO_2 pridaný na saturáciu.

Na poradnici: CaO CaCO_3 zostávajúci v roztoku; vyjadrené v ekvivalentoch CaO.

b. Saturácie sa prevádzaly v pokoji. Ak sa celá smes po vysaturovaní dlhý čas trepala, rezultuje iná závislosť, ktorá je vyjadrená v diagrame krivkou c. Vidieť, že nijaká adsorpcia CaO v srazenine nenastáva. Naopak, vysaturovaný roztok je presýtený uhličitanom vápenatým, ktorý zvolna kryštaluje ako hexahydrát — $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Vysvetlenie týchto zjavov je nasledujúce: uhličitan vápenatý, ktorý vznikol na začiatku saturácie, je koloidne rozpustný v roztoku cukrovápennom. Čím viacej obsahuje cukorný roztok CaO, tým viacej sa v ňom rozpustí CaCO_3 . Predovšetkým záleží na pomere CaCO_3 CaO a ďalej na obsahu sacharózy.

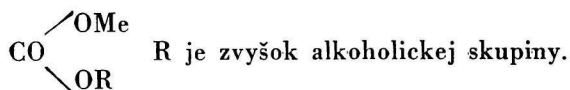
Pri vyššom stupni vysaturovania obsahuje roztok len málo CaO. Tým poklesne rozpustnosť uhličitanu vápenatého, ktorý pri rýchlej saturácii vypadne z presýteného roztoku ako srazenina. Tá strháva so sebou nielen voľné vápno, ale aj sacharózu. Bázická srazenina prechádza voľne späť do roztoku a rozkladá sa za neustálej tvorby kryštalického $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. K obdobnej bázičkej srazenine dospejeme rozpúšťaním kryštalického uhličitanu vápenatého v cukrovápenných roztokoch a ich vyhriatím. Bezvodý uhličitan vápenatý nie je naproti tomu v týchto roztokoch rozpustný a ani nijak neovplyvňuje tvorbu bázičkej srazeniny.

c. Pri saturácii cukrovápenných roztokov s vysokým obsahom CaO tvorí sa pri neutralizačnom stupni 0,1—0,3 nový typ bázičkej srazeniny. Tá sa rozpúšťa pri ďalšej saturácii a rovnako tak po vyhriatí šťavy. Ochladením sa táto rôsolovitá srazenina znova vylučuje. Druhá bázička srazenina, ktorou sme sa už zapodievali, za tepla sa nerozpúšťa, ale naopak, roztoky za studena číre vylučujú po vyhriatí túto srazeninu.

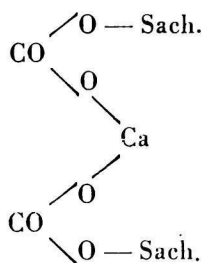
7. Cukrokarbonáty vápenaté.

Cukrovápenný roztok ovplyvňuje nielen rozpustnosť uhličitanu vápenatého, ale rovnako i iných nerozpustných vápenatých solí.

Sacharóza pôsobí peptizačne na koloidné CaO za tvorby komplexných slúčenín. Pri saturácii samej sa vytvára na povrchu týchto komplexných častíc srazenina CaCO_3 a vysrážaný uhličitan vápenatý strhuje so sebou tak sacharózu, ako aj CaO. Složenie srazeniny vystihuje vzorec: $(\text{Sach.})_x \cdot (\text{CaCO}_3)_y \cdot (\text{CaO})_z$. Pri saturácii sa postupne uvoľní z bázičkej srazeniny sacharóza a CaO. Chemizmus týchto dejov nie je celkom objasnený. Isté však je, že kyselina uhličitá reaguje vopred v roztokoch, kde sú aj látky s alkoholickými skupinami, za vzniku alkylkarbonátu, ktorý má vzorec:



Pri neutralizácii cukrovápenných roztokov kyselinou uhličitou vznikajú cukrokarbonáty vápenaté složenia:



U bázikkej srazeniny prebieha väčšia absorpcia CaO za vyššej teploty, čo dobre súhlasí so skúsenosťami, že alkalita kalu stúpa s vyššou teplotou pri saturácii.

Strhovanie CaO a sacharózy do kalu sa prejavuje najmä pri čerení za studena (t. j. pri čerení energickom), keď dostaneme čerené roztoky s vysokým obsahom rozpusteného CaO. Pri dočerovaní za tepla (mier-
nom) je nebezpečenstvo oveľa menšie, že vznikne cukor viazaný v kale. Kaľ musí však obsahovať predsa len isté množstvo strhnutého koloidného CaO, lebo ten je dôležitým faktorom pre čeriaci efekt. Pri periodickej veľmi pomalej saturácii strhne sa do kalu len nepatrné množstvo voľného vápna. Preto treba posudzovať saturáciu aj podľa alkality nefiltrovanej kalnej šťavy, lebo alkalita šťavy filtrovanej sa neprestajne mení pri rekryštalizácii kalu. Je známy fakt, že šťava z kalolisov má vyššiu alkalitu, ako tá istá šťava, prefiltrovaná ihneď po vysaturovaní pri saturáchoch.

8. Ruská kontinuálna saturácia.

Silin (1) so svojimi spolupracovníkmi sa zaoberal podrobnou teoretickou štúdiou difúzných javov pri saturácii. Poznal, aký veľký význam má rozdeľovanie plynu v saturáku pre rýchlosť saturácie a rovnomernú tvorbu srazeniny. Podľa týchto teoretických výskumov bol skonštruovaný nový typ kontinuárneho saturáka. Šťava prepadá z kolónového čeridla do saturáka, rozstrekuje sa do prúdu CO_2 a steká do vlastného saturačného priestoru. Tu postupuje protiprúdne kyslíčnik uhličitý. O jeho pravidelné rozdelenie je postarané vložením sústavy sít. Vysaturovaná šťava vyteká spodkom. Prívod kyslíčnika uhličitého sa automaticky reguluje podľa prítoku čerenej šťavy a pH šťavy vysaturovanej.

III. Záverečné úvahy.

Z týchto všetkých úvah vidieť, že čistenie repnej šťavy nie je dejom jednoduchým a preto by mal mať každý závod zariadenú prevádzku tak, aby mohol ľubovoľne meniť podľa potreby spôsob čerenia i saturácie.

Aké je teda kritérium pre posúdenie prvej saturácie? Keďže sa s časom mení zloženie kalu, mení sa i alkalita prefiltrovanej šťavy a jej pH. V niektorých prípadoch môže podávať alkalita šťavy celkom skreslený obraz o saturácii. To nastane vtedy, keď vysaturovaná šťava je smesou šťavy presaturovanej a nedosaturovanej.

Dosiaľ sa najlepšie osvedčilo zvoliť za optimálnu alkalitu prvej saturácie alkalitu rovnakú, aká je optimálna alkalita predčerenia, ktorá dovoľuje najdokonalejšie odstránenie bielkovín. Táto hodnota nie je však nič konštantného, ale mení sa so složením pôdy, so stupňom zrelosti repy, podľa povahy ročníka, ako svojimi prácami ukázali V a š á t k o a Z á v o d s k ý na Výskumnej stanici cukrovarníckej a uhľohydrátov v Bratislave (19). Preto je potrebné často kontrolovať optimálnu alkalitu prvej saturácie.

Pri druhej saturácii sa sleduje závislosť najmenšieho zavápnenia na alkalite šťavy. Aby sa dala posúdiť práca na odparke a nebezpečenstvo inkrustácie, treba poznať nielen alkalitu, zavápnenie, farbu a kvocient čistoty, ale aj koncentráciu iónov $[\text{CO}_3^{''}]$ a $[\text{Ca}^{''}]$. Koncentráciou iónov $[\text{CO}_3^{''}]$ možno vypočítať z pH šťavy a zo stanovenia celkového CO_2 (podľa v a m S l y k e-ho). Presné stanovenie aktivity iónov $\text{Ca}^{''}$ v nečistých cukorných roztokoch zostáva dosiaľ problémom. Podľa Č ú t u a Š e v e l u (20) obsahujú také roztoky značné množstvo tlmiacich, pH ustalujúcich látok, takže pri stanovení aktivity vápnika elektródou III. radu možno sa oprieť len o približný odhad.

Úlohou tejto štúdie bolo stručne objasniť chemické chovanie sa kyseliny uhličitej a poukázať na komplikované reakcie pri čistení cukrovarníckych štiav. Pre krátky časový úsek nebola ani približne vyčerpaná problematika saturácie. Ak uvedené skutočnosti presvedčia poslucháčov, predovšetkým cukrovarníkov, že čistenie repných štiav nie je pochoď jednoduchý, že je potrebné voliť od prípadu k prípadu vhodný spôsob práce, že nestačí opierať sa len o alkalitu saturovaných štiav, udržiavanú rok čo rok na rovnakej výške bez ohľadu na skutočný stav, potom prednáška splnila svoje poslanie.

Výskumná stanica cukrovarnícka a uhľohydrátov, Bratislava.

Literatúra

1. P. M. Silin: Voprosy technologii sacharistych veščestev, Moskva 1950. Technologija sveklosacharnogo proizvodstva, Moskva 1948.
2. P. M. Silin a S. A. Silina: J. Zuckerind. (Zurnal sacharnoj promyšlenosti) 1931, 611.
3. A. Dumanskij: Kolloid Ztschr. 60, 39.
4. L. Pusch: Zt. Elektrochemie, 22, 1916, 206.
5. A. Thiel a R. Strohecker: Ber. D. Chem. Ges. 47, 1914, 947; 47, 1914, 1061.
6. C. Fauerholt: Kgl. Danske Vid. Selsk. Medded III. 1921, No 20., D. Kong Vet.-Landbohøjskole Aarskrift, 1924, 3.
7. E. Müller a A. Luber: Z. S. anorg. Chem. 182, 1930, 209. Ber. Z. S. anorg. Chem. 190, 1930, 427.
8. F. J. J. Buytendyk, R. Brinkman a H. W. Mook: Biochem. Journal, 21, 1927, 576.
9. F. J. W. Roughton a W. H. Booth's: Biochem. Journal, 32, 1938, 2049.
F. J. W. Roughton: J. Amer. Chem. Soc. 63, 1930.

10. J. Vašátko: Čistenie repnej šťavy redukovanou prísadou vápna na čerenie. SCHS — Bratislava, 1950.
11. J. Dědek a J. Vašátko: Listy cukrovar. 48, 1929-30, 593.
12. A. H. W. Aten, P. J. H. van Ginneken a E. Verwey: Zt. phys. Chem. 130, 1927, 265, Cohen-Festbl.
13. O. Spengler a G. Dorf Müller: Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. 86, 1936, 371; 87, 1937, 41; 642; G. Dorf Müller: 88, 1938, 214; 89, 1939, 18; 90, 1940, 114; 91, 1941, 425; 93, 1943, 226.
14. K. Smoleňski a F. Pollak: Sucrerie belge, 59, 181, 202, 221. VI. Congr. int. techn. chim. Ind. agric. Budapest, C. R. 2, 741, 1940.
K. Smoleňski: Prace Centr. Lab. Cukrowniczego w latach 1928-31, 422.
K. Smoleňski a W. Żero: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Ser. A, 1935, 586. Roczniki chem. 16, 1936, 24.
15. J. Dědek a D. Ivačenko: Listy cukrov. 49, 1930-31, 271; 49, 1930-31, 327.
16. J. van Aken: Kalk-Suiker, Dissertation, Delft, 1930.
17. V. Kohlschütter: Zt. f. Elektrochemie 25, 1919, 159.
18. J. Dědek: Přednášky, 1946.
19. J. Vašátko a L. Závodský: Chemické zvesti, 4, 1950, 136, 289.
20. Fr. Čůta a M. Ševela. Chem. listy 38, 1944, 198.

Skúsenosti z akcie proti komárom Anopheles na východnom Slovensku

KAROL ULLRICH

Skutočnosť, že na východnom Slovensku sa vyskytuje tropická malária — podľa najnovších údajov je tam niekoľko desaťtisíc malarikov — z čoho vyplýva stále nebezpečenstvo vypuknutia malarickej epidémie, bola hlavnou pohnútkou, že Povereníctvo zdravotníctva podniklo m. r. veľkú asanačnú akciu na východnom Slovensku v boji proti malárii. Táto akcia sa začala na jar 1950 a pokiaľ ide o chemicko-technickú stránku tejto akcie, prevzal ju Výskumný ústav Chemických závodov na Slovensku, nár. podnik. Malária sa endemicky vyskytuje najmä v týchto okresoch: Kráľovský Chlmec, Veľké Kapušany, Sobrance, Michalovce, Trebišov, Humenné atď. Okres Kráľovský Chlmec sa vyznačuje najvyšším počtom ochorení na maláriu. Tak bolo zaznačených:

v roku 1944	512 prípadov malárie
v roku 1945	115 prípadov malárie
v roku 1946	26 prípadov malárie
v roku 1947	145 prípadov malárie
v roku 1948	83 prípadov malárie
v roku 1949	196 prípadov malárie.

Z uvedených prípadov boli 3 prípady tzv. tropickej malárie.