

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jiří Mach

Příspěvek ke studiu kyseliny jantarové a jejích solí

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 299--305

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119888>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Katedra anorganické chemie a metodický chemie přírodovědecké fakulty

Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal

PŘÍSPĚVEK KE STUDIU KYSELINY JANTAROVÉ
A JEJÍCH SOLÍ

J I Ř Í M A C H

(Došlo dne 21. června 1967)

Jantarany alkalických kovů byly připraveny před více jak 100 lety. Dolping [1] a Fehling [2] poprvé připravili neutrální jantaran draselný a hydrojantaran draselný. Zjistili, že neutrální sůl krystaluje z vodního roztoku jako dihydrát, kdežto hydrojantaran tvoří sůl s 1 molekulou krystalové vody. Bezvodé soli obojího druhu připravili vysušením hydrátů při zahřívání do 100 °C. Normální draselná sůl byla připravena jako dihydrát [1], trihydrát [3] a půlhydrát [4]. Také hydrojantaran draselný byl připraven s dvěma molekulami krystalové vody [5].

Cílem předložené práce bylo doplnit studium kyseliny jantarové a jantaranů alkalických kovů některými údaji, získanými diferenční termickou analýzou, váhovou termickou analýzou, provedením IR-absorpčních spekter a údaji získanými na základě difrakčních rentgenových snímků.

Výsledky a diskuse

Při přípravě jantaranů jsme se snažili aplikovat jen ty podmínky, při nichž se při studiu sloučenin kyseliny jantarové v roztoku běžně pracuje; tj. krystalizace za normální a zvýšené teploty z vodního roztoku, popř. vyloučení pevné substance pomocí nevodného rozpouštědla.

Normální jantaran draselný byl připraven jako bezvodá sůl, 1½-hydrát a dihydrát. Bezvodý $K_2(C_4H_4O_4)^*$ byl připraven z matečného louhu (2 KOH + H₂Suc), který byl zahuštěn na vodní lázni a vysušen pod infralampou při teplotě 40 °C. Jestliže matečný luh necháme krystalovat při teplotě 25–30 °C, získáme dihydrát, který tvoří hrubé bezbarvé krystaly. Použijeme-li jako rozpouštědla 96% ethylalkohol, získáme po zahuštění matečného louhu 1½-hydrát.

Analýzy:	K		jantaran	
	vypočteno	nalezeno	vypočteno	nalezeno
K ₂ Suc bezvodý:	40,24 %	40,13 %	59,75 %	59,47 %
K ₂ Suc · 1½ H ₂ O:	35,39 %	35,24 %	52,46 %	52,06 %
K ₂ Suc · 2 H ₂ O:	33,95 %	33,42 %	50,41 %	50,14 %

*) C₄H₄O₄ = Suc.

Normální jantaran draselný bezvodý i ve formě hydrátů je bílá krystalická látka, která se na vzduchu roztéká absorpcí vzdušné vlhkosti, a proto je možné ji uchovat jen v exsikátoru.

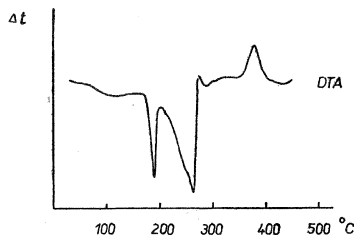
Hydrojantaran draselný byl připraven jako bezvodá sůl, monohydrát a $1\frac{1}{2}$ hydrát. Bezvodá sůl byla připravena reakcí alkoholických roztoků KOH a H_2Suc za horka. Při ochlazení se z roztoku vyloučily bezbarvé jehličkovité krystalky. Vyloučené krystalky byly odsáty, promyty alkoholem a etherem a pod infralampou při 30 °C zbaveny promývací kapaliny. Monohydrát byl získán z alkoholického matečného louhu (KOH + H_2Suc) za studena, z něhož byl na vodní lázni odpařen alkohol. $1\frac{1}{2}$ hydrát byl připraven z vodního matečného louhu, který byl nejprve zahuštěn ke krystalisaci na vodní lázni, a pak byla krystalisace dokončena pod infralampou při 25–30 °C.

Analýzy:	K		jantaran	
	vypočteno	nalezeno	vypočteno	nalezeno
KHSuc bezvodý:	24,87 %	24,53 %	73,86 %	73,49 %
KHSuc . $1\frac{1}{2}$ H_2O :	21,22 %	21,15 %	63,02 %	62,89 %
KHSuc . 1 H_2O :	22,31 %	22,33 %	66,27 %	65,87 %

Od připravených jantaranů a samotné kyseliny jantarové byly pořízeny rentgenové snímky Debye—Scherrerovou práškovou metodou. Údaje získané z Debyeogramů jsou uvedeny v tab. 1. Debyeogramy neutrálních jantaranů byly získány difrakcí X-paprsků na práškovitém preparátu umístěném v kapiláře, poněvadž, jak bylo výše uvedeno, na vzduchu velmi rychle vlnou a roztékají se. U ostatních preparátů bylo použito Debye—Scherrerovy metody v provedení na tyčince.

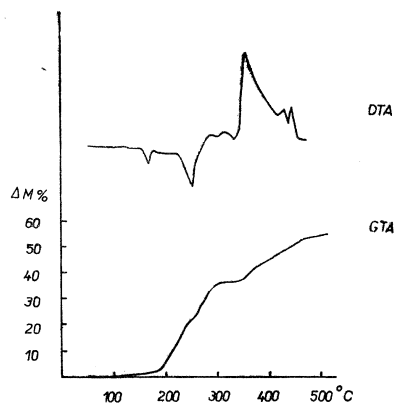
Diferenční a váhová termická analýza

Termická stabilita kyseliny jantarové [6] a jejích draselných solí byla sledována diferenční a váhovou termickou analýzou od 20 do 500 °C. Její průběh je zachycen na obrázcích 1, 2, 3.

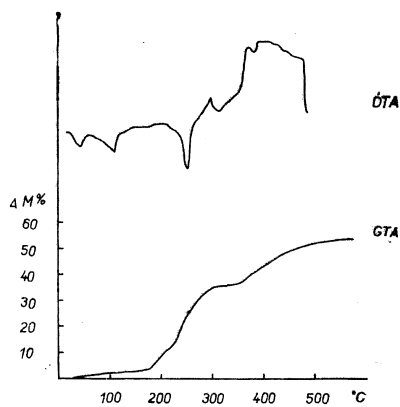


Obr. 1. Termický rozklad kyseliny jantarové.

Kyselina jantarová: První endoeffekt na DTA křivce s vrcholem při 188 °C odpovídá roztání kyseliny jantarové. Tabelární hodnota bodu tání kyseliny



Obr. 2. Termický rozklad KHSuc · 1½ H₂O. Navážka 180,91 mg.



Obr. 3. Termický rozklad K₂Sue · 2 H₂O. Navážka 137,30 mg.

jantarové je 185 °C (Perelman, V. I.)*) Od 205 °C počíná narůstat druhý endoeffekt, vrcholící při 263 °C, který spolu s exoeffektem při 382 °C charakterizuje rozklad kyseliny jantarové. Podle tabulek rozklad kyseliny jantarové počíná teplotou 235 °C (Perelman, V. I.).

KHSuc . 1½ H₂O: Z termoanalytických křivek se nedá přesně určit, kde končí dehydratace a kde počíná rozklad jantaranu. Rozklad je charakterisován dvěma endoeffekty, z nichž první s vrcholem při 168 °C lze přisoudit dehydrataci a druhý, vrcholící při 253 °C počátku rozkladu jantaranu, který dále charakterizuje exoeffekt s vrcholem při 356 °C. Tato dvojice — endoeffektu s vrcholem kolem 260 °C a exoeffektu s vrcholem kolem 360 °C je podle obdržených DTA křivek pro termický rozklad jantaranů charakteristická; byla pozorována i u sloučenin Ce(III) s kyselinou jantarovou [7]. Rozklad hydrojantaranu draselného končí až při teplotě kolem 700 °C, kdy resultuje uhličitán draselný.

K₂Suc . 2 H₂O: Průběh termického rozkladu normálního jantaranu draselného se v podstatě shoduje s průběhem termického rozkladu hydrojantaranu draselného. Dehydratace počíná již od 30 °C a se zvyšující se teplotou postupně přechází v rozklad organické složky molekuly K₂Suc . 2 H₂O. Počátek rozkladu, resp. dehydratace je doprovázen dvěma endoeffekty, z nichž první vrcholí při 44 °C a druhý při 108 °C. Počínající rozklad organické složky je zaznamenán endoeffektem s vrcholem při 252 °C, který pak přechází do exoeffektu, jenž má první výraznější pík při 295 °C, další vrchol je při 370 °C; za ním pak od 368 do 411 °C následuje plato. Exoeffekt pak pozvolna slábne v soulase s dokončováním přeměny na uhličitán draselný.

Vyhodnocení IR-absorpčních spekter

Charakteristická absorpce karbonylové skupiny kyseliny jantarové při 1 700 cm⁻¹ se objevuje také u hydrojantaranu draselného; a to u monohydrátu při 1 693 cm⁻¹ a 1 720 cm⁻¹, a 1½ hydrátu při 1 685 cm⁻¹ a 1 697 cm⁻¹. Normální soli tato absorpce chybí a místo ní se objevují symetrické a asymetrické vibrace vázaného kyslíku. U hydrátů jsou dále zaznamenány valenční a deformační vibrace molekul vody, a to valenční při 3 200—3 420 cm⁻¹, deformační při 1 645—1 677 cm⁻¹. Methylénové skupiny se projevují charakteristickou valenční vibrací (CH₂)-skupiny při 2 930—2 960 cm⁻¹ a (C—H)-skupiny při 2 962—3 040 cm⁻¹. (CH₂)-skupina se dále projevuje deformačními vibracemi při 1 205—1 300 cm⁻¹ a 920—927 cm⁻¹. Konečně dosti silnou absorpci se projevují sym. a asym. vibrace (C—C)-skupiny; asym. při 978 až 1 180 cm⁻¹, sym. při 960 cm⁻¹. IR data jsou uvedeny v tab. 2. Vlnové délky absorpci přiřazené vibracím jednotlivých skupin byly srovnány s údaji naměřenými R. Fichterem [8] a M. Wehrli [9]; byly s nimi ve shodě v mezích experimentálních chyb. Přiřazení jednotlivých vibrací na základě práce Bellamy [10] a Ševčenka [11] bylo také srovnáváno s IR spektry kyseliny malonové a malonátů alkalických kovů, pořizeny M. I. Schmelzem a kol. [12].

*) V. I. Perelman, Malá chemická příručka, přel. z rus. Goschimizdat, Moskva 1951; na str. 153.

Experimentální část

Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a. Kyselina jantarová byla dodána firmou Spolana Neratovice; hydroxid draselný byl od firmy Lachema Brno.

Jantarany byly stanoveny gravimetricky jako jantaran stříbrný (podmínky při stanovení jsou popsány v předchozí práci [7]). Draslík byl stanoven gravimetricky pomocí tetrafenylbornatria [14]. Debyeogramy byly pořízeny rentgenovým přístrojem Mikrometa I fy Chirana Praha, vybaveným Debye-Scherrerovou komůrkou o průměru 64 mm. Zdrojem záření byla rtg-lampa s Cu anodou, Ni filtrem a clonou 1 mm, resp. 0,5 mm. Bylo použito záření při napětí a intenzitě odpovídající K_αserii emisního spektra (0,24 mA, 30 kV). IR-absorpční spektra byla pořízena KBr-technikou na přístroji INFRASCAN firmy Hilger & Watts. Měření byla provedena v rozsahu 600—3 500 cm⁻¹.

Sledování termické stability bylo provedeno na DTA a GTA-přístrojích, vyrobených Vývojovými laboratořemi Palackého university (nárůst teploty 2,5 °C/min.) V přístrojích byly použity termočlánky Pt/Pt. Rh, které byly kalibrovány řadou běžně používaných standartů. Odcítání diferencí bylo prováděno vizuálně pomocí zrcátkového galvanometru (Metra Blansko) s citlivostí 6,25 × 10⁻⁹ A/mm/m na stupnici vzdálené od galvanometru 200 cm. Zápis váhy a teploty byl proveden automatickým 6-bodovým zapisovačem firmy Regula.

Tabulka 1

Debyeogramy kyseliny jantarové a jejích draselných solí

H ₂ Suc		KHSuc		KHSuc · H ₂ O		KHSuc · 1 1/2 H ₂ O		K ₂ Suc		K ₂ Suc · 1 1/2 H ₂ O		K ₂ Suc · 2H ₂ O	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
8,957	4	15,858	5	15,858	5	15,803	4	15,203	4	15,203	4	15,203	4
8,046	1	8,571	5	8,389	5	8,600	4	11,627	1	8,600	2	11,627	3
7,586	2	7,443	5	7,443	5	7,468	4	7,611	3	7,758	2	8,240	1
6,801	5	6,074	5	6,689	1	6,003	5	7,069	3	6,945	1	7,468	4
6,169	1	5,893	3	6,265	4	5,601	3	6,336	5	6,356	5	6,710	4
5,641	3	5,641	3	5,893	3	4,215	4	5,743	3	5,743	3	5,743	4
5,290	1	5,269	5	5,269	4	4,723	3	5,430	3	5,357	2	5,430	3
4,823	1	4,823	2	4,764	2	4,461	4	5,084	3	5,136	2	4,958	1
4,707	4	4,764	3	4,446	4	4,226	2	4,615	2	4,723	2	4,658	2
4,349	1	4,303	4	4,211	1	3,975	1	4,226	4	4,461	2	4,511	2
4,211	2	4,168	2	4,041	1	3,825	2	3,825	1	4,317	4	4,271	3
3,812	2	4,002	2	3,886	2	3,586	2	3,618	1	3,861	2	4,015	3
3,543	2	3,848	2	3,672	2	3,269	1	3,377	1	3,753	2	3,898	1
3,132	1	3,575	2	3,232	1	2,867	1			3,465	1	3,753	1
3,038	1	3,232	1	2,868	1	2,671	1					3,071	1
2,929	1	3,132	1	2,790	1	2,588	1						
		2,868	1	2,579	1	2,540	1						
		2,790	1	2,516	1	2,380	1						
		2,516	1			2,328	1						

Vzdálenost krystalových rovin — d — je uvedena v Å, intenzita interferenčních maxim — I — (1—5), 1 — odpovídá minimu; 5 — odpovídá maximu.

Shrnutí výsledků

Byla připravena řada hydrátů draselných solí kyseliny jantarové. Připravené sloučeniny byly spolu s kyselinou jantarovou identifikovány na základě analýz. Debeyogramů a IR-absorpčních spekter. Pomocí DTA a GTA byla sledována jejich termická stabilita a byl popsán průběh jejich tepelného rozkladu.

Tabulka 2

IR data

H ₂ Suc		KH ₂ Suc · 1H ₂ O		KH ₂ Suc · 1 $\frac{1}{2}$ H ₂ O		K ₂ Suc · 1 $\frac{1}{2}$ H ₂ O		K ₂ Suc · 2H ₂ O		Přifazení
cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	cm ⁻¹	I	
				3456	1	3370	4	3420	5	ν (H ₂ O)
		3340	1	3420	1	3200	4			
3040	5	2962	1	2984	2					ν (C—H)
2930	5	2940	1	2960	2	2930	2	2960	4	ν (CH ₂)
2730	4									ν (OH)
2640	4									
2530	4									
1823	2									ν (C=O)
1725	5	1720	4							
1695	5	1693	5	1697	5					
1685	5			1685	5					
		1645	5	1653	5	1677	3	1650	4	δ (H ₂ O)
						1644	3	1633	4	
		1553	2	1546	3	1574	5	1572	5	ν (OCO) asym.
						1560	5	1558	5	
1429*)	5	1415*)	4	1477*)	2	1412	5	1415	5	(CH ₂)
				1422*)	5					*) ν (CO) + δ (OH)
		1358	2	1382	4	1325	2	1407	5	ν (OCO) sym.
		1343	2	1370	4					
1310	5									δ (OH) + ν (CO)
		1297	3			1295	2	1298	2	(CH ₂)
		1280	3							
		1248	3	1243	4	1227	3	1230	1	
1203	5	1206	3			1205	2	1220	1	
1179	4	1178	3	1177	4	1180	2	1177	1	ν (C—C) asym.
				1042	5	1170	2	1115	1	
		995	3	1005	5	1075	2	1065	1	
				978	5	1062	2	1034	1	
						1037	2	1005	1	
						996	2			
		960	3	960	5					ν (C—C) sym.
						927	2	920	1	(CH ₂)
						904	2			
916	4	904	3	912	5					π (OH)
895	3									
		843	3			880	2	836	1	(OCO)
		814	4	817	5	817	2	812	1	
804	2									δ (COOH)

Tabulka 2. Vlnové délky absorpčních maxim jsou uvedeny v cm⁻¹, intenzita absorpce 1–5, 1 = min., 5 = max.

LITERATURA

- [1] *O. Dolping*: An. Chem. Pharm., **47**, 259 (1843).
- [2] *Fehling*: An. Chem. Pharm., **49**, 158 (1844).
- [3] *Haushofer*; Ber., **16**, 3025.
- [4] *Fehling*: An. Chem. Pharm., **49**, 258 (1844).
- [5] *Marshall, Cameron*: J. Chem. Soc. (London), **91**, 1523.
- [6] *F. Mattu, R. Fèrissi*: Rend. sem. fac. sci. univ. Cagliari, **25**, 96 (1955) — C. A., **50**, 76721 (1956).
- [7] *J. Mach, P. Březina*: Mh. Chem., **98** (5), 2070—76 (1967).
- [8] *R. Fichter, M. Wehrli*: Helv. Phys. Acta, **13**, 217 (1940).
R. Fichter: Helv. Phys. Acta, **13**, 309 (1940).
- [9] *M. Wehrli*: Helv. Phys. Acta, **14**, 516 (1941).
- [10] *L. J. Bellamy*: „The Infrared Spectra of Complex Molecules“, rus. překlád, Izd. inostran. lit., Moskva, 1957.
- [11] *L. L. Ševčenko*: Usp. chim., **32** (4), 457 (1963).
- [12] *M. J. Schmelz, I. Nagakawa, S. Mizushima, I. V. Quagliano*: J. Am. Chem. Soc., **81**, 278 (1959).
- [13] *P. Raff, W. Brots*: Z anal. Chem., **133**, 241 (1951).

Резюме

ИЗУЧЕНИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Иржи Мах

Мы подготовили ряд гидратов калийных солей янтарной кислоты. Подготовленные соединения были определены вместе с янтарной кислотой с помощью Дебай-граммов и ИК-спектров поглощения.

С помощью ДТА и ГТА мы следили за термическим постоянством подготовленных соединений и описали ход их термического распада.

Zusammenfassung

BEITRAG ZUR KENNTNIS DER BERNSTEINSÄURE UND IHRER SALZE

Jiří Mach

Es wurde eine Reihe der Kaliumhydratsalze der Bernsteinsäure vorbereitet. Die Bernsteinsäure und vorbereitete Verbindungen wurden auf Grund der Debyeogrammen, Analysen und IR-Absorptionsspektren identifiziert. Mit Hilfe der DTA und GTA wurde die thermische Beständigkeit der vorbereiteten Verbindungen verfolgt und der Verlauf ihres thermischen Zerfalls wurde beschrieben.