

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

František Březina; Richard Pastorek

Kyselina jablečná a její draselné soli - charakteristika pevné fáze

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
8 (1967), No. 1, 121--125

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119873>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1967

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 metodiky chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

Kyselina jablečná a její draselné soli — charakteristika pevné fáze

František Březina, Richard Pastorek

(Předloženo dne 1. července 1966)

Při izolaci jablečnanových komplexů dochází nezdědka k vylučování směsí. Abychom mohli o dané látce rozhodnout, zda je chemickým individuem, studujeme ji pomocí diferenční termické analýsy a termogravimetrie, jsou snímána IR-spektra a debyeagramy. Získané údaje jsou pak porovnávány s výsledky obdobných sledování prováděných na samotné kyselině jablečné, resp. jejích draselných solích. Shledali jsme však, že literární údaje jsou v tomto směru značně neúplné, mnohá sledování u těchto jednoduchých látek zcela chybějí.

Pokud se týče tepelného chování kyseliny jablečné, bylo zjištěno [1], [2], [3], [4], že se při vyšší teplotě mění na kyselinu fumarovou a maleinovou resp. anhydrid; průběžné sledování však prováděno nebylo. V literatuře jsme nenalezli žádné údaje o studiu tepelné stálosti draselných solí. Častěji byla studována IR-spektra kyseliny a jejích solí (např. [5], [6], [7]), zpravidla v rámci studia hydroxikyselin. Hodnoty mezirovinných vzdáleností jsme v literatuře nenalezli.

Experimentální část

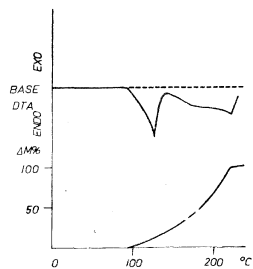
Kyselina jablečná byla čistoty „purum“ (výrobek fy Lachema). Byla čistěna dvojnásobnou rekrystalizací, nepřítomnost kyseliny vinné byla ověřována jednak analytickými reakcemi, jednak polarimetricky. Hydroxid draselný byl čistoty p. a. Draselné soli byly získávány jednak volnou krystalizací, jednak srážením alkanoly příslušných preparačních roztoků. V izolovaných látkách byl draslík stanovován vázkově po srážení tetrafenylbornatriem, anion jablečnanový manganometricky dle [8]. Tepelný rozklad byl studován na přístroji postaveném ve výzkumném ústavu ŽDH v Praze, se současným záznamem DTA i GTA křivky. Rychlost vzrůstu teploty byla 2,5 °C za min. Debyeagramy byly snímány na přístroji Mikrometa 1, expozice byla 1 1/2 hod. při 23 mA a 30 kV. Zdrojem záření byla měděná lampa s Ni-filtrem. Debyeagramy byly vyhodnocovány vizuálně. IR-spektra byla snímána na dvoupaprskovém registrujícím spektrometru UR 10 (ZEISS, Jena) nujolovou technikou. Průměrná chyba v registraci vlnočtu činila $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Intenzita absorpčních pást byla hodnocena 1. jako slabá, 2. střední a 3. silná.

Výsledky a diskuse

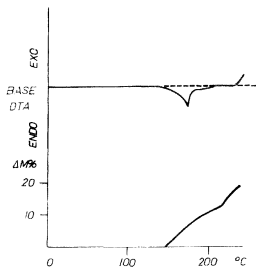
Průběh tepelného rozkladu kyseliny jablečné je uveden v tab. 1 a na obr. 1.

Tepelný rozklad kyseliny jablečné		
°C	Efekt na křivce GTA a DTA	Δm
95°	Nasazuje endoeffekt, počátek rozkladu	
129°	Vrcholí endoeffekt	
142°	Změna prvního endoeffektu v druhý	
210°	Konec rozkladu	99 %

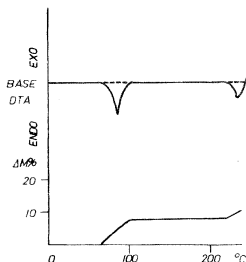
Průběh tepelného rozkladu hydrojablečnanu draselného je znázorněn na obr. 2. Při teplotě 145 °C nasazuje endoeffekt, provázený na GTA křivce váhovým úbytkem. Jelikož se jedná o bezvodou sůl, počíná při této teplotě rozklad. V tab. 2 (obr. 3) je uveden průběh tepelného rozkladu monohydrátu jablečnanu draselného.



Obr. 1. Tepelný rozklad kyseliny jablečné.



Obr. 2. Tepelný rozklad hydrojablečnanu draselného.



Obr. 3. Tepelný rozklad monohydrátů jablečnanu draselného.

Tabulka 2

Teplný rozklad monohydrátu jablečnanu draselného

°C	Průběh na GTA a DTA křivce	ΔT m %
65°	Nasazuje endoeffekt; počátek dehydratace	
85°	Vrcholí endoeffekt	
100°	Konec endoeffektu; konec dehydratace	
215°	Nasazuje druhý endoeffekt; nasazuje rozklad	
235°	Vrcholí endoeffekt	

Získané výsledky ukazují, že substituce vodíku kovem vede ke zvětšení tepelné stálosti.

IR spektra studovaných látek uvádí tab. 3. Při vyhodnocování spekter jsme vy-

Tabulka 3

Infračervená spektra kyseliny jablečné a jejích draselných solí

Vzorek	H ₃ M	KH ₂ M	K ₂ HM . H ₂ O
$\tilde{\nu}$ C—O val. alkoh.	1038, 1100 (1) (3)	1040, 1095 (1) (3)	1038, 1095 (1) (3)
$\tilde{\nu}$ C—O; δ O—H	1195, 1225, 1298 (3) (2) (3)	1185, 1275, 1310, 1320 (2) (2) (3) (3)	1190, 1225, 1280, 1328 (2) (1) (1) (2) 1350 (3)
$\tilde{\nu}$ COO- val. sym.	1420 (2)	1435 (1)	1410 (3)
$\tilde{\nu}$ COO- val. asym.		1605 (1)	1603 (3)
$\tilde{\nu}$ COOH	1702 (3)	1715 (2)	
$\tilde{\nu}$ O—H—O; OH	3450, 3495 (3) (3)	3450 (2)	3425 (2)

Spektra byla hodnocena subjektivně jako:

1. slabá,
2. střední,
3. silná.

cházel z obvykle používaných literárních pramenů (10), (11), (12). Ve spektru hydrojablečnanu se ve srovnání se spektrem samotné kyseliny objevuje navíc absorpční pás při vlnětu 1605 cm⁻¹ odpovídající valenčně asymetrickým vibračním disociovaného karboxylu. Ve spektru normální soli chybí absorpční pás v oblasti kolem 1700 cm⁻¹, odpovídající valenční vibraci nedisoc. karboxylu; při vlnové délce 1613 cm⁻¹ se objevuje jediné výrazné absorpční maximum, z čehož lze soudit na rovnocennou koordinaci obou karboxylů.

Tabulka 4 pak uvádí hodnoty mezivírových vzdáleností studovaných látek.

Tabulka 4

Debyegram kyseliny jablečné a jejích draselných solí

H ₃ M ⁺		KH ₂ M		K ₂ HM · H ₂ O	
I	d (Å°)	I	d (Å°)	I	d (Å°)
4	4,33	4	3,70	3	3,68
4	3,71	3	3,43	4	3,22
1	3,19	4	3,13	1	3,12
2	2,71	2	2,64	3	2,78
3	2,38	1	2,45	2	2,60
		2	2,34	1	2,51
		1	2,09	3	2,26
		1	1,82	1	2,13
		1	1,71	1	2,10
				1	2,02
				1	1,65

H₃M = C₄H₆O₅1. ... min.
4. ... max.

Závěr

Byla studována kyselina jablečná a její draselné soli v pevné fázi. Byla sledována tepelná stálost, sejmuty IR spektra a práškové debyegramy.

Literatura

- [1] *Skraup*: *Monatsh. Chem.* 12, 117; *Beilstein Handbuch der organ. chemie*, Deutsche chem. Ges., 1910.
- [2] *Picket A.*: *Ber.* 14, 2648 *ibid.*
- [3] *van Hoff H. J.*: *Rec. Chim.* 4, 419 *ibid.*
- [4] *Michael J.*: *Prakt. Chem.* [2], 46, 232 *ibid.*
- [5] *Duval C., Lecomte J.*: *Bull. Soc. Chim. France*, 1946, 477.
- [6] *Koegel R. J., Greenstein J. P., Winitz M., Birnbaum S. B., McCallum R. A.*: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5708 (1955).
- [7] *Charitonov Ju. A., Alichanova Z. M.*: *Radiochimija* 6, 702 (1964).
- [8] *Frei V.*: *Českoslov. farm.* 11, 397 (1963).
- [9] *Blažek A., Halousek J.*: *Hutnické listy* 13, 505 (1958).
- [10] *Bellamy L. J.*: *Infrared Spectra of Complex Molec.*, London 1954; rus. překlad, *Izd. Inostr. Lit.*, Moskva 1957.
- [11] *Ševčenko L. L.*: *Usp. Chim.* 32, 457 (1963).
- [12] *Juchněvė G. V.*: *Usp. Chim.* 32, 1397 (1963).

Резюме

Яблочная кислота и её К-соли — изучение твёрдых фаз

ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА и РИХАРД ПАСТОРЕК

Была изучена термическая устойчивость яблочной кислоты и её солей. Сняты штрихрентгенограммы и инфракрасные спектры.

Summary

Malic Acid and its Potassium Salts—Solid Phase

FRANTIŠEK BRŽEZINA, RICHARD PASTOREK

The thermal stability of malic acid and its salts is studied by using of differential thermal analysis and thermogravimetry. The results are given in fig. 1 (H_3M), fig. 2 (KH_2M) and fig. 3 ($K_2HM \cdot H_2O$). Malic acid is less stable than its potassium salts. The X-ray powder patterns (Tab. 4) and infrared spectra (Tab. 3) of this compounds were taken.