

TEPELNÉ CHOVÁNÍ KYSELINY VINNÉ A ALKALICKÝCH VÍANŮ

V. FREI, V. ČÁSLAVSKÁ

Ústav anorganické chemie Karlovy university v Praze
Hutnický ústav Československé akademie věd v Praze

Tepelné chování kyseliny vinné bylo již v minulém století vícekrát sledováno [1], přitom většina starých prací uvádí vznik sloučeniny $C_8H_{10}O_{11}$ (kyselina ditartrylová) a při vyšší teplotě $C_4H_4O_5$ (kyselina *isotartridová*).

F. D. Chattaway a F. E. Ray [2] sledovali složení a množství produktů těkajících z kyseliny vinné při zahřívání za sníženého tlaku (10—20 mm Hg). Jedna molekula vody unikala přitom již do 165 °C a rezultovala látka $C_4H_4O_5$, kterou nazývají laktid kyseliny vinné. Nad 180 °C následoval úplný rozklad přibližně podle rovnice



Vedle toho však vznikalo určité množství kyseliny pyrohroznové, kyseliny acetoctové aj.

Termogravimetricky sledoval kyselinu vinnou C. Duval [3] a zjistil, že váhové úbytky nastávají již zvolna od bodu tání (~ 170 °C) a rychlost rozkladu náhle vzrůstá při 214 °C. Kyselina zanechávala jen nepatrné množství uhlíku.

Z alkalických solí kyseliny vinné bylo sledováno tepelné chování soli sodnodraselné [4—7], vzbuzující zájem svými segnetoelektrickými vlastnostmi, zatímco jednoduché soli byly dosud sledovány jen kuse. C. Duval [8] uvádí, že kyselý vínan draselný je stálý do 200 °C; podle J. Lamura [9] skýtá neutrální vínan draselný při rozkladu pyrohroznou a octan; F. Mattu a R. Pirisi [10] sledovali tyto látky a kyselinu vinnou diferenční termickou analýzou.

Abychom doplnili tyto kusé údaje, sledovali jsme tepelné chování kyselého i neutrálního vínanu sodného a draselného ve srovnání s kyselinou vinnou, a to přístrojem současně registrujícím křivky vážkové i diferenční termické analýzy. Výchozí látky a produkty odpovídající význačným bodům na křivkách GTA a DTA byly též zkoumány rentgenograficky.

Kyselina vinná byla studována rentgenograficky různými metodami již několikrát [11—21]. Z alkalických solí je opět nejlépe prozkoumán vínan sodnodraselný [27—32]. Sledovány byly též monohydrát hydrovínanu sodného, hydrovínan draselný, dihydrát vínanu sodného, hemihydrát a bezvodý vínan draselný [22—26].

Tabulky Americké společnosti pro testování látek [36] uvádí mezirovinné vzdálenosti a intenzity linií kyseliny vinné a solí $NaC_4H_5O_6 \cdot H_2O$, $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, $KC_4H_5O_6$, $K_2C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ a $K_2C_4H_4O_6$. Pro hydrovínan draselný uvádí vedle toho tyto veličiny A. Ferrari a spolupracovníci [25].

Experimentální část a výsledky

Použité chemikálie byly jakosti p. a. fy Lachema. Hydrovinan sodný a draselný byly připraveny smísením ekvivalentních množství koncentrovaných roztoků kyseliny vinné a neutrálního vínanu. Vylučování hydrovinanu sodného bylo podpořeno přidávkem lihu. Preparáty promyté lihem a éterem byly sušeny při 40 °C.

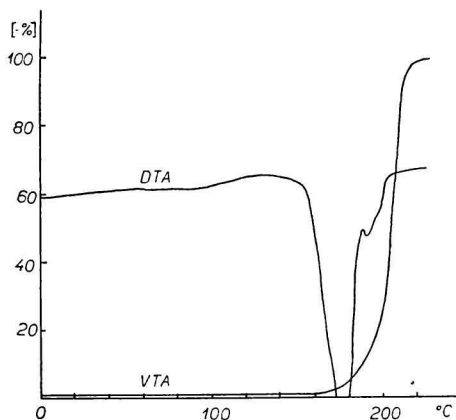
Vázková a diferenční termická analýza jakož i rentgenografie byly prováděny na přístrojích popsanych v předešlých sděleních [33, 34]. Změna materiálu reakční nádoby (keramika—platina) neměla vliv na průběh tepelného rozkladu.

Obsah vody ve výchozích látkách a jejich postupná dehydratace byly sledovány též vázkovým stanovením obsahu alkalického kovu jako síran po mineralizaci vínanové složky a manganometrickým stanovením obsahu vínanu [35].

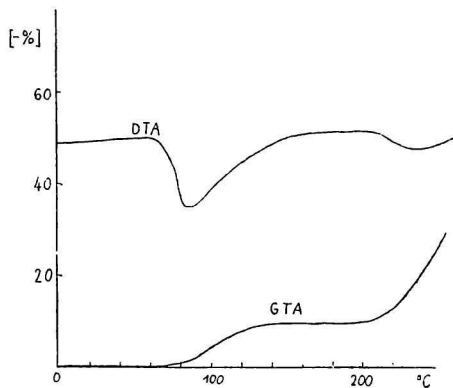
Tepelné chování kyseliny vinné a jejích solí

Tepelné chování kyseliny vinné zachycuje diagram na obr. 1.

Teplota °C	Efekt na křivce DTA, GTA	Úbytek %	Složení
160	začátek prvního endo-efektu	0	$C_4H_6O_6$
180	navázání druhého endo-efektu	1,5	
180	začátek intenzivního rozkladu	1,5	
200	konec endo-efektu	35	
210	ukončení rozkladu	99	



Obr. 1. Termogram kyseliny vinné. Navážka 0,5 g, rychlost ohřevu 1 °C/min. do 210 °C, pak konst. Rozsah DTA 50 μ V, rozsah GTA 0,5 g.



Obr. 2. Termogram hydrovinanu sodného. Navážka 0,2 g, rychlost ohřevu 2 °C/min. do 240 °C. Rozsah DTA 50 μ V, rozsah GTA 0,2 g.

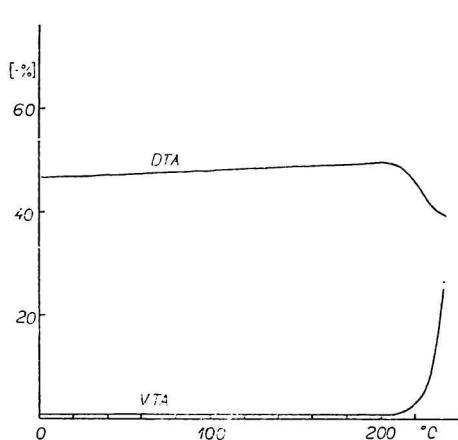
Rozklad je rychlý a zcela spojitý a ani změnami rychlosti záhřevu a navážky nelze zjistit znatelnou diskontinuitu; totéž platí i pro rozklad sodných a draselných solí. Endotermický efekt při rozkladu kyseliny vinné se skončil již v čase, kdy nastala teprve menší část váhových úbytků. U kyseliny i jejích solí je v oblasti rozkladu vlivem silného pouchnutí preparátů citlivost indikace tepelných efektů asi snížena.

Tepelné chování monohydrátu hydrovínanu sodného znázorňuje termogram na obr. 2.

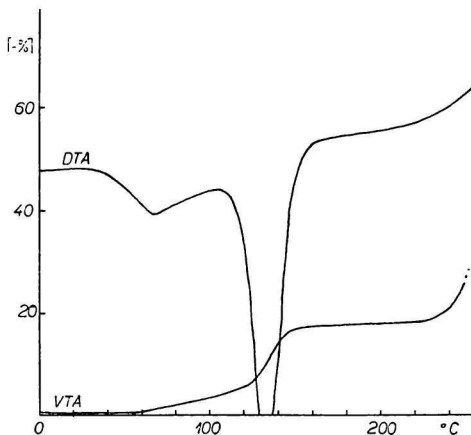
Teplota, °C	Efekt na křivce DTA, GTA	Úbytek %	Složení
80	začátek endo-efektu	0	$\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
80	začátek dehydratace	0	
150	konec endo-efektu	9,5	$\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
150	prodleva	9,5	
210	začátek endo-efektu	9,5	
210	začátek rozkladu	9,5	

Analýzy potvrdily, že výchozí preparát byl definovaným monohydrátem.

Tepelné chování hydrovínanu draselného zachycuje termogram na obr. 3.



Obr. 3. Termogram hydrovínanu draselného. Navážka 1 g, rychlost ohřevu 1 °C/min. do 230 °C. Rozsah DTA 100 μV , rozsah GTA 0,3 g.



Obr. 4. Termogram vlnanu sodného. Navážka 0,5 g, rychlost ohřevu 2 °C/min. do 260 °C. Rozsah DTA 50 μV , rozsah GTA 0,3 g.

Teplota °C	Efekt na křivce DTA, GTA	Úbytek %	Složení
215	začátek endo-efektu	0	$\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$
215	začátek rozkladu	0	

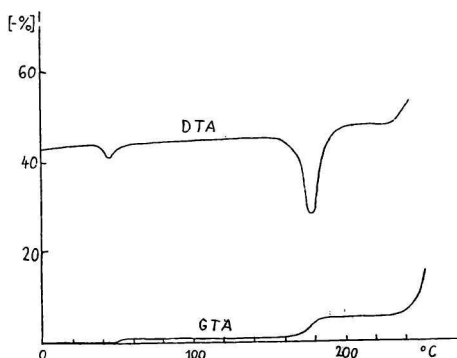
Tepelné chování dihydrátu vlnanu sodného znázorňuje termogram na obr. 4.

Teplota °C	Efekt na křivce DTA, GTA	Úbytek %	Složení
50	začátek endo-efektu	0	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
50	začátek dehydratace	0	
130	navázání druhého endo-efektu	8	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
130	zrychlení dehydratace	8	
150	konec endo-efektu	16	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
150	prodleva	16	
230	začátek exo-efektu	16	
230	začátek rozkladu	16	

Analýzy potvrdily, že výchozí preparát byl definovaným dihydrátem.

Tepelné chování hemihydrátu vínanu draselného uvádí termogram na obr. 5.

Obr. 5. Termogram vínanu draselného. Navážka 0,4 g, rychlost ohřevu 1 °C/min. do 270 °C. Rozsah DTA 50 μV, rozsah GTA 0,3 g.



Teplota °C	Efekt na křivce DTA, GTA	Úbytek %	Složení
50	endo-efekt	1	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
50	ztráta vzdušné vlhkosti	1	
170	začátek endo-efektu	1	
170	začátek dehydratace	1	
200	konec endo-efektu	4,7	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
200	prodleva	4,7	
230	začátek exo-efektu	4,7	
230	začátek rozkladu	4,7	

Analýzy výchozí látky potvrdily přítomnost odpovídajícího množství vzdušné vlhkosti.

Rentgenografie kyseliny vinné a jejích solí

Tab. 1 a 2 uvádějí mezivinné vzdálenosti d a intenzity I odpovídajících interferencí na debyeogramech bezvodého hydrovínanu sodného a vínanu sodného. Bylo použito $\text{CuK}\alpha$ záření a komůrek o průměru 63,6 mm.

Diskuse

Vzhledem k tomu, že starší literatura popisuje několik stechiometrických dehydratačních produktů kyseliny vinné při tepelném rozkladu, byl tento rozklad znovu sledován za použití metod GTA a DTA. Ukázalo se, že nad bodem tání látky, kterému odpovídal první endotermický efekt, docházelo na vzduchu pouze ke spojitému rozkladu, a to bez ohledu na teplotní gradient.

Tepelné sledování alkalických solí kyseliny vinné ukázalo obory teplot stálosti jednotlivých hydrátů. Vedle dosud popisovaných hydratačních stupňů byla zjištěna i při různých rychlostech ohřevu výrazná změna rychlosti dehydratace vínanu sodného při složení monohydrátu $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Přítomnost alkalických kovů zvyšuje teplotu rozkladu ze 180 °C u kyseliny vinné na 210 °C u hydrovínanů a na 230 °C u normálních vínanů. Přitom již u hydro-

Tabuľka I
Debyegram hydrovinanu sodného

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
4,65	30	1,69	40
4,32	30	1,65	20
3,92	100	1,60	10
3,46	50	1,56	30
3,10	30	1,52	30
2,99	10	1,48	20
2,69	20	1,45	10
2,61	10	1,36	30
2,46	80	1,34	40
2,31	30	1,20	10
2,17	40	1,15	20
2,06	30	1,13	20
1,88	40	1,10	20
1,82	30	1,085	30
1,74	10		

Tabuľka 2
Debyegram vinanu sodného

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
8,6	60	2,08	30
5,5	20	2,04	30
4,48	100	1,99	40
3,63	60	1,96	40
3,44	30	1,88	10
3,26	40	1,82	10
3,04	30	1,74	20
2,90	30	1,69	20
2,81	60	1,58	30
2,68	60	1,53	50
2,61	50	1,50	20
2,46	60	1,47	20
2,34	30	1,43	10
2,28	60	1,36	10
2,16	10		

vїnanů slábne endotermický charakter rozkladu a u normálnїch vїnanů se stává zřetelně exotermickým.

Ze sledovaných látěk nebyly dosud tabelovány hodnoty mezirovinných vzdáleností a příslušné intenzity pro bezvodý hydrovїnan a vїnan sodný. Diference zjištěných hodnot u ostatních studovaných látěk proti tabelovaným je v některých případech v hodnotách odečítaných intenzit: u kyseliny vinné a semihydrátu vїnanu draselného se nepodařilo zachytit difrakce o nižších intenzitách. Diference v hodnotách mezirovinných vzdáleností byly pozorovány zejména u hydrovїnanu draselného, kde však ani mezi dosavadními literárními údaji není dostatečná shoda [25, 36]. Debyeogram hydratovaného hydrovїnanu sodného je podstatně bohatší liniemi než udává literatura. U dihydrátu vїnanu sodného a hemihydrátu vїnanu draselného se podařilo zachytit i difrakce menších mezirovinných vzdáleností, než tabeluje ASTM [36]. Difrakce hemihydrátu vїnanu draselného se dehydratací zřetelně nemění, jak plyne i z údajů ASTM, rovněž preparát odpovídající složením monohydrátu vїnanu sodného se čarami shoduje s bezvodým vїnanem. Je pozoruhodné, že ani u draselných solí nebylo dosud na tuto skutečnost upozorněno.

Dovolujeme si poděkovat prof. dr. S. Škramovskému, D. Sc., za zájem a kritické pročetní této práce.

Souhrn

Bylo sledováno tepelné chování kyseliny vinné a kyselého i neutrálnїho vїnanu sodného a draselného termogravimetricky a diferenční termickou analýzou. Výchozí látky i produkty tepelného zpracování byly sledovány rentgenograficky.

ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИННОЙ КИСЛОТЫ А ТАКЖЕ ВИННОКИСЛЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. ФРАЙ, В. ЧАСЛАВСКА

Институт неорганической химии Карловского университета в Праге

Институт металлургии Чехословацкой академии наук в Праге

Изучалось тепловое поведение винной кислоты и кислого и нейтрального виннокислых солей натрия и калия методами термогравиметрии и дифференциального термического анализа. Исходные вещества и продукты тепловой обработки исследовались рентгенографически.

Поступило в редакцию 28. 2. 1962 г.