

VPLYV NIEKTORÝCH SOLÍ NA OPTICKÚ OTÁČAVOSŤ KYSELINY VÍNNEJ

EDUARD PLŠKO

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Vlastnosť vodného roztoku kyseliny pravovínnej otáčať rovinu polarizovaného svetla objavil už Biot [1]. Prídavok niektorých anorganických solí odvodených vo všeobecnosti od slabých kyselín (boritej, antimoničnej, arzeničnej, molybdénovej, volfrámovej a pod.) do vodného roztoku kyseliny pravovínnej zvyšuje v značnej miere jej optickú otáčavosť [2, 3, 4, 5]. E. Darmois [6] vysvetľuje tento jav chemickým pôsobením, pri ktorom v roztoku vzniká nová presne definovaná zlúčenina o vyššej optickej otáčavosti. Podobne možno pozorovať zmenu optickej otáčavosti kyseliny vínnej aj v nevodných roztokoch. Napríklad prídavok benzénu, toluénu a xylénu, ako aj iných organických kvapalín do alkoholického roztoku kyseliny pravovínnej spôsobuje zmenu jeho optickej otáčavosti [7].

Zmenu optickej otáčavosti, ktorá je úplne inej povahy, pozoroval R. de Malleman [8] po pridaní roztoku CaCl_2 do vodného roztoku kyseliny pravovínnej. Prídavok tejto soli vyvoláva prudké zníženie optickej otáčavosti roztoku kyseliny pravovínnej a pri vyššej koncentrácii dokonca jej prechod v lavotočivosť. Neskoršie vykonal ten istý autor podobné pokusy aj s neutrálnymi soľami iných kationov za použitia chloridov a dusičnanov [9]. Nedostatkom týchto prác je, že autor sledoval v každom prípade len jednu zmes o ľubovoľnej koncentrácii a ľubovoľne zvolenom pomere komponentov, pričom merania nerobil pri tej istej teplote, takže z takto získaných výsledkov nie je možné porovnávaním urobiť nijaké uzávery. Za tým účelom boli premerané optické otáčavosti vodných roztokov o stálej koncentrácii kyseliny pravovínnej (v ďalšom len vínnej) a meniacej sa koncentrácii chloridu, bromidu a jodidu sodného, ako aj chloridu horečnatého, vápenatého, strontnatého a bárnateho. Pre porovnanie sa vykonal aj merania za použitia vínanu sodného.

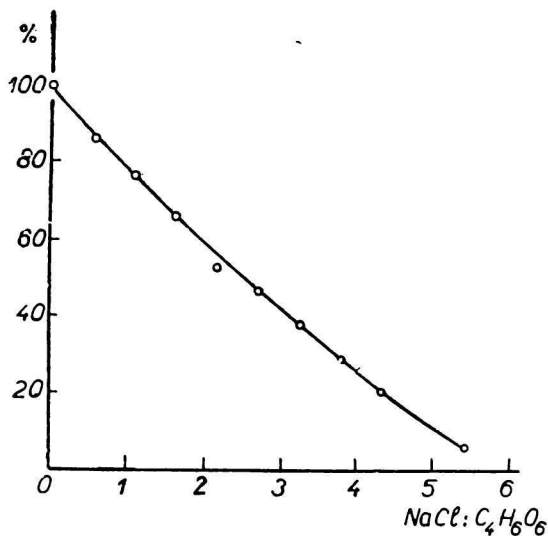
Experimentálna časť

Koncentrácia kyseliny vínnej sa stanovila titráciou lúhom sodným na fenolftaleín, pričom titer lúhu sa zistil pomocou presného návažku kyseliny vínnej p. a. za tých istých podmienok, ako sa titrovalo [10]. Koncentrácia chloridov, bromidov a jodidov sa stanovila potenciometrickou titráciou roztokom dusičnanu strieborného.

Optická otáčavosť sa merala klinovým sacharimetrom fy. Frič s presnosťou odčítania na 0,1 °V. Pracovalo sa pri vlnovej dĺžke 589 m μ . Použitá polarimetrická trubica bola dlhá 40 cm. Všetky merania sa robili pri teplote 20 °C, pričom konštantná teplota skúmaného roztoku sa priebehom polarimetovania udržiavala preháňaním vody teplej 20 °C z Höpplerovho ultratermostatu cez temperačný plášť polarimetrickej trubice. Každé odčítanie sa vykonalo desaťkrát; uvedená hodnota je aritmetickým priemerom nameraných hodnôt.

V práci použité chemikálie boli čistoty p. a.

Merania pri kyseline vínnej sa vykonali takým spôsobom, že do 5 ml nasýteného roztoku sa z byrety pridalo určité množstvo roztoku sledovanej soli a zmes sa doplnila na objem 30 ml vodou. Takto pripravené roztoky o konštantnom obsahu kyseliny vínnej sa ihneď po príprave polarimetovali. Výsledky týchto meraní sú na obr. 1—7; na osi úsečiek je uvedený pomer mólov soli pridanych na jeden mól kyseliny vínnej a na osi poradnic otáčavosť tohto roztoku v percentách, pričom za 100 % bola zvolená otáčavosť roztoku čistej kyseliny vínnej tej istej koncentrácie. Lavotočivosť je označená záporným znamienkom.

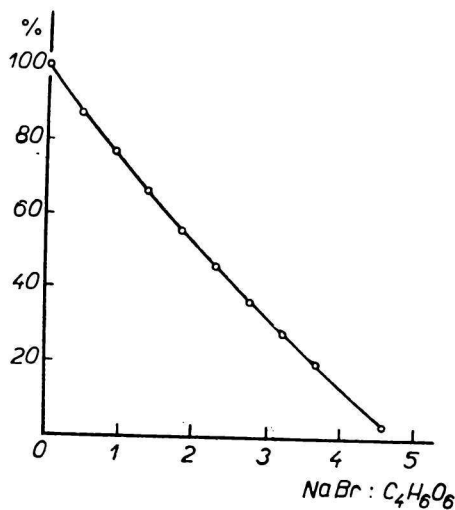


Obr. 1. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — chlorid sodný.

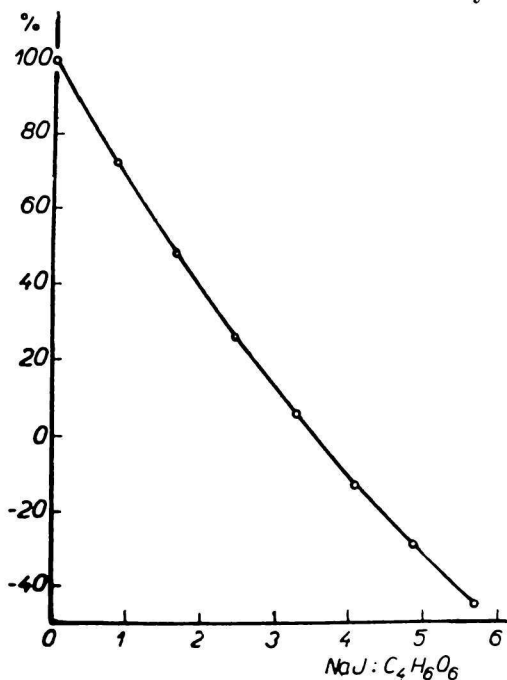
V prípade vínanu sodného sa použilo vždy 10 ml 1,5 M roztoku, do ktorého sa pridávalo rôzne množstvo roztokov soli, a získaná zmes sa doplnila na 30 ml. Grafické znázornenie výsledkov je na obr. 8, pričom vynesené hodnoty majú ten istý význam ako pri kyseline vínnej.

Diskusia

Ako vidieť na obr. 1—7, prídavok všetkých použitých solí spôsobuje monotónne klesanie optickej otáčavosti roztoku kyseliny vínnej. Z toho možno usudzovať, že medzi týmito soľami a kyselinou vínnou nevznikajú za daných

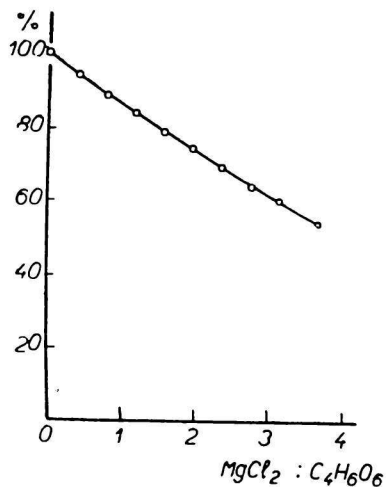


Obr. 2. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — bromid sodný.



Obr. 3.

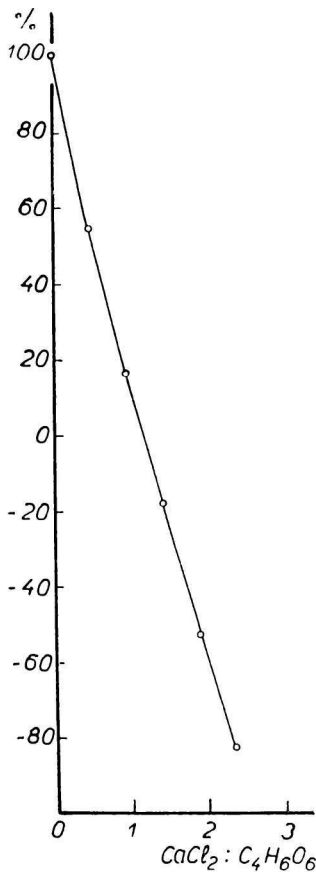
Obr. 3. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — jodid sodný.



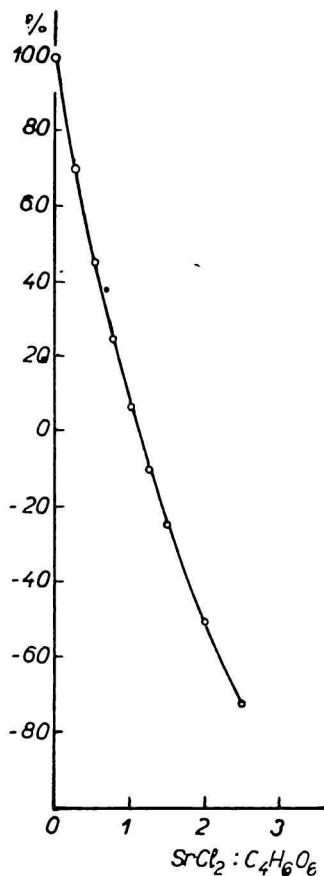
Obr. 4.

Obr. 4. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — chlorid horečnatý.

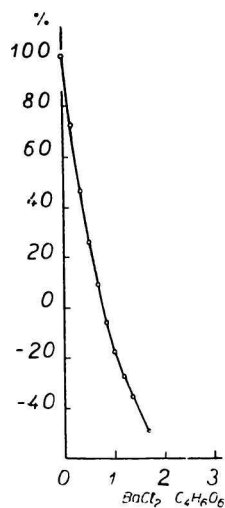
podmienok nijaké zlúčeniny o presne definovanom zložení. Vplyv rovnakého prídavku solí je však v každom prípade iný. Podľa toho, ako silne ovplyvňujú sledované anióny otáčavosť roztoku kyseliny vínnej, môžeme ich usporiadať do tohto radu: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$. Sledované kationy ovplyvňujú otáčavosť roztoku kyseliny vínnej v takomto poradí: $\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Poradie aniónov i kationov z hľadiska ich účinnosti na optickú



Obr. 5.



Obr. 6.



Obr. 7.

Obr. 5. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — chlorid vápenatý.

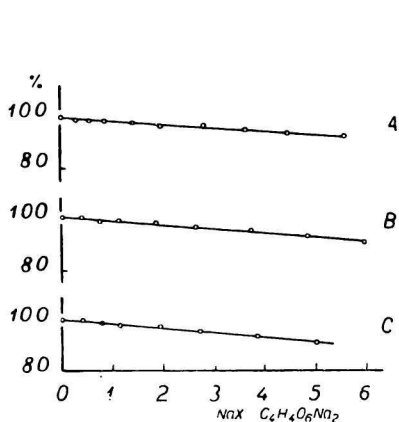
Obr. 6. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — chlorid strontnatý.

Obr. 7. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave kyselina vínna — chlorid bárnatý.

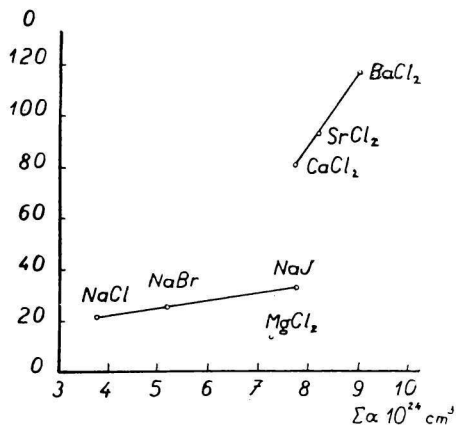
otáčavosť roztoku kyseliny vínnej súhlasí s ich usporiadaním podľa stúpajúceho polarizačného koeficienta [11]. Považujme za mieru ovplyvnenia optickej otáčavosti roztoku kyseliny vínnej (O) rozdiel v percentách, o ktorý je otáčavosť sústavy menšia od pôvodnej pri pomere mólov soli ku kyseline vínnej 1 : 1.

Tento spôsob vyjadrenia ovplyvnenia optickej otáčavosti môžeme použiť za podmienky, že počiatočná koncentrácia kyseliny vínnej bola vo všetkých prípadoch rovnaká, takže rôzny priebeh závislosti optickej otáčavosti od koncentrácie pri roztoku kyseliny vínnej a roztokoch obsahujúcich soli nemá v danom prípade na uvedené hodnoty vplyv.

Takýmto spôsobom získané hodnoty sú uvedené v tab. 1.



Obr. 8.



Obr. 9.

Obr. 8. Závislosť optickej otáčavosti (v percentách) v sústave vínan sodný — A. chlorid sodný, B. bromid sodný, C. jodid sodný.

Obr. 9. Závislosť ovplyvnenia optickej otáčavosti (O) od súčtu polarizačných koeficientov iónov jednotlivých soli.

T a b u l k a 1

Soľ	NaCl	NaBr	NaJ	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
O	21,5	25,1	33,3	13,8	81,7	93,5	117,5
$\Sigma \alpha \cdot 10^{24} \text{ cm}^3$	3,757	5,177	7,757	7,243	7,692	8,16	9,00

V tej istej tabulke sú udané aj hodnoty súčtu polarizačného koeficienta katiónu a aniónu danej soli [11].

Z grafického znázornenia závislosti ovplyvnenia optickej otáčavosti roztokov kyseliny vínnej rozličnými soľami pri molárnom pomere 1 : 1 od súčtu polarizačných koeficientov katiónu a aniónu pridávanej soli (obr. 9) za daných

pôdmiенок vidieť, že ovplyvnenie optickej otáčavosti roztoku kyseliny vínnej je pre ióny jednotlivých skupín periodickej sústavy lineárnou funkciou ich polarizovateľnosti.

Ďalším pozoruhodným faktom je, že hodnota ovplyvnenia optickej otáčavosti roztoku kyseliny vínnej chloridom horečnatým neleží na predĺžení priamky spojujúcej hodnoty ovplyvnenia soľami kovov žieravých zemín, z čoho vyplýva, že nie je správne priradovať horčík ku kovom žieravých zemín, ako sa na to už poukázalo [12].

Ovplyvnenie optickej otáčavosti roztoku vínanu sodného prídavkom soli je nepomerne menšie než pri kyseline vínnej, ako to vyplýva z tab. 2, kde hodnoty O_s v medziach meracích chýb takmer rovnaké. Ovplyvnenie optickej otáčavosti roztoku vínanu sodného soľami kovov žieravých zemín nebolo možné vykonať pre malú rozpustnosť vzniknutých produktov.

Т а б у л к а 2

Soľ	NaCl	NaBr	NaJ
O	1,13	0,96	1,00

Na základe veľkého rozdielu v chovaní optickej otáčavosti kyseliny vínnej a vínanu sodného, ktorého roztok je dokonale disociovaný, možno usudzovať, že pri kyseline vínnej sa polarizačným pôsobením pridaných solí zmení jej disociácia, čo vyvolá zmenu optickej otáčavosti.

Сúhrn

Sledovalo sa zníženie optickej otáčavosti roztokov kyseliny vínnej a vínanu sodného prídavkom solí. Veľkosť zníženia optickej otáčavosti roztoku kyseliny vínnej je v jednotlivých skupinách periodickej sústavy lineárnou funkciou polarizovateľnosti iónov pridanej soli. Pri vínane sodnom je ovplyvnenie prídavkom solí nepomerne menšie.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ НА ОПТИЧЕСКУЮ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

ЭДУАРД ПЛШКО

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

В работе исследуется понижение оптической деятельности растворов винной кислоты и винокислого натрия в присутствии солей (NaCl, NaBr, NaJ, MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂).

Величина понижения оптической деятельности раствора винной кислоты в отдельных группах периодической системы пропорциональна поляризуемости ионов прибавленной соли. Что касается влияния солей на оптическую деятельность раствора винокислого натрия, оно гораздо меньше чем у растворов винной кислоты.

Поступило в редакцию 25. 6. 1956 г.

INFLUENCE OF SOME SALTS ON THE OPTICAL ACTIVITY
OF TARTARIC ACID

EDUARD PLŠKO

Slovak Academy of Sciences, Chemical Institute, Department of Inorganic Chemistry,
Bratislava

The present work investigates the reduction of the optical activity of solutions of tartaric acid and sodium tartarate caused by addition of salts (NaCl , NaBr , NaI , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2).

The value of the reduction of the optical activity of solutions of tartaric acid is, in each group of the periodic system, proportional to the polarizability of ions of added salts.

The influence of salts on the optical activity of sodium tartarate is disproportionally smaller than in the case of tartaric acid.

Received June 25, 1956

LITERATÚRA

1. Biot J. B., *Ann. Chim. Phys.* **10**, 385 (1819). 2. Gernez D., *C. r. Acad. Sci.* **105**, 803 (1887). 3. Gernez D., *C. r. Acad. Sci.* **104**, 783 (1887). 4. Gernez D., *C. r. Acad. Sci.* **106**, 1527 (1888). 5. Gernez D., *C. r. Acad. Sci.* **108**, 942 (1889). 6. Darmois E., *C. r. Acad. Sci.* **171**, 349 (1920). 7. Příbram R., *Chem. Ber.* **22**, 6 (1889). 8. de Malleman R., *C. r. Acad. Sci.* **171**, 950 (1920). 9. de Malleman R., *C. r. Acad. Sci.* **172**, 150 (1921). 10. Kolthof I. M., Stenger V. A., *Objemnyj analiz II*, Moskva 1952, 139. 11. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chimii*, Moskva 1952, 735. 12. Szabó G. Z., *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **4**, 129 (1954).

Došlo do redakcie 25. 6. 1956