

## VÍNANY ZINEČNATÉ

J. LOUB, V. FREI

Ústav anorganické chemie Karlovy university v Praze

Při laboratorní teplotě existuje vínan zinečnatý jako dihydrát. Vzniká reakcí zinku s kyselinou vinnou [1] nebo srážením roztoku zinečnatých solí roztoky alkalických vínanů [2—6] nebo kyseliny vinné [5, 7]. Je to velmi jemně krystalická látka [3] málo rozpustná ve vodě [3, 4] (0,022 g ve 100 ml při 20 °C [2]). S. U. Pickering [4] uvádí i rozpustnější formu (0,9 g ve 100 ml vody při 8 °C), která vzniká v koncentrovaných roztocích vínanů a zinečnatých solí a rychle přechází v běžnou modifikaci. Vínan zinečnatý je rozpustný v roztocích alkalických hydroxydů a amoniaku [3, 8], zavařením roztoku se však vylučuje kysličník zinečnatý [3, 9].

Hemihydrát vínanu se udánlivě vylučuje z alkalizovaných roztoků a neztrácí vodu do 200 °C [1]. Bezvodá látka vzniká z dihydrátu při 120—150 °C [10], resp. nad 150 °C [11]. Za nízkých teplot skýtvá vínan zinečnatý též mono- a diamoniakát [10]. Je znám rovněž mesovínan [11, 12] a racemický vínan zinečnatý [13].

Řidčeji jsou popisovány složitější sloučeniny. Látka o složení  $\text{Na}_2\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_6$  byla získána působením lihu z roztoku o odpovídajícím poměru vínanu sodného, síranu zinečnatého a hydroxydu sodného [7, 14] nebo z roztoku vínanu zinečnatého a hydroxydu sodného [6]. Látka o složení  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  vznikla působením lihu na roztok vínanu sodného a síranu zinečnatého v prostředí právě ještě kyselém na fenolftalein [5, 15—17], když roztok obsahuje alespoň tři molekuly vínanu na jeden zinečnatý kation. Mimo to byly jako sloučeniny popsány zřejmě směsi o složení  $\text{NaZnC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 11\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  a  $\text{Na}_2\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  [15].

Cílem této práce bylo prověřit existenci a chování popisovaných látek fyzikálně chemickými metodami — rentgenografií, vázkovou a diferenční termickou analýzou —, kterých dosud nebylo při výzkumu vínanů zinečnatých použito.

## Experimentální část a výsledky

Použité chemikálie byly čistoty p. a. fy Lachema, vyjma vínanu sodného a dusičnanu zinečnatého, které byly čistoty puriss. a kysličníka olovnatoolovičitého čistoty pur.

Obsah zinku v preparátech byl stanovován komplexometricky [18]. Látky ve vodě nerozpustné byly rozpouštěny v minimálním množství kyseliny sírové a pH roztoku bylo předepsaným způsobem upraveno amoniakálním pufrem. Bylo zjištěno, že při stanovení zinku tímto způsobem nevadí přítomnost vínanové složky. To je ve shodě s literárními údaji, podle kterých stálost vínanového komplexu zinku není větší než stálost amokomplexů zinku [19—24].

Obsah vlnanu byl stanovován oxydací jednak manganistanem draselným, jednak octanem olovičitým. Manganometrické stanovení bylo prováděno v kyselém prostředí [25], nemohlo však být vždy použito pro občasnou nedostačující čistotu prodejné kyseliny sírové.

Proto bylo též použito oxydace vlnanu octanem olovičitým za retitrace nadbytku této látky hydrochinonem [26—29] za potenciometrické indikace platinovou elektrodou s referentní nasycenou kalomelovou elektrodou na přístroji Multoskop-Lp.

Sodík byl stanovován jako síran sodný ve směsi se síranem zinečnatým. Po spálení organické složky byl zbytek navlhčen kyselinou sírovou a zahříván v elektrické pícece při 400 °C do konstantní váhy (přibližně dvě hodiny). Po odečtení množství zinku nalezeného komplexometricky byl zjištěn obsah sodíku. Průměrná chyba této metody byla při kontrolním stanovení menší než  $\pm 0,3$  %.

Obsah vody v preparátech byl po stanovení ostatních složek zjištěn dopočtením do 100 % a byl kontrolován odečtením z křivek vážkové termické analýzy.

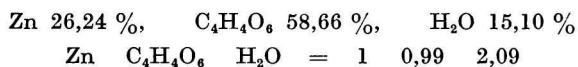
Debyegramy byly zhotoveny na rentgenovém přístroji Mikrometa, n. p., Chirana s kobaltovou anodou a železným filtrem při napětí 30 kV a proudu 20 mA. Obvod komůrky byl 18 cm. Snímky byly vyhodnoceny vizuálně na komparátoru Chirana podle subjektivní stupnice intenzit čar 1 až 4.

Termogramy GTA a DTA byly zhotoveny na termovahách v Hutnickém ústavu ČSAV v Praze [30].

#### *Preparační část*

Vlnan zinečnatý byl připravován z dusičnanu zinečnatého, který je slaběji komplexní než síran, a z vlnanu sodného. Výchozí látky byly míšeny ve formě jednomolárních roztoků. Ježto hydrolyza roztoku dusičnanu byla potlačována kyselinou dusičnou, byla reakční směs neutralizována potřebným množstvím koncentrovaného roztoku hydroxydu sodného.

Vlnan zinečnatý sa vylučoval z roztoku až zavařením, byl odsát na fritě č. 1, promyt několikrát vodou, lihem a éterem a sušen při laboratorní teplotě. Složením odpovídal dihydrátu uváděnému v literatuře  $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :



Za chladu byl vlnan zinečnatý připraven analogicky ze síranu (výchozí roztok půlmolární). Preparát se vyloučil z reakčního roztoku po několika dnech stání v lednici jako mikrokrytalická krusta. Ze směsi 0,05 M roztoků výchozích solí krystaloval po několika týdnech preparát zřetelně makrokrytalický. Takto získané látky byly složením totožné s preparáty připravenými z dusičnanu.

Pokus připravit monokrystaly vlnanu zinečnatého krystalizací ze zahřívání amoniakálního roztoku postupem používaným u vlnanů některých kovů [31] byl neúspěšný, neboť se vylučoval kysličník zinečnatý.

Dále byla reprodukována příprava zinečnatoalkalických vlnanů uváděných v úvodu [6, 5, 15—17]. Ačkoliv byly dodržovány předepsané podmínky přípravy, byly získány produkty odlišného a nestechiometrického složení. Ve všech případech šlo tu o srážení lihem reakční směsi vzniklé mísením roztoku zinečnaté soli, vlnanu a hydroxydu sodného v různé koncentraci a různém poměru. Získané látky byly vesměs jemně práškovité následujícího složení:

Pro látku uváděného složení  $\text{Na}_2\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_8$  [7, 14, 6]:

$$\begin{array}{l} \text{Na } 18,98\text{—}20,64 \%, \quad \text{Zn } 19,79\text{—}20,87 \%, \quad \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8 \text{ } 42,40\text{—}45,39 \% \\ \text{Na} \quad \text{Zn} \quad \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8 = 2,58\text{—}2,96 \quad 1 \quad 0,96\text{—}0,97 \end{array}$$

Látka obsahovala též zřetelné množství uhličitanu.

Pro  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  [15]:

$$\begin{array}{l} \text{Na } 7,19\text{—}8,18 \%, \quad \text{Zn } 14,09\text{—}16,65 \%, \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{ } 59,70\text{—}60,10 \%, \\ \quad \quad \quad \text{H}_2\text{O } 15,06\text{—}18,02 \% \\ \text{Na} \quad \text{Zn} \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \quad \text{H}_2\text{O} = 1,22\text{—}1,65 \quad 1 \quad 1,61\text{—}1,89 \quad 3,50\text{—}4,64 \end{array}$$

Tyto preparáty obsahovaly vodu, neboť na rozdíl od citovaných prací nebyly sušeny při zvýšené teplotě. Při teplotě uváděné v literatuře již žloutnou začínajícím rozkladem.

Pro  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  [5, 16, 17]:

$$\begin{array}{l} \text{Na } 13,54 \%, \quad \text{Zn } 14,58 \%, \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{ } 70,35 \%, \quad \text{H}_2\text{O } 1,53 \% \\ \text{Na} \quad \text{Zn} \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \quad \text{H}_2\text{O} = 2,64 \quad 1 \quad 2,15 \quad 0,38 \end{array}$$

Pro  $\text{NaZnC}_4\text{H}_3\text{O}_8 \cdot 11\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  [15]:

$$\begin{array}{l} \text{Na } 25,90\text{—}26,19 \%, \quad \text{Zn } 1,74\text{—}1,85 \%, \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{ } 69,47\text{—}69,98 \% \\ \text{Na} \quad \text{Zn} \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = 39,8\text{—}42,8 \quad 1 \quad 16,9\text{—}17,8 \end{array}$$

Pro  $\text{Na}_2\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  [15]:

$$\begin{array}{l} \text{Na } 28,36\text{—}28,43 \%, \quad \text{Zn } 1,76\text{—}1,89 \%, \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{ } 69,31\text{—}69,52 \% \\ \text{Na} \quad \text{Zn} \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 = 42,7\text{—}45,8 \quad 1 \quad 16,4\text{—}17,6 \end{array}$$

Látky, které byly preparovány ze síranu zinečnatého, obsahovaly zřetelné množství síranových iontů. Při přípravě látek bylo dodržováno i předepsané množství etanolu. Pokud v citovaných pracích nebylo jeho množství udáno, bylo jej přidáno tolik, aby se vyloučila pouze část přítomných solí. Bylo zjištěno, že při změně množství etanolu se měnilo i složení vyloučených látek.

Závěrem byl proveden pokus získat látku bitartaratového typu reakcí vínanu zinečnatého s odpovídajícím množstvím dvoumolárního roztoku vínanu sodného. Reakční směs po chvíli roztírání téměř ztuhla a byla zbavena vody roztíráním a promýváním metanolem a éterem. Složením odpovídala dihydrátu  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

$$\begin{array}{l} \text{Na } 10,20 \%, \quad \text{Zn } 14,68 \%, \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \text{ } 66,43 \%, \quad \text{H}_2\text{O } 8,68 \% \\ \text{Na} \quad \text{Zn} \quad \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \quad \text{H}_2\text{O} = 1,97 \quad 1 \quad 1,99 \quad 2,14 \end{array}$$

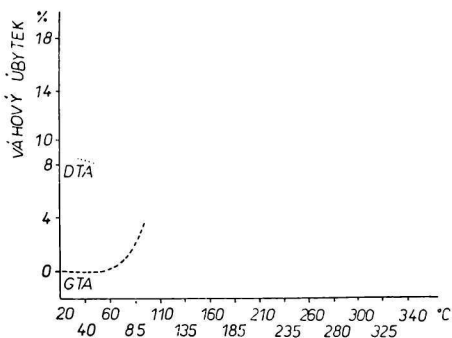
Individuálnost takto získané látky je diskutována dále.

#### *Rentgenografie*

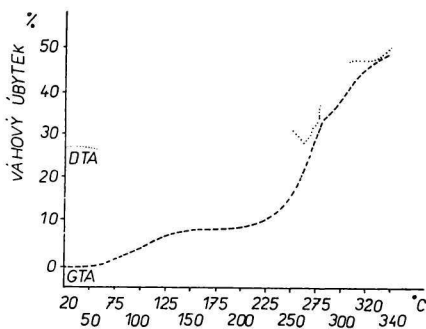
Pro srovnání debyeogramů získaných látek byly nejprve pořízeny snímky výchozích látek a možných rozkladných produktů: vínanu sodného dihydrátu i bezvodého [34] a kysličníku zinečnatého získaného sušením při 140 °C hydroxydu zinečnatého sraženého z roztoku síranu zinečnatého hydroxydem sodným [32, 33].

#### *Gravimetrická a diferenční termická analýza*

Těmito metodami byl sledován dihydrát vínanu zinečnatého a dihydrát bitartaratozinečnanu dvojsodného (obr. 1 a 2). Pro srovnání viz za stejných podmínek pořízený termogram dihydrátu vínanu sodného [34].



Obr. 1. Dihydrát vínanu zinečnatého. Navážka 0,5 g, rozsah GTA 0,1 g, rozsah DTA 100  $\mu$ V, teplotní program 2,5  $^{\circ}$ C/min.



Obr. 2. Dihydrát bitartaratozinečnanu dvojsodného. Navážka 0,5 g, rozsah GTA 0,3 g, rozsah DTA 100  $\mu$ V, teplotní program 2,5  $^{\circ}$ C/min.

Dehydratace vínanu zinečnatého probíhá od 60  $^{\circ}$ C do 135  $^{\circ}$ C symetrickou endotermickou vlnou, výše pak nastává pozvolně se zrychlující rozklad. Teprve nad 300  $^{\circ}$ C je provázen silným exotermickým efektem. Bitartarátový komplex se začíná dehydratovat již při 45  $^{\circ}$ C, pochod však je skončen až při 175  $^{\circ}$ C. Provázející endotermický efekt jeví diskontinuitu při 110  $^{\circ}$ C. Nad 200  $^{\circ}$ C nastává postupně rozklad sloučeniny.

## Diskuse

Příprava dihydrátu vínanu zinečnatého reprodukovaná za obyčejné i zvýšené teploty potvrdila údaje literatury a ze směsi zředěných roztoků výchozích látek se podařilo dlouhodobou krystalizací získat makroskopicky krystalický preparát.

Naproti tomu se však nepodařilo reprodukovat udávanou přípravu vínanů zinečnatoalkalických. Získané látky byly nestechiometrického složení a závislost složení na množství lihu použitého na jejich vyloučení ukazuje, že jde o směsi.

Na debyegramech preparátů připravených podle F. S. Špileva, M. E. Cimblera a J. P. Mathieua byly zjištěny linie, které lze vesměs připsat výchozím látkám nebo jejich rozkladným produktům. Tak čáry preparátů označených jako  $\text{Na}_2\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_6$  [6] mohou být v mezích experimentální chyby přisouzeny dihydrátu vínanu sodného, kysličníku a bezvodému vínanu zinečnatému, čáry  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  [15] dihydrátu vínanu sodného a zinečnatého, čáry  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$  [5, 6, 17] bezvodému vínanu sodnému a zinečnatému, čáry  $\text{NaZnC}_4\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 11\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  a  $\text{Na}_2\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 11\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  [15] bezvodému vínanu sodnému a zinečnatému a kysličníku zinečnatému. Snímky preparátů i srovnávacích látek jsou však tak bohaté liniemi, že nelze vyloučit i přítomnost dalších známých (síranů, uhličitany) i neznámých látek.

Zdá se tedy, že reprodukováné preparáty jsou pouhými směsami a popisované stechiometrické složení bylo zřejmě jen nahodilé.

Předběžný výzkum roztoků ukázal, že bitartaratozinečnatý anion je tak nestálý, že je ve zředěných roztocích téměř zcela štěpen [24]. Proto se při přípravě vycházelo z pevného vínanu zinečnatého a stechiometrického množství téměř nasyceného roztoku vínanu sodného. Látka takto získaná o složení  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vykazovala také linie, které bylo možno v mezích experimentální chyby připisat výchozím dihydrátům vínanu sodného a zinečnatého, avšak poměr intenzit těchto čar byl často rozdílný od poměru ve výchozích látkách a některé jejich silné linie chyběly. Získaná látka však jevila nové intenzivní linie v oblasti velkých mezirovinných vzdáleností.

Zdá se tedy, že jde o nového jedince, ačkoliv použitý způsob přípravy může vést k pouhé směsi. Též hydratace této látky je menší než obsah hydrátové vody výchozích látek, ačkoliv žádná z nich se působením metanolu nedehydratuje. Při rozpouštění preparátu ve vodě se ovšem vylučuje ihned vínan zinečnatý, podle stupně rozkladu, který je dán konstantou nestálosti bitartaratozinečnatého aniontu [24].

Výsledky GTA a DTA potvrdily rovněž, že získaný bitartaratozinečnatý  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se chová odlišně od látek výchozích. Ztráta vody nastávala již při mírně zvýšené teplotě, avšak rozklad vínanové složky probíhal při vyšší teplotě než u vínanu zinečnatého. Současně s tím byly z GTA křivek opraveny starší údaje o dehydrataci vínanu zinečnatého [10, 11].

*Děkujeme prof. dr. S. Škramovskému, D. Sc., za zájem a cenné připomínky při této práci.*

### Souhrn

Při reprodukci přípravy dosud popisovaných vínanů zinečnatých se ukázalo, že chemickým jedincem je z nich pouze vínan  $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Modifikací přípravy byl získán zřejmě v dostatečně čistém stavu také bitartarátový komplex  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ . Obě látky byly sledovány rentgenograficky a metodami váhové a diferenční termické analýzy.

### ТАРТРАТЫ ЦИНКА

И. ЛОУБ, В. ФРАЙ

Институт неорганической химии Карловского университета в Праге

При воспроизведении приготовления уже описанных тартратов цинка было показано, что химическим индивидом является из них лишь  $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Модификацией метода приготовления был получен очевидно в достаточно чистом виде также битартратовый комплекс  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ . Оба вещества были изучены методами рентгенографии и весового и дифференциального термического анализа.

Поступило в редакцию 28. 2. 1962 г.

## ZINKTARTRATE

J. LOUB, V. FREI

Institut für anorganische Chemie an der Karlsuniversität in Prag

Bei der Reproduktion der bisher beschriebenen Zinktartrate hat es sich gezeigt, dass unter diesen nur das Zinktartrat  $ZnC_4H_4O_6$  ein chemisches Individuum ist. Durch eine Modifikation der Herstellung hat man offensichtlich in ausreichend reinem Zustand auch den Bitartrat-Komplex  $Na_2Zn(C_4H_4O_6)_2$  erhalten. Beide Stoffe wurden röntgenographisch und mittels der Methoden der gravimetrischen und der Differentialthermoanalyse untersucht.

In die Redaktion eingelangt den 28. 2. 1962

## LITERATURA

1. Frisch K., J. prakt. Chem. 97, 268 (1866). — 2. Cantoni M. H., Zachoder M. F., Bull. soc. chim. France (3) 33, 747 (1905). — 3. Werther, J. prakt. Chem. 32, 385 (1844). — 4. Pickering S. U., J. Chem. Soc. 109, 240 (1916). — 5. Cimbler M. E., Děrenovskij V. I., Ukrajn. chim. ž. 23, 454 (1957). — 6. Mathieu J. P., Bull. soc. chim. France (5) 1, 1713 (1934). — 7. Mathieu J. P., Compt. rend. 198, 251 (1934). — 8. Schiff H., Ann. 125, 146 (1863). — 9. Rose H., Pogg. Ann. 47, 339 (1839); *Gmelins Handbuch — Zink*, Leipzig 1924, 256. — 10. Spacu G., Voichescu P., Z. anorg. Chem. 227, 129 (1936).
11. Hecke F., Österr. Chemiker-Ztg. 31, 28 (1928). — 12. Kiliani H., Ber. 48, 347 (1915). — 13. Fresenius R., Ann. 41, 1 (1842). — 14. Mathieu J. P., Compt. rend. 198, 576 (1934). — 15. Špilev F. S., Trudy Voroněž. gos. univ. 10, 4, 83 (1939). — 16. Cimbler M. E., Trudy Kiev. Gidromelior. Inst. 6, 265 (1956); Ref. ž. chim. 13991 (1958). — 17. Cimbler M. E., Prosjanik N. S., Ukrajn. chim. ž. 19, 282 (1953). — 18. Přibil R., *Komplexometrie I*, Praha 1957, 32. — 19. Pjatnickij I. V., Ž. anal. chim. 6, 119 (1951). — 20. Spike C. G., Parry R. W., J. Am. Chem. Soc. 75, 3770 (1953).
21. Bjerrum J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions*, Copenhagen 1941, 162. — 22. Jacimirskij K. B., Vasiljev V. P., *Konstanty něstojkosti kompleksnych sojediněnij*, Moskva 1959, 89. — 23. Irving H., Williams R. J. P., J. Chem. Soc. 1953, 3192. — 24. Frei V., Loub J., Collection ( v tisku). — 25. Frei V., Čs. farm. (v tisku). — 26. Criegee R., Büchner E., Ber. 73, 563 (1940). — 27. Berka A., Anal. Chim. Acta 24, 171 (1961). — 28. Berka A., Vulterin J., Zýka J., *Novější oxydačně-redukční odměrné metody I*, Praha 1959, 291. — 29. Berka A., Dvořák V., Němec I., Zýka J., Anal. Chim. Acta 23, 380 (1960). — 30. Blažek A., Hutnické listy 12, 1096 (1957).
31. Hayek E., Hohenlohe—Profanter M., Marcie B., Beetz E., Angew. Chem. 70, 307 (1958). — 32. DeForcrand, Ann. chim. phys. (7) 27, 26 (1902); *Gmelins Handbuch — Zink*, Leipzig 1924, 139. — 33. Gondriaan F., Rec. trav. chim. 39, 505 (1920). — 34. Frei V., Čáslavská V., Chem. zvesti 16, 794 (1962).

Do redakce došlo 28. 2. 1962

Adresa autorů:

Josef Loub, Václav Frei, C. Sc., Praha 2, Albertov 2030, Ústav anorganické chemie KU.