

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

Jiří Mach; František Březina

Stanovení disociačních konstant kyseliny jablečné

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 307--311

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119889>

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

STANOVENÍ DISOCIAČNÍCH KONSTANT
Kyseliny jablečné

JIRÍ MACH A FRANTIŠEK BŘEZINA
(Došlo dne 21. června 1967)

Disociační konstanty kyseliny jablečné bylo třeba určit pro výpočet rovnovážných konstant komplexních sloučenin lantanidů s kyselinou jablečnou. První a druhá disociační konstanta byla stanovena již více autory (např. [1—4]); jejich hodnoty se podle literárních údajů pohybují nejčastěji v rozmezí $K_1 = 3,99 \cdot 10^{-4}$ (Ostwald [1]), $K_2 = 5,5 \cdot 10^{-6}$ (Wegscheider [1]) až $K_1 = 5,5 \cdot 10^{-4}$ a $K_2 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ [3]. Třetí disociační konstanta dosud stanovena nebyla.

Stanovení prvních dvou disociačních konstant jsme provedli jednak metodou potenciometrické titrace kyseliny jablečné hydroxidem draselným, jednak měřením pH a vodivosti v roztocích samotné kyseliny. Měření byla prováděna za týchž podmínek, za nichž jsou sledovány vlastní komplexotvorné systémy $\text{Ln}^{3+}-\text{H}_3\text{Mal}^*$ —KOH.

Výpočet disociačních konstant byl v prvním případě proveden postupem uvedeným v (5). V druhém případě byl postupně zředován původní roztok o koncentraci 0,4 mol $\text{H}_3\text{Mal}/1$ a při výpočtu na základě naměřených hodnot pH jsme vycházeli z rovnice:

$$C_{\text{H}_3\text{Mal}} = [\text{H}_3\text{Mal}] + [\text{H}_2\text{Mal}^-] \quad (\text{I})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{Mal}^-] \quad (\text{II})$$

Disociační konstanta K_1 je potom určena rovnicí:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Mal}^-]}{[\text{H}_3\text{Mal}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{H}_3\text{Mal}} - [\text{H}^+]} \quad (\text{III})$$

kde $C_{\text{H}_3\text{Mal}}$ je celková koncentrace kyseliny. Výpočet z vodivostních měření byl proveden podle (6). Výsledky jsou přehledně shrnuty v následujících tabulkách.

Dosažené výsledky jsou vcelku v dobré shodě s literárními údaji z novější doby (např. Timberlake [3] uvádí hodnoty $\text{p}K_1 = 3,28$, $\text{p}K_2 = 4,72$; v našem případě: $\text{p}K_1 = 3,39$ a $\text{p}K_2 = 4,90$).

*) $\text{Mal} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6$.

STANOVENÍ TŘETÍ DISOCIAČNÍ KONSTANTY KYSELINY JABLEČNÉ

Třetí disociační konstanta dosud stanovena nebyla. Pro její stanovení jsme použili Krebs—Speakmanovu metodu [7], která je založena na měření rozpustnosti.

Poněvadž disociace vodíkového atomu hydroxylové skupiny v kyselině jablečné spadá do silně alkalické oblasti (kolem pH 13), byla rozpustnost BaHMal sledována v roztocích hydroxidu draselného, jehož koncentrace se pohybovala v rozmezí $3,16 \cdot 10^{-2}$ až $6,32 \cdot 10^{-1}$ grekv./l (tj. při pH = 12,35 až 13,76).

Tabulka 1

Stanovení první a druhé disociační konstanty kyseliny jablečné metodou potenciometrické titrace

40 ml 0,01 m H ₂ Mal + + ml 0,174 m KOH	ekv. KOH	pH	K ₁ · 10 ⁴	K ₂ · 10 ⁵
0	0	2,76	3,66	
0,23	0,1	2,88	3,99	
0,46	0,2	3,05	3,64	
0,69	0,3	3,16	4,07	
0,92	0,4	3,32	3,90	
1,15	0,5	3,42	4,05	1,16
1,38	0,6	3,54	4,26	1,20
1,61	0,7	3,67	4,32	1,32
1,84	0,8	3,80	4,44	1,44
2,07	0,9	4,00	3,73	1,42
2,30	1,0	4,08		
2,53	1,1	4,30	3,73	1,42
2,76	1,2	4,42	4,44	1,44
2,99	1,3	4,61	4,32	1,32
3,22	1,4	4,80	4,26	1,20
3,45	1,5	4,97	4,05	1,16
3,68	1,6	5,12		1,13
3,91	1,7	5,30		1,17
4,14	1,8	5,61		1,24
4,37	1,9	5,90		1,13

$$K_1 = (4,10 \pm 0,29) \cdot 10^{-4}$$

$$K_2 = (1,25 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$$

Disociace aniontu HMal²⁻ podle rovnice:



je určena disociační konstantou:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{Mal}^{3-}]}{[\text{HMal}^{2-}]} \quad (\text{V})$$

Koncentrace HMal²⁻ je rovna skutečné rozpustnosti BaHMal, tj. molární koncentraci nasyceného roztoku, ve kterém disociace neproběhla (S₃). Ozna-

číme-li rozpustnost při určitém pH (S'_0), pak disociační konstantu K_3 vypočteme ze vztahu [7]:

$$pK_3 = \text{pH} - \log \left(\frac{S'_0}{S_0} - 1 \right). \quad (\text{VI})$$

Iontová síla roztoků byla pomocí KCl upravena na hodnotu rovnou 1. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.

Hodnota disociační konstanty vypočtená na základě uvedených hodnot $pK_3 = 14,3 \pm 0,2$ při iontové síle $\mu = 1,0$ (1M—KCl/1), $t = 25$ °C. Získaný údaj je v dobré shodě s hodnotou pK_3 , stanovenou Daviděnkem [8] pro kyselinu vinnou.

Tabulka 2

Stanovení první disociační konstanty kyseliny jablečné na základě měření pH

CH_3Mal	pH	$K_1 \cdot 10^4$
0,4	1,88	4,49
0,2	2,04	4,35
0,1	2,19	4,46
0,05	2,35	4,39
0,025	2,51	4,36
0,0125	2,70	3,79
0,010	2,76	3,66
0,005	2,92	3,80

CH_3Mal ... výchozí koncentrace kyseliny jablečné
Hodnota první disociační konstanty K_1 , uvedená pod tab. 1 je průměrem všech hodnot K_1 , vypočítaných z tabulky 1 i 2.

Tabulka 3

Stanovení první disociační konstanty kyseliny jablečné na základě měření vodivosti

CH_3Mal mol/l	$\kappa \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^4$
0,4	4,383	3,77
0,2	3,248	4,14
0,1	2,344	4,31
0,05	1,628	4,16
0,04	1,427	3,99
0,025	1,122	3,95
0,020	1,016	4,05
0,010	0,6737	3,56
0,005	0,4656	3,40

$K_1 = 3,91 \cdot 10^{-4}$

CH_3Mal ... výchozí koncentrace kyseliny jablečné.
Odchylka uvedených hodnot K_1 , způsobená různou technikou měření je v mezích experimentálních chyb.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Všechny použité chemikálie byly dodány firmou Lachema Brno. Kyselina jablečná, čistá, byla dvakrát překrystalována. Hydroxid draselný byl čistoty p. a. Jablečnan barnatý byl získán reakcí $\text{BaCl}_2 + \text{H}_3\text{Mal} + 2 \text{KOH}$ a z roztoku vyloučen za varu jako bezvodá sůl. BaCl_2 a KCl byly rovněž čistoty p. a.

EMS sledovaných roztoků byla měřena na QTK můstku fy Metra Blansko. Bylo použito vodíkové a nasycené kalomelové elektrody proti normálnímu Westonovu článku. Potenciál kapalinového rozhraní byl kontrolován sadou používaných standardů [9]. Roztoky byly před měřením temperovány v Hoepferově ultratermostatu na teplotu $25 \pm 0,02$ °C. Vodivostní měření byla provedena na RLC můstku fy Metra Blansko. Při měření rozpustnosti byly roztoky v uzavřených Erlenmayerových baňkách temperovány po dobu 5 dní ve vodním skříňovém termostatu fy Chirana při teplotě 25 °C za občasného promíchávání. Prostor nad roztokem byl v baňkách naplněn dusíkem. Baryum bylo stanoveno gravimetricky (10) jako síran barnatý.

Tabulka 4

Stanovení třetí disociační konstanty kyseliny jablečné na základě rozpustnosti

Vzorek č.	$C_{\text{Na}} \cdot 10^3$ gion/l	C_{OH} gion/l	pK_3
0	56,0	...	
1.	66,6	$1,75 \cdot 10^{-2}$	14,1
2.	67,8	$3,95 \cdot 10^{-2}$	14,1
3.	68,4	$1,02 \cdot 10^{-1}$	14,4
4.	71,3	$2,68 \cdot 10^{-1}$	14,5
5.	76,3	$5,71 \cdot 10^{-1}$	14,5

$$\text{pK}_3 = 14,3 \pm 0,2$$

LITERATURA

- [1] Beilstein Handbuch der organischen Chemie, Berlin, 3. díl, 4. vydání, (1920).
- [2] *Rajan, K. S., Martell, A. E.*: J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1927 (1964).
- [3] *Timberlake, C. F.*: J. Chem. Soc., **1964**, 5078.
- [4] *Cannan, R. K., Kibrick, A.*: J. Am. Chem. Soc., **60**, 2314 (1938).
- [5] *Albert, A., Serjeant, E. F.*: Ionisation Constants of Acids and Bases, s. 33 a 51, Methuen & Co LTD, London, 1962.
- [6] *Brdůčka, R.*: Základy fyzikální chemie, s. 388, PV, Praha, 1952.
- [7] *Krebs, Speakman*: J. Chem. Soc., 593 (1945).
- [8] *Daviděnko, N. K.*: Ž. neorg. chim., **9**, 1781 (1964).
- [9] *Čiháček, J.*: Potenciometrie, s. 356, NČSAV, Praha 1961.
- [10] *Tomíček, O.*: Kvantitativní analýza, s. 96, SZN, 4. vyd., Praha, 1958.

Резюме

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Иржи Мах и Франтишек Бржезина

Методом потенциометрического титрования, измерением рН и электрической проводимости мы определили первую и вторую константы диссоциации яблочной кислоты.

Методом Кребса—Спикмана по растворимости малата бария в растворах гидроксида калия мы определили третью константу диссоциации яблочной кислоты.

$K_1 = (4,10 \pm 0,29) \cdot 10^{-4}$, $K_2 = (1,25 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$, $pK_3 = 14,3 \pm 0,2$.

Zusammenfassung

BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN DER
ÄPFELSAURE

Jiří Mach und František Březina

Es wurden nach der Methode der potentiometrischen Titration, pH- und Leitfähigkeit-Messungen die erste und die zweite Dissoziationskonstante der Äpfelsäure festgestellt.

Es wurde nach der Krebs-Speakman's Methode auf Grund der Löslichkeit des Bariummalats in den Lösungen des Kaliumhydroxids die dritte Dissoziationskonstante der Äpfelsäure festgestellt.

$K_1 = (4,10 \pm 0,29) \cdot 10^{-4}$, $K_2 = (1,25 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$, $pK_3 = 14,3 \pm 0,2$.