

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

Richard Pastorek

pH-metrické stanovení disociačních konstant komplexů v kyselé oblasti systému
 $Cr^{3+} \text{ --- } H_4T^* \text{ --- } KOH$

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
11 (1971), No. 1, 389--393

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119957>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

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 přírodov. fakulty
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal*

pH-METRIČKÉ STANOVENÍ DISOCIAČNÍCH KONSTANT KOMPLEXŮ V KYSELÉ OBLASTI SYSTÉMU $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T}^* - \text{KOH}$

RNDr. RICHARD PASTOREK

(Předloženo dne 31. března 1970)

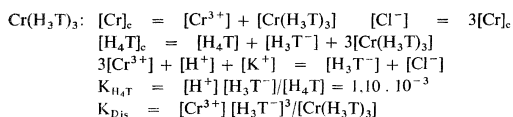
Jak je známo z literárních údajů [1], [2], byla ve vodných roztocích systému $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{OH}^-$ provedena řada sledování. Ani jednou však doposud nebyly stanoveny disociační konstanty v tomto systému existujících komplexních částic. Cílem předložené práce proto je, pokusit se o jejich stanovení metodou pH-metrickou.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

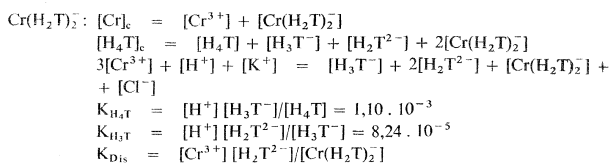
Používaná zelená modifikace chloridu chromitého byla čistoty p. a. (polská firma „Ciech“). Připravený 0,1 M roztok byl ponechán před použitím asi měsíc v klidu. Během této doby přešla jeho zelená barva v modrofialovou a podle literatury [3] se v něm pak dají předpokládat ionty $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ostatní používané chemikálie byly čistoty p. a. (fa Lachema). Roztoky KOH byly prosté CO_2 . Metodika měření pH byla stejná jako v práci [4]. pH roztoků bylo měřeno vždy za hodinu po smíchání.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výběr částic, které byly pro jednotlivé body uvažovány, byl prováděn dle Freie [5], kritéria správnosti byla převzata z práce [6]. Disociační konstanty byly počítány řešením soustavy rovnic pro celkovou koncentraci chromu $-\text{[Cr}^{3+}]_e$, pro celkovou koncentraci kyseliny vinné $-\text{[H}_4\text{T}]_e$, rovnice elektroneutality roztoku a rovnic pro disociační konstanty kyseliny vinné [7]. Výchozí soustavy rovnic pro částice $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$, CrH_2T^+ , $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{Te}^+$ jsou obdobné jako v práci [4], pro částice $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$ a $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})_2$ byly disociační konstanty vypočteny řešením následujících rovnic:



* $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.



Tabulka 1

pH-metrické stanovení disociační konstanty částice
 $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Cr}^{3+} : \text{H}_4\text{T}$	pH	$K_{\text{Dis}}/10^{-2}$
1 : 1	2,52	5,07
1 : 1,5	2,42	5,49
1 : 2	2,33	5,51
1 : 3	2,25	5,15
1 : 4	2,18	4,72
Střední hodnota: $(5,19 \pm 0,30) \cdot 10^{-2}$		

Tabulka 2

pH-metrické stanovení disociační konstanty částice
 CrH_2T^+ , $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Cr}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$K_{\text{Dis}}/10^{-3}$
1 : 1 : 0,2	2,66	2,64
1 : 1 : 0,4	2,81	2,75
1 : 1 : 0,6	2,96	2,67
1 : 1 : 0,8	3,11	2,66
1 : 1 : 1	3,27	2,69
1 : 1 : 1,2	3,43	2,46
1 : 2 : 0,2	2,44	2,09
1 : 2 : 0,4	2,54	2,28
1 : 2 : 0,6	2,64	2,59
1 : 2 : 0,8	2,74	2,58
1 : 2 : 1	2,83	2,54
1 : 2 : 1,2	2,92	2,60
Střední hodnota: $(2,51 \pm 0,21) \cdot 10^{-3}$		

Tabulka 3

pH-metrické stanovení disociační konstanty částice
 $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

Cr^{3+} : H_4T : KOH	pH	$K_{\text{Dis}}/10^{-6}$
1 : 3 : 0,2	2,31	2,35
1 : 3 : 0,4	2,38	2,19
1 : 3 : 0,6	2,46	2,52
1 : 3 : 0,8	2,53	2,51
1 : 3 : 1	2,60	2,33
1 : 3 : 1,2	2,67	2,18
1 : 3 : 1,4	2,75	2,23
1 : 3 : 1,6	2,83	2,15
Střední hodnota: $(2,31 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$		

Tabulka 4

pH-metrické stanovení disociační konstanty částice
 $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,02 \text{ M}$

Cr^{3+} : H_4T : KOH	pH	$K_{\text{Dis}}/10^{-5}$
2 : 1 : 0	2,46	3,42
2 : 1 : 0,2	2,59	3,50
2 : 1 : 0,4	2,72	3,36
2 : 1 : 0,6	2,86	3,48
2 : 1 : 0,8	3,00	3,49
2 : 1 : 1	3,14	3,30
2 : 1 : 1,2	3,28	3,13
3 : 1 : 0	2,41	3,71
3 : 1 : 0,2	2,51	3,44
3 : 1 : 0,4	2,61	3,01
3 : 1 : 0,6	2,75	3,72
3 : 1 : 0,8	2,88	3,97
3 : 1 : 1	3,01	3,98
3 : 1 : 1,2	3,17	3,39
3 : 1 : 1,4	3,30	3,31
Střední hodnota: $(3,49 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$		

Tabulka 5

pH-metrické stanovení disociační konstanty částice
 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})_2^-$, $[\text{Cr}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Cr}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$K_{\text{Dis}}/10^{-5}$
1 : 2 : 2	3,33	2,30
1 : 2 : 2,2	3,41	2,00
1 : 2 : 2,4	3,51	2,51
1 : 2 : 2,6	3,60	2,57
1 : 2 : 2,8	3,68	2,40
1 : 2 : 3	3,77	2,12
1 : 2 : 3,2	3,89	2,08
1 : 2 : 3,4	4,02	1,86
Střední hodnota: $(2,33 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$		

Hodnota směrodatné odchylky, která nám určuje míru reprodukovatelnosti, byla počítána dle vztahů, uvedených v [8]. V oblasti bez KOH byla pro poměry $\text{Cr}^{3+} : \text{H}_4\text{T} = 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; 1 : 3$ a $1 : 4$ zjištěna existence pouze jediné komplexní částice $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$. Existence jediného komplexu $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$ byla prokázána pro poměry $1 : 3 : 0,2$ až $1 : 3 : 1,6$. Pro poměry $1 : 1 : 0,2$ až $1 : 1 : 1,4$ a $1 : 2 : 0,2$ až $1 : 2 : 1,2$ byla prokázána částice CrH_2T^+ , pro poměry $1 : 2 : 2$ až $1 : 2 : 3,4$ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})_2^-$ a konečně pro poměry komponent $2 : 1 : 0$ až $2 : 1 : 1,2$ a $3 : 1 : 0$ až $3 : 1 : 1,4$ částice $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$. Vypočtené hodnoty disociačních konstant jednotlivých částic jsou uvedeny v tabulkách 1–5.

ZÁVĚR

Metodou pH-metrickou byly v kyselé oblasti systému $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ určeny disociační konstanty komplexních částic $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$, $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})^+$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})_2^-$ a $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$.

LITERATURA

- [1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie S. N. 52, Tl. B, Verlag Chemie, Weinheim 1962
- [2] *Srivastava R. C., Smith T. D.*: J. Chem. Soc. (A), 2 192 (1968).
- [3] *Remy H.*: Anorganická chemie II, SNTL Praha 1962.
- [4] *Pastorek R.*: Acta Univ. Palack. 30, 357 (1969)
- [5] *Frei V.*: Z. Phys. Chem. 223, 289 (1963).
- [6] *Frei V., Šolcová A.*: Kollekt. Czechosl. Chem. Communic. 30, 961 (1965).
- [7] *Pastorek R., Brezina F.*: Mh. Chem. 97, 1 095 (1966).
- [8] *Eckschlager K.*: Chyby chemických rozborů, SNTL, Praha 1961.

Резюме

**рН-МЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ
НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В КИСЛОЙ
СРЕДЕ СИСТЕМЫ $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$**

РИХАРД ПАСТОРЕК

При помощи рН-метрического метода были в кислой среде системы $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ определены константы нестойкости комплексных частиц $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$, $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$, CrH_2T^+ , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})_2^-$, $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$.

Summary

**THE DETERMINATION OF DISSOCIATION CONSTANTS
OF THE COMPLEXES WITHIN THE ACID RANGE
OF THE SYSTEM $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ USING
THE pH-MEASUREMENTS**

RICHARD PASTOREK

The dissociation constants of the complex species $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$, $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$, CrH_2T^+ , $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})_2^-$ and $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ were determined by means of the pH-measurements.

Zusammenfassung

**pH-METRISCHE BESTIMMUNG
DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN DER KOMPLEXE
IM SAUREN BEREICH DES SYSTEMS $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$**

RICHARD PASTOREK

Auf Grund von pH-Messungen wurden im sauren Bereich des Systems $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ Dissoziationskonstanten der Komplexpartikeln $\text{CrH}_3\text{T}^{2+}$, $\text{Cr}(\text{H}_3\text{T})_3$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{T})^+$ und $\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ bestimmt.