

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

Richard Pastorek

Das pH-metrische Studium des Sauergebietes des $Cr^{3+} - H_3M^* - NaOH$ Systems

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
12 (1972), No. 1, 439--442

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120006>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

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 přírodnědělné fakulty University Palackého v Olomouci
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

DAS pH-METRISCHE STUDIUM DES SAUERGEBIETES DES Cr^{3+} — H_3M^* — NaOH — SYSTEMS

RNDr. RICHARD PASTOREK

(Vorgelegt am 31. Mai 1971)

Obzwar man in der Literatur Mitteilungen [1] findet, in denen sich die Autoren mit dem Studium des Cr^{3+} — H_3M — OH^- — Systems in der Lösung befassen, wurde doch bis jetzt kein Versuch Dissoziationskonstanten von existierenden Komplex-partikeln zu bestimmen registriert. Die vorgelegte Mitteilung hat daher zum Ziel auf Grund der pH-metrischen Angaben Bestimmung dieser Dissoziationskonstanten zu versuchen.

Experimenteller Teil

Die benutzten Chemikalien waren p.a. rein. Das $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ war Produkt der Fa Sojuzchimexport, übrige sind Produkte der Fa Lachema. Die Konzentration von Ausgangslösungen betrug 0,1 M, das Endvolum wurde nach dem Vermischen in entsprechenden Molarverhältnissen mit destillierten Wasser zu 30 ml eingefüllt. Die NaOH-Lösung war frei von CO_2 . Die pH-Messungen wurden auf dem Laboratorium pH-Meter PHK-1 (Fa Mikrotechna) unter Anwendung der hochomigen Glaselektrode SEV und durch Vergleich der Kalomelektrode KALC durchgeführt. Der pH-Wert dieser Lösungen wurde bei der Temperatur von $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ immer eine Stunde nach der Vermischung gemessen. Sonst was diese Messungsmethodik mit der in Mitteilung [2] angeführten identisch.

Ergebnisse und Diskussion

Mathematische Bearbeitung dieses Systems wurde durch die Lösung der Gleichungen für gesamte Cr-Konzentration sowie für gesamte Äpfelsäureanionkonzentration und durch die Gleichung der Elektroneutralität einer Lösung durchgeführt. Als bekannte Größen hat man die Dissoziationskonstantenwerte der Äpfelsäure [3] substituiert. ($K_{\text{H}_3\text{M}} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{M}^-]/[\text{H}_3\text{M}] = 4,1 \cdot 10^{-4}$, $K_{\text{H}_2\text{M}} = [\text{H}^+][\text{HM}^{2-}]/[\text{H}_2\text{M}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5}$). Die Auswahl von den in einzelnen Punkten in Betracht genommen Partikeln wurde nach [4] durchgeführt. Richtigkeitskriterien waren mit denen in [5] angeführten identisch. Der Wert massgebender Durchschnittsabweichung wurde laut [6] berechnet. Durch Lösung entsprechender Gleichungen hat man im laugenfreien Bereich für die

*) $\text{H}_3\text{M} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 =$ Äpfelsäure

Verhältnisse $\text{Cr}^{3+}:\text{H}_3\text{M} = 1:1, 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3$ und $2:1$ die Existenz bloss einer einzigen $\text{CrH}_2\text{M}^{2+}$ -Partikel gefunden. Für die Verhältnisse $\text{Cr}^{3+}:\text{H}_3\text{M}:\text{NaOH} = 1:1:0,2$ bis $1:1:1,4$ und $1:2:0,2$, bis $1:2:1,8$ wurde die Existenz von CrHM^+ -Partikel und für die Verhältnisse $2:1:2,0$ bis $2:1:1,2$ die Existenz von $\text{Cr}_2\text{HM}^{4+}$ -Partikel festgestellt. Die berechneten Dissoziationskonstantenwerte einzelner Partikeln sind in Tab. 1–3 angeführt. Auf Grund der gewonnenen Resultate kann man konstatieren, dass ihre Stabilität in der Reihenfolge $\text{CrH}_2\text{M}^{2+} - \text{CrHM}^+ - \text{Cr}_2\text{HM}^{4+}$ zunimmt. Durch Vergleich der Stabilität von Äpfelsäurepartikeln mit ihren Weinsäureanalogen [7] sind wir zum Schluss gekommen, dass die sich in der Lösung befindlichen Äpfelsäurepartikeln mit ihren Weinsäureanalogen verglichen weit stabiler erscheinen, wie es auch von den untenangeführten Angaben ersichtlich ist:

Partikel	Diss.
$\text{CrH}_2\text{M}^{2+}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$
$\text{CrH}_2\text{T}^{2+*}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$
CrHM^+	$4,09 \cdot 10^{-5}$
CrH_2T^+	$2,51 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cr}_2\text{HM}^{4+}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$	$3,49 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1: pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $\text{CrH}_2\text{M}^{2+}$

$\text{Cr}^{3+}:\text{H}_3\text{M}$	pH	$K_{\text{Diss}} \cdot 10^4$
1 : 1	2,49	2,75
1 : 1,5	2,40	2,86
1 : 2	2,34	2,96
1 : 2,5	2,29	3,10
1 : 3	2,26	3,17
2 : 1	3,39	2,84

Mittelwert: $(2,94 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2: pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes CrHM^+

$\text{Cr}^{3+}:\text{H}_3\text{M}:\text{NaOH}$	pH	$K_{\text{Diss}} \cdot 10^5$
1 : 1 : 0,2	2,65	3,94
1 : 1 : 0,4	2,76	3,91
1 : 1 : 0,6	2,88	4,17
1 : 1 : 0,8	3,00	4,23
1 : 1 : 1,0	3,13	4,38
1 : 1 : 1,2	3,27	4,39
1 : 1 : 1,4	3,41	3,98
1 : 2 : 0,2	2,48	3,99
1 : 2 : 0,4	2,58	4,32
1 : 2 : 0,6	2,66	4,16
1 : 2 : 0,8	2,74	4,14
1 : 2 : 1,0	2,82	4,19
1 : 2 : 1,2	2,90	4,15
1 : 2 : 1,4	2,97	3,86
1 : 2 : 1,6	3,06	3,93
1 : 2 : 1,8	3,14	3,83

Mittelwert: $(4,09 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$

*) $\text{H}_1\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 = \text{Weinsäure}$

Tabelle 3: pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $\text{Cr}_2\text{HM}^{4+}$

Cr^{3+}	H_3M	NaOH	pH	$K_{\text{Diss}} \cdot 10^6$
2	1	0,2	2,62	1,37
2	1	0,4	2,76	1,25
2	1	0,66	2,87	1,13
2	1	0,8	3,04	1,42
2	1	1,0	3,20	1,48
2	1	1,2	3,30	1,02

Mittelwert: $(1,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$

LITERATUR

- [1] *Shuttleworth S. G.*: J. Am. Leather Chemists Assoc. **45**, 799 (1950).
- [2] *Pastorek R.*: Acta Univ. Palack. **30**, 357 (1969).
- [3] *Mačák J., Březina F.*: Acta Univ. Palack. **27**, 307 (1968).
- [4] *Frei V.*: Z. Phys. Chem. **223**, 289 (1963).
- [5] *Frei V., Šolcová A.*: Kollekt. Czechosl. Chem. Communic. **30**, 961 (1965).
- [6] *Eckslager K.*: Chyby chemických rozborů, SNTL, Praha 1961.
- [7] *Pastorek R.*: Acta Univ. Palack. **33**, 389 (1971)

ZUSAMMENFASSUNG

An Hand der pH-metrischen Methode wurde das Sauergebiet des Systems $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{NaOH}$ verfolgt und Dissoziationskonstanten der Komplexionen $\text{CrH}_2\text{M}^{2+} = (2,94 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$, $\text{CrHM}^+ = (4,09 \times 0,18) \cdot 10^{-5}$ und $\text{Cr}_2\text{HM}^{4+} = (1,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$ bestimmt.

SHRNUTÍ

pH-METRICKÉ STUDIUM KYSELÉ OBLASTI SYSTÉMU $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{NaOH}$

RICHARD PASTOREK

Pomocí pH-metrické metody byla sledována kyselá oblast systému $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{NaOH}$ a stanoveny disociační konstanty částic $\text{CrH}_2\text{M}^{2+} = (2,94 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$, $\text{CrHM}^+ = (4,09 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$, $\text{Cr}_2\text{HM}^{4+} = (1,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$

SUMMARY

THE pH-STUDY OF THE SYSTEM $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{NaOH}$ IN AN ACIDIS ROOM

RICHARD PASTOREK

An acidic room of the system $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{NaOH}$ was investigated by means of pH-measurements and the dissociation constants of the complex species $\text{CrH}_2\text{M}^{2+} = (2,94 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$, $\text{CrHM}^+ = (4,09 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$, $\text{Cr}_2\text{HM}^{4+} = (1,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$ were determined.

РЕЗЮМЕ

рН-МЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОЙ СРЕДЫ СИСТЕМЫ

РИЧАРД ПАСТОРЕК

При помощи рН-метрического метода была изучена кислая среда системы $\text{Cr}^{3+} - \text{H}_3\text{M} - \text{NaOH}$ и определены константы нестойкости частиц $\text{CrH}_2\text{M}^{2+} = (2,94 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$, $\text{CrHM}^+ = (4,00 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$ и $\text{Cr}_2\text{HM}^{4+} = (1,28 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$.