

## Pohyblivost hydrofosforitanového iontu a disociační konstanta kyseliny fosforité v methanolovém prostředí

J. PODLAHA

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university, Praha*

Bylo zjištěno, že kyselina fosforitá se chová v methanolovém roztoku jako jednosytná kyselina. Z hodnot vodivosti jejích roztoků byla vypočtena pohyblivost hydrofosforitanového aniontu v methanolu  $l_{\text{H}_2\text{PO}_3^-} = 43.0$  a disociační konstanta kyseliny fosforité v témže prostředí  $k_1 = 3,30 \cdot 10^{-5}$ .

Při studiu komplexních fosforitanů v nevodných prostředích jsme se setkali s otázkou, jaké acidobazické rovnováhy se ustavují v roztocích kyseliny fosforité v methanolu. Protože kvantitativní údaje pro tento systém v literatuře chybějí, bylo provedeno měření vodivosti roztoků kyseliny fosforité v methanolu, jehož výsledky uvádí tato práce.

### Experimentální část

Kyselina fosforitá byla připravena hydrolyzou předestilovaného chloridu fosforitého (čistý, Lachema)—frakce o b. v. 75—75,5 °C—ekvivalentním množstvím redestilované vody za chlazení a míchání. Reakční směs byla pak zahřívána na 120—140 °C, dokud unikal chlorovodík. Pozvolným ochlazováním za stálého míchání byla získána krystalická kyselina. Preparát po vysušení ve vakuu nad kysličníkem fosforečným obsahoval 99,80 %  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (stanoveno jako  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  po oxydaci lučavkou) a byl chromatograficky čistý. Roztoky kyseliny fosforité v methanolu byly připravovány přesným ředěním základního roztoku, získaného rozpuštěním vypočtené navážky čistého preparátu.

Methanol (čistý, Lachema) byl vysoušen bezvodým síranem měďnatým a předestilován.

Měření vodivosti bylo prováděno na RLC-můstku fy Tesla, jehož stupnice byla kalibrována odporovou dekádou. Konstanta ponorné vodivostní nádoby s poplatinovanými elektrodami byla kontrolována měřením vodivosti 0,1 N-KCl při různých teplotách. Měření roztoky byly temperovány na  $25 \pm 0,3$  °C a chráněny před vzdušnou vlhkostí.

### Výsledky a diskuse

Zjištěné hodnoty vodivosti roztoků kyseliny fosforité v methanolu uvádí tab. 1.

Při zpracování experimentálních dat se předpokládalo, že disociace kyseliny fosforité do druhého stupně je v methanolu zanedbatelná. Přes poměrný nedostatek údajů o disociaci kyselin v nevodných prostředích [1, 2] lze totiž z literatury vyvodit, že proti vodnému prostředí jsou disociační konstanty kyselin v methanolu nebo v rozpouštědlech o přibližně stejné dielektrické

Tabulka 1  
 Specifická a ekvivalentová vodivost roztoků  
 kyseliny fosforité v methanolu při 25 °C

$c \text{ M}$	$\kappa \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Lambda \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-2}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$5,08 \cdot 10^{-6}$	101,5
$7,5 \cdot 10^{-5}$	$6,55 \cdot 10^{-6}$	87,4
$10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-6}$	79,7
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	67,8
$2 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	62,2
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	57,2
$3 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	54,4

konstantě jako methanol minimálně o 3 až 4 řády nižší. Druhá disociační konstanta kyseliny fosforité by podle toho měla hodnotu nejvýše  $10^{-10}$

Případná neoprávnělost zanedbání disociace kyseliny fosforité do druhého stupně by se projevila postupným zvyšováním vypočtených hodnot první disociační konstanty se snižováním koncentrace.

Z naměřených hodnot vodivosti byla nejprve zjištěna pohyblivost hydrofosforitanového iontu v methanolu  $l_{\text{H}_2\text{PO}_3^-}$ , a to extrapolací ekvivalentové vodivosti na nulovou koncentraci. Tuto extrapolaci nelze provést podle Onsagerových rovnic, neboť v methanolovém prostředí nejsou známy hodnoty koeficientů v těchto rovnicích. Bylo však zjištěno, že křivka závislosti  $\Lambda_c$  na  $c$  vyhovuje obecné rovnici paraboly

$$\Lambda_c = a_0 + a_1c + a_2c^2. \quad (1)$$

Koeficienty  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  byly vypočteny metodou nejmenších čtverců a zjistilo se, že

$$a_0 = \Lambda_0 = l_{\text{H}^+} \quad l_{\text{H}_2\text{PO}_3^-} = 185,7 \quad (2)$$

Protože hodnota pohyblivosti vodíkového iontu v methanolu činí [1] 142,7, je

$$l_{\text{H}_2\text{PO}_3^-} = 43,0$$

Tento výsledek potvrzuje příbuznost hydrofosforitanového a fosforitanového iontu s ionty hydrosíranovým a síranovým. Pohyblivost síranového iontu v methanolu [1] je totiž 45,1.

Disociační konstanta kyseliny fosforité byla pak vypočtena z naměřených hodnot specifické vodivosti a z rovnic:

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_3]}, \quad (3)$$

$$c = [\text{H}_3\text{PO}_3] + [\text{H}_2\text{PO}_3^-], \quad (4)$$

$$[H^+] = [H_2PO_3^-], \quad (5)$$

$$10^3 \kappa = l_{H^+} \cdot [H^+] + l_{H_2PO_3^-} \cdot [H_2PO_3^-] \quad (6)$$

Выпоэтенэ hodnoty konstanty, uvedené v tab. 2, kolísají v mezích experimentálních chyb. Z toho vyplývá, že disociace kyseliny fosforité do druhého stupně je v methanolu skutečně zanedbatelná.

Tabulka 2  
Disociační konstanta  
kyseliny fosforité v methanolu  
při 25 °C

$c \text{ M}$	$k_1 \cdot 10^5$
$5 \cdot 10^{-5}$	3,29
$7,5 \cdot 10^{-5}$	3,11
$10^{-4}$	3,23
$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
$2 \cdot 10^{-4}$	3,34
$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,43
$3 \cdot 10^{-4}$	3,52

Průměr  $(3,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$ .

Poměr prvních disociačních konstant kyseliny fosforité v methanolu a ve vodě ( $K_1 = 5,1 \cdot 10^{-2}$ ) je tedy

$$k_1/K_1 = 6,5 \cdot 10^{-4}.$$

*Děkuji prof. dr. S. Škrámovskému, Dr. Sc., za zájem a kritické pročetní této práce.*

ПОДВИЖНОСТЬ ГИДРОФОСФОРИСТОГО ИОНА  
И КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ  
В СРЕДЕ МЕТАНОЛА

Я. Подлага

Кафедра неорганической химии Естественного факультета, Карлов университет, Прага

Было определено, что фосфористая кислота ведет себя в растворе метанола как одноосновная кислота. Из значений проводимости ей растворов была вычислена подвижность гидрофосфористого аниона в метаноле  $l_{H_2PO_3^-} = 43,0$  и константа диссоциации фосфористой кислоты в той же среде  $k_1 = 3,30 \cdot 10^{-5}$ .

*Preložil M. Fedoroňko*

BEWEGLICHKEIT DES DIHYDROGENPHOSPHIT-IONS  
UND DIE DISSOZIATIONSKONSTANTE DER PHOSPHORIGEN SÄURE  
IN METHANOLLÖSUNGEN

J. Podlaha

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
an der Karlsuniversität, Praha

Es wurde festgestellt, dass die phosphorige Säure in Methanollösungen als eine einbasige Säure auftritt. Aus den Leitfähigkeitswerten dieser Lösungen wurde die Beweglichkeit des Dihydrogenphosphit-Ions in Methanol  $\mu_{\text{H}_2\text{PO}_3^-} = 43,0$  berechnet und die Dissoziationskonstante der phosphorigen Säure in demselben Milieu  $k_1 = 3,30 \cdot 10^{-5}$  ermittelt.

*Preložil M. Liška*

LITERATÚRA

1. Landolt — Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, II. Band, 7. Teil, 653. Springer-Verlag, Berlin 1960.
2. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part I (Organic Ligands), Part II (Inorganic Ligands and Solubility Products)*. Chemical Society, London 1957, 1958.

Do redakcie došlo 25. 2. 1963  
V revidovanej podobe 9. 7. 1963

*Adresa autora:*

*Jaroslav Podlaha, C. Sc., Katedra anorganické chemie PF KU, Praha 2,  
Albertov 2030.*