

Diagram rozpustnosti systému $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ při 25 °C

M. EBERT, Z. PACL

Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university, Praha

Byl získán po prvé diagram rozpustnosti v systému $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ při 25 °C. Rozborem diagramu bylo zjištěno, že se v systému tvčí tři kongruentně rozpustné fosforitany: dihydrofosforitan lithný LiH_2PO_3 , dvojfosforitan jednolithný $\text{LiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ a trojfosforitan dvojlithný $(\text{Li}_2\text{HPO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, z nichž dvojfosforitan jednolithný a trojfosforitan dvojlithný byly dosud neznámé. Na základě diagramu rozpustnosti byly připraveny dvojfosforitan jednolithný a trojfosforitan dvojlithný jako bílé krystalické látky, ve vodě dobře rozpustné.

V rámci soustavného studia fosforitanů s jiným poměrem kovu k fosforu, než je u dihydrofosforitanu a hydrofosforitanu, jsme v této práci obrátili pozornost k fosforitanům lithným, o nichž není žádná zmínka v literatuře. Z ostatních alkalických fosforitanů tohoto typu byly zatím v tuhém stavu popsány jako bílé krystalické látky trojfosforitan dvojsodný [1—3] $(\text{NaH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, dvojfosforitan jednosodný [1, 3] $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, trojfosforitan dvojdraselný [2, 4] $(\text{KH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ a dvojfosforitan jednodraselný [4] $\text{KH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$.

Trojfosforitan dvojsodný a dvojdraselný jsou ve vodě kongruentně rozpustné, dvojfosforitan jednosodný a jednodraselný jsou ve vodě inkongruentně rozpustné. Naše dosavadní studie [1, 4] byly zaměřeny na ověření starších údajů, které byly náhodného charakteru a postrádaly důkaz chemické individuality těchto fosforitanů [2] a přesnou znalost jejich existenčních podmínek [2, 3]. Pro splnění tohoto cíle jsme volili metodu rozpustnosti, na jejímž základě jsme studiem systémů $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ prověřili chemickou individualitu trojfosforitanu dvojsodného, dvojfosforitanu jednosodného, trojfosforitanu dvojdraselného, objevili dosud neznámý dvojfosforitan jednodraselný a zjistili přesné podmínky jejich přípravy. V systému $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ jsme dále studovali kapalnou fázi při teplotě 25, 35 a 45 °C a koncentraci 0,05, 0,1 a 0,5 M metodou měření specifické elektrické vodivosti [5]. Bylo zjištěno, že ve vodném roztoku existují dvojfosforitan jednosodný a trojfosforitan dvojsodný jako v tuhém stavu a navíc byla prokázána existence trojfosforitanu jednosodného $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot (\text{H}_3\text{PO}_3)_2$.

Cílem této práce bylo zjistit studiem systému $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ při 25 °C metodou rozpustnosti výskyt fosforitanů s jiným poměrem lithia k fosforu, než je 1 : 1 a 2 : 1, a stanovit přesné podmínky jejich přípravy.

Experimentální část a výsledky

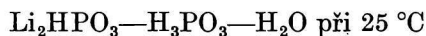
Činidla a analytické metody

Kyselina trihydrofosforitá H_3PO_3 byla připravena hydrolyzou redestilovaného chloridu

fosforitého (Lachema, bez udání čistoty) a její čistota byla v průměru 99,50 %. Hydrofosforitan dvojlithný Li_2HPO_3 byl připraven neutralizací vodného roztoku kyseliny fosforité uhlíčanem lithným za intenzivního míchání. Neutralizace byla prováděna na pH 8,5 a indikována papírky Phan. Vyloučený fosforitan lithný $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ byl odsát na skleněné fritě, promyt ethanolem a sušen při 50 °C. Přitom byl získán bezvodý hydrofosforitan dvojlithný. Preparát měl obsah Li_2HPO_3 v průměru 99,50 %. Ostatní použité chemikálie byly p. a.

Analýza byla prováděna titračně a vážkově. Titračně byla prováděna analýza vzorků při studiu rozpustnosti systému, a to alkalimetry 0,1 N-NaOH a manganometricky [6] 0,1 N-KMnO₄. Vážkově byly analyzovány výchozí látky a konečné preparáty. Lithium bylo stanoveno po oxydaci fosforitanu na fosforečnan opakovaným odpařením s dýmavou kyselinou dusičnou jako Li_3PO_4 a fosfor jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Diagram rozpustnosti v trojném systému



Při studiu rozpustnosti dvou látek ve vodě je nutné, aby obě látky měly společný ion, má-li být systém trojsložkový. Jinak by bylo třeba počítat se čtvrtou nezávislou složkou, aby bylo možno vyjádřit složení všech možných tuhých fází. Gibbsov zákon fází platí pro ternární soustavy ve tvaru

$$v = 5 - f,$$

kde v = počet stupňů volnosti,

f = počet fází.

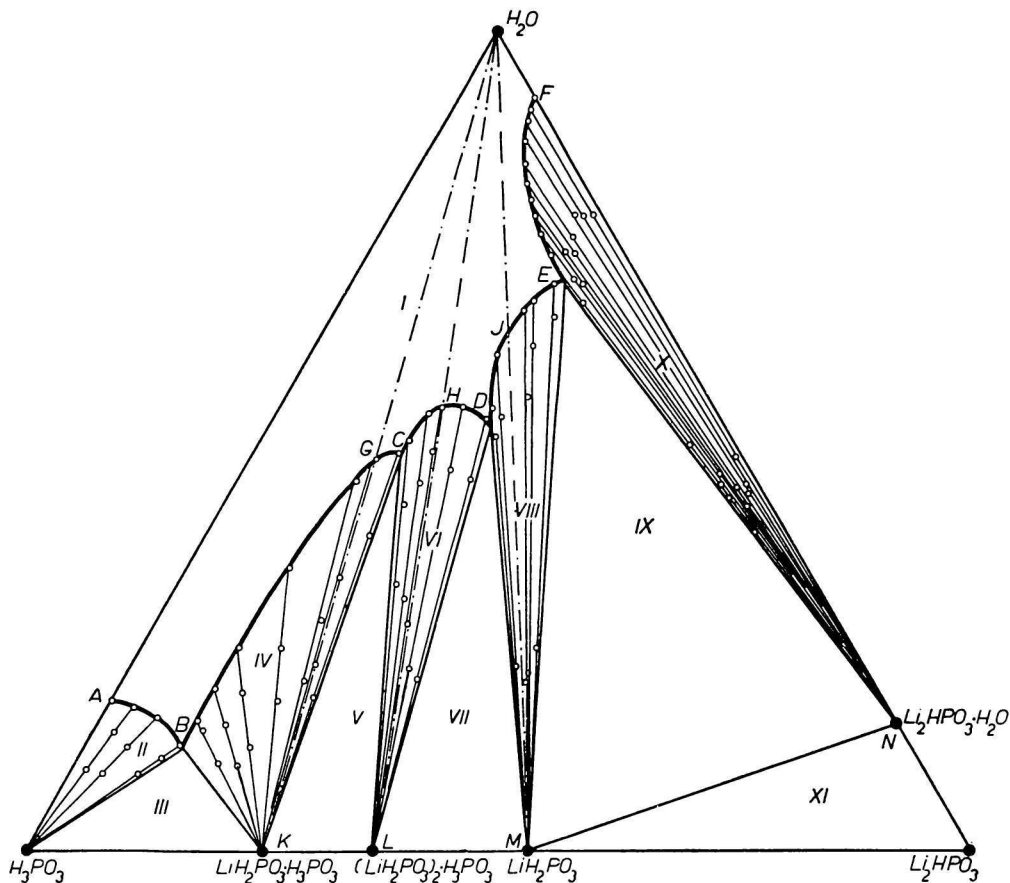
Máme-li tlak a teplotu konstantní jako v našem případě, přejde zákon fází ve tvar

$$v = 3 - f.$$

Při vlastním studiu byla vážením připravena série směsí kyseliny fosforité a hydrofosforitanu dvojlithného o různých poměrech od 0 do 100 % váh., počítáno pro kyselinu trihydrofosforitou. Potom bylo přidáno tolik vody, aby na dně nádobek se zábrusovou zátkou zůstala tuhá fáze. Nádobky se studovanými vzorky byly upevněny na kotouči, který se zvolna otáčel ve vzdušném termostatu při 25 °C. Rovnováha mezi kapalnou a tuhou fází se ustálila za týden a byla kontrolována alkalimetry. Analýza kyseliny trihydrofosforité byla prováděna alkalimetry 0,1 N-NaOH, obsah hydrofosforitanu dvojlithného byl zjištěn z rozdílu spotřeby 0,1 N-KMnO₄ a 0,1 N-NaOH a voda byla dopočtena do 100 % váh.

Pro sestavení diagramu rozpustnosti se prováděla analýza kapalně a tuhé fáze se zbytkem matečného roztoku. Kdybychom chtěli analyticky zjistit přesné složení nové sloučeniny, museli bychom tuhou fází úplně oddělit od kapalně, což je v koncentrovaném roztoku vždy velmi obtížné. Protože však v určité výchozí směsi se vytvoří v dané koncentrační oblasti vždy jen jedna sloučenina, není nutné ji pro její identifikaci izolovat. Její složení je možno zjistit výpočtem nebo graficky [7]. Body znázorňující složení výchozího systému, kapalně a tuhé fáze se zbytkem matečného roztoku leží totiž na jedné přímce, na níž leží i bod odpovídající složení nové sloučeniny.

Výsledky studia jsou zachyceny na diagramu rozpustnosti studovaného systému (obr. 1).



Obr. 1. Diagram rozpustnosti systému $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ při 25 °C.

Křivka rozpustnosti $ABCDEF$ rozděluje plochu diagramu na plochu divariantní rovnováhy, která přísluší nenasycenému roztoku (I) a oblasti koexistence nasycených roztoků a tuhých fází, resp. jen tuhých fází. Křivka ukazuje, že v systému se tvoří tři sloučeniny: dihydrofosforitan lithný LiH_2PO_3 , trojfosforitan dvojlithný $(\text{LiH}_2\text{PO}_3)_2$, H_3PO_3 a dvojfosforitan jedlithný $\text{LiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$; všechny jsou kongruentně rozpustné, zatímco dvojfosforitan jednosodný [1] a jednodraselný [4] jsou inkongruentně rozpustné.

Bod H značí rozpustnost kyseliny trihydrofosforité ve vodě, podobně bod F značí rozpustnost hydrofosforitanu dvojlithného $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, přepočtenou na bezvodý fosforitan. Také body G , H a I udávají rozpustnost příslušných fosforitanů ve vodě.

Křivka *A—B* vyjadřuje rovnováhu mezi tuhous kyselinou trihydrofosforitou a nasyceným roztokem této kyseliny, obsahujícím dvojfosforitan jednolithný. Křivka *B—G* označuje rovnováhu mezi tuhým dvojfosforitanem jednolithným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěnou kyselinu trihydrofosforitou. Křivka *G—C* přísluší rovnováze mezi tuhým dvojfosforitanem jednolithným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěný trojfosforitan dvojlithný. Křivka *C—H* vyjadřuje rovnováhu mezi tuhým trojfosforitanem dvojlithným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěný dvojfosforitan jednolithný. Křivka *H—D* označuje rovnováhu mezi tuhým trojfosforitanem dvojlithným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěný dihydrofosforitan lithný. Křivka *D—J* vyjadřuje rovnováhu mezi tuhým dihydrofosforitanem lithným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěný trojfosforitan dvojlithný. Křivka *J—E* přísluší rovnováze mezi tuhým dihydrofosforitanem lithným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěný hydrofosforitan dvojlithný. Křivka *E—F* vyjadřuje rovnováhu mezi tuhým hydrofosforitanem dvojlithným $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě rozpuštěný dihydrofosforitan lithný.

Oblast *II* je krystalizační pole kyseliny trihydrofosforité, v krystalizačním poli *IV* krystaluje dvojfosforitan jednolithný, v poli *VI* trojfosforitan dvojlithný, v poli *VIII* dihydrofosforitan lithný a v poli *X* hydrofosforitan dvojlithný $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Všem těmto krystalizačním polím přísluší univariantní rovnováha.

Oblasti *III*, *V*, *VII* a *IX* odpovídají invariantním rovnováhám mezi nasyceným roztokem a dvěma tuhými fázemi. V oblasti *III* jsou to kyselina trihydrofosforitá a dvojfosforitan jednolithný, v oblasti *V* dvojfosforitan jednolithný a trojfosforitan dvojlithný, v oblasti *VII* trojfosforitan dvojlithný a dihydrofosforitan lithný a v oblasti *IX* dihydrofosforitan lithný a hydrofosforitan dvojlithný $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Oblast *XI* odpovídá invariantní rovnováze mezi třemi tuhými fázemi: bezvodým hydrofosforitanem dvojlithným, monohdrátem hydrofosforitanu dvojlithného a dihydrofosforitanem lithným.

Tabulka 1
Složení získaných preparátů

Sloučenina	% Li		% P	
	vypočteno	nalezeno	vypočteno	nalezeno
$\text{LiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$	4,08	4,13	36,49	36,42
$(\text{LiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$	5,38	5,42	36,05	36,01

Podle získaného diagramu rozpustnosti byly připraveny dvojfosforitan jednolithný $\text{LiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ a trojfosforitan dvojlithný $(\text{LiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ jako bílé krystalické látky, ve vodě dobře rozpustné. Jejich analýza je uvedena v tab. 1.

Děkujeme prof. RNDr. PhMr. S. Škramovskému, Dr. Sc., za zájem, který projevil o naši práci.

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

М. Эберт, З. Пацл

Кафедра неорганической химии Естественного факультета, Карлов университет, Прага

При изучении в воде хорошо растворимых фосфитов мы встретились до сих пор мало изученными фосфитами с другим соотношением одновалентного металла к фосфору чем в случаях дигидрофосфита и гидрофосфита. Наши предыдущие изучения, касающиеся этих фосфитов ориентировались на проверку приведенных данных в литературе, которые были случайного характера и были лишены доказательств химической индивидуальности этих веществ и сведений о условиях их существования.

Изучение диаграммы растворимости системы $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C показало, что в системе возникает дигидрофосфит лития LiH_2PO_3 , трехфосфит двулития $(\text{LiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ и двухфосфит однолития $\text{LiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, из которого двухфосфит однолития и трехфосфит двулития не были до сих пор известны. В отличие от системы $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ было обнаружено, что кроме дигидрофосфита и трехфосфита в воде конгруентно растворим и двухфосфит. На основании диаграммы растворимости были получены двухфосфит однолития и трехфосфит двулития в виде белых кристаллических веществ, хорошо растворимых в воде.

Preložil M. Fedoroňko

LÖSLICHKEITSDIAGRAMM DES SYSTEMS $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ BEI 25 °C

M. Ebert, Z. Pacl

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

Beim Studium der in Wasser gutlöslichen Phosphite stießen wir auf Phosphite, mit denen man sich in der Literatur nur wenig befasst hat und bei denen das Verhältnis des einwertigen Metallkations zum Phosphor ein anderes ist als bei den sauren und normalen Salzen. Unsere bisherigen Untersuchungen über diese Phosphite haben wir auf die Überprüfung der vorliegenden Literaturangaben ausgerichtet, die durchaus zufälligen Charakters waren und jedwede Nachweise der chemischen Individualität und die Kenntnis deren Existenzbedingungen vermissen liessen.

Beim Studium des Löslichkeitsdiagramms des Systems $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 25 °C hat es sich gezeigt, dass sich in diesem System das Lithiumhydrogenphosphit

LiH_2PO_3 , das Dilithiumhydrogentriphosphit $(\text{LiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ und das Monolithiumhydrogendiphosphit $\text{LiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ bilden, von denen das Monolithiumhydrogendiphosphit und das Dilithiumhydrogentriphosphit bisher unbekannt waren. Zum Unterschied von den Systemen $\text{K}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ wurde festgestellt, dass neben dem Lithiumhydrogenphosphit und dem Dilithiumhydrogentriphosphit auch das Monolithiumhydrogendiphosphit in Wasser kongruent löslich ist. Auf der Grundlage des Löslichkeitsdiagramms wurden das Monolithiumhydrogendiphosphit und das Dilithiumhydrogentriphosphit, kristallische, in Wasser gutlösliche Stoffe, hergestellt.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Ebert M., Škvára F. (v tisku).
2. Wurtz M. A., *Ann. chim. phys.* **16**, 190 (1846).
3. Lefforge J. W., Hudson R. B., Brit. pat. 65 174 (1952).
4. Ebert M., Muck A., *Collection* **28**, 257 (1963).
5. Ebert M., Škvára F. (v tisku).
6. Nessler J., *Kandidátská dizertační práce*. Karlova universita, Praha 1962.
7. Schreinemakers F. A. H., *Z. physik. Chem.* **55**, 71 (1906).

Do redakcie došlo 23. 9. 1963

Adresa autora:

RNDr. Miroslav Ebert, C. Sc., Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty KU, Praha 2, Studničkova 1.