

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

M. EBERT, A. MUCK

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university,
Praha*

Po prvé byl sestrojen diagram rozpustnosti v systému $\text{Tl}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ při 25 °C. Rozborem izotermy rozpustnosti byly identifikovány dvě kongruentně rozpustné sloučeniny, dihydrofosforitan thalný TlH_2PO_3 a dosud neznámý trojfosforitan dvojitelný $(\text{TlH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$. Podle krystalizačního pole, daného diagramem rozpustnosti, byl připraven trojfosforitan dvojitelný jako bílá krystalická látka.

Při soustavném studiu fosforitanů s jiným poměrem jednomocného kovu k fosforu, než je 1 1 a 2 1, bylo zvoleno jako jednomocný kov thalium, které je některými svými vlastnostmi podobné doposud sledovaným alkalickým kovům. Z fosforitanů thalných jsou známé jen dihydrofosforitan thalný a hydrofosforitan dvojitelný, z nichž poslední byl popsán teprve nedávno [1]. U všech dosud zkoumaných systémů Li_2HPO_3 [2] (Na_2HPO_3 [3], K_2HPO_3 [4])— $\text{H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ byly dokázány v tuhém stavu sloučeniny s poměrem alkalického kovu k fosforu 1 2 a 2 3, a proto jsme se pokusili zjistit studiem systému s jiným kovem než alkalickým, do jaké míry jsou tyto typy fosforitanů obecné. Jako již v dřívějších pracích jsme použili pro studium systému $\text{Tl}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ metody rozpustnosti.

Experimentální část a výsledky

Činidla a analytické metody

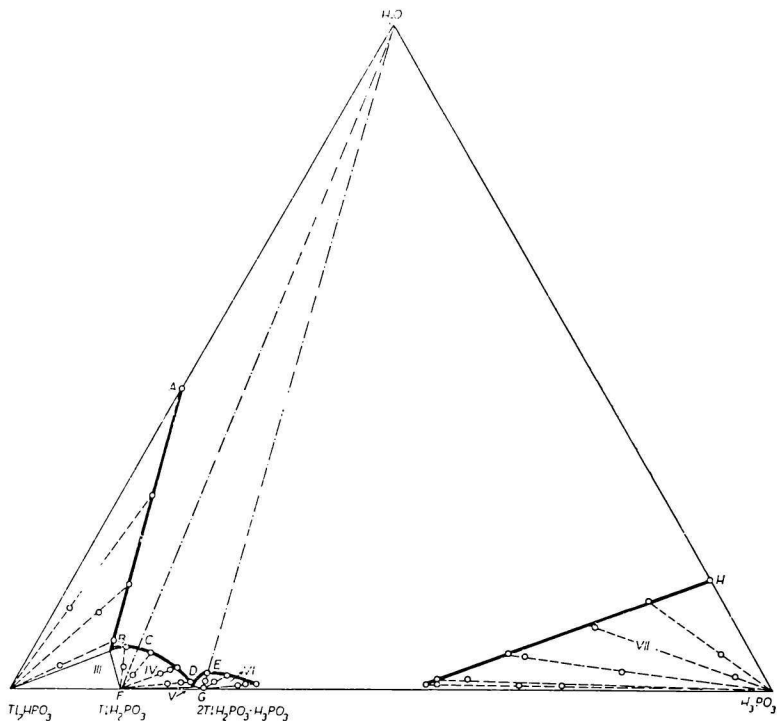
Kyselina trihydrofosforitá H_3PO_3 byla připravena hydrolyzou dvakrát predestilovaného chloridu fosforitého (Lachema, bez udání čistoty) a její čistota byla v průměru 99,46 %. Hydrofosforitan dvojitelný Tl_2HPO_3 byl připraven neutralizací vodného roztoku hydroxidu thalného (hydroxid thalný byl získán reakcí síranu thalného Tl_2SO_4 s nadbytečným množstvím hydroxidu barnatého, jehož nadbytek byl odstraněn kysličníkem uhlíčitým) vodným roztokem kyseliny fosforité na fenolftalein [1]. Preparát měl v průměru čistotu 99,70 %. Ostatní použité chemikálie byly p. a.

Analýza byla prováděna titračně a vážkově. Alkalimetrycky 0,1 N-NaOH byla analyzována kyselina trihydrofosforitá při studiu rozpustnosti. Vážkově bylo stanovováno thalium jako TlJ v hydrofosforitanu dvojitelném jako výchozí látce a v trojfosforitanu dvojitelném $(\text{TlH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ jako konečném preparátu. Fosfor byl po oxydaci fosforitanu opakovaným odpařením s dýmavou kyselinou dusičnou na fosforečnan, resp. kyseliny trihydrofosforité na kyselinu trihydrofosforečnou stanoven jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, jak v kyselině trihydrofosforité jako výchozí látce, tak i v trojfosforitanu dvojitelném jako konečném produktu.

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

Způsob studia diagramu rozpustnosti byl podrobně popsán při studiu systému $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [2].

Výsledky studia jsou znázorněny na obr. 1.



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

Křivky rozpustnosti $A\text{—}B\text{—}D\text{—}\dots\text{—}H$ rozdělují plochu diagramu na oblast divariantní rovnováhy, která přísluší nenasycenému roztoku (I), a na oblasti koexistence nasycených roztoků a tuhých fází pod křivkami $A\text{—}B\text{—}D\text{—}\dots\text{—}H$ (oblasti II až VII). Část křivky rozpustnosti neexistuje při 25 °C (rozmezí 32,2—54,3 % váh., počítáno pro kyselinu trihydrofosforitou). Křivky rozpustnosti ukazují, že se v systému tvoří dihydrofosforitan thalný TlH_2PO_3 a trojfosforitan dvojtahlý $(\text{TlH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$. Oba fosforitany jsou na křivce charakterizovány maximy, a jsou tedy kongruentně rozpustné.

Bod A značí rozpustnost hydrofosforitanu dvojtahlého ve vodě. Podobně bod H vyjadřuje rozpustnost kyseliny trihydrofosforité ve vodě. Bod C, maximum na křivce rozpustnosti dihydrofosforitanu thalného $B\text{—}D$, udává rozpustnost tohoto fosforitanu ve vodě a bod E značí rozpustnost trojfosfori-

tanu dvojthalného ve vodě. Body *B* a *D* jsou eutonické a přísluší jim invariantní rovnováha. Křivka *A—B* vyjadřuje rovnováhu mezi tuhým hydrofosforitanem dvojthalným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě dihydrofosforitan thalný. Část *B—C* křivky *B—D* označuje rovnováhu mezi tuhým dihydrofosforitanem thalným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě hydrofosforitan dvojthalný. Část *C—D* křivky *B—D* přísluší rovnováze mezi tuhým dihydrofosforitanem thalným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě trojfosforitan dvojthalný. Část křivky *D—E* vyjadřuje rovnováhu mezi tuhým trojfosforitanem dvojthalným a jeho nasyceným roztokem, který obsahuje ještě dihydrofosforitan thalný. Křivky *A—B—D—...—H* s výjimkou bodů *B* a *D* odpovídají univariantní rovnováze.

V krystalizačním poli *II* krystaluje hydrofosforitan dvojthalný, v poli *IV* dihydrofosforitan thalný, v poli *VI* trojfosforitan dvojthalný a v poli *VII* kyselina trihydrofosforitá.

Těmto krystalizačním polím přísluší univariantní rovnováha.

Oblasti *III* a *V* (trojúhelník určený vrcholy *D*, *F* a *G*) odpovídají invariantním rovnováhám mezi nasyceným roztokem a dvěma tuhými fázemi. V oblasti *III* je to hydrofosforitan dvojthalný a dihydrofosforitan thalný a v oblasti *V* dihydrofosforitan thalný a trojfosforitan dvojthalný.

Na základě získaného diagramu rozpustnosti byl připraven trojfosforitan dvojthalný $(\text{TiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ jako bílá krystalická látka. Vážkovou analýzou bylo zjištěno, že preparát $(\text{TiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ obsahuje 62,41 % thalia (teoreticky 62,62 %) a 14,15 % fosforu (teoreticky 14,23 %).

Při promývání trojfosforitanu dvojthalného bylo užito pentanu, protože polární rozpustidla fosforitan rozkládala a vymývala se z něho kyselina trihydrofosforitá.

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

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

М. Эберт, А. Мук

Кафедра неограниченной химии Естественного факультета, Карлов университет, Прага

Система $\text{Ti}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ изучалась впервые методом растворимости при 25°C. Были идентифицированы два конгруентно растворимые вещества: кислый фосфористокислый таллий TiH_2PO_3 и до сих пор неизвестный кислый трифосфористокислый таллий $(\text{TiH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$. При этой температуре на диаграмме отсутствует часть изотермы растворимости (в области 32,2—54,3 весовых %, рассчитанных на фосфористую кислоту). Поэтому не удалось доказать присутствие кислого дифосфористокислого таллия $\text{TiH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, хотя его существование можно было бы ожидать, беря во внимание данные о системах растворимости $\text{Li}_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{—}$

— H_3PO_3 — H_2O и K_2HPO_3 — H_3PO_3 — H_2O , в которых этот тип фосфитов был доказан. На основе полученной диаграммы растворимости был приготовлен кристаллический кислый трифосфористо-кислый таллий.

Preložila T. Dillingarová

LÖSLICHKEITSDIAGRAMM DES SYSTEMS Tl_2HPO_3 — H_3PO_3 — H_2O
BEI 25 °C

M. Ebert, A. Muck

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

Das System Tl_2HPO_3 — H_3PO_3 — H_2O wurde zum ersten Male nach der Methode der Löslichkeit bei 25 °C einem Studium unterworfen. Es wurden zwei kongruent lösliche Verbindungen identifiziert, u. zw. das Thallium(I)-hydrogenphosphit TlH_2PO_3 und das bisher nicht bekannte Dithallium(I)-hydrogentriphosphit $(\text{TlH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$. Im Diagramm existiert bei der untersuchten Temperatur kein Teil der Löslichkeitsisotherme (im Bereich von 32,2—54,3 Gew.-%, berechnet für die trihydrophosphorige Säure). Deshalb ist es nicht gelungen, das Monothallium(I)-hydrogendiphosphit $\text{TlH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ nachzuweisen, dessen Existenz zu erwarten möglich war, u. zw. nach der Analogie aus dem Löslichkeitsstudium in den Systemen Li_2HPO_3 — H_3PO_3 — H_2O , Na_2HPO_3 — H_3PO_3 — H_2O , und K_2HPO_3 — H_3PO_3 — H_2O , in denen dieser Phosphittyp nachgewiesen worden ist. Auf der Grundlage des aufgestellten Löslichkeitsdiagramms wurde das Dithallium(I)-hydrogentriphosphit $(\text{TlH}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ als ein weisser kristallischer Stoff hergestellt.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Ebert M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 3348 (1959).
2. Ebert M., Pacl Z., *Chem. zvesti* **18**, 172 (1964).
3. Ebert M., Škvára F., *Collection Czech. Chem. Commun.* **18**, 172 (1964).
4. Ebert M., Muck A., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 257 (1963).

Do redakcie došlo 23. 9. 1963

Adresa autorov:

RNDr. Miroslav Ebert, C. Sc., prom. chemik Alexander Muck, Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty KU, Praha, Albertov 2030.