

Příspěvky k chemii vzácnějších prvků (XVII)* O fosforanech skandia, yttria a lanthanu**

J. POKORNÝ

*Katedra anorganické chemie Vysoké školy chemickotechnologické,
Praha*

Věnováno prof. inž. dr. RNDr. Františkovi Petrů k 60. narozeninám

Byl připraven fosforan skanditý, yttritý a lanthanitý rozpouštěním hydroxidů, nebo v případě lanthanu též uhličitanu v roztoku kyseliny fosforené. Tyto látky jsou krystalické, bezvodé, nerozpustné ve vodě a organických rozpouštědlech. Jejich složení odpovídá vzorcům $M^{III}(H_2PO_4)_3$.

O této skupině látek nenacházíme v literatuře téměř žádnou zmínku. Pouze D. R. Bomberger [1] studoval použití fosforanu skanditého v gravimetrii. Odvodil gravimetrický faktor pro skandium 0,1878. Jinak se podrobnostmi přípravy a chováním látky nezabýval.

V rámci studia vlastností solí skandia zabývá se předložená práce touto látkou podrobněji a současně studuje fosforan yttritý a lanthanitý.

Experimentální část

Výchozí materiál

Kyselina fosforená, preparát firmy Schering-Kahlbaum, A. G., Berlin, 60 % vodný roztok.

Hydroxid skanditý byl připraven čerstvě vysrážený a promytý preparát [2], jehož čistota byla kontrolována spektrální analýzou.

Hydroxid ytřitý byl připraven srážením roztoku síranu ytřitého plynným amoniakem a důkladně dekantován deionizovanou vodou. Čistota preparátu byla kontrolována spektrální analýzou.

Uhličitan lanthanitý byl použit trihydrát, jehož čistota byla kontrolována spektrální analýzou.

Fosforan barnatý byl připraven podle [3].

Roztoky síranu skanditého, chloridu ytřitého a chloridu lanthanitého byly připraveny z čistých kyslíčků rozpouštěním v minimálním množství kyselin a po doplnění zjištěny faktory gravimetricky anebo chelatometricky. 0,01 M roztok dusičnanu lanthanitého byl připraven rozpouštěním čistého hexahydrátu. Titr byl stanoven chelatometricky [4].

0,5 % vodný roztok Chromazurolu S byl připraven z čistého preparátu, výrobek fy Geigy, Basilej.

Tetralin byl předestilován ve vakuu, b. v. 84 °C/12 torr. Měrná hmota, stanovena pyknometricky při 20 °C, byla 0,972 g/cm³.

Ostatní chemikálie byly analytické čistoty.

* XVI. sdělení: F. Kůtek, *Ž. neorg. chim.* 12, 2784 (1964).

** Tato práce je součástí kandidátské disertační práce autora.

Příprava fosforanu skanditého, ytříteho a lanthanitého

Hydroxid skanditý, ytříteý a v případě lanthanu uhličitán lanthanitý byly zvolna přidávány do roztoku kyseliny fosforné, získané zředěním 60 %-ní kyseliny fosforné trojnásobným množstvím vody. Pracovalo se vždy s roztokem, který obsahoval 3 g kyseliny fosforné (0,22 molu). Reakce byla urychlována intenzivním mícháním. Aby bylo zaručeno, že veškerý hydroxid nebo uhličitán byl převeden na fosforan, byly tyto látky přidávány zvolna po malých dávkách. Po skončení přidávání byla reakční směs ponechána stát do druhého dne. Bylo zvoleno takové množství vlhkého hydroxidu skanditého nebo ytříteho, aby druhého dne zůstalo něco nezreagované kyseliny fosforné. Obsah skandia a ytria byl v čerstvě připravených vlhkých preparátech hydroxidů analyticky stanoven. Druhého dne byly fosforany odsáty, důkladně promyty vodou a ve spojených filtrátech byl stanoven zbytek nezreagované kyseliny fosforné. Fosforany byly vysušeny na vzduchu a dosušeny ve vakuu vodní vývěvy. Výtěžky jsou 100 %, počítáno na zreagovanou kyselinu fosforou.

K analýze byly preparáty sušeny též ve vakuu olejové vývěvy nad kysličníkem fosforečným. Sušily se 8 hodin za normální teploty a ke konci byly dosušeny při 50 °C. Průběh sušení byl kontrolován gravimetricky. Látky jsou bezvodé, nerozpustné ve vodě a v organických rozpouštědlech, jsou dobře filtrovatelné. Pod mikroskopem při 80-násobném zvětšení jsou patrné krystalky. Nejlépe vyvinuté krystalky má fosforan ytříteý.

Analýza preparátů

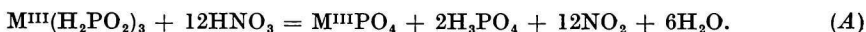
Stanovení čistoty

K stanovení čistoty výchozího hydroxidu skanditého, kysličníku ytříteho a uhličitánu lanthanitého, jakož i získaných fosforanů byl použit spektrograf Q-24 Zeiss, Jena. Výchozí hydroxid skanditý obsahoval vápník, ytrium, hliník a některé vzácné zeminy. Nečistoty nepřesahují 0,01–0,05 %. Výchozí hydroxid ytříteý obsahoval skandium v množství nepřesahujícím 0,1 %. Uhličitán lanthanitý obsahoval stopy titanu, skandia a india. Mimo to byly zjištěny nepatrné stopy některých vzácných zemin. Obsah nečistot nepřesáhl 0,05 %.

Obsah nečistot ve fosforanech značně klesl a některé byly dokázány teprve zvýšenou intenzitou oblouku a prodloužením expozice.

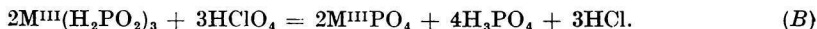
Stanovení obsahu fosforu

Fosforany byly oxidovány varem s koncentrovanou kyselinou dusičnou. Reakce probíhala klidně za vývoje kysličníku dusičitého. Je ukončena po trojnásobném odpaření s koncentrovanou kyselinou dusičnou:



Volná kyselina fosforečná byla titrována lanthanometricky podle [4] na indikátor Chromazurol S.

K oxidaci byla použita též kyselina chloristá, podobně jako ji použil J. Horáček [4] k mineralizaci organických látek obsahujících fosfor:



Stanovení skandia

Fosforan byl převeden oxidací koncentrovanou kyselinou dusičnou, jak jsme už popsali, na fosforečnan. Ten byl odpařen, nerozpustný podíl byl převeden do niklového kelímku a vytaven s hydroxidem sodným. Hydroxid skanditý byl po vyloužení a zředění

vodou odfiltrován, přesrážen a znovu byl srážen jako hydroxid skanditý. Po dekantaci a promytí byl vážen jako kysličník skanditý. Žihání bylo provedeno při 900 °C.

Oxidace byla též provedena peroxidem sodným za přítomnosti hydroxidu sodného v Parově [5] bombičce, jak je obvyklé v organické analýze. Po vyloužení byl rozložen peroxid záhřevem na vodní lázni a poté se pracovalo jako po vytavení v niklovém kelímku.

Stanovení yttria a lanthanu

Fosforany byly oxidovány kyselinou dusičnou, poté byl fosfor vysrážen jako dodekamolybdatofosforečnan. Sraženina byla dvakrát přesrážena, aby byla zbavena yttria nebo lanthanu. Spojené filtráty byly sraženy plynným amoniakem. Vyloučený hydroxid yttritý nebo lanthanitý byl dvakrát přesrážen. Nakonec byla objemná sedimentace hydroxidů dekantována a po filtraci byla vyžhána při 900 °C. Žihání bylo provedeno v platinovém kelímku. Ytrium a lanthan byly váženy jako kysličníky.

Výsledky všech analýz jsou obsaženy v tab. 1.

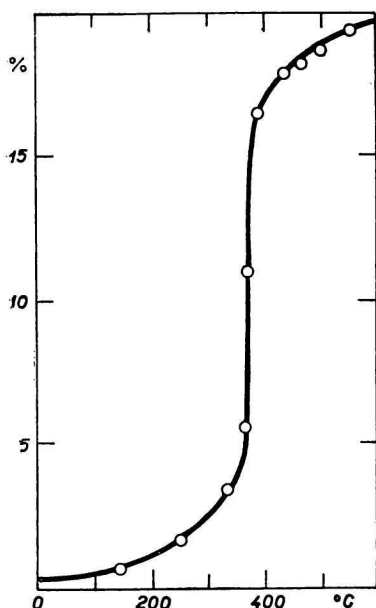
Zjištění ztráty žiháním

100 mg fosforanu skanditého bylo zahříváno v porcelánovém kelímku. Asi při teplotě 300 °C se látka vzňala a hořela krátkým, žlutobílým plamenem. Unikaly páry kysličníku fosforečného. Analýza na vzduchu nemohla tedy být kvantitativně sledována.

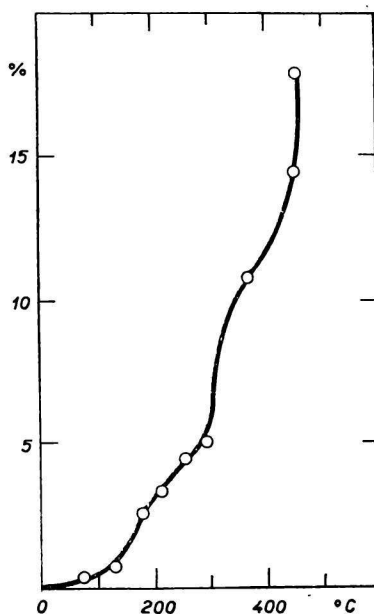
Rozklad byl sledován termogravimetricky ve vakuu. Aparatura je běžné konstrukce, se spirální vahou, zhotovenou z křemenného vlákna, a s fotoelektrickou registrací. Rozklady byly prováděny s 200 mg vzorku. Průběhy rozkladu ukazují obr. 1 a 2.

Stanovení měrné hmoty

Měrná hmota byla stanovena pyknometricky tetralinu při 20 °C. Výsledky jsou v diskusní části.



Obr. 1. Termický rozklad fosforanu skanditého ve vakuu.



Obr. 2. Termický rozklad fosforanu lanthanitého ve vakuu.

Tabulka I
Analýza fosforanů

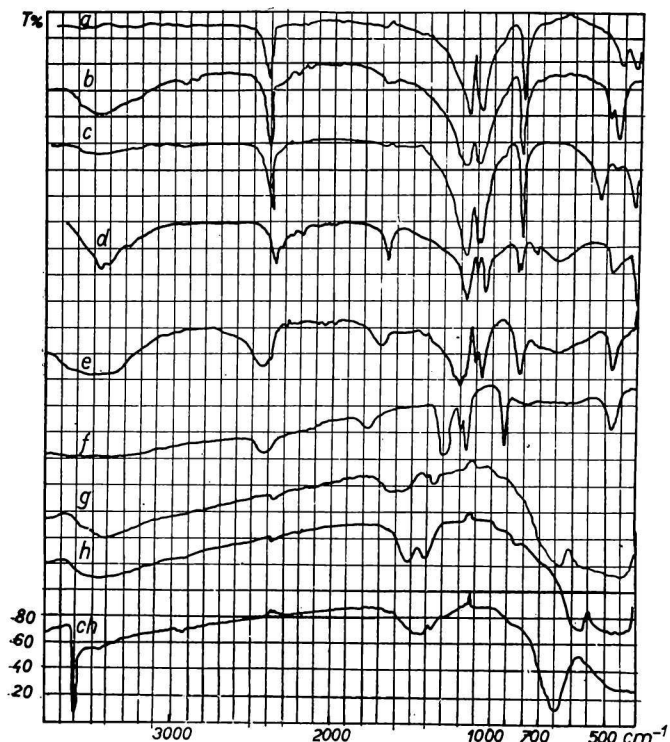
Látka	Vypočteno		Nalezeno	
	% P	% M ^{III}	% P	% M ^{III}
Sc(H ₂ PO ₂) ₃	38,71	18,79	38,65 38,61	18,83 18,72
Y(H ₂ PO ₂) ₃	32,73	31,32	32,71 32,67	31,20 31,24
La(H ₂ PO ₂) ₃	27,83	41,60	27,79 27,82	41,65 41,53

Rentgenografická měření

Práškové difrakční snímky byly provedeny metodou Debyeovou—Scherrerovou na přístroji Mikrometa, Chirana, n. p.

Spektrální měření

Infračervená absorpční spektra byla změřena na dvoupráskovém spektrofotometru UR 10 Zeiss v oblasti 3000—400 cm⁻¹. V oblasti 2400—1800 cm⁻¹ byl použit hranol z LiF,



Obr. 3. Infračervená absorpční spektra
a) fosforanů skanditého; b) fosforanů yttritého; c) fosforanů lanthanitého; d) fosforanů barnatého; e) fosforanů sodného; f) fosforanů draselného; g) kysličníků skanditého; h) kysličníků yttritého; ch) kysličníků lanthanitého.

v oblasti 1800—700 cm^{-1} hranol z NaCl a v oblasti 700—400 cm^{-1} hranol z KBr. Měření bylo provedeno v tabletkách z bromidu draselného. Spektra byla vyhodnocena za pomoci Moenkeho atlasu [6] (obr. 3).

Výsledky a diskuse

Z analytických údajů vyplývá, že fosforan skanditý, ytritý a lanthanitý mají složení odpovídající normálním solím. Sloučeniny jiného typu se v žádném případě nepodařilo obměnou reakčních podmínek připravit.

Fosforany se při přípravě vylučují bezvodé, nerozpustné ve vodě a v organických rozpouštědlech.

Látky jsou krystalické, nejlépe vyvinuté krystalky jsou u fosforanu ytritého; jejich dobře vyvinutá struktura bez vnitřních a povrchových poruch nasvědčuje zvýšení měrné hmoty na 1,25 g/cm^3 , proti fosforanu skanditému, který má měrnou hmotu 1,17 g/cm^3 , a fosforanu lanthanitému s měrnou hmotou 1,24 g/cm^3 .

Látky byly studovány rentgenograficky pouze práškovou metodou Debyeovou—Scherrerovou. Látky krystalují v soustavě s nízkou symetrií, zcela jistě nekrystalují v krychlové soustavě.

Fosforany vzniklé srážením nebyly krystalické, což bylo dokázáno rentgenograficky.

Infračervená spektra fosforanů mají ostrá maxima. Spektra změřená v rozsahu 3000—400 cm^{-1} jsou v podstatě spektrem aniontu, takže dominanta přísluší aniontu. Fosforanovému iontu přísluší výrazný pás valenční vibrace kolem 2400 cm^{-1} , který byl nalezen i u hydrátů fosforanu barnatého, sodného a draselného. Tento vlnčet charakterizuje PH vazbu. V oblasti 1050 až 1200 cm^{-1} jsou dva výrazné pásy přináležící PO vazbě. Podobný pás nacházíme též pro fosforečnany [6]. U všech změřených fosforanů se vyskytuje výrazný pás v oblasti 800 cm^{-1} , který rovněž charakterizuje PO vazbu. Také tento vlnčet nacházíme u fosforečnanů. Vliv kationtu na spektrum se hlavně projevuje v oblasti 400—500 cm^{-1} .

Zahříváním na vzduchu nastane rozklad, uvolňuje se pravděpodobně fosfin, který se vznítí a hoří na kysličník fosforečný. Kvantitativně byl rozklad sledován termogravimetricky ve vakuu. Fosforan skanditý se rozkládá při 350 °C (obr. 1), fosforan ytritý se rozkládá prudce při 450 °C, takže z kelímku vždy odlétla část navážky. Křivka proto nemohla být registrována. Rozklad fosforanu lanthanitého je pomalý, počíná kolem 100 °C, hlavní část látky se rozkládá při teplotě 300—350 °C (obr. 2).

Ve všech třech případech zbytek po rozkladu byl cihlově červený prášek, který se jevil při rentgenografické analýze metodou Debyeovou—Scherrerovou

amorfni. Rozklady byly registrovány do 450—500 °C, ježto při vyšší teplotě již nedocházelo k patrným změnám.

Fosforanu skanditému, yttritému a lanthanitému možno tedy na základě provedených analýz přisoudit složení $M^{III}(H_2PO_2)_3$.

О ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (XVII) ГИПОФОСФИТЫ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ И ЛАНТАНА

Й. Покорны

Кафедра неорганической химии Химико-технологического института,
Прага

Были получены гипофосфиты скандия, иттрия и лантана растворением гидроокисей трехвалентных скандия и иттрия и углекислого лантана в растворе фосфорноватистой кислоты.

Был проведен анализ полученных веществ. Нашли, что состав соответствует нормальным солям $M^{III}(H_2PO_2)_3$, что было подтверждено кондуктометрическим и осциллометрическим титрованиями. Вещества являются кристаллическими, они нерастворимы в воде и в органических растворителях. Гипофосфит скандия разлагается в вакууме при 350°, гипофосфит лития при 450° и гипофосфит лантана при 300—350°. Инфракрасные спектры являются в основном спектром аниона. Гипофосфитный ион имеет отчетливую полосу в области 2400 cm^{-1} , соответствующую валентному колебанию. Были найдены и другие полосы, соответствующие РО-связи.

Preložila T. Dillingerová.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENERDEN (XVII) ÜBER DIE HYPOPHOSPHITE VON SCANDIUM, YTTRIUM UND LANTHAN

J. Pokorný

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule für Chemie,
Praha

Es wurde das Hypophosphit des Scandium, Yttrium und Lanthan — durch Lösen von Scandiumhydroxid, Yttriumhydroxid und Lanthancarboxid in Lösungen der unterphosphorigen Säure — hergestellt.

Die Präparate wurden analysiert. Es wird festgestellt, daß die Zusammensetzung der Produkte den Normalen $M^{III}(H_2PO_2)_3$ entspricht. Die Analyse der Verbindungen wurde auch durch konduktometrische und oszillometrische Titrations bestätigt. Die erhaltenen Stoffe sind kristallinisch — in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das Hypophosphit des Scandiums zersetzt sich im Vakuum bei 350 °C, das Hypophosphit des Yttriums bei 450 °C und das Hypophosphit des Lanthans bei 300—350 °C. Die Infrarotspektren entsprechen im wesentlichen den Spektren des Anions.

Dem Ion des Hypophosphits entspricht ein ausgeprägter Band der Valenzschwingungen bei cca 2400 cm^{-1} . Es wurden auch andere, PO-Bindungen entsprechende Absorptions-Bände erhalten.

Preložil V Jesenák

LITERATURA

1. Bomberger D. R., *Report University of California* 4965. Contract No W-7405-eng 48 Atomic Energy Commission 1957; *Anal. Chem.* **30**, 1907 (1958).
2. Pokorný J., *Chem. zvesti* **19**, 635 (1965).
3. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 431. Enke, Stuttgart 1954.
4. Horáček J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **27**, 1811 (1962).
5. Kimball R. H., Tufts L. E., *Anal. Chem.* **19**, 150 (1947).
6. Moenke H., *Mineralspektren*. Akademie-Verlag, Berlin 1962.

Do redakcie došlo 1. 8. 1964

V revidovanej podobe 16. 4. 1965

Adresa autora:

Inž. Josef Pokorný, Katedra anorganické chemie VŠCHT, Praha 6, Dejvice, Technická 1905.