

Studium specifické elektrické vodivosti v kapalně fázi systému $K_2HPO_3-H_3PO_3-H_2O$

M. EBERT, J. ČIPEŘA

Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university, Praha

Kapalná fáze systému $K_2HPO_3-H_3PO_3-H_2O$ byla po prvé studována metodou specifické elektrické vodivosti při koncentracích 0,05, 0,1 a 0,5 M a při teplotách 25, 35 a 45 °C. Rozborem izotermem odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity bylo zjištěno, že ve vodném roztoku existují, neuvažujeme-li dihydrofosforitan draselný KH_2PO_3 , dvoorthofosforitan jednodraselný $KH_5P_2O_6$ a trojorthofosforitan dvojdraselný $K_2H_7P_3O_9$, podobně jako v tuhém stavu. Navíc byla prokázána existence dosud nepopsaného trojorthofosforitanu jednodraselného $KH_8P_3O_9$.

Systém $K_2HPO_3-H_3PO_3-H_2O$ byl dosud studován jen v tuhé fázi metodou rozpustnosti [1]. V rámci úplného studia tohoto systému je nutno se zabývat i jeho chováním v kapalně fázi.

Experimentální část

Kyselina trihydrofosforitá H_3PO_3 byla připravena hydrolyzou redestilovaného chloridu fosforitého (n. p. Lachema, bez udání čistoty) a měla v průměru obsah 99,60 %. Dihydrofosforitan draselný KH_2PO_3 byl připraven neutralizací methanolického roztoku kyseliny trihydrofosforité methanolickým roztokem hydroxidu draselného [2]. Získaný mikrokrytalický preparát dihydrofosforitanu draselného měl v průměru obsah 99,80 %. Hydrofosforitan dvojdraselný K_2HPO_3 byl připraven neutralizací methanolického roztoku hydroxidu draselného methanolickým roztokem kyseliny trihydrofosforité [3]. Získaný mikrokrytalický preparát hydrofosforitanu dvojdraselného měl v průměru obsah 99,60 %. Ostatní použité chemikálie byly p. a.

Kyselina trihydrofosforitá, dihydrofosforitan draselný a hydrofosforitan dvojdraselný jako výchozí látky pro studium systému byly analyzovány vážkově. Fosfor byl stanoven po oxidaci fosforitanu na fosforečnan, resp. kyseliny trihydrofosforité na kyselinu trihydrofosforečnou, opakovaným odpařením s dýmavou kyselinou dusičnou jako $Mg_2P_2O_7$; draslík byl stanoven jako $KClO_4$.

Vodivostní měření byla prováděna na RLC-můstku (n. p. Tesla), kalibrovaném přesnou odporovou dekádou s ponornou vodivostní nádobkou v kyvetě o objemu 50 ml. Kyveta s vodivostní nádobkou byla při měření temperována na danou teplotu ve vodním Hөpplerově ultratermostatu s přesností $\pm 0,05$ °C.

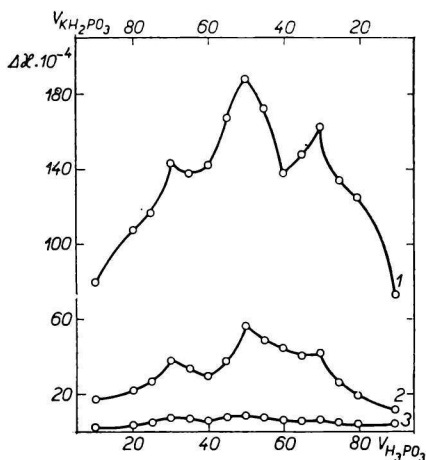
Pro zkoumání kapalně fáze byla zvolena jako vhodná vlastnost specifická elektrická vodivost [4—11], která umožňuje studovat i složitější chemickou interakci ve vodném roztoku při větších koncentracích. K analýze systému byla použita metoda izomolárních sérií, která dovoluje sledovat na základě korelačního principu fyzikálněchemické analýzy a vlastnosti singulárních bodů [12—14], vliv koncentrace a teploty na tvorbu i méně stálých sloučenin [15]. Při hodnocení výsledků byla vynášena do grafu odchylka specifické elektrické vodivosti od aditivity v závislosti na složení systému. Odchylka je dána rozdí-

lem mezi hodnotou specifické elektrické vodivosti systému při daném složení, vypočtenou podle vzorce

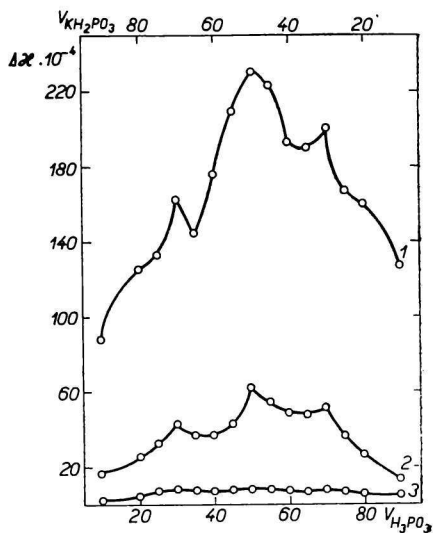
$$\kappa_{\text{vct.}} = \frac{a\kappa_a + b\kappa_b}{a + b},$$

a hodnotou naměřenou. Zde a , b jsou příslušné objemy výchozích izomolárních roztoků studovaných látek a κ_a , κ_b hodnoty specifické elektrické vodivosti jejich vodného roztoku za daných teplotních a koncentračních podmínek. Přesnost stanovení odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity je u koncentrace 0,05 M $\pm 6,4$ %, u koncentrace 0,1 M $\pm 1,7$ % a u koncentrace 0,5 M $\pm 1,6$ %.

Specifická elektrická vodivost systému $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ byla měřena ve dvou dílčích systémech $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ a $\text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Rozdělením studovaného systému do dvou částí bylo možno jej podrobněji studovat a přitom se odstranil rušivý vliv dihydrofosforitanu draselného, vznikajícího v systému $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Před vlastním měřením byly připraveny sady směsí izomolárních roztoků dihydrofosforitanu draselného s hydrofosforitanem dvojdraselným a s kyselinou trihydrofosforitou o různých objemových poměrech na 100 ml celkového objemu. V roztocích byla stanovena specifická elektrická vodivost při teplotách 25, 35 a 45 °C a při koncentracích 0,05, 0,1 a 0,5 M (obr. 1 až 3).

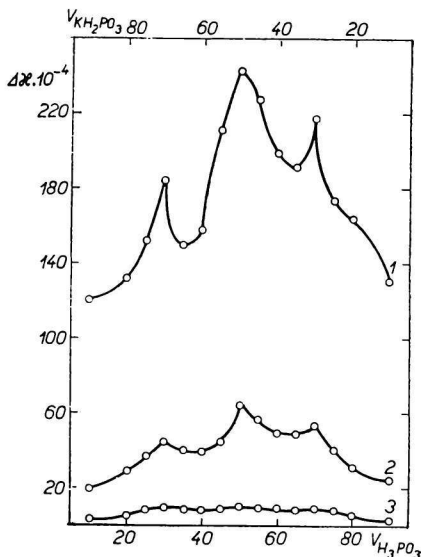


Obr. 1. Závislost odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity $\Delta\kappa$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na složení kapalná fáze systému $\text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, vyjádřeném objemem příslušného vodného roztoku kyseliny trihydrofosforité $V_{\text{H}_3\text{PO}_3}$, resp. dihydrofosforitanu draselného $V_{\text{KH}_2\text{PO}_3}$, v ml při teplotě 25 °C a celkové koncentraci 0,5 M (křivka 1); 0,1 M (křivka 2); 0,05 M (křivka 3).



Obr. 2. Závislost odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity $\Delta\kappa$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na složení kapalná fáze systému $\text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, vyjádřeném objemem příslušného vodného roztoku kyseliny trihydrofosforité $V_{\text{H}_3\text{PO}_3}$, resp. dihydrofosforitanu draselného $V_{\text{KH}_2\text{PO}_3}$, v ml při teplotě 35 °C a celkové koncentraci 0,5 M (křivka 1); 0,1 M (křivka 2); 0,05 M (křivka 3).

Obr. 3. Závislost odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity $\Delta\kappa$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na složení kapalné fáze systému $\text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, vyjádřeném objemem příslušného vodného roztoku kyseliny trihydrofosforité $V_{\text{H}_3\text{PO}_3}$, resp. dihydrofosforitanu draselného $V_{\text{KH}_2\text{PO}_3}$, v ml při teplotě 45°C a celkové koncentraci 0,5 M (křivka 1); 0,1 M (křivka 2); 0,05 M (křivka 3).



Výsledky

Při měření v systému $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ byly odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity v rámci experimentálních chyb, takže touto metodou nebyla ve studovaném systému zjištěna žádná sloučenina.

Studium kapalné fáze systému $\text{KH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ metodou specifické elektrické vodivosti prokázalo, že dvojorthofosforitan jednodraselný $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_6$ a trojorthofosforitan dvojdraselný $\text{K}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$, identifikované v tuhé fázi [1], existují i ve vodném roztoku. Vedle těchto polyorthofosforitanů* byla ještě pozorována tvorba trojorthofosforitanu jednodraselného $\text{KH}_3\text{P}_3\text{O}_9$, podobně jako v kapalné fázi systému $\text{NaH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [17]. Uvedené tři polyorthofosforitany draselné se objevují při všech studovaných koncentracích a teplotách, i když při koncentraci 0,05 M není jejich existence příliš výrazná. Dále se ukazuje náznak tvorby pětiorthofosforitanu jednodraselného $\text{KH}_{14}\text{P}_5\text{O}_{15}$ při koncentraci 0,5 M a teplotě 25, 35 a 45°C a pětiorthofosforitanu čtyřdraselného $\text{K}_4\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15}$ při koncentraci 0,5 M a teplotě 25 a 35°C . Druhý typ pětiorthofosforitanu se jasně projevuje v systémech $\text{RbH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

* Z dosavadního studia orthofosforitanů s jiným poměrem kovu k fosforu, než je u kyselého a normálního orthofosforitanu, plyne, že tyto látky vytvářejí samostatnou skupinu sloučenin, kterou lze odvodit od polymerů kyseliny orthofosforité, a proto pro ně navrhuje nový název polyorthofosforitany. Také dosud námi používané označení „dvojfosforitan“ pro soli, odvozené od dimeru kyseliny orthofosforité, není jednoznačné, protože tímto způsobem označil B. Blaser [16] sůl trojsytné kyseliny $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$.

a $\text{CsH}_2\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [18]. Pětiorthofosforitan byl také zjištěn v tuhé fázi v systému $\text{CaHPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [19]. Na izotermách odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity bylo dále zjištěno, že se stoupající koncentrací vzrůstá tvorba dvojorthofosforitanu jednodraselného a trojorthofosforitanu jednodraselného a dvojdraselného. Přitom za stejných koncentračních a teplotních podmínek ukazuje vždy největší odchylku specifické elektrické vodivosti od aditivity dvojorthofosforitan jednodraselný, a je tedy nejstálější z polyorthofosforitanů draselných. Za ním je v pořadí stálosti trojorthofosforitan jednodraselný a nejméně stálý je trojorthofosforitan dvojdraselný. Vliv teploty na tvorbu těchto polyorthofosforitanů ve studovaném teplotním rozmezí 25–45 °C není výrazný.

Děkujeme prof. DrSc. RNDr. PhMr. S. Škrámovskému za zájem, s kterým sledoval naši práci.

ИЗУЧЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ СИСТЕМЫ $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

М. Эберт, Й. Чипера

Кафедра неорганической химии Естественного факультета университета Карла, Прага

Изучалась удельная электропроводность изомолярных серий системы $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Измерения проводились при концентрациях 0,05; 0,1; 0,5 м и при температурах 25, 35 и 45°. Анализом изотерм отклонения удельной электропроводности от аддитивности нашли, что в водном растворе также, как и в твердом состоянии, существуют, если не брать во внимание дигидрофосфит калия KH_2PO_3 , однозамещенный диортофосфит калия $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_6$ и двухзамещенный триортофосфит калия $\text{K}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$. Кроме того, доказалось существование пока не описанного в литературе однозамещенного триортофосфита калия $\text{KH}_8\text{P}_3\text{O}_9$. Образование этих трех полиортофосфитов возрастает с повышением концентрации. В изучаемом температурном интервале не наблюдается особенное влияние температуры. При одинаковых концентрационных и температурных условиях из приведенных полиортофосфитов калия наиболее устойчив однозамещенный диортофосфит калия.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER SPEZIFISCHEN ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT IN DER FLÜSSIGEN PHASE DES SYSTEMS $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

M. Ebert, J. Čípera

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

Es wurde die flüssige Phase des Systems $\text{K}_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ in isomolaren Serien mit der Methode der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit studiert. Untersuchungen

wurden mit Konzentrationen 0,05; 0,1 und 0,5 M bei Temperaturen 25, 35 und 45 °C unternommen. Durch die Analyse der Isothermen der Abweichungen der spezifischen Leitfähigkeit von den additiven Werten wird festgestellt, daß in wässriger Lösung — abgesehen von Kaliumdihydrophosphit KH_2PO_3 — die Salze $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_6$ und $\text{K}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$ ähnlich wie in der festen Phase existieren. Außer diesen wurde die Existenz des — bis nun noch nicht bekannten $\text{KH}_6\text{P}_3\text{O}_9$ — bewiesen. Die Bildung dieser drei Salze ist in konzentrierten Lösungen intensiver. Der Einfluß der Temperatur ist im untersuchten Bereiche gering. Bei konstanter Konzentration und Temperatur erweist in wässriger Lösung von den angeführten Polyorthophosphiten das $\text{KH}_5\text{P}_2\text{O}_6$ die höchste Stabilität.

Preložil V. Jesenák

LITERATURA

1. Ebert M., Muck A., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 257 (1963).
2. Ebert M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **23**, 165 (1958).
3. Ebert M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 1389 (1959).
4. Šeka I. A., Goldinov A. K., *Ukrajín. chim. ž.* **16**, 83 (1950).
5. Fialkov J. A., Davidenko N. K., *Ukrajín. chim. ž.* **20**, 343 (1954).
6. Davidenko N. K., *Ukrajín. chim. ž.* **20**, 350 (1954).
7. Savčenko G. S., *Izv. sektora fiz.-chim. analiza* **25**, 289, 303 (1954).
8. Muzyka I. D., *Ž. neorg. chim.* **1**, 713 (1956).
9. Fialkov J. A., Šeka A. Z., *Ž. neorg. chim.* **1**, 1238 (1956).
10. Fialkov J. A., Grigorjeva G. S., *Ž. neorg. chim.* **1**, 2504 (1956).
11. Gaponenkov T. K., Procenko Z. I., *Ž. neorg. chim.* **9**, 84 (1964).
12. Kurnakov N. S., *Vvedeniye v fiziko-chimičeskij analiz*, 4. vyd., 27. Izdatělstvo AN SSSR, Moskva—Leningrad 1940.
13. Anosov V. J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, 242, 518. Izdatělstvo AN SSSR, Moskva—Leningrad 1947.
14. Ebert M., *Sovětská věda — chemie* **1955**, 501.
15. Babko A. K., *Ž. neorg. chim.* **7**, 453 (1962).
16. Blaser B., *Chem. Ber.* **86**, 563 (1953).
17. Ebert M., Škvára F., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1945 (1964).
18. Ebert M., Čipera J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).
19. Ebert M., Pacl Z., *Monatsh. Chem.* **95**, 89 (1964).

Do redakcie došlo 9. 11. 1964
V revidovanej podobe 20. 4. 1965

Adresa autorů:

Doc. RNDr. Miroslav Ebert, CSc., prom. chemik Jiří Čipera, Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty KU, Praha 2, Albertov 2030.