Poloměr dihydrofosforitanového aniontu $H_2PO_3^-$ ve vodném roztoku dihydrofosforitanu sodného NaH_2PO_3 a draselného KH_2PO_3 při 25 °C

M. EBERT

Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university, Praha

Poloměr dihydrofosforitanového aniontu byl sledován ve vodném roztoku dihydrofosforitanu sodného v koncentračním rozmezí 10—80 mol H_2O/val NaH_2PO_3 a dihydrofosforitanu draselného v koncentračním rozmezí 12 až 80 mol H_2O/val KH_2PO_3 při 25 °C. Poloměr dihydrofosforitanového aniontu se při studovaných podmínkách rovná 2,24 Å.

Jednou z důležitých veličin, určujících povahu interakcí ve vodném roztoku, je jejich velikost, a proto jejímu stanovení je věnována v literatuře značná pozornost [1—3]. Nejčastěji se velikost iontu charakterizuje jeho poloměrem, který je při dané homogenní koordinační sféře iontu určen vzdáleností, na kterou se k němu přiblíží molekula vody, mající kinetickou energii stejnou, jako je střední kinetická energie molekul vody ve vodném roztoku iontů. Místem styku molekuly vody a iontu je to místo na spojnici center obou částic, ve kterém je při daném koordinačním čísle iontu hustota elektronového oblaku minimální. Poloměr iontu ve vodném roztoku se tedy mění ve srovnání s poloměrem v krystalové mřížce. Jen tehdy, kdy ion při určité struktuře v krystalu a ve vodném roztoku nepolarizuje své okolí a ani sám není polarizován a pokud v dané koncentrační, teplotní a tlakové oblasti nemění strukturní uspořádání vody, lze předpokládat, že nedochází ke změně iontového poloměru. Tomuto ideálnímu případu se svým chováním ve vodném roztoku blíží podle výsledků rentgenografického studia [4, 5], studia viskozity [6, 7], hustoty [8], dielektrické konstanty [9] a termodynamických charakteristik [10—13] ion sodný, draselný, chloridový a bromidový, které byly proto vybrány v této práci jako standardní.

Cílem naší práce je stanovení poloměru dihydrofosforitanového aniontu $r_{H_2PO_3^-}$ ve vodném roztoku.

Experimentální část

Použité dihydrofosforitany $NaH_2PO_3 \cdot 2\ 1/2H_2O$ a KH_2PO_3 byly připraveny již dříve popsaným způsobem [14]. Dihydrofosforitan sodný $NaH_2PO_3 \cdot 2\ 1/2H_2O$ měl v průměru obsah 99,90 % a draselný 99,80 %. Ostatní použité chemikálie byly p. a.

Látky a jejich vodné roztoky byly analyzovány vážkově. Fosfor byl stanoven po oxydaci fosforitanu na fosforečnan opakovaným odpařením s dýmavou kyselinou dusič-

nou jako $Mg_2P_2O_7$, sodík jako $NaZn(UO_2)_3 . (CH_3COO)_9\ 6H_2O$, draslík jako $KClO_4$, chlor jako AgCl, brom jako AgBr a voda v hydrátu byla stanovena sušením při 95 °C. Při přípravě roztoků byla použita redestilovaná voda z křemenné aparatury. Pokud se vycházelo z nasyceného roztoku, bylo ředění kontrolováno na analytických vahách.

Hustota vodných roztoků byla měřena čtyřmi pyknodilatometry, jejichž objemy v nulové poloze (V_1 = 0,4985 ml, V = 0,4567 ml, V_3 = 0,4823 ml, V_4 = 0,5470 ml) a objemy jednotlivých dílků jejich stupnice byly kalibrovány redestilovanou vodou. Naplněný pyknodilatometr byl temperován v lázni vodního termostatu, výška menisku byla odčítána mikroskopem a po osušení byl pyknodilatometr vážen na analytických vahách. Chyby odčítání menisku byly sníženy opakovaným odčítáním a vážením při mírně zmenšeném objemu. Dosažená přesnost měření byla ± 0,01 %.

Při výpočtu poloměru dihydrofosforitanového aniontu se vycházelo z gramekvivalentového objemu dihydrofosforitanu, který je dán vztahem

$$V = v(M_0N + M).$$

Zde znamená v specifický objem vodného roztoku dihydrofosforitanu, M_0 molekulární váhu vody, N počet molů vody a M gramekvivalent dihydrofosforitanu. Od gramekvivalentového objemu dihydrofosforitanu byl odečten gramekvivalentový objem příslušného chloridu a tím byl za daných podmínek získán rozdíl gramiontových objemů dihydrofosforitanového a chloridového aniontu ve vodném roztoku: $\Delta V_{H_2PO_3^- - Cl^-}$. Při znalosti gramiontového objemu chloridového aniontu bylo možno pak vypočítat gramiontový objem dihydrofosforitanového aniontu $V_{H_2PO_3^-}$. Z tohoto objemu byl na základě gramiontového objemu bromidového aniontu V_{Br^-} stanoven poloměr dihydrofosforitanového aniontu ve vodném roztoku $r_{H_2PO_3^-}$ podle vztahu [15]:

$$\frac{V_{H_2PO_3^-}}{V_{Br^-}} = \frac{(r_{H_2PO_3^-})^3}{(r_{Br^-})^3} \qquad (1)$$

za předpokladu, že bromidový anion jako standardní nemění svůj poloměr r_{Br^-} při přechodu z krystalického stavu do vodného roztoku.

Výsledky

Podrobné studium koncentrační závislosti rozdílů gramiontových objemů draselného a sodného kationtu u chloridů a bromidů a bromidového a chloridového aniontu u sodných a draselných solí potvrdilo koncentrační invarianci rozdílů gramiontových objemů na charakteru druhého iontu. Odchylky od invariance, vyjádřené ve tvaru střední kvadratické chyby měření, jsou tak malé, že lze použít vodných roztoků vybraných alkalických halogenidů jako standardních (tab. 1.) Na základě zjištěného rozdílu gramiontových objemů bromidového a chloridového aniontu u sodných a draselných solí a krystalochemických poloměrů chloridového (1,81 Å) a bromidového aniontu (1,96 Å) byl pak vypočten pro 25 °C podle A. P Ruckova [16] gramiontový objem chloridového aniontu V_{Cl^-} = 19,7 ml a bromidového aniontu V_{Br^-} = 26,4 ml.

Gramiontový objem dihydrofosforitanového aniontu byl stanoven ve vodném roztoku dihydrofosforitanu sodného v koncentračním rozmezí 10—80 mol

H_2O/val NaH_2PO_3 a ve vodném roztoku dihydrofosforitanu draselného v koncentračním rozmezí 12—80 mol H_2O/val KH_2PO_3 při 25 °C. V tab. 2 jsou uvedeny gramekvivalentové objemy dihydrofosforitanu sodného a draselného, stanovené s přesností ± 0,01 %, a rozdíly gramiontových objemů dihydrofosforitanového a chloridového aniontu sodných a draselných solí, vypočtené s přesností pohybující se v mezích 0,2—1,6 %. V tab. 3 je uveden gramiontový objem dihydrofosforitanového aniontu jako aritmetický průměr gramiontových objemů z hodnot rozdílů gramiontových objemů dihydrofosforitanového a chloridového aniontu u sodných a draselných solí. Odchylky hodnot těchto

Tabulka 1

Rozdíl gramiontových objemů draselného a sodného kationtu u chloridů $\Delta V^{Cl^-}_{K^+-Na^+}$ a bromidů $\Delta V^{Br^-}_{K^+-Na^+}$ a bromidového a chloridového aniontu u sodných $\Delta V^{Na^+}_{Br^--Cl^-}$ a draselných solí $\Delta V^{K^+}_{Br^--Cl^-}$ ve vodném roztoku při 25 °C

Rozdíl gramiontových objemů ml	Koncentrační oblast vodného roztoku mol H_2O/val soli	
	12 — 80	10 — 80
$\Delta V^{Cl^-}_{K^+-Na^+}$	10,3 ± 0,2	—
$\Delta V^{Br^-}_{K^+-Na^+}$	—	10,4 ± 0,1
$\Delta V^{Na^+}_{Br^--Cl^-}$	—	6,6 ± 0,2
$\Delta V^{K^+}_{Br^--Cl^-}$	6,7 ± 0,2	

Tabulka 2

Gramekvivalentový objem dihydrofosforitanu sodného $V_{NaH_2PO_3}$ a draselného $V_{KH_2PO_3}$ a rozdíl gramiontových objemů dihydrofosforitanového a chloridového aniontu u solí sodných $\Delta V^{Na^+}_{H_2PO_3^--Cl^-}$ a draselných $\Delta V^{K^+}_{H_2PO_3^--Cl^-}$ ve vodném roztoku při 25 °C

Koncentrace vodného roztoku mol H_2O/val soli	$V_{NaH_2PO_3}$ ml	$\Delta V^{Na^+}_{H_2PO_3^--Cl^-}$ ml	$V_{KH_2PO_3}$ ml	$\Delta V^{K^+}_{H_2PO_3^--Cl^-}$ ml
10	222,28	20,4	—	—
12	257,61	19,9	268,35	20,3
14	293,15	19,7	304,06	20,3
18	364,84	19,4	376,30	20,6
24	472,37	19,2	482,80	19,3
34	652,47	19,2	663,99	20,2
44	831,67	17,8	844,24	20,0
56	1048,3	17,7	1060,8	20,0
68	1265,5	18,4	1277,7	20,4
80	1482,1	18,1	1495,2	21,0

Tabulka 3

Gramiontový objem $V_{H_2PO_3^-}$ a poloměr $r_{H_2PO_3^-}$ dihydrofosforitanového aniontu ve vodném roztoku při 25 °C

Koncentrace vodného roztoku mol H_2O/val soli	$V_{H_2PO_3^-}$ ml	$r_{H_2PO_3^-}$ Å
10	40,1	2,25
12	39,8	2,25
14	39,7	2,25
18	39,7	2,25
24	39,0	2,23
34	39,4	2,24
44	38,6	2,22
56	38,6	2,22
68	39,1	2,23
80	38,8	2,23

rozdílů gramiontových objemů se pohybují v rámci střední kvadratické chyby, zjištěné u alkalických halogenidů pouze do koncentrace 34 mol H_2O/val dihydrofosforitanu, u menších koncentrací se až zdvojnásobují. Z gramiontového objemu dihydrofosforitanového aniontu byl pak pro dané koncentrace vypočten podle vztahu (*1*) jeho poloměr do koncentrace 34 mol H_2O/val dihydrofosforitanu s přesností $\pm$ 1 %, při menších koncentracích s přesností klesající až na $\pm$ 2 % (tab. 3). V mezích této chyby se ve studovaném koncentračním rozmezí rovná průměrná hodnota poloměru dihydrofosforitanového aniontu při 25 °C 2,24 Å.

Děkuji prof. DrSc. RNDr. PhMr. S. Škramovskému za zájem, který projevil o mou práci.

РАДИУС ДИГИДРОФОСФИТНОГО АНИОНА $H_2PO_3^-$ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ДИГИДРОФОСФИТОВ НАТРИЯ NaH_2PO_3 И КАЛИЯ KH_2PO_3 ПРИ 25°

М. Эберт

Кафедра неорганической химии Естественного факультета университета Карла, Прага

Для определения радиуса дигидрофосфитного аниона были взяты в качестве стандартов ионы натрия, калия, хлора и брома. Радиус исследовался в водных растворах дигидрофосфита натрия при концентрациях 10—80 *мол* H_2O/*грамм-экв.* NaH_2PO_3 и дигидрофосфита калия при концентрациях 12—80 *мол* H_2O/*грамм-экв.* KH_2PO_3 при 25°. Радиус дигидрофосфитного аниона в данных условиях оказался равным 2,24 Å.

Preložila T. Dillingerová

HALBMESSER DES DIHYDROPHOSPHIT-ANIONS $H_2PO_3^-$ IN WÄSSERIGER LÖSUNG DER DIHYDROPHOSPHITE NaH_2PO_3 UND KH_2PO_3 BEI 25 °C

M. Ebert

Lehrs uhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Karlsuniversität, Praha

Zur Bestimmung des Halbmessers des Anions $H_2PO_3^-$ wurden als Standarde die Ionen des Natriums, Kaliums, das Chloridion und das Bromidion gewählt. Der Ionenhalbmesser wurde in wässeriger Lösung des primären Natriumphosphites im Konzentrationsbereich 10—80 mol H_2O/Grammäquivalent NaH_2PO_3, und des primären Kaliumphosphites im Konzentrationsbereich 12—80 mol H_2O/Grammäquivalent KH_2PO_3 bei 25 °C untersucht. Der Halbmesser des Dihydrophosphitions beträgt bei den studierten Bedingungen 2,24 Å.

Preložil V. Jesenák

LITERATURA

1. Stern K. A., Amis E. S., *Chem. Rev.* ***59***, 1 (1959).
2. Kapustinskij A. F., Drakin F. I., Jakuševskij M. B., *Ž. fiz. chim.* ***27***, 433 (1953).
3. Monk C. B., *Electrolytic Dissociation*, 266. Academic Press, London—New York 1961.
4. Brady G. W., Krause J. T., *J. Chem. Phys.* ***27***, 304 (1957).
5. Šapovalov I. M., Radčenko I. V., Lesovickaja M. K., *Ž. strukt. chim.* ***4***, 10 (1963).
6. Kaminsky M., *Discussions Faraday Soc.* ***24***, 171 (1957).
7. Ruckov A. P., *Ž. fiz. chim.* ***35***, 3 (1961).
8. Ruckov A. P., *Ž. fiz. chim.* ***28***, 402 (1954).
9. Hasted J. B., Ritson D. M., Collie C. H., *J. Chem. Phys.* ***16***, 1 (1948).
10. Krestov G. A., *Ž. strukt. chim.* ***3***, 137 (1962).
11. Samojlov O. J., *Ž. fiz. chim.* ***29***, 1582 (1955).
12. Samojlov O. J., *Discussions Faraday Soc.* ***24***, 141 (1957).
13. Samojlov O. J., *Struktura vodnych rastvorov i gidratacija ionov*, 161. Izdatělstvo AN SSSR, Moskva 1957.
14. Ebert M., *Collection Czech. Chem. Commun.* ***23***, 165 (1958).
15. Ruckov A. P., *Raboty po chimiji členov Krymskogo otdělenija VCHO im. D. I. Mendelejeva* ***1961***, 13.
16. Ruckov A. P., *Izv. sektora fiz.-chim. analiza* ***19***, 192 (1949).

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

Adresa autora:

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