

Studium systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$

M. EBERT, J. GROSPIETSCH

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty
Karlovy university, Praha*

Systém $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ byl poprvé studován v tuhé fázi metodou rozpustnosti při 25 °C a v kapalně fázi metodou specifické elektrické vodivosti při koncentracích 0,05, 0,1 a 0,5 m a při teplotách 25, 35 a 45 °C. Při sledované teplotě se tvoří v tuhé fázi jen kongruentně rozpustný kyselý orthofosforitan amonný $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$. Část křivky likvidu chybí (v rozmezí 63,5—79,9 % váh., počítáno pro kyselinu orthofosforitou) a rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází nebylo dosaženo ani v chladicím boxu při 3 °C. Rozborem isoterem odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity bylo zjištěno, že ve vodném roztoku existují, pokud se neuvažuje kyselý orthofosforitan amonný, dvojjorthofosforitan amonný $\text{NH}_4\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_6$, trojjorthofosforitan amonný $\text{NH}_4\text{H}_8\text{P}_3\text{O}_9$ a trojjorthofosforitan dvojjamonný $(\text{NH}_4)_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$. Tyto tři polyorthofosforitany amonné nebyly dosud známy.

V rámci studia polyorthofosforitanů [1—8] byla v této práci věnována pozornost systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Zatím byly známy jen kyselý a normální orthofosforitan amonný [9—16].

Experimentální část a výsledky

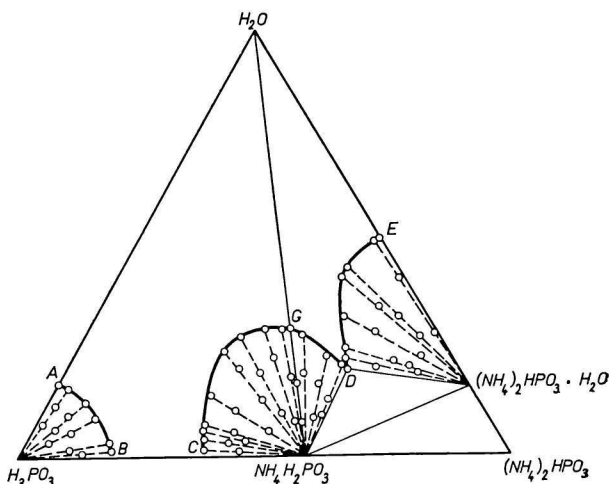
Kyselina orthofosforitá H_3PO_3 byla připravena hydrolysou redestilovaného chloridu fosforitého a měla v průměru obsah 99,60 %. Kyselý orthofosforitan amonný $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ byl připraven neutralisací kyseliny orthofosforité čpavkem v ethanolickém prostředí [16]. Byl získán bílý mikrokrytalický preparát, který obsahoval 99,90 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$. Normální orthofosforitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ byl připraven neutralisací ethanolického roztoku čpavku ethanolickým roztokem kyseliny orthofosforité [16]. Získaná bílá mikrokrytalická látka obsahovala 99,60 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ostatní použité chemikálie byly p. a.

Analýsa byla prováděna titračně a vážkově. Titračně byly prováděny analýsy vzorků při studiu rozpustnosti systému, a to alkalimetricky 0,1 N-NaOH a manganometricky 0,1 N-KMnO₄ [17]. Vážkově byly analysovány výchozí látky. Amonium bylo stanoveno po oddestilování čpavku z vodného roztoku fosforitanu jako NH_4Cl a fosfor po oxidaci fosforitanu dýmavou kyselinou dusičnou na fosforečnan jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Diagram rozpustnosti systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ při 25 °C

Způsob studia rozpustnosti byl podrobně popsán dříve [1, 2, 4]. Výsledky studia jsou znázorněny na obr. 1. Křivka *A—E* rozděluje plochu diagramu na oblast nenasyčeného roztoku a na oblasti koexistence nasycených roztoků a tuhých fází, resp. jen tuhých fází. Část této křivky mezi body *B* a *C* (tj. v rozmezí 63,5—79,9 % váh. kyseliny orthofosforité) při 25 °C neexistuje. V této koncentrační oblasti se nepodařilo za studované teploty připravit nasycené roztoky. Směsi normálního,

Obr. 1. Diagram rozpustnosti systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ — H_3PO_3 — H_2O při 25 °C.



resp. kyselého orthofosforitanu amonného a kyseliny orthofosforité se totiž v několika hodinách přeměnily v kapalinu, ze které se nevyloučila tuhá fáze ani po několika měsících. Tato oblast byla proto studována v chladícím boxu při teplotě 3 °C, avšak ani při této teplotě nebyla zjištěna v našich experimentálních podmínkách rovnováha mezi kapalnou a tuhou fází.

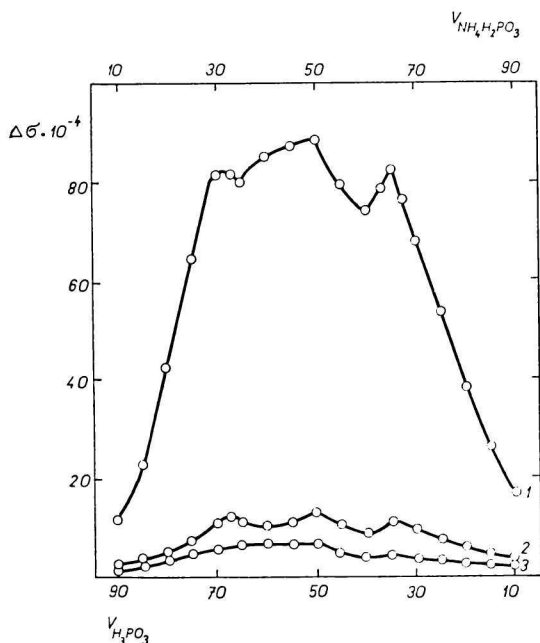
V systému se tvoří při 25 °C pouze jedna sloučenina, a to kongruentní kyselý orthofosforitan amonný $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$. Bod *A* značí rozpustnost kyseliny orthofosforité ve vodě (82,7 % váh.), bod *G*, maximum na křivce *C—D*, rozpustnost kyselého orthofosforitanu amonného (70,3 % váh.), bod *E* rozpustnost monohydrátu normálního orthofosforitanu amonného, přepočtenou na bezvodý fosforitan (50,3 % váh.). Bod *D* je bodem eutonickým.

Studium rozpustnosti v systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ — H_3PO_3 — H_2O při 25 °C ukazuje, že se v tomto případě neuplatňuje analogie s obdobnými systémy alkalických kovů [1, 4, 5], ve kterých vznikají vedle kyselých orthofosforitanů ještě polyorthofosforitany typu $\text{RH}_5\text{P}_2\text{O}_6$ a $\text{R}_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Při přípravě kyselého orthofosforitanu amonného není tedy třeba mít obavy z eventuálního znečištění preparátu některým z polyorthofosforitanů.

Studium specifické elektrické vodivosti v systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ — H_3PO_3 — H_2O

Způsob měření specifické elektrické vodivosti a vyhodnocení jejích naměřených hodnot ve tvaru odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity byly uvedeny v dřívějších pracích [6—8]. Specifická elektrická vodivost byla měřena ve dvou dílčích systémech $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ — H_3PO_3 — H_2O a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ — H_2O . Tímto rozčleněním studovaného systému byl odstraněn rušivý vliv kyselého orthofosforitanu amonného. Specifická elektrická vodivost se měřila při teplotách 25, 35 a 45 °C a při koncentracích 0,05, 0,1 a 0,5 m (obr. 2—4). Průměrná relativní chyba odchylky od aditivity byla pro koncentraci 0,5 m 1,7 %, pro koncentraci 0,1 m 3,9 % a pro koncentraci 0,05 m 8,9 %.

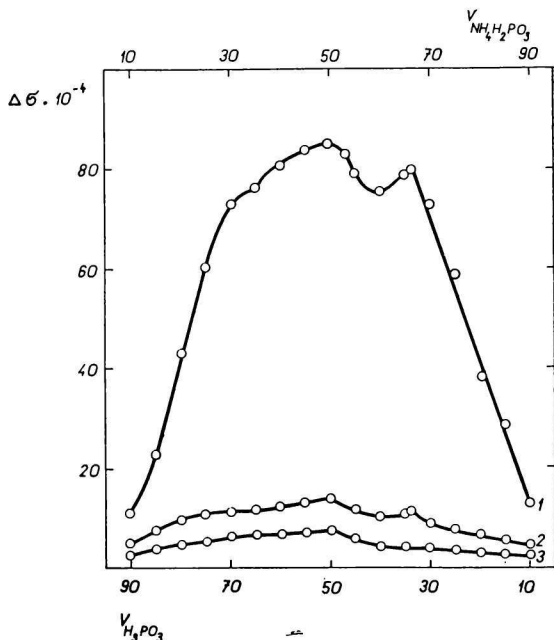
Při měření v systému $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ — H_2O byly odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity v rámci experimentálních chyb, takže v tomto sys-



Obr. 2. Závislost odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity $\Delta\sigma$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na složení kapalné fáze systému

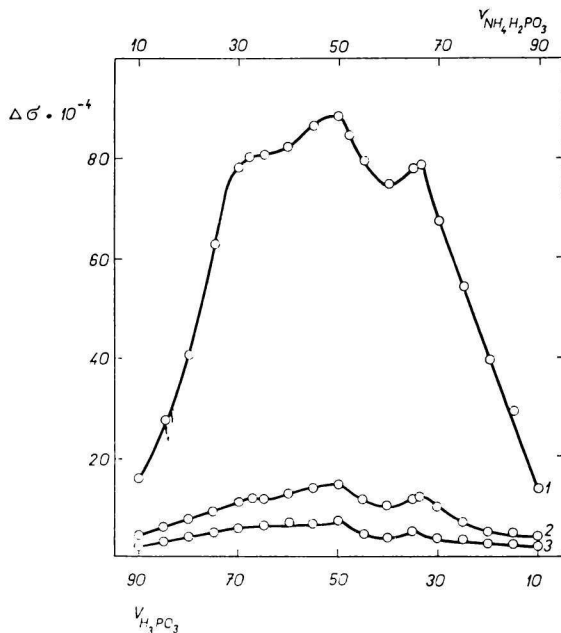
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$, vyjádřeném objemem příslušného vodného roztoku kyseliny orthofosforité $V_{\text{H}_3\text{PO}_3}$, resp. kyselého orthofosforitanu amonného $V_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3}$ v ml při teplotě 25 °C a celkové koncentraci 0,5 M (křivka 1), 0,1 M (křivka 2) a 0,05 M (křivka 3).

tému nebyla zjištěna žádná sloučenina. Studium kapalné fáze systému $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ukázalo, že ve vodném roztoku dochází za uvedených podmínek



Obr. 3. Závislost odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity $\Delta\sigma$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na složení kapalné fáze systému $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$, vyjádřeném objemem příslušného vodného roztoku kyseliny orthofosforité $V_{\text{H}_3\text{PO}_3}$, resp. kyselého orthofosforitanu amonného $V_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3}$ v ml při teplotě 35 °C a celkové koncentraci 0,5 M (křivka 1), 0,1 M (křivka 2) a 0,05 M (křivka 3).

k tvorbě dvoorthofosforitanu amonného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$, trojorthofosforitanu amonného $\text{NH}_4\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ a trojorthofosforitanu dvojamonného $(\text{NH}_4)_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$, podobně jako v kapalně fázi systémů $\text{NaH}_2\text{PO}_3-\text{H}_3\text{PO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [6], $\text{KH}_2\text{PO}_3-\text{H}_3\text{PO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [7], $\text{RbH}_2\text{PO}_3-\text{H}_3\text{PO}_3-\text{H}_2\text{O}$ a $\text{CsH}_2\text{PO}_3-\text{H}_3\text{PO}_3-\text{H}_2\text{O}$ [8]. Uvedené polyorthofosforitany amonné se objevují ve všech studovaných isothermách při koncentraci 0,5 M; při koncentraci 0,1 M jsou prokazatelné všechny tři polyorthofosforitany jen u 25 °C a 35 °C a u 45 °C už jen dvoorthofosforitan amonný a trojorthofosforitan dvojamonný. Při koncentraci 0,05 M se relativní chyba natolik zvětšuje, že jsou při



Obr. 4. Závislost odchylky specifické elektrické vodivosti od aditivity $\Delta\sigma$, $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na složení kapalné fáze systému $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3-\text{H}_3\text{PO}_3-\text{H}_2\text{O}$, vyjádřeném objemem příslušného vodného roztoku kyseliny orthofosforité $V_{\text{H}_3\text{PO}_3}$, resp. kyselého orthofosforitanu amonného $V_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3}$ v ml při teplotě 45 °C a celkové koncentraci 0,5 M (křivka 1), 0,1 M (křivka 2) a 0,05 M (křivka 3).

teplotách 25 a 35 °C prokazatelné jen sloučeniny $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ a $(\text{NH}_4)_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$ a při teplotě 45 °C jen $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$. Na isothermách odchylky specifické elektrické vodivosti bylo dále zjištěno, že tvorba všech popisovaných polyorthofosforitanů amonných vzrůstá s koncentrací a vliv teploty se téměř neuplatňuje. Z pozorovaných polyorthofosforitanů je při koncentracích 0,1 M a 0,5 M a při všech studovaných teplotách nejstálější dvoorthofosforitan amonný. Zbývající dva se přibližně stálostí neliší, jen při koncentraci 0,5 M a teplotě 45 °C je trojorthofosforitan dvojamonný výrazněji stálější než trojorthofosforitan amonný. Při koncentraci 0,05 M je dvoorthofosforitan amonný stálější než trojorthofosforitan dvojamonný.

Děkujeme prof. RNDr. PhMr. S. Škramovskému, DrSc., za zájem, se kterým sledoval naši práci.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

М. Эберт, Й. Гроспиш

Кафедра неорганической химии Естественного факультета Университета им. Карла Прага

Система $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ впервые была изучена в твердой фазе методом растворимости при 25° и в жидкой фазе методом удельной электропроводности при концентрациях 0,05, 0,1 и 0,5-м и при температурах 25, 35 и 45° . При изучаемой температуре образуется в твердой фазе системы только конгруентно растворимый кислый ортофосфористокислый аммоний $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$. Часть кривой ликвидуса в интервале 63,5—79,9 % *вес.* (рассчитано на ортофосфористую кислоту) отсутствует и равновесия между жидкой и твердой фазой в приведенном интервале концентраций не было достигнуто даже в холодильном шкафу при 3° . При разборе изотерм склонения удельной электропроводности от аддитивности было найдено, что в водном растворе находятся, если не считать кислый ортофосфористокислый аммоний, диортофосфористокислый аммоний $\text{NH}_4\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6$, триортофосфористокислый аммоний $\text{NH}_4\text{H}_8\text{P}_3\text{O}_9$ и триортофосфористокислый диаммоний $(\text{NH}_4)_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$. Эти три полиортофосфористокислые соли не были до сих пор известны. Их образованию способствует увеличение концентрации растворов, а температура почти не влияет на их образование. Наиболее устойчивой при всех температурах и концентрациях является диортофосфористокислая соль. Остальные две соли, приблизительно, одинаково устойчивы, но при концентрации 0,5-м и температуре 45° триортофосфористокислый диаммоний по сравнению с триортофосфористокислым аммонием является более устойчивым.

*Перевела Т. Диллингерова*SYSTEM $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

M. Ebert, J. Grospietsch

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences,
Charles University, Prague

The system $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ was first studied in the solid phase by the solution method at 25°C and in the liquid phase by the electric conductivity method at concentrations 0.05, 0.1 and 0.5 m at temperatures of 25, 35 and 45°C . At the temperature of the experiment only the congruently soluble acidic ammonium orthophosphite $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ is formed. A part of this curve (in the range 63.5—79.9 wt % calculated for the orthophosphorous acid) is missing and in this part the equilibrium of the liquid and solid phase could not be attained even in the cooling box at 3°C . By the analysis of the isotherms of the deviations of the specific electric conductivity from the additivity it was found that in the water solution there are — if we disregard the acidic ammonium orthophosphite — ammonium diorthophosphite $\text{NH}_4\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6$, ammonium triorthophosphite $\text{NH}_4\text{H}_8\text{P}_3\text{O}_9$ and diammonium triorthophosphite $(\text{NH}_4)_2\text{H}_7\text{P}_3\text{O}_9$. The latter three polyorthophosphites were not known till now. Formation of the above polyorthophosphites increases with the increasing solution concentration, whereas the influence of the

temperature is hardly felt. From among the polyorthophosphites the diorthophosphite is the most stable at all concentrations and temperatures. The stabilities of the other two compounds are about equal, except that at the concentration 0.5 m and at the temperature 45 °C the stability of the diammonium triorthophosphite is more pronounced than that of the ammonium triorthophosphite.

Translated by V. Šašková

LITERATURA

1. Ebert M., Muck A., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 257 (1963).
2. Ebert M., Pacl Z., *Monatsh. Chem.* **95**, 89 (1964).
3. Ebert M., Muck A., *Chem. zvesti* **13**, 285 (1964).
4. Ebert M., Pacl Z., *Chem. zvesti* **13**, 172 (1964).
5. Ebert M., Škvára F., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1413 (1964).
6. Ebert M., Škvára F., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1945 (1964).
7. Ebert M., Čípera J., *Chem. zvesti* **19**, 679 (1965).
8. Ebert M., Čípera J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **31**, 1 (1966).
9. Fourcroy A. F., Vauquelin L. N., *J. Polytechn.* **4**, 646 (1795).
10. Rose H., *Ann. chim. phys.* **9**, 23 (1827).
11. Wurtz M. A., *Ann. chim. phys.* **16**, 190 (1846).
12. Lemoine G., *Compt. rend.* **98**, 45 (1884).
13. Amat L., *Compt. rend.* **105**, 809 (1887).
14. Amat L., *Ann. chim. phys.* **24**, 289 (1891).
15. Thorpe T. E., Tutton A. E. H., *J. Chem. Soc.* **59**, 1019 (1891).
16. Ebert M., *Collection Czech. Chem. Commun.* **24**, 3348 (1959).
17. Nassler J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 3424 (1963).

Do redakcie došlo 12. 10. 1967

Adresa autorů:

*Doc. RNDr. Miroslav Ebert, CSc., Jiří Grospietsch, Katedra anorganické chemie
Přírodovědecké fakulty Karlovy university, Praha 2, Albertov 2030.*