

INTERAKTION VON ALUMINIUMKATIONEN  
MIT HYPOPHOSPHORSÄUREANIONEN IN SAURER LÖSUNG

F. PETRŮ, J. STEJSKAL und B. HÁJEK

*Institut für anorganische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6**Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 14. Januar 1971

Das normale Aluminiumsalz zusammen mit einigen weiteren Hypophosphaten der dreiwertigen Elemente (Fe, Cr, Bi) wurde von Palm hergestellt<sup>1</sup>.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Das Hexahydrat des Dinatriumdihydrogenhypophosphats  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Oxydation des roten Phosphors mit Wasserstoffperoxid mittels der modifizierten Methode nach<sup>2</sup> gewonnen. 50 g mit 25%iger Chlorwasserstoffsäure bei ungefähr 50°C aktivierter roter Phosphor (die ursprüngliche Arbeit ging vom nichtaktivierten roten Phosphor aus) wurde in einem Liter destillierten Wasser suspendiert, worauf unter intensivem Rühren und Kühlen (<20°C) tropfenweise 750 ml 30%iges Wasserstoffperoxid zugegeben wurden. Nach Beendigung der Oxydation wurde die saure Lösung mit Aktivkohle entfärbt und mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung auf den pH-Wert von 5,4 neutralisiert. Das Dinatriumsalz wurde mit Äthanol gefällt und dreimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Hypophosphorsäurelösung wurde durch Konversion des Dinatriumsalzes am Kationenaustauscher Dowex 50 W (100–200 Siebmaschen) gewonnen<sup>3</sup>. Bei 60°C wurde die gesättigte Dinatriumsalzlösung zweimal durch eine auf 80°C temperierte Austauscherkolonnie in  $\text{H}^+$ -Form gegossen. Die Reinheit der Hypophosphorsäure und ihres Dinatriumsalzes wurde chromatographisch mit Hilfe der eindimensionalen, aufsteigenden Papierchromatographie (Whatman 4) kontrolliert. Als Lösungsmittel diente folgendes Gemisch: 30 ml abs. Äthanol, 30 ml Isobutanol, 39 ml Wasser und 1 ml konzentrierte Ammoniaklösung<sup>4</sup>. Beide Substanzen waren chromatographisch rein. Der Titer der Säurelösung und ihres Salzes wurde cerimetrisch mit visueller Indikation unter Verwendung von Ferroin als Indikator bestimmt<sup>5,6</sup>. Der Titer der Aluminiumnitratlösungen wurde komplexometrisch ermittelt<sup>7</sup>.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der auf  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  temperierten Systeme diente ein Konduktoskop (Laboratorní přístroje, Prag), das mit einem Leitfähigkeitsgefäß mit Glanzplatinenelektrode versehen war. Mit Rücksicht darauf, daß lediglich der Verlauf der Titrationskurve untersucht wurde, wurde die Widerstandskapazität nicht bestimmt. Die pH-metrischen Messungen wurden mittels Kompensations-Laboratorium-pH-meters PHK (Laboratorní přístroje, Prag) unter Verwendung einer Glas- und Kalomelelektrode durchgeführt. Das Elektroden-system wurde mittels Phosphatpuffers (pH 6,50) und mit 0,05M Lösung von saurem Kaliumththalat (pH 4,00) geeicht. Die Eichung und Messung wurde bei  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  vorgenommen.

Es wurden stets 50 ml 0,01M- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6^-$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^-$ , bzw.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit 0,1M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, bzw. mit 0,1M- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6^-$  und  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^-$ -Lösung titriert. Bei der Leitfähigkeitstitration von Aluminiumnitrat mit Hypophosphorsäure waren die Leitfähigkeitsänderungen ( $1/R_1$ ) wenig markant. Daher wurde zu 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  0,1M- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6^-$ -Lösung ( $1/R_2$ ) und zu 50 ml 0,01M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung destilliertes Wasser ( $1/R_3$ ) zugegeben. In Abb. 1 ist die Abhängigkeit

TABELLE I

Titration von 50 ml 0,01M-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit 0,1M-H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Lösung

V, ml 0,1M-H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	"	pH <sub>exp</sub>	pH <sub>theor</sub> <sup>a</sup>	pH <sub>theor(A)</sub> <sup>b</sup>	pH <sub>theor(B)</sub> <sup>b</sup>	pH <sub>theor(C)</sub> <sup>b</sup>
0,0	0,00	3,80	—	—	—	—
0,4	0,08	2,68	3,20	2,80	2,62	2,49
0,8	0,16	2,40	3,00	2,50	2,33	2,20
1,2	0,24	2,25	2,85	2,33	2,15	2,02
1,6	0,31	2,12	2,74	2,21	2,03	1,90
2,0	0,40	2,08	2,66	2,11	1,94	1,81
2,4	0,48	2,05	2,58	2,04	1,86	1,74
2,8	0,56	2,00	2,53	1,97	1,80	1,67
3,2	0,64	1,95	2,47	1,92	1,74	1,62
3,6	0,72	1,90	2,42	1,87	1,69	1,57
4,0	0,80	1,88	2,38	1,83	1,65	1,53
4,4	0,88	1,84	2,35	1,79	1,61	1,49
4,8	0,96	1,81	2,31	1,76	1,58	1,45

<sup>a</sup> Unter der Voraussetzung, daß keine Protonabspaltung aus H<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>z-4</sup> erfolgt; <sup>b</sup> pH<sub>theor</sub>-Änderungen, berechnet nach Gleichungen (A), (B) und C.

TABELLE II

Titration von 50 ml 0,01M-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit 0,1M-Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Lösung

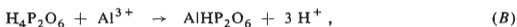
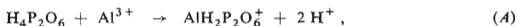
V, ml 0,1M-Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	"	pH <sub>exp</sub>	pH <sub>theor(D)</sub> <sup>a</sup>	pH <sub>theor(E)</sub> <sup>a</sup>
0,0	0,00	3,80	—	—
0,4	0,08	2,80	2,80	3,10
0,8	0,16	2,54	2,50	2,80
1,2	0,24	2,39	2,33	2,63
1,6	0,32	2,30	2,21	2,51
2,0	0,40	2,22	2,11	2,40
2,4	0,48	2,16	2,04	2,34
2,8	0,56	2,12	1,98	2,27
3,2	0,64	2,09	1,91	2,22
3,6	0,72	2,08	1,87	2,17
4,0	0,80	2,08	—	2,13
4,4	0,88	2,09	—	2,09
4,8	0,96	2,10	—	2,06
5,2	1,04	2,11	—	—

<sup>a</sup> pH<sub>theor</sub>-Änderungen, berechnet nach den Gleichungen (D) und (E).

$\Delta(1/R) = 1/R_1 - (1/R_2 + 1/R_3)$  von  $n$  veranschaulicht, wo  $n$  das Verhältnis der Stoffmengen (in mol),  $n = \text{H}_x\text{P}_2\text{O}_6^{x-4} : \text{Al}^{3+}$  bedeutet.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Titration von 0,01M Aluminiumnitratlösung (pH 3,80) mit 0,1 Hypophosphorsäurelösung (pH 1,30, 87%  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , 13%  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^{1-}$ ) (siehe<sup>8</sup>) bleibt das System im ganzen Titrationsbereich klar. Wie sich aus dem Verlauf der pH-metrischen Titrationskurve im Bereich  $0 < n < 1$  (Tab. I) ergibt, kann das Absinken des pH-Wertes nicht mit dem bloßen Mischen der zwei Lösungen mit verschiedenem pH-Wert, sondern mit der Reaktion zwischen den  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{H}_x\text{P}_2\text{O}_6^{x-4}$ -Ionen unter gleichzeitigem Freiwerden von Protonen erklärt werden. Da  $\Delta(1/R)$  das Maximum bei ungefähr  $n = 1$  erreicht (Abb. 1), wurden die theoretischen pH-Änderungen unter der Voraussetzung berechnet, daß  $n = 1$  und der Assoziationsprozeß auf Grund einer der folgenden Gleichungen vollkommen verläuft:



Unter den gegebenen Voraussetzungen wird der Assoziationsvorgang im Bereich  $n < 1$  am besten durch die Gleichung (A) erfaßt. Im Bereich  $0 < n < 0,4$  können die Versuchs-pH-Werte auch durch Superposition der  $\text{pH}_{\text{theor}}$ -Werte nach Gleichung (A) und (B) gewonnen werden. Durch Vergleich der  $\text{pH}_{\text{theor(C)}}$ -Werte mit den  $\text{pH}_{\text{exp}}$ -Werten ist die Gleichung (C) theoretisch ausgeschlossen, die den Assoziationsprozeß als den einzigen isolierten, im System verlaufenden

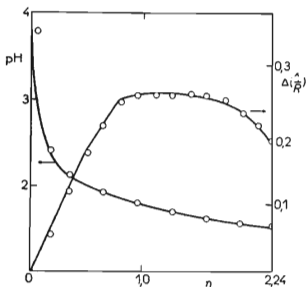


ABB. 1

Leitfähigkeits- und pH-metrische Titration von 50 ml 0,01M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit 0,1M- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ -Lösung ( $n$  ist das Verhältnis der Substanzmengen (in mol)  $\text{H}_x\text{P}_2\text{O}_6^{x-4} : \text{Al}^{3+}$ )

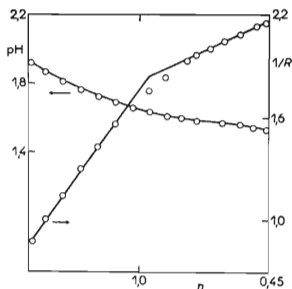


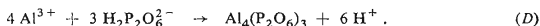
ABB. 2

Leitfähigkeits- und pH-metrische Titration von 50 ml 0,01M- $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ -Lösung mit 0,1M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ( $n$  ist das Verhältnis der Substanzmengen (in mol)  $\text{H}_x\text{P}_2\text{O}_6^{x-4} : \text{Al}^{3+}$ )

Vorgang charakterisieren würde. Aus den Ergebnissen der pH-metrischen Messungen kann jedoch ein fallweises Entstehen mehrkerniger Komplexeilchen vom Typ  $[Al_y(H_xP_2O_6)_z]^{3y+z(x-4)}$  nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Titration von 0,01M Hypophosphorsäurelösung (pH 1,90, 62%  $H_4P_2O_6$ , 33%  $H_3P_2O_6^{1-}$ , 5%  $H_2P_2O_6^{2-}$ ) mit 0,1M Aluminiumnitratlösung (pH auf 2,1 eingestellt) bleibt das System im gesamten Titrationsbereich klar. Der qualitative Charakter der pH-metrischen und Leitfähigkeits-Titrationskurve mit einem Knick bei  $n = 1$  (Abb. 2) bestätigt wiederum die gegenseitige Reaktion zwischen den  $Al^{3+}$ - und  $H_xP_2O_6^{z-4}$ -Ionen unter gleichzeitigem Freiwerden von Protonen. Mit Rücksicht auf den relativen Überschuss an Hypophosphorsäure im Bereich  $n > 1$  kann auch die Bildung von Komplexeilchen mit Anionencharakter  $[Al(H_xP_2O_6)_z]^{3+z(x-4)}$  ( $z > 1$ ) nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Titration der 0,01M Aluminiumnitratlösung mit einer 0,1M- $Na_2H_2P_2O_6$ -Lösung (pH 5,00, 99%  $H_2P_2O_6^{2-}$ ) scheidet sich ein weißer gelartiger Niederschlag aus, der sich während der Titration nicht merkbar löst. Der pH-, bzw. der Leitfähigkeitsverlauf mit einem Minimum, bzw. einem Maximum bei  $n = 0,75$  beweist das Entstehen des Normalsalzes nach der Gleichung



In Tabelle II sind die  $pH_{theor(D)}$ -Werte unter der Voraussetzung angeführt, daß die Fällung nach Gleichung (D) verläuft. Zu Vergleichszwecken sind auch die  $pH_{theor(E)}$ -Werte unter der Voraussetzung angeführt, daß die Fällung nach der Gleichung

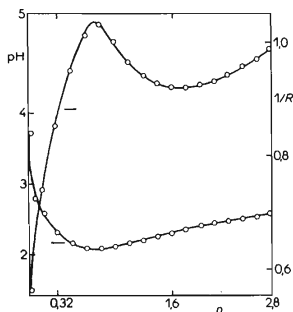
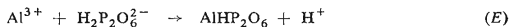


ABB. 3

Leitfähigkeits- und pH-metrische Titrations von 50 ml 0,01M- $Al(NO_3)_3$ -Lösung mit 0,1M- $Na_2H_2P_2O_6$ -Lösung ( $n$  ist das Verhältnis der Substanzmengen (in mol)  $H_2P_2O_6^{2-} : Al^{3+}$ )

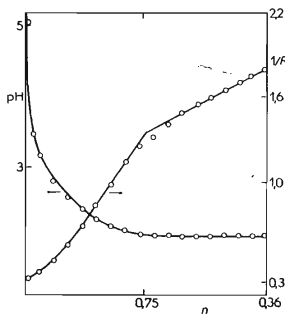


ABB. 4

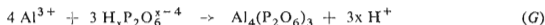
Leitfähigkeits- und pH-metrische Titration von 50 ml 0,01M- $Na_2H_2P_2O_6$ -Lösung mit 0,1M- $Al(NO_3)_3$ -Lösung ( $n$  ist das Verhältnis der Substanzmengen (in mol)  $H_xP_2O_6^{z-4} : Al^{3+}$ )

verläuft. Die kleinen Unterschiede zwischen  $\text{pH}_{\text{exp}}$  und  $\text{pH}_{\text{theor(D)}}$  im Bereich  $n > 0,32$  werden wahrscheinlich durch die Assoziationsvorgänge  $\text{P}_2\text{O}_6^{4-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6^{1-}$  verursacht, die sich zufolge einer gewissen Löslichkeit des  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_6)_3$  im verhältnismäßig sauren Medium im System geltend machen können. Diese Unterschiede der Reaktion (E), bzw. der Konversion



zuzuschreiben, erscheint schon aus diesem Grund unwahrscheinlich, daß das Salz in der gegebenen Zusammensetzung aus dem System nicht isoliert wurde, wiewohl die optimalen Versuchsbedingungen gewählt wurden<sup>9</sup>. Das Absinken der Leitfähigkeit zusammen mit dem Anwachsen des pH-Wertes im Bereich  $0,75 < n < 1,6$  (Abb. 3) läßt sich mit der Assoziation der freigewordenen Protonen an die  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ -Teilchen erklären.

Bei der Titration der 0,01 M- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ -Lösung ( $\text{pH} = 5,10$ , 99%  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ ) mit 0,1M- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  Lösung war der Fällungsprozeß auf Grund des Verlaufs der pH-metrischen und Leitfähigkeits-Titrationskurve (Abb. 4) wiederum durch die Bildung des Normalsalzes nach der Gleichung



charakterisiert. Bei der Berechnung der theoretischen pH-Änderungen nach (G) ist es jedoch unerlässlich, die Assoziation der freigewordenen Protonen auf die Teilchen  $\text{H}_x\text{P}_2\text{O}_6^{x-4}$ , die im Bereich  $n > 0,75$  im relativen Überschuß zugegen sind und damit für den Assoziationsprozeß zur Disposition stehen, in Betracht zu ziehen. Mit Rücksicht darauf, daß der Kurvenverlauf der pH- und Leitfähigkeitsabhängigkeit von  $n$  mit den früher angeführten Vorstellungen übereinstimmt, wurde von der quantitativen Auswertung abgesehen.

Die gelieferte qualitative und in einigen Fällen auch quantitative Diskussion der pH-metrischen und Leitfähigkeitsmessungen wurde auch allein durch die Isolierung des normalen Aluminiumhypophosphats  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_6)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 20$ ) (siehe<sup>9</sup>) aus dem System  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  unterstützt.

#### LITERATUR

1. Müller I.: Z. Anorg. Chem. 96, 29 (1916).
2. Yoza N., Ohashi S.: Bull. Soc. Chem. Japan 38, 1408 (1965).
3. Genge J. A. R., Nevett B. A., Salmon J. E.: Chem. Ind. (London) 1960, 1081.
4. Volmar Y., Ebel J. P., Yacoub F. B.: Compt. Rend. 235, 372 (1952).
5. Moeller T., Quinty G.: Anal. Chem. 24, 1354 (1952).
6. Stejskal J.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1963.
7. Šír Z., Pfibil R.: Chem. listy 50, 221 (1956).
8. Stejskal J., Petrú F.: *Sammelschrift der Technischen Hochschule für Chemie, Prag, B 12, 41* (1968).
9. Stejskal J.: *Dissertation*. Technische Hochschule für Chemie, Prag 1968.

Übersetzt von K. Grundfest.