

HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON PHOSPHITEN XXII.* LÖSLICHKEIT IM SYSTEM $\text{ZnPHO}_3\text{-H}_2\text{PHO}_3\text{-H}_2\text{O}$ BEI 25°C

M. EBERT und M. PELIKÁNOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,
Karls-Universität, Prag 2*

Eingegangen am 26. Juli 1971

Die Löslichkeit im System $\text{ZnPHO}_3\text{-H}_2\text{PHO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C wurde erstmalig durch Schreinemakers Methode untersucht. Durch Analyse der Löslichkeitsisotherme wurde nachgewiesen, daß im System das inkongruent lösliche Dizinkdihydrogentriorthophosphit $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$, ferner das inkongruent lösliche Trizinktetrahydrogenpentaorthophosphit $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ und zuletzt das bisher unbekannte inkongruent lösliche Zinkdihydrogendioorthophosphit $\text{ZnH}_2\cdot\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ gebildet werden. Mit Hilfe des Löslichkeitsdiagramms wurden die Bedingungen für die Darstellung dieser Salze bestimmt. Zur Untersuchung der Löslichkeit wurde ferner die graphisch-analytische Methode der Schnitte verwendet, die eine genauere Lokalisierung einiger Kristallisationsfelder ermöglichte. Zugleich hat sich erwiesen, daß diese Methode manchmal ungeeignet ist, wenn es sich um ein System mit mehreren Kristallisationsfeldern und entsprechenden gut löslichen festen Phasen handelt.

Bei der systematischen Untersuchung der Phosphite von zweiwertigen Metallen¹⁻⁵ in Systemen $\text{Me(II)PHO}_3\text{-H}_2\text{PHO}_3\text{-H}_2\text{O}$ mit Hilfe der Löslichkeitsmethode wurde bisher keine Aufmerksamkeit den Zinkphosphiten gewidmet. Die vorgelegte Arbeit soll diese Lücke einfüllen.

Das 2,5-Hydrat des Zinkphosphits $\text{ZnPHO}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits von Rose beschrieben⁶, jedoch ohne Angabe der Analyse. Rammelsberg⁵ hat darauf aufmerksam gemacht, daß seine Präparate stets ein Verhältnis $\text{Zn/P} > 1$ aufwiesen. Durch freie Verdunstung der Zinkphosphitlösung in phosphoriger Säure variiert Konzentration entstanden dabei noch andere Phosphite, denen auf Grund der Analyse die Zusammensetzung $2\text{ZnPHO}_3\cdot\text{H}_2\text{PHO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnPHO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{PHO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{ZnPHO}_3\cdot\text{H}_2\text{PHO}_3$ zugeschrieben wurde. Rammelsberg hat jedoch angegeben, daß die chemische Einigkeit dieser Präparate nicht einwandfrei nachgewiesen wurde. Auch wurden in seiner Arbeit keine genauen Bedingungen der Darstellung angegeben, ebenso wie in der Arbeit von Rosenheim⁸, in der die Herstellung des Phosphits von Zusammensetzung $\text{ZnPHO}_3\cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ beschrieben ist.

* XXI. Mitteilung; diese Zeitschrift 35, 1824 (1970).

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagenzien und analytische Methoden. Phosphorige Säure H_2PHO_3 wurde durch Hydrolyse von bidestilliertem Phosphor(III)-chlorid (rein, Xenon, Lodz) zubereitet. Das gewonnene Präparat enthielt durchschnittlich 99,0% H_2PHO_3 . Zinkphosphit $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Fällen der wäßrigen Lösung von Dinatriumphosphit mittels konzentrierter Zinksulphatlösung (p.a., Lachema) zubereitet. Dabei war es nötig einen 1,2fachen Überschuß an phosphoriger Säure zu benutzen, um die Bildung eines Präparates mit Verhältnis $\text{Zn/P} > 1$ zu vermeiden. Das erhaltene Salz wurde abgesaugt, mit Wasser, anschließend mit Äthanol nachgewaschen und an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Es enthielt 99,1% $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$. Das zu diesem Zwecke verwendete Dinatriumphosphit wurde durch Neutralisieren phosphoriger Säure durch Natriumhydroxid in wäßriger Lösung hergestellt.

Die Ausgangsstoffe und die dargestellten Präparate wurden gravimetrisch analysiert. Maßanalytische Methoden wurden bei der Untersuchung der Löslichkeit und bei laufenden Analysen verwendet. Zink wurde elektroanalytisch aus Natriumhydroxidlösung auf der mit Kupfer beschlagenen Platinnetzelektrode bei stationärer Ausführung und Zimmertemperatur mit einer Stromstärke 0,8 A binnen 7,5 Std. bestimmt⁹. Maßanalytisch wurde Zink komplexometrisch in acetathaltiger Lösung bei pH 5 gegen Xylenolorange bestimmt¹⁰. Phosphor wurde gravimetrisch nach vorangegangener Oxydation mittels rauchender Salpetersäure nach der Tarnung von Zink mittels Komplexons als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (s.¹¹), maßanalytisch durch Titration mit Permanganat¹² bestimmt. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bestimmt, und zwar im Falle von $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ bei 250°C, im Falle von $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 100°C. Diese Temperaturwerte wurden als optimal auf Grund vorangegangener thermoanalytischer Untersuchung gewählt¹³. Im Falle von $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ hat beim Trocknen die Wasserabtreibung beim wasserfreien Salz nicht aufgehört, deshalb wurde der Wassergehalt in diesem Falle aus der Differenz zu 100% berechnet.

Untersuchung der Löslichkeit. Bei der Untersuchung der Löslichkeit wurde die Methode des nassen Rückstandes^{14,15} und der graphisch-analytischen Methode der Schnitte^{16,17} verwendet. Die Methode des „nassen Rückstandes“ wurde als Grundmethode betrachtet, bei der neueren graphisch-analytischen Methode wurde insbesondere die bisher unbeachtete Möglichkeit ihrer Ausnutzung für heterogene Mehrkomponenten-Systeme mit mehreren festen Phasen verfolgt.

Im System $\text{ZnPHO}_3\text{--H}_2\text{PHO}_3\text{--H}_2\text{O}$ verlief die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam (6–8 Wochen) selbst beim oftmaligen Schütteln, und dies insbesondere in Bereichen mit viskosen flüssigen Phasen. Nachteilig war ferner die feinkernige bis quasikolloidale Natur der festen Phase, deswegen war es nötig vor Entnahme der flüssigen Phase das Gemisch vorerst bei 6400 Umdr/min zu zentrifugieren. Auch die Analyse der Proben der festen Phase war erschwert, da sie bei freier Entnahme beträchtliche Mengen von flüssiger Phase enthielten. Somit gerieten die Abbildungspunkte der festen Phase allzu nahe der Liquidus-Kurve. Um diese Schwierigkeit zu überkommen, war es nötig, die Proben der festen Phase scharf abzusaugen. Die Gefäße mit den Proben des Systems wurden im Luftthermostat bei 25°C aufbewahrt. Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch Messungen des Brechungsindex der flüssigen Phase mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers verfolgt. Der Brechungsindex wurde auch als Indikationseigenschaft bei der graphisch-analytischen Methode der Schnitte benutzt. Bei der Verwendung dieser Methode haben die beschriebenen Eigenschaften der flüssigen und der festen Phase die direkte Führung des Schnittes unmöglich gemacht, da die zur Messung des Brechungsindex benötigte Menge der flüssigen Phase manchmal nicht gebildet wurde. Deswegen war es nötig, den Schnitt auf drei Abschnitte zu trennen, deren Richtung in der Nähe der Liquidus-Kurve geführt wurde, um ausreichende Menge der flüssigen Phase zu sichern (Abb. 1).

ERGEBNISSE

Das Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{ZnPHO}_3\text{-H}_2\text{PHO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Abb. 1) wird durch die Liquidus-Kurve $A-F$ auf den Bereich der nicht gesättigten Lösung (Feld I) und auf den Bereich der Gleichgewichte zwischen gesättigter Lösung und den festen Phasen (Felder II-X) getrennt. Aus dem Verlauf der Liquidus-Kurve geht hervor, daß im untersuchten System im Kristallisationsfeld II phosphorige Säure H_2PHO_3 (Kurve AB), im Kristallisationsfeld IV das inkongruent lösliche Zinkdihydrogendiorthosphosphit $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ (Kurve BC), im Feld VI das inkongruent lösliche 1,5-Hydrat des Trizinktetrahydrogenpentaorthosphosphits $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Kurve CD), im Feld VIII das ebenfalls inkongruent lösliche Monohydrat des Dizinkdihydrogentriorthosphosphits $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Kurve DE) und zuletzt im Feld X das 2,5-Hydrat des Zinkphosphits $\text{ZnPHO}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (Kurve EF) kristallisieren. Die Felder III, V, VII und IX entsprechen den Gleichgewichten zwischen gesättigter Lösung und zwei festen Phasen. Im Feld III handelt es sich um phosphorige Säure und Zinkdihydrogendiorthosphosphit, im Feld V um Zinkdihydrogendiorthosphosphit und 1,5-Hydrat des Trizinktetrahydrogenpentaorthosphosphits, im Feld VII um 1,5-Hydrat des Trizinktetrahydrogenpentaorthosphosphits und Monohydrat des Dizinkdihydrogentriorthosphosphits und im Feld IX um Monohydrat des Dizinkdihydrogentriorthosphosphits und 2,5-Hydrat des Zinkphosphits. Bei der Verwendung der graphisch-analytischen Methode der Schnitte (Abb. 1) bestätigte die Abhängig-

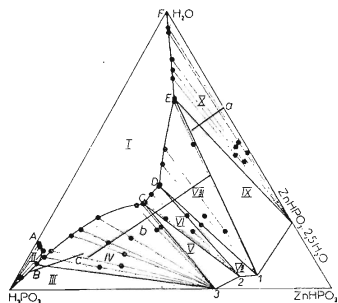


ABB. 1

Löslichkeitsdiagramm und Wahl der Abschnitte im System $\text{ZnPHO}_3\text{-H}_3\text{PO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C

- 1 $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$,
- 2 $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$,
- 3 $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$.

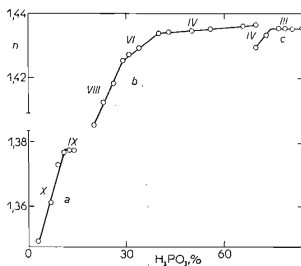


ABB. 2

Abhängigkeit des Brechungsindex auf der Zusammensetzung der flüssigen Phase im System $\text{ZnPHO}_3\text{-H}_3\text{PO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 25°C

keit des Brechungsindex von der dem Abschnitt *b* entsprechenden Zusammensetzung die Existenz von Dizinkdihydrogentriorthophosphit, Trizinktetrahydrogenpentaorthophosphit und Zinkdihydrogendiorthophosphit, dessen Vorkommen auch im Abschnitt *c* zum Vorschein kam. Bei den Abschnitten *a*, *c* wurde die Lage des eutonischen Punktes *B* und des peritonischen Punktes *E* präzisiert (Tab. I). Auf dem Abschnitt *b* hat die Gegenwart neuer Polyorthophosphite die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Zusammensetzung lediglich durch eine Änderung der Richtungslinie beeinflußt, da sich die Breite der peritonischen Bereiche nur in Grenzen von 1% H_3PO_3 bewegt. In diesem Falle hat sich die Notwendigkeit der Führung der Schnitte in der Nähe der Liquidus-Kurve ungünstigerweise bemerkbar gemacht. Die Lage der Invarianz-Punkte *B*, *C*, *D* und *E* auf der Liquidus-Kurve *A*–*F* ist in Tabelle I angegeben.

TABELLE I

Die Zusammensetzung des Systems in den invarianten Punkten *B*, *C*, *D*, *E*

Punkt	ZnPHO ₃ , %	H ₂ PHO ₃ , %	H ₂ O, %	Punkt	ZnPHO ₃ , %	H ₂ PHO ₃ , %	H ₂ O, %
<i>B</i>	3,8	87,1	9,1	<i>D</i>	27,8	34,6	37,5
<i>C</i>	26,8	42,6	30,6	<i>E</i>	16,4	13,2	70,4

Auf Grund des Löslichkeitsdiagramms wurde auch die günstigste Zusammensetzung der Ausgangsgemische in den molaren Verhältnissen für die Darstellung der inkongruenten Zinkpolyorthophosphite folgendermaßen bestimmt:

Polyorthophosphite	ZnPHO ₃	: H ₂ PHO ₃	: H ₂ O
Zn ₂ H ₂ P ₃ H ₂ O ₉ ·H ₂ O	1,0	1,1	7,4
Zn ₃ H ₄ P ₅ H ₅ O ₁₅ ·1,5 H ₂ O	1,0	1,9	0,7
ZnH ₂ P ₂ H ₂ O ₆	1,0	5,1	0,7

Mit ansteigendem Verhältnis P/Zn steigert sich auch der nötige Überschuß der phosphorigen Säure gegenüber der stöchiometrischen Menge. Bei der Isolierung wurde das Dizinkdihydrogentriorthophosphit und das Trizinktetrahydrogenpentaorthophosphit abgesaugt und mit *n*-Hexan nachgewaschen, im Falle des Zinkdihydrogendiorthophosphits war es notwendig Diäthyläther zu verwenden, der es ermöglichte, zum Unterschied von Hexan, den Überschuß an phosphoriger Säure ohne Zersetzung des Dihydrogendiorthophosphits rasch auszuwaschen. Sämtliche dargestellten Präparate sind weiße mikrokristallinische Stoffe. Analysenergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

TABELLE II
Analyse von Zinkpolyorthophosphiten

Formel	Berechnet/Gefunden		
	% Zn	% P	% H ₂ O
Zn ₂ H ₅ P ₃ O ₉ ·H ₂ O	33,22	23,81	4,58
	33,40	23,74	4,60
Zn ₃ H ₉ P ₅ O ₁₅ ·1,5 H ₂ O	31,32	24,79	4,03 ^a
	31,27	24,70	4,31
ZnH ₄ P ₂ O ₆	28,49	27,10	—
	28,76	27,27	—

^aBerechnet zu 100%.

DISKUSSION

Falls man bei der Darstellung von ZnPHO₃·2,5 H₂O aus stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionskomponenten ausgeht, so werden Präparate mit einem Verhältnis Zn/P > 1 gewonnen, wie schon früher berichtet worden ist⁷. Der Zinküberschuß läßt sich dabei durch Waschen nicht beseitigen. Erst die Bestimmung des Kristallisationsfeldes des Zinkphosphits im Löslichkeitsdiagramm des Systems ZnPHO₃-H₂PHO₃-H₂O ermöglichte eine genaue Abschätzung des optimalen Überschusses an H₂PHO₃, der zur Herstellung des Phosphits nötig ist. Die restliche phosphorige Säure läßt sich anschließend leicht mit Wasser auswaschen. Von Rosenheim⁸ wurden zwar keine Schwierigkeiten erwähnt, doch läßt sich die Existenz seines ungewöhnlichen Hydrats mit Rücksicht auf die bündige Beschreibung der Herstellung nur schwer diskutieren.

Das Löslichkeitsdiagramm hat ferner eindeutig die chemische Einigkeit des 1,5-Hydrats von Trizinktetrahydrogenpentaorthophosphit und des Monohydrats von Dizinkdihydrogentriorthophosphit bestätigt und die Existenz des bisher unbekanntes Zinkdihydrogendiorthophosphits nachgewiesen. Zugleich war es möglich, die optimalen Bedingungen der Darstellung sämtlicher dieser Polyorthophosphite zu bestimmen. Im Vergleich mit dem Bericht von Rammelsberg⁷ kommt aus unseren Versuchen unterschiedliche Hydratationsstufe des Tetrahydrogenpentaorthophosphits vor, das von Rammelsberg als Monohydrat angegeben wurde. Da die Darstellung dieses Präparats in der erwähnten Arbeit ohne Angaben der Bedingungen beschrieben wurde, läßt sich auf die Ursache dieser Differenz schwer schließen. Bei unserem Präparat kommt es bei 80°C zum Verlust von 0,5 H₂O unter Bildung eines Monohydrats¹³. Der unterschiedliche Gehalt an Hydratwasser könnte demzufolge durch vorläufiges Trocknen des Präparats bei einer höheren Temperatur verursacht werden.

Im Löslichkeitsdiagramm wurde das von Rammelsberg angegebene Dizinkhexahydrogenpentaorthosphosphit nicht nachgewiesen. Mit Rücksicht darauf, daß das Dihydrogendiorthosphosphit aus fünffachem Überschuß an H_2PHO_3 abscheidet, läßt sich die Zusammensetzung des Präparats von Rammelsberg dadurch erklären, daß das Verhältnis $\text{P}/\text{Zn} = 2,5$ durch Verunreinigen des Dihydrogendiorthosphosphits durch viskose schwierig auswaschbare flüssige Phase verursacht wurde, umso mehr, wenn keinerlei Erwähnung über Nachwaschen besteht. Der zur Bildung des Dihydrogendiorthosphosphits nötige große Überschuß an H_2PHO_3 und die Schwierigkeiten mit der Isolierung dieses mikrokristallinischen Stoffes aus viskoser flüssiger Phase waren wohl auch die Ursache dafür, daß dieser Grundtypus des Zinkphosphits bisher nicht dargestellt worden ist.

Bei der Verwendung der graphisch-analytischen Methode der Schnitte haben wir die Möglichkeit der Präzisierung der Kristallisationsfelder im Falle eines Mehrkomponenten-Systems verfolgt. Auf Grund der Kenntnis des durch Schreinemakersche Methode gewonnenen Löslichkeitsdiagramms haben wir den Schnitt durch die Kristallisationsfelder derart gewählt, damit seine Abschnitte in einzelnen Feldern möglichst lang seien. Dadurch sollte gute Ablesbarkeit der Abhängigkeit des Brechungsindex der flüssigen Phase von der Zusammensetzung des Systems und dadurch auch die Genauigkeit der Begrenzung einzelner Gebiete gewährt werden. Dies konnte jedoch wegen ungenügender Mengen der flüssigen Phase nicht erfüllt werden. Die Trennung des Schnittes auf drei Abschnitte in engster Nähe der Liquidus-Kurve führte zwar zur Beseitigung dieser Schwierigkeit, dabei waren aber die peritonischen Felder *V* und *VII* derart eng, daß sie auf der Kurve Brechungsindex-Zusammensetzung nicht zum Vorschein kamen (Abb. 2). Die Kristallisationsfelder *IV*, *VI*, *VIII* kamen lediglich durch eine Änderung der Richtungslinie auf dieser Kurve zum Vorschein. Es geht also hervor, daß die graphisch-analytische Methode der Schnitte im Falle von Mehrkomponenten-Systemen mit gut löslichen festen Phasen ungünstig sein kann. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird im Falle eines unbekanntes Systems noch mehr beschränkt, wo die Schwierigkeiten mit mangelnder flüssigen Phase noch durch zeitraubende Auswahl der zum eindeutigen Charakterisieren des Systems geeigneter Schnitte kompliziert wird.

LITERATUR

1. Ebert M., Pacl Z.: *Monatsh.* 95, 89 (1964).
2. Ebert M., Eysseltoová J.: *Z. Chem.* 7, 358 (1967).
3. Ebert M., Grospietsch J.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 362, 225 (1968).
4. Ebert M., Eysseltoová J.: *Z. Chem.* 8, 69 (1968).
5. Ebert M., Eysseltoová J., Rottová A.: diese Zeitschrift 35, 1824 (1970).
6. Rose H.: *Ann.* 9, 29 (1827).
7. Rammelsberg C.: *Ann.* 132, 481 (1867).
8. Rosenheim A.: *Z. Anorg. Chem.* 153, 140 (1926).
9. Jilek A., Kofa J.: *Vázková analýsa a elektroanalýsa*. Herausgegeben in SNTL, Prag 1951.

10. Přibil R., Jelínková J.: Chem. listy 46, 400 (1952).
11. Tomiček O.: *Kvantitativní analýsa*. Herausgegeben in Státní zdravotnické nakladatelství, Prag 1963.
12. Nessler J.: diese Zeitschrift 28, 3424 (1963).
13. Ebert M., Pelikánová M.: Bisher nicht publiziert.
14. Schreinemakers F. A. H.: Z. Physik. Chem. A 55, 71 (1906).
15. Ebert M., Muck A.: diese Zeitschrift 28, 257 (1963).
16. Žuravlev E. F., Ševeleva A. D.: Ž. Neorg. Chim. 5, 2631 (1960).
17. Nikurašina N. I., Merclin R. V.: *Metod Sečenií, Priloženije jeho k Izučenií Mnogofazovovo Sostojanija Mnogokomponentnyh Sistem*. Izd. Saratov. Univ., Saratov 1969.

Übersetzt von Z. Veselská.