

Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{CaPHO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 25°C

Von

M. Ebert und Z. Pacl

Aus dem Institut für anorganische Chemie, Karlsuniversität, Prag

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. September 1963)

Das System $\text{CaPHO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ wurde zum ersten Male mittels der Löslichkeitsmethode untersucht. Aus dem Löslichkeitsdiagramm wurde festgestellt, daß sich im System drei kongruent lösliche Verbindungen, das Calciumhydrogenphosphitmonohydrat $\text{CaH}_2(\text{PHO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und die Additionsverbindungen $\text{CaH}_2(\text{PHO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ und $2 \text{CaH}_2(\text{PHO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, bilden. Von diesen Salzen wurden bisher die beiden letzteren noch nicht in der Literatur beschrieben. Auf Grund des Löslichkeitsdiagramms wurden diese beiden Phosphite als weiße, kristalline, in Wasser gut lösliche Substanzen rein dargestellt.

Einleitung

Bei der Untersuchung der in Wasser gut löslichen Phosphite stießen wir auf solche, mit denen man sich in der Literatur nur wenig befaßt hat und bei welchen das Verhältnis des Kations zum Phosphor ein anderes ist als bei sauren und normalen Salzen. Bei den Alkali-Phosphiten sind drei derartige Substanzen im kristallinen Zustand beschrieben und zwar von *Wurtz*¹ das „Dinatriumhydrogentriphosphit“ $2 \text{NaH}(\text{PHO}_3) \cdot \text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und das „Dikaliumhydrogentriphosphit“ $2 \text{KH}(\text{PHO}_3) \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, weiters von *Lefforge* und *Hudson*² das „Mononatriumhydrogendiphosphit“ $\text{NaH}(\text{PHO}_3) \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$. In beiden Arbeiten erscheinen die angeführten Verbindungen ganz zufällig, und bei *Wurtz* wird außerdem ihre chemische Individualität in keiner Weise überprüft. Unsere bisherigen Untersuchun-

¹ *M. A. Wurtz*, Ann. chim. phys. **16**, 190 (1846).

² *J. W. Lefforge* und *R. B. Hudson*, Brit. Pat. 665174 (1952).

gen³⁻⁶, welche bei den Alkali-Metallen (Li, Na, K) und bei Thallium mittels der Löslichkeitsmethode durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß in den festen Phasen der Systeme $R_2HPO_3-H_3PO_3-H_2O$ ($R = Li, Na, K, Tl$) Phosphite mit dem Verhältnis $RH(PhO_3):H_3PO_3 = 1:1$ und $2:1$ entstanden. Das „Dinatriumhydrogentriphosphithemihydrat“, das „Dikaliumhydrogentriphosphit“ von *Wurtz* und das „Mononatriumhydrogendiphosphit“ von *Lefforge* und *Hudson* wurden also bestätigt. In der flüssigen Phase des Systems mit Natrium wurde noch ein Phosphit mit dem Verhältnis $NaH(PhO_3):H_3PO_3 = 1:2$ ⁷ entdeckt. Die stöchiometrischen Verhältnisse, in welchen das saure Phosphit und die phosphorige Säure zusammentreten, haben offenbar eine breitere Gültigkeit, und es war wünschenswert festzustellen, ob sie auch bei Calcium gültig sind. So wie in den früheren Systemen wählten wir für das Studium des Systems $CaPhO_3-H_3PO_3-H_2O$ die Löslichkeitsmethode⁸.

Versuchsergebnisse

In Abb. 1 ist das Löslichkeitsdiagramm des ternären Systems $CaPhO_3-H_3PO_3-H_2O$ bei 25° C veranschaulicht. Die Löslichkeitskurve A—F teilt die Diagrammfläche in den Bereich des bivalenten Gleichgewichts, das der nichtgesättigten Lösung (I) entspricht, und in die Bereiche der Koexistenz der gesättigten Lösungen und der festen Phasen bzw. nur der festen Phasen unter der Kurve A—F. Sie zeigt, daß sich im System das Calciumhydrogenphosphitmonohydrat $CaH_2(PhO_3)_2 \cdot H_2O$ sowie $CaH_2(PhO_3)_2 \cdot H_3PO_3$ (Salz 1:1) und $CaH_2(PhO_3)_2 \cdot \frac{1}{2} H_3PO_3$ (Salz 2:1) bilden. Alle diese Verbindungen sind in Wasser kongruent löslich. Der Punkt A bezeichnet die Löslichkeit der phosphorigen Säure in Wasser. Ähnlich bezeichnet der Punkt F die Löslichkeit des normalen Calciumphosphits $CaPhO_3 \cdot H_2O$, berechnet auf das freie Calciumphosphit in Wasser. Auch der Punkt G, das Maximum auf der Löslichkeitskurve des Salzes mit einem Mol H_3PO_3 B—C, der Punkt H, das Maximum auf der Löslichkeitskurve des Salzes 2:1 C—D, und der Punkt J, das Maximum auf der Löslichkeitskurve des Calciumhydrogenphosphits $CaH_2(PhO_3)_2 \cdot H_2O$ D—E, bezeichnen die Löslichkeit der betreffenden Phosphite in Wasser. Bei den Punkten B, C, D und E handelt es sich um eutonische Punkte, in denen die Lösung mit zwei Verbindungen gesättigt ist. Diese Punkte sind invariant.

³ M. Ebert und Z. Pacl, in Druck.

⁴ M. Ebert und F. Škvára, in Druck.

⁵ M. Ebert und A. Muck, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **28**, 257 (1963).

⁶ M. Ebert und A. Muck, in Druck.

⁷ M. Ebert und F. Škvára, in Druck.

⁸ F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **55**, 71 (1906).

Es entspricht: die Kurve A—B dem Gleichgewicht zwischen der phosphorigen Säure und ihrer gesättigten Lösung, die noch das Salz 1:1 enthält; die Kurve B—G dem Gleichgewicht zwischen dem Salz 1:1 und seiner gesättigten Lösung, die noch phosphorige Säure enthält; die Kurve G—C dem Gleichgewicht zwischen dem Salz 1:1 und seiner gesättigten

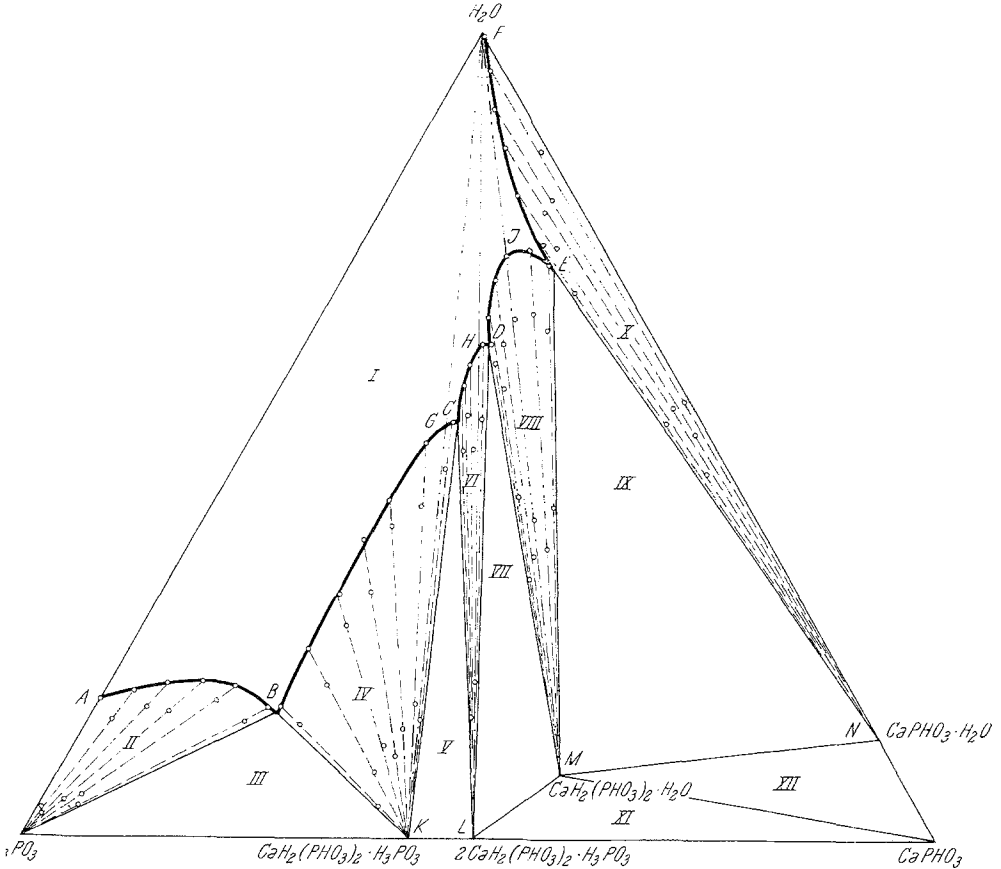


Abb. 1. Löslichkeitsdiagramm des ternären Systems $\text{CaPHO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 25°C

Lösung, die noch das Salz 2:1 enthält; die Kurve C—H dem Gleichgewicht zwischen dem Salz 2:1 und seiner gesättigten Lösung, die noch das Salz 1:1 enthält; die Kurve H—D dem Gleichgewicht zwischen dem Salz 2:1 und seiner gesättigten Lösung, die noch das Calciumhydrogenphosphit enthält; die Kurve D—J dem Gleichgewicht zwischen dem festen Calciumhydrogenphosphit und seiner gesättigten Lösung, die noch das Salz 2:1 enthält; die Kurve J—E dem Gleichgewicht zwischen dem festen Calciumhydrogenphosphit $\text{CaH}_2(\text{PHO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten Lösung, die noch das normale Calciumphosphit enthält; die Kurve E—F

dem Gleichgewicht zwischen dem festen normalen Calciumphosphit $\text{CaPHO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und seiner gesättigten Lösung, die noch das Calciumhydrogenphosphit enthält. Durch die oben angeführten Kurven werden die univarianten Gleichgewichte charakterisiert.

Im Kristallisationsfeld II kristallisiert die phosphorige Säure, im Feld IV das Salz 1:1, im Feld VI das Salz 2:1, im Feld VIII das Calciumhydrogenphosphitmonohydrat und im Feld X das normale Calciumphosphitmonohydrat. Diesen Kristallisationsfeldern entsprechen die univarianten Gleichgewichte.

Die Bereiche III, V, VII, IX entsprechen den invarianten Gleichgewichten zwischen der gesättigten Lösung und den zwei festen Phasen. Im Bereich III sind dies die phosphorige Säure und das Salz 1:1, im Bereich V dasselbe und das Salz 2:1, im Bereich VII dieses und das Calciumhydrogenphosphitmonohydrat und im Bereich IX dieses und das normale Calciumphosphitmonohydrat.

Die Bereiche XI und XII entsprechen den invarianten Gleichgewichten zwischen den drei festen Phasen. Im Bereich XI ist dies das Salz 2:1, das Calciumhydrogenphosphitmonohydrat und das wasserfreie normale Calciumphosphit, im Bereich XII das Calciumhydrogenphosphitmonohydrat, das normale Calciumphosphitmonohydrat und das wasserfreie normale Calciumphosphit.

Auf Grund des gewonnenen Löslichkeitsdiagramms wurden das Salz 1:1 und das Salz 2:1 als weiße, kristalline, in Wasser gut lösliche Substanzen hergestellt. Die Analyse dieser Phosphite ist in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. Zusammensetzung der gewonnenen Präparate

Verbindung	% Ca		% P	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$2 \text{CaH}_2(\text{PHO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$	16,45	16,43	31,79	31,61
$\text{CaH}_2(\text{PHO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$	14,20	14,14	32,68	32,83

Experimenteller Teil

Reagentien und analytische Methoden

Die phosphorige Säure wurde durch Hydrolyse von zweimal destilliertem Phosphortrichlorid (Fa. Lachema, ohne Reinheitsangabe) hergestellt und ihre Reinheit betrug durchschnittlich 99,50%. Normales Calciumphosphit wurde durch Mischen der wäßrigen Lösung von normalem Ammoniumphosphit mit einer wäßrigen Lösung von Calciumchlorid bereitet. Es besaß eine durchschnittliche Reinheit von 99,20%. Die übrigen Chemikalien waren p. A.

Die Analyse wurde titrimetrisch und gravimetrisch durchgeführt. Titrimetrisch wurde bei der Löslichkeitsuntersuchung im System die Analyse der Proben, und zwar alkalimetrisch (0,1 *n* NaOH) und komplexometrisch (0,05 m

Komplexon III), in alkalischem Milieu mit Murexid durchgeführt. Gravimetrisch wurden die Ausgangssubstanzen und die Endpräparate analysiert. Ca wurde als CaSO_4 und P nach Oxydation des Phosphits zu Phosphat, resp. der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure, durch wiederholtes Abdampfen mit rauchender Salpetersäure als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Arbeitsgang bei der Löslichkeitsuntersuchung

Bei der Untersuchung des Systems wurde so vorgegangen, daß durch Wägen ein Satz von Gemischen aus phosphoriger Säure und normalem Calciumphosphitmonohydrat mit verschiedenen Verhältnissen in den Grenzen von 0—100 Gew. % phosphoriger Säure bereitgestellt wurde. Dann wurde so viel Wasser zugegeben, daß am Boden der mit Schliffstopfen versehenen Gefäße eine feste Phase verblieb. Die Kolben mit den zu untersuchenden Proben des Systems wurden an einer Scheibe befestigt, die sich langsam in einem Luftthermostaten bei 25° C drehte. Es wurde nach einer Woche, nachdem die Gleichgewichtseinstellung gewährleistet war, analysiert. Die Gleichgewichtseinstellung wurde alkalimetrisch kontrolliert. Für das Löslichkeitsdiagramm wurde die Analyse der flüssigen und festen Phase mit dem Rest der Mutterlauge durchgeführt. Um die genaue Zusammensetzung der neuen Verbindung analytisch festzustellen, mußte die feste Phase von der flüssigen vollständig getrennt werden; dies ist in konz. Lösungen stets ein sehr schwieriger Vorgang. Da sich aber in einem bestimmten Ausgangsgemisch in einem gegebenen Konzentrationsbereich stets nur eine einzige Verbindung bildet, muß sie zwecks ihrer Identifizierung nicht isoliert werden. Ihre Zusammensetzung kann rechnerisch oder graphisch festgestellt werden⁷. Die Punkte, die die Zusammensetzung des Ausgangssystems sowie der flüssigen und festen Phase mit dem Rest der Mutterlauge veranschaulichen, liegen nämlich auf einer Geraden, auf der sich auch der der neuen Verbindung entsprechende Punkt befindet.

Abschließend sprechen wir Prof. PhMr. RNDr. S. Škramovský, Dr. Sc., für sein an dieser Arbeit gezeigtes Interesse unseren Dank aus.