

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG DER KOORDINATIONSSPHÄRE DES ZENTRALATOMS IN EINIGEN CHROM(III)-PHOSPHITEN*

M. EBERT und L. KAVAN

*Institut für anorganische Chemie,
Karlsuniversität, 128 40 Prag 2*

Eingegangen am 25. Februar 1975

Es wurden die Infrarotmolekül- und Elektronenreflexionsspektren der Phosphite $M\text{Cr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{NH}_4$) und $M_3[\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Na}, \text{NH}_4$) untersucht. Bei den binären Alkali-chrom(III)- und Ammonium-chrom(III)phosphiten wurden auch die thermische Zersetzung sowie die Molekül- und Elektronenspektren der bei der Teildehydratation entstehenden Produkte beobachtet. In den Kristallhydraten der binären Alkali-chrom(III)- und Ammonium-chrom(III)-phosphite zeigen sich $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kationen. Die zum Chrom(III)-zentrale kation koordinierten Wassermoleküle schirmen wirkungsvoll seine Polarisierungseinwirkung auf das Phosphitanion ab, so daß mit Ausnahme des Lithiumsalzes eine wahrnehmbare Verminderung seiner Symmetrie nicht erfolgt. Durch Trocknen der Präparate auf die annähernd dem Dihydrat entsprechende Zusammensetzung tritt einerseits Verminderung des Wertes der Kristallfeldstärke, andererseits Verringerung der Symmetrie des Phosphitanions ein. Beide Erscheinungen können mit dem Eintritt des Phosphitanions in die Koordinationssphäre des Zentralatoms unter Bildung von Diaquo-diphosphito-chromaten(III) erklärt werden.

Die Herstellung und einige grundlegenden Eigenschaften der binären Phosphite $M\text{Cr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Guanidin}$) wurden von Rosenheim und Frommer¹ sowie von Ebert und Podlaha² beschrieben. Diese Verbindungen wurden von den Autoren als grauviolette Pulver geschildert, die sich mit Wasser unter Bildung einer grünen Lösung zersetzen. Ebert und Podlaha² beschrieben desweiteren die Herstellung und das Verhalten der Triphosphito-chromate(III) $M_3 \cdot [\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{H}, \text{Na}, \text{NH}_4$) und $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{HPO}_3)_3]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, in denen sie die Koordination dreier Phosphitanionen durch die Untersuchung der optischen Aktivität des Tris(phosphito)chromitanions nachwies³.

Zweck dieser Arbeit ist, einen Beitrag zur Kenntnis der Koordinationssphäre des Zentralatoms der oben angeführten Chrom(III)-phosphite auf Grund der Untersuchung der thermischen Zersetzung sowie der Molekül- und Elektronenspektren zu leisten.

* XXIII. Mitteilung in der Reihe Herstellung und Untersuchung von Phosphiten; XXII. Mitteilung: diese Zeitschrift 37, 3672 (1972).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die phosphorige Säure, H_3PO_3 , wurde durch Hydrolyse von redestilliertem Phosphor(III)-chlorid hergestellt. Die binären Alkali-chrom(III)- und Ammonium-chrom(III)phosphite wurden durch Fällen aus wäßrigen Lösungen von Chrom(III)-chlorid und dem entsprechenden Alkaliphosphit hergestellt^{1,2}. Beim Natriumsalz wurde anstelle des beschriebenen Tetradekahydrats das Tri-dekahydrat, das bei Raumtemperatur weiter langsam verwittert, hergestellt. Die Triphosphito-chromate(III) wurden durch Kristallisation aus Lösungen hergestellt, die durch Lösen von Natrium-chrom(III)-phosphit in einer Natriumphosphitlösung und durch Lösen von Ammonium-chrom(III)-phosphit in einer Ammoniumphosphitlösung entsteht².

Die perdeuterisierte phosphorige Säure D_3PO_3 wurde durch Reaktion von Phosphor(III)-chlorid mit D_2O hergestellt. Bei der Herstellung von deuterisierten Phosphiten gelangten Alkaliphosphitlösungen zur Anwendung, die durch Neutralisation der D_3PO_3 -Lösung in D_2O mittels festen wasserfreien Carbonats und Durchperlen der Lösung mit trockenem Stickstoff zur CO_2 -Entfernung gewonnen wurden. Desweiteren wurde eine CrCl_3 -Lösung in D_2O herangezogen, die durch Zugabe einiger Chrom(II)-sulfatkristalle zu einer CrCl_3 -Suspension in D_2O hergestellt wurde. Die weitere Präparation wurde analog wie bei der Herstellung der Phosphite $\text{MCr} \cdot (\text{HPO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, jedoch in einer von Luftfeuchtigkeit befreiten Atmosphäre durchgeführt.

Die Ausgangssubstanzen und hergestellten Präparate wurden gravimetrisch analysiert. Der Phosphor in H_3PO_3 wurde gravimetrisch als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. Das dreiwertige Chrom in CrCl_3 wurde als Cr_2O_3 bestimmt. Die gravimetrische Phosphor- und Chrombestimmung bei den hergestellten Präparaten nebeneinander wurde nach Ebert und Podlaha² durchgeführt. Im Filtrat nach der Chrom- und Phosphorbestimmung wurden desweiteren bestimmt: Lithium als Li_2SO_4 , Natrium als $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Kalium als K_2SO_4 . Ammoniak wurde aus einer besonderen Einwaage mittels der Destillationsmethode nach Parnas und Wagner⁴ bestimmt.

Die Untersuchung der thermischen Zersetzung wurde durch Erhitzen der Proben bei konstanter Temperatur während 10–12 Stunden im elektrischen Ofen eigener Konstruktion⁵ durchgeführt. Die Temperatur wurde sukzessiv in zehnstufigen Intervallen im Bereich von 25–150°C erhöht und mit einer Präzision von $\pm 0,2^\circ\text{C}$ aufrecht erhalten. Um die Temperatur des Beginns der Oxydation-Reduktionszersetzung erfassen zu können, wurde das Verhältnis des dreiwertigen Chroms zum dreiwertigen Phosphor beobachtet.

Die Elektronenreflexionsspektren wurden mittels des Zeiss-Apparates „VSU-1“ im Bereich von 12500–40000 cm^{-1} gemessen. Die Proben wurden mittels Magnesiumoxids, das auch als Standardsubstanz diente, verdünnt.

Die Infrarotmolekülspektren wurden mit Hilfe des Zeiss-Apparats „UR-20“ einerseits in Nujolsuspension, andererseits in KBr-Tabletten (3–5 mg Probe auf 1000 mg KBr) gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie bei der Herstellung der binären Alkali-chrom(III) und Ammonium-chrom(III)-phosphite festgestellt wurde, zeigen die Substanzen beim Trocknen bei höherer Temperatur einen Farbübergang von Grauviolett in Grün. Darum wurde von uns die Untersuchung der thermischen Zersetzung durchgeführt, deren wichtigsten Ergebnisse in Tabelle I zusammengefaßt sind. In der Tabelle sind die Temperaturen und die Masseabnahmen angeführt, bei denen der Farbübergang von Grauviolett

in Grün und weiter die Temperaturen und Gewichtsabnahmen zu Beginn der Oxidation-Reduktionszersetzung am markantesten beobachtet wurden. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, entsprechen die grünen Präparate ungefähr den Dihydraten. Im weiteren Text sind die auf die entsprechende Temperatur getrockneten Präparate gekürzt verzeichnet (z.B. Li/60, Na/110 u.ä.). Wie aus der Tabelle weiter hervorgeht, ist das Lithiumsalz zufolge der Polarisierungseinwirkung des Lithiumkations weniger stabil als die übrigen Salze.

Bei der eingehenderen Untersuchung der beobachteten Farbübergänge wurden von uns die Elektronenreflexionsspektren herangezogen. Die Wellenzahlen der beobach-

TABELLE I

Thermische Zersetzung der binären Chrom(III)-phosphite

— ΔG : Gewichtsabnahme in %, — H_2O : Gewichtsabnahme, die auf die Anzahl der durch das Molekül des Ausgangsphosphits freigewordenen Wassermoleküle umgerechnet wurde.

Verbindung	Farbübergang			Redox-Zersetzung		
	$T, ^\circ C$	$-\Delta G, \%$	$-H_2O$	$T, ^\circ C$	$-\Delta G, \%$	$-H_2O$
$LiCr(HPO_3)_2 \cdot 8 H_2O$	60,0	30,2	6,09	120,2	37,5	7,55
$NaCr(HPO_3)_2 \cdot 13 H_2O$	110,0	43,0	11,2	130,5	45,9	12,0
$KCr(HPO_3)_2 \cdot 12 H_2O$	110,0	38,4	9,95	130,5	47,7	12,4
$NH_4Cr(HPO_3)_2 \cdot 8 H_2O$	110,0	27,2	5,65	130,5	30,4	6,31

TABELLE II

Elektronenreflexionsspektren der untersuchten Phosphite

Verbindung	$\tilde{\nu}_1 (.10^{-3} cm^{-1})$	$\tilde{\nu}_2 (.10^{-3} cm^{-1})$	f_L
	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	
$LiCr(HPO_3)_2 \cdot 8 H_2O$	17,2	24,4	1,01
$NaCr(HPO_3)_2 \cdot 13 H_2O$	16,9	24,4	0,99
$KCr(HPO_3)_2 \cdot 12 H_2O$	16,9	24,1	0,99
$NH_4Cr(HPO_3)_2 \cdot 8 H_2O$	16,7	23,8	0,98
Li/60, Na/110, NH_4 /110	15,6	22,2	0,88 ^a
K/110	15,7	22,2	0,89 ^a
$Na_3[Cr(HPO_3)_3] \cdot 4 H_2O$	15,6	22,2	0,92
$(NH_4)_3[Cr(HPO_3)_3] \cdot 6 H_2O$	15,6	22,2	0,92

^a Die f_L -Werte wurden unter Verwendung der Konzeption des effektiven Kristallfeldes für Phosphit als Ligand in den Diaquo-diphosphito-chromaten(III) bestimmt.

teten Absorptionsbanden sind in Tabelle II angeführt. Das dritte spinartig bewilligte Band war von den Banden der Ladungsübertragung überdeckt. Die Werte der Jörgensenschen empirischen Parameter $f_L(10Dq = f_L \cdot g_M)$ wurden unter Verwendung des Wertes $g_{Cr^{3+}} = 17000 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt⁶. Die Werte der Kristallfeldstärke $10 Dq$ wurden durch die Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ approximiert.

Zur Erklärung des Absinkens der Kristallfeldstärke bei der Dehydratation der Präparate wurde von uns folgende Vorstellung vorgeschlagen: Die Koordinationssphäre des Zentralatoms in den binären Alkali-chrom(III)- und Ammonium-chrom(III)-phosphiten wird mit Hilfe von sechs Wassermolekülen gebildet, wobei für sämtliche Hexaaquokationen $f_L = 1,00$ gilt. Bei der Dehydratation der Präparate erfolgt sukzessives Freiwerden des Hydratwassers und daraus auch Teile des Koordinationwassers. Damit ergibt sich die Möglichkeit einer direkten Interaktion des Zentralchromatoms mit dem Phosphitanion, das die freigewordene Stelle in der Koordinationssphäre des Zentralchromatoms einnimmt. Diese Interaktion äußert sich durch bathochrome Verschiebung im Intrakonfigurationsspektrum, da das Phosphitanion ein schwächeres Kristallfeld bildet als die Wassermoleküle⁷. Hievon zeugt auch der niedrigste Wert der Kristallfeldstärke bei den Triphosphito-chromaten(III) (Tab. II).

Bei der Überprüfung der angeführten Vorstellung untersuchten wir, ob sich der Übergang des Phosphitanions in die Koordinationssphäre des Chromzentralatoms

TABELLE III

Infrarotspektren der untersuchten Phosphite im ν_{PO} -Bereich (Wellenzahlwerte $\tilde{\nu}$ in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_s PO$	$\delta PH(PD)$	$\nu_{as} PO$	
LiCr(HPO ₃) ₂ ·8 H ₂ O	1 000	1 040	1 075	1 160
LiCr(DPO ₃) ₂ ·8 D ₂ O	1 000	765	1 070	1 150
Li/60	950	1 040	1 085	1 190
NaCr(HPO ₃) ₂ ·13 H ₂ O	995	1 025	1 090	
NaCr(DPO ₃) ₂ ·13 D ₂ O	1 000	780	1 085	
Na/80	940	995	1 040	1 140
Na/110	940	1 030	1 070	1 130
KCr(HPO ₃) ₂ ·12 H ₂ O	1 000	1 030	1 075	
KCr(DPO ₃) ₂ ·12 D ₂ O	1 000	770	1 075	
K/110	940	1 040	1 080	1 150
NH ₄ Cr(HPO ₃) ₂ ·8 H ₂ O	995	1 030	1 085	
NH ₄ /110	950	1 040	1 085	1 130
Na ₃ [Cr(HPO ₃) ₃]·4 H ₂ O	930	1 020	1 070	1 140
(NH ₄) ₃ [Cr(HPO ₃) ₃]·6 H ₂ O	945	1 005	1 075	1 135

in der Verminderung der Lokalsymmetrie dieses Anions äußert^{5,7-10}. Hierzu diente im Bereich der Valenzschwingung ν PO die Infrarotspektroskopie, da bei Verminderung der Phosphitanionensymmetrie Spaltung des ursprünglich einfachen Bandes der antisymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} PO erfolgt^{5,7-9}. Hinsichtlich der Infrarotspektren im angeführten Bereich bietet die Tabelle III eine Übersicht. Am Beispiel des Natriumsalzes ist eine typische Form der untersuchten Spektren erfaßt (Abb. 1). Durch die Untersuchung der Infrarotmolekülspektren wird der Einfluß der Phosphitanionenkoordination auf deren Symmetrie bestätigt, auch wenn der Einfluß der Stellungssymmetrie auf die Spaltung der Bande ν_{as} PO nicht ausgeschlossen werden kann. In den üblichen Hydraten der binären Alkali-chrom(III)- und Ammonium-chrom(III)-phosphite ist der Polarisierungseffekt des Chrom(III)-kations durch sechs Wassermoleküle in der Koordinationsphäre abgeschirmt, mit Ausnahme des Lithiumkations, dessen außerordentlich starker Polarisierungseinfluß offenbar zur Deformierung des Phosphitanions führt. Beim Eintritt der Phosphitanionen in die Koordinationsphäre des Chromzentralatoms erfolgt Spaltung der ν_{as} PO-Bande auch beim Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz^{5,7-10}. Die Teilung der ν_s PO-Bande beim Präparat Na/80 kann nicht eindeutig erklärt werden, da diese Schwingung ν_s PO zur nicht degenerierten Repräsentation A_1 gehört und daher nicht gespalten werden kann.

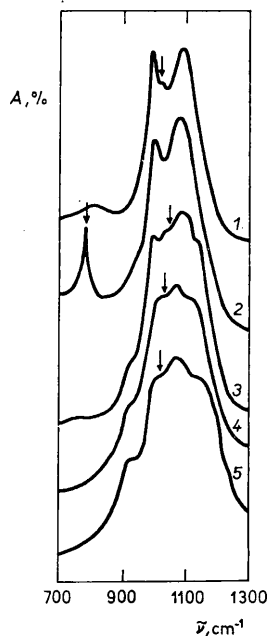


ABB. 1

Infrarotspektren im ν PO-Bereich

1 $\text{NaCr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, 2 deuterisiertes Präparat, 3 getrocknetes Präparat Na/80, 4 getrocknetes Präparat Na/110, 5 $\text{Na}_3 \cdot [(\text{HPO}_3)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Der Pfeil bezeichnet die Deformationsschwingung δ PH(PD).

LITERATUR

1. Rosenheim A., Frommer S.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **153**, 134 (1926).
2. Ebert M., Podlaha J.: *diese Zeitschrift* **26**, 753 (1961).
3. Podlaha J., Ebert M.: *Zh. Neorg. Khim.* **7**, 2185 (1962).
4. Holzbecher Z., Jeník J., Šůcha L., Vláčil F., Vrbský J.: *Analytische Chemie*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1958.
5. Ebert M., Pelikánová M.: *Monatsh. Chem.* **105**, 11 (1974).
6. Figgis B. W.: *Introduction to Ligand Fields*, S. 244, Wiley London 1966.
7. Ebert M., Eysseltová J.: *Monatsh. Chem.* **100**, 553 (1969).
8. Ebert M., Eysseltová J.: *Monatsh. Chem.* **105**, 1030 (1974).
9. Ebert M., Eysseltová J.: *Monatsh. Chem.* **103**, 188 (1972).
10. Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M.: *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6480 (1957).

Übersetzt von K. Grundfest.