

BLEI(II)-PHOSPHITE*

M. EBERT und L. KAVAN

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

Eingegangen am 21. November 1975

Prof. Dr S. Škramovský zum 75. Geburtstag gewidmet.

Wie durch die Löslichkeitsuntersuchung im ternären System $\text{PbHPO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$ bei 25°C festgestellt wurde, entsteht im System als einzige Verbindung inkongruent lösliches Blei(II)-dihydroendiorthophosphit $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$. Die Phosphite PbHPO_3 , $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ und das durch thermische Zersetzung von Dihydroendiorthophosphit gewonnene Blei(II)-diphosphit $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ wurden mittels Pulverröntgenographie, thermische Analyse und Infrarotmolekülspektroskopie untersucht. In der Verbindung $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ werden starke Wasserstoffbindungen von der Länge $0,255\text{--}0,260\text{ nm}$ zwischen den Hydroxylgruppen und den Sauerstoffatomen gebildet, die an zwei verschiedene Phosphoratome gebunden sind. Im Infrarotmolekülspektrum des $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ wurden die Absorptionsbanden bei 670 und 915 cm^{-1} der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der POP-Gruppe zugeordnet.

Die Herstellung des Blei(II)-phosphits PbHPO_3 (siehe¹⁻⁵) und des Blei(II)-dihydroendiorthophosphits $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (siehe^{4,5}) wurde bereits beschrieben und beide Substanzen wurden mittels der Pulverröntgenogramme charakterisiert^{5,6}. Das Infrarotspektrum des orthorhombischen PbHPO_3 wurde von Corbridge und Love⁷ angeführt und mit der Kenntnis der Raumgruppe dieser Substanz ($D_{2h}^{17}\text{Cmcm}$) weiter eingehend von Muck, Jelínek und Hájek^{8,9} erörtert. Durch die Isothermalzerersetzung von $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ bei 150°C im Vakuum und über einem Sikkativ wurde Blei(II)-diphosphit $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ hergestellt⁴. Diese Substanz kann jedoch lediglich bei langandauerndem Erhitzen von $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ auf $170\text{--}190^\circ\text{C}$ gewonnen werden¹⁰. Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Systems $\text{PbHPO}_3\text{--H}_3\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$ auf Grund der Löslichkeit, Röntgenographie, thermischen Analyse und Infrarotmolekülspektroskopie.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und analytische Methoden. Mittels Reaktion von Phosphortrichlorid mit H_2O und D_2O wurde phosphorige Säure H_3PO_3 und D_3PO_3 hergestellt. Blei(II)-phosphit, PbHPO_3 ,

* XXIV. Mitteilung in der Reihe Herstellung und Untersuchung von Phosphiten; XXIII. Mitteilung; diese Zeitschrift 41, 23 (1976).

wurde durch Fällen einer 20%igen wäßrigen H_3PO_3 -Lösung mit der stöchiometrischen Menge einer 20%igen $Pb(NO_3)_2$ -Lösung, Waschen des Produktes mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrats und Trocknen an der Luft bei Raumtemperatur gewonnen⁵. Bei Verwendung von D_3PO_3 wurde analog voll deuterisiertes Blei(II)-phosphit, $PbDPO_3$ hergestellt. Das Phosphit $PbH_4P_2O_6$ wurde als feste Phase aus dem Kristallisationsfeld II des untersuchten Löslichkeitsdiagramms isoliert. Das voll deuterisierte Phosphit $PbD_4P_2O_6$ wurde als feste Phase aus dem mit 4 g $PbDPO_3$, 4 g D_3PO_3 und 2 g D_2O gebildeten heterogenen System isoliert. Die Produkte wurden mit was serfreiem Methanol und Äther gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt. Sämtliche Manipulationen mit den deuterisierten Präparaten wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Blei wurde nach Lösen der Probe in der Minimalmenge von Perchlorsäure komplexometrisch durch Rücktitration mit einer $Pb(NO_3)_2$ -Lösung in Gegenwart von Xylenolorange in einer mit Urotropin gepufferten Lösung bestimmt^{11,12}. Phosphit wurde auf Grund der modifizierten Methode von Nassler¹³ im $HClO_4$ -Medium ohne Verwendung eines Katalysators bestimmt. Zur Oxydation der Probe mit dem Vierfachen der theoretischen Menge der Kaliumpermanganatmaßlösung genügt vollkommen ein dreißigminütiges Abstellenlassen.

Physikalisch-chemische Messungen. Die Löslichkeitsuntersuchung wurde mittels der Schreinemakerschen Methode¹⁴ durchgeführt. Die Gleichgewichtseinstellung im gesamten Konzentrationsbereich dauerte ungefähr 100 Tage. Sie wurde durch Schütteln beschleunigt und durch Messen des Brechungsindex der flüssigen Phase mit Hilfe des Abbé-Refraktometers und durch Analyse der flüssigen Phase kontrolliert.

Die röntgenographische Untersuchung wurde mittels des Debye-Scherrerschen Verfahrens mit Hilfe des Apparates „Mikrometa II“ (Chirana) unter Verwendung einer Cu-Antikathode und eines Nickelfilters durchgeführt. Die Probe wurde bei einer Spannung von 30 kV und einer Stromstärke von 15 mA während 120 min aufgenommen. Die gewonnenen Röntgenogramme wurden mittels des Komparators (Chirana) mit einer Präzision von $\pm 0,1$ mm ausgewertet, die Intensitäten der Diffraktionslinien wurden visuell in einer Skala mit relativer Zehnergradeinteilung bewertet.

Die thermographische Untersuchung wurde unter Verwendung des Apparates „Derivatograph“ (MOM, Budapest) mittels der Technik gleichzeitiger Kurvenaufzeichnung von DTA, GTA, DGTA und T im Temperaturbereich von 25–600°C und dem Temperaturprogramm von 2,5°/min durchgeführt.

Die Infrarotspektren wurden mittels des Zeiss-Apparates „UR-20“ im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} einerseits in Nujol-Suspension, andererseits in Kaliumbromidtabletten (1–3 mg Probe auf 1 g KBr) gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Löslichkeitsuntersuchung. Wie aus dem Löslichkeitsdiagramm (Abb. 1) ersichtlich ist, bildet sich im System $PbHPO_3$ – H_3PO_3 – H_2O bei 25°C das inkongruent lösliche Bleidihydrogendiorthosphit $PbH_4P_2O_6$ (Kristallisationsfeld II). In den Kristallisationsfeldern I und III koexistieren im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung die entsprechenden Ausgangssubstanzen, H_3PO_3 und $PbHPO_3$. Die Kristallisationsfelder IV und V sind dreiphasig. Die flüssige Phase im Feld IV hat die Zusammensetzung 4,0% $PbHPO_3$ + 82,0% H_3PO_3 + 14,0% H_2O und im Feld V: 2,5% $PbHPO_3$ + 38,5% H_3PO_3 + 59,0% H_2O . Auf Grund des beschriebenen Löslich-

keitsdiagramms wurden die Bedingungen zur Herstellung des Blei(II)-dihydrogendioorthosphosphits, das bei einem 54 übersteigenden Molverhältnis P/Pb in der flüssigen Phase entsteht, erstmalig präzise definiert. Zuzufolge seiner inkongruenten Löslichkeit in Wasser zersetzt sich das Präparat durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit langsam zu PbHPO_3 , weshalb es im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt wurde.

Röntgenographie und thermische Analyse. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des PbHPO_3 und $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ stehen in Übereinstimmung mit den Angaben von Gilli, Pulidori und Traverso⁵. Beim $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ wurden folgende Netzebenenabstände ermittelt (die Werte sind in nm, die Intensitäten in Klammern angeführt):

0,76 (8) 0,69 (4) 0,47 (2) 0,43 (5) 0,40 (3) 0,35 (10) 0,33 (10) 0,31 (3) 0,297 (4) 0,276 (6) 0,258 (2) 0,240 (1) 0,216 (3) 0,209 (4) 0,198 (3) 0,195 (3) 0,189 (2) 0,185 (2) 0,179 (1) 0,175 (4) 0,167 (2) 0,164 (1) 0,158 (1) 0,136 (1) 0,131 (1) 0,117 (1).

Die Untersuchungsergebnisse der thermischen Zersetzung sind in Tabelle I zusammengefaßt. Das Bleidihydrogendioorthosphosphit beginnt bereits von ungefähr 150°C an stark zu schäumen, wodurch sich die Reproduzierbarkeit der thermischen Analysenkurven verschlechtert. Dies kann jedoch teilweise durch Verdünnen der Probe mit Aluminiumoxid verhindert werden. Hierbei verläuft jedoch die $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ -Dehydratation nicht vollständig und das zu definierende Präparat des Bleidiphosphits $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$, kann erst durch Erhitzen von $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ während 50 Stunden bei der Temperatur von 170°C gewonnen werden. Das Produkt ist mäßig hygroskopisch und wurde deshalb im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt.

Infrarotmolekülspektroskopie. Die Infrarotmolekülspektren der untersuchten Phosphite und ihrer voll deuterisierten Analoga sind in den Tabellen II–IV angeführt. Die Werte der Wellenzahlschwingungsverhältnisse der leichten und deuterisierten

ABB. 1.
Löslichkeitsdiagramm im System PbHPO_3 –
– H_3PO_3 – H_2O bei 25°C

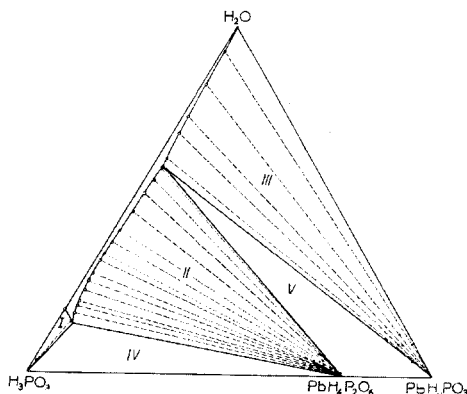


TABELLE I

Thermische Zersetzung der untersuchten Blei(II)-phosphite ($\Delta m > 0$... Gewichtszunahme, $\Delta m < 0$... Gewichtsabnahme)

Substanz	T, °C	DTA GTA: Δm , %	Prozeß
PbHPO ₃	305	Oxydationsbeginn	Oxydation
	320	exo +0,25	
	320–600	– +1,80	
PbH ₄ P ₂ O ₆ (verdünntes Al ₂ O ₃)	150	endo –1,46	–0,30 H ₂ O
	250	Oxydationsbeginn	Oxydation
	305	exo –	
PbH ₂ P ₂ O ₅	260	Oxydationsbeginn	Oxydation
	290	exo –	

TABELLE II

Infrarotspektrum von PbHPO₃ und PbDPO₃ (Wellenzahlen der Schwingungen in cm⁻¹)
s Schwach, m mittel, st stark, b breite Bande, s sehr, sch Schulter, ν Valenzschwingung, δ Deformationsschwingung, γ nichtebene Deformationsschwingung.

PbHPO ₃	PbDPO ₃	$\tilde{\nu}(\text{H})/\tilde{\nu}(\text{D})$	Zuordnung
465 m	465 m	1,000	} δ PO
500 s	500 s	1,000	
570 m	565 s	1,009	
585 st	585 sch	1,000	
595 st	595 m	1,000	
970 m	970 m	1,000	} ν PO
1 035 st	1 040 s	0,995	
1 075 st	1 060 sch	1,014	
990 st	730 m	1,356	} δ PH
1 020 sch	760 m	1,342	
2 365 sch	1 710 s	1,383	} ν PH
2 385 m	1 730 s	1,379	
2 500 m	1 780 s	1,404	

Präparate $\tilde{\nu}(\text{H})/\tilde{\nu}(\text{D})$ entsprechen den für andere Phosphite entsprechenden Werten^{15,16} und stehen bei der Valenzschwingung des OH(POH) im $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ -Spektrum (Tab. III) in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Novak, der auf die Korrelation der Werte $\tilde{\nu}(\text{H})/\tilde{\nu}(\text{D})$ und die Werte der Wellengrößen der OH-Valenzschwingungen aufmerksam machte¹⁷. Das Spektrum des Phosphits $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ zeugt von der Gegenwart einer starken Wasserstoffbindung zwischen den Sauerstoffatomen und den Hydroxylgruppen, die an zwei verschiedene Phosphor- atome gebunden sind. Die Länge dieser Wasserstoffbindungen, also der Entfernung zwischen den Sauerstoffatomen in den Gruppen $\text{P}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P}$, die einerseits auf Grund der Werte der Wellenzahlen der OH-Valenzschwingungen¹⁷⁻²⁰, andererseits auf Grund der Werte der Verhältnisse $\tilde{\nu}(\text{H})/\tilde{\nu}(\text{D})$ (siehe¹⁷) ermittelt wurden, zeigen sich im Bereich 0,255–0,260 nm. Damit reihen sich diese Bindungen zwischen

TABELLE III

Infrarotspektrum von $\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$ und $\text{PbD}_4\text{P}_2\text{O}_6$
(Bedeutung der Symbole siehe Tab. II).

$\text{PbH}_4\text{P}_2\text{O}_6$	$\text{PbD}_4\text{P}_2\text{O}_6$	$\tilde{\nu}(\text{H})/\tilde{\nu}(\text{D})$	Zuordnung
435 st	425 m	1,024	} δ PO
450 st	445 st	1,011	
475 sch	—	—	
485 st	480 m	1,010	
545 st	535 st	1,019	
565 st	565 sch	1,000	
800 sch	595 s	1,345	} γ OH(POH)
870 m	630 s	1,381	
940 sst	935 sst	1,005	} ν PO
1 030 sst	1 025 sst	1,005	
1 120 sst	1 115 sst	1,004	
1 170 st	—	—	
1 010 sst	750 s	1,347	δ PH
1 240 m	880 m	1,409	} δ OH(POH)
1 670 m	1 240 sch	1,347	
2 200 sch	2 000 sch	1,100	} ν OH(POH)
2 250 b, sst	2 060 m, b	1,092	
2 350 st, b	2 150 sch	1,093	
2 700 st, b	2 080 m, b	1,298	
2 460 st	1 760 m	1,398	} ν PH
2 490 st	1 790	1,391	

die festesten, bei den Polyorthophosphiten bisher beobachteten Wasserstoffbindungen ein^{15,21,22}.

Die Untersuchung der Diphosphitschwingungsspektren wurden bisher im befriedigenden Maß nicht durchgeführt^{23,24} und es wurden daher die Infrarotmolekülspektren des $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ gleichzeitig mit den Spektren der Diphosphite einiger weiterer zweiwertiger Metalle (Mg, Ca, Sr, Zn) untersucht²⁵. Im Vergleich mit den Phosphiten $\text{MHPO}_{3 \cdot n} \text{H}_2\text{O}$ (M = Pb, Mg, Ca, Sr, Zn, $n = 0-6$) zeigen sich für die Diphosphite zwei charakteristischen Banden, die erste im Bereich von $660-680 \text{ cm}^{-1}$, die zweite im Bereich von $910-935 \text{ cm}^{-1}$. Diese Banden, die praktisch in diesem Bereich auch bei den Diphosphaten und Polyphosphaten²⁶⁻³² beobachtet wurden, können, analog wie bei diesen Verbindungen, der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der POP-Gruppe zugeordnet werden. Der Bereich der Valenzschwingung der PO-Gruppe bei den Diphosphiten ist gegenüber den Phosphiten $\text{MHPO}_{3 \cdot n} \text{H}_2\text{O}$ nach den höheren Wellenzahlen hin verschoben, aber dennoch erfolgt hier noch eine Überdeckung mit dem Bereich der Deformationsschwingungen der PH-Gruppe. Die δPH -Schwingungen können daher auf Grund des $\text{PbD}_2\text{P}_2\text{O}_5$ -Spektrums (Tab. IV) verlässlich identifiziert werden.

TABELLE IV

Infrarotspektrum von $\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{PbD}_2\text{P}_2\text{O}_5$ (Bedeutung der Symbole siehe Tab. II)

$\text{PbH}_2\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{PbD}_2\text{P}_2\text{O}_5$	$\tilde{\nu}(\text{H})/\tilde{\nu}(\text{D})$	Zuordnung
440 st	435 s	1,011	} $\delta \text{ PO}$
485 s	485 s	1,000	
500 s	500 sch	1,000	
510 m	510 m	1,000	
555 m	555 st	1,000	
670 m	670 s	1,000	$\nu_s \text{ POP}$
915 sst	915 sst	1,000	$\nu_{as} \text{ POP}$
1 040 st	1 040 st	1,000	} $\nu \text{ PO}$
1 110 sst	1 110 sst	1,000	
1 170 sst	1 175 sst	0,996	
1 010 m	725 s	1,393	} $\delta \text{ PH}$
1 065 st	760 s	1,401	
2 400 m	—	—	} $\nu \text{ PH}$
2 460 m	1 795 s	1,370	
2 480 m	1 800 s	1,378	

LITERATUR

1. Rammelsberg C.: *Ann. Phys. Chem.* *132*, 489 (1867).
2. Rose H.: *Ann. Phys. Chem.* *9*, 42, 221 (1827).
3. Wurtz C. A.: *Ann. Chim. Phys.* *16*, 213 (1846).
4. Amat L.: *Ann. Chim. Phys.* *6*, 24, 315 (1891).
5. Gilli G., Pulidori F., Traverso O.: *Ann. Chim. (Paris)* *56*, 1449 (1966).
6. Gilli G., Pulidori F.: *Ann. Chim. (Paris)* *56*, 1320 (1966).
7. Corbridge D. E. C., Love E. J.: *J. Chem. Soc.* *1954*, 493.
8. Muck A., Jelínek J., Hájek B.: *Sammelschrift der X. Ganzstaatlichen Konferenz über anorganische Chemie*, S. 3, Košice 1975.
9. Muck A., Jelínek J., Hájek B.: diese Zeitschrift, im Druck.
10. Nassler J.: *Nichtpublizierte Ergebnisse*.
11. Emr A., Körbl J., Přibil R.: *Chem. Listy* *50*, 1440 (1956).
12. Emr A., Körbl J., Přibil R.: diese Zeitschrift *22*, 961 (1967).
13. Nassler J.: diese Zeitschrift *28*, 3424 (1963).
14. Schreinemakers F. A. H.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* *55*, 71 (1906); *9*, 57 (1892).
15. Ebert M., Kavan L.: *Monatsh. Chem.* *106*, 1499 (1975).
16. Barnoyer B., Brun G., Maurin M.: *Rev. Chim. Miner.* *7*, 941 (1970).
17. Novak A.: *Structure and Bonding* *18*, 177 (1974).
18. Efimov J. J., Naberuchin J. I.: *Zh. Strukt. Khim.* *12*, 591 (1971).
19. Pimentel G. C., Sederholm C. H.: *J. Chem. Phys.* *24*, 639 (1956).
20. Pirenne J.: *Physica (Utrecht)* *21*, 971 (1955).
21. Ebert M., Pelikánová M.: *Monatsh. Chem.* *105*, 11 (1974).
22. Ebert M., Eysseletová J.: *Monatsh. Chem.* *105*, 1030 (1974).
23. Remy H., Falius H.: *Naturwiss.* *43*, 177 (1956).
24. Baudler M.: *Z. Naturforsch.* *12B*, 347 (1957).
25. Ebert M., Pelikánová M.: *Nichtpublizierte Ergebnisse*.
26. Bues W., Gehrke H. W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* *288*, 291 (1956).
27. Simon A., Richter H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* *301*, 154 (1959).
28. Steger E., Leukroth G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* *303*, 169 (1960).
29. Bergmann E. D., Littauer V. Z., Pinchas S.: *J. Chem. Soc.* *1952*, 847.
30. Bues W., Gehrke H. W.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* *288*, 307 (1956).
31. Palmer W. G.: *J. Chem. Soc.* *1961*, 1552.
32. Holmsted B., Larson L.: *Acta Chem. Scand.* *5*, 1179 (1951).

Übersetzt von K. Grundfest.