

INFRAROT-ABSORPTIONSSPEKTREN VON BaHPO_3 , SnHPO_3 , PbHPO_3 UND IHREN DEUTERISIERTEN ANALOGEN*

A. MUCK, J. JELÍNEK und B. HÁJEK

*Institut für anorganische Chemie,
Prager Technische Hochschule für Chemie, 166 28 Prag 6*

Eingegangen am 21. April 1976

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

Es wurden die Infrarotabsorptionsspektren dreier wasserfreier kristallinischer Phosphite und ihrer deuterisierter Analoga untersucht, deren Symmetrieraumgruppen sowie die Parameter der Elementarzelle und Teilchenzahl in ihr bekannt sind. Alle kristallisieren im orthorhombischen System ($\text{Ba} - C_{2v}^{12}$, $\text{Sn} - C_{2v}^{10}$ oder D_{2h}^{12} und $\text{Pb} - D_{2h}^{17}$). Es wurde die Lagegruppen- und Faktorgruppenanalyse des Anions in den in Betracht gezogenen Raumgruppen durchgeführt. Als Lagegruppen des Anions HPO_3^{2-} , bzw. DPO_3^{2-} ergeben sich zwei Untergruppen der eigentlichen C_{3v} -Gruppe des Anions, u. zw. beim $\text{Ba} - C_s$, $\text{Sn} - C_s$ oder C_1 und beim $\text{Pb} - C_s$. Experimentell wurde die Spaltung der entarteten Schwingung des *E*-Symmetrietyps des Anions in den Lagegruppen C_s und C_1 in zwei aktive Schwingungen bestätigt. Im PbHPO_3 - und PbDPO_3 -Spektrum zeigt sich eine Erhöhung der Zahl der Schwingungen des $A_1(C_{3v})$ -Typs und im PbDPO_3 -Spektrum der Schwingungen des der PD-Deformationsschwingung angehörenden $E(C_{3v})$ -Typs. Aus der Faktorgruppenanalyse ergibt sich dann die Lokalisierung des Anions in zwei achtzählige nichtäquivalente Lagen C_s in der Raumgruppe D_{2h}^{17} . Der isotopische Effekt wurde mit Hilfe der Teller-Redlichschen Produktenregel ausgewertet und zur Zuordnung der PH-Deformationsschwingung beim SnHPO_3 und PbHPO_3 herangezogen.

Die BaHPO_3 -Struktur wurde von Gilli und Borea¹ untersucht. Die Raumgruppe ist $C_{2v}^{12} - Cmc2_1$, $Z = 4$. Von Donaldson, Moser und Simpson² wurde SnHPO_3 beschrieben und die Raumgruppe $C_{2v}^{10} - Pnn2$ oder $D_{2h}^{12} - Pnnm$ (beide sind möglich), $Z = 4$ bestimmt. Von Gilli und Pulidori³ wurde die PbHPO_3 -Struktur untersucht, wobei sie die Raumgruppe $D_{2h}^{17} - Cmcm$, $Z = 16$ bestimmten. Die Indizierung der Pulverröntgenogramme (Debye-Scherrer) beim BaHPO_3 und PbHPO_3 wurde mit Hilfe der Methode nach Ito⁴ durchgeführt, es handelt sich hier um am meisten wahrscheinliche Raumgruppen. Lediglich beim SnHPO_3 wurden die Kristalldaten aus dem mittels der Weissenbergischen Methode aufgenommenen Monokristalle gewonnen.

Die weiteren Phosphite, bei denen die Raumgruppe überprüft wurde⁵, $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{HPO}_3)$ ($C_{2v}^7 - Pmn2_1$, $Z = 2$), wurden in dieser Arbeit nicht untersucht, da durch die Schwingungskoinzidenz $\nu_1[A_1'(D_{3h}, \text{IR}_{ia}) \rightarrow A'(C_s, \text{IR})]\text{NO}_3^-$ mit $\nu_5(E, C_{3v}, \text{IR})\text{HPO}_3^{2-}$ und $\nu_4(E, C_{3v}, \text{IR})\text{HPO}_3^{2-}$ bei $1010 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ die Schwingungsüberprüfung ν_4 und ν_5 beim HPO_3^{2-} unmöglich gemacht wird. Desweiteren ist bei der Schwingung $\nu_4(E', D_{3h}, \text{IR})\text{NO}_3^-$ bei 730 cm^{-1} die Untersuchung von $\nu_5(E, C_{3v}, \text{IR})\text{DPO}_3^{2-}$ bei 730 cm^{-1} ausgeschlossen.

* Teilweise vorgetragen auf der 10. ganzstaatlichen Konferenz für anorganische Chemie, Domaša, 16. - 20. 6. 1975.

Die Infrarotspektren der wasserfreien Phosphite, Ba(siehe⁶⁻⁹), Sn(siehe¹⁰), Pb (siehe⁸) sind zwar in der Literatur beschrieben, allerdings ohne Berücksichtigung der Kristallsymmetrie. Lediglich in der Arbeit⁶ wird der isotopische Effekt bei BaDPO₃/BaHPO₃ erörtert. Die vorliegende Arbeit ist daher auf die Untersuchung der Infrarotspektren solcher wasserfreier kristallischer Phosphite gerichtet, die grundlegende kristallographische Angaben aufweisen. Die Spektren sind in Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie auf Grund der Lage- und Faktor-Gruppensymmetrie überprüft. Es handelt sich um die Verminderung der eigentlichen Symmetrie der Teilchen von HPO₃²⁻, bzw. DPO₃²⁻ C_{3v} auf der Lage-Symmetrie (C_s, bzw. C₁) und Erhöhung der Symmetrie auf der Faktor-Gruppensymmetrie C_{2v}, bzw. D_{2h}). Desweiteren werden mit Hilfe des isotopischen Effekts von DPO₃²⁻/HPO₃²⁻ die Schwingungen $\nu_5(E, C_{3v}, \delta PH)$ den Absorptionsbanden im Bereich um 1000 cm⁻¹ zugeordnet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der Substanzen und Apparate. BaHPO₃ wurde durch Neutralisieren von Bariumhydroxid mit phosphoriger Säure bei 60°C hergestellt. SnHPO₃ wurde aus SnO in H₃PO₃-Schmelze bei 150°C und PbHPO₃ durch Lösen von PbCO₃ in H₃PO₃-Lösung, die deuterisierten Analoga analog aus D₃PO₃, bzw. D₃PO₃ in D₂O gewonnen. Die chemische Analyse stand mit dem theoretischen Gehalt an Metall und Phosphor in guter Übereinstimmung. Bei allen Verbindungen handelt es sich um weiße, kristallische Substanzen. Durch röntgenographische Analyse (Co-Anode, Fe-Filter, 27 kV Spannung, Anodenstromintensität 10 mA, Geiger-Müller-Detektor) der pulverförmigen Proben wurde mittels des Diffraktometers „Geigerflex“ (Rigaku Denki, Japan) die Identität der in der Literatur beschriebenen Strukturen und der von uns hergestellten Substanzen bestätigt.

Die Spektren im Infrarotbereich von 4000–200 cm⁻¹ wurden mittels des Gitter-Spektrophotometers „Perkin-Elmer 325“ registriert. Die Messung wurde mit Hilfe der KBr-Methode (Tablettendurchmesser 13 mm), bzw. mit Nujoltechnik durchgeführt. Beide Methoden lieferten gleiche Ergebnisse. Die Wellenzahlen wurden mit der Präzision von ± 1 cm⁻¹ abgelesen. Die Kontrolle der Präzision der Wellenzahlablesung wurde mittels einer 0,06 mm dicken Polystyrolfolie auf Grund der tabellarisierten Werte durchgeführt¹¹. Im Bereich der PH-Valenzschwingung wurde mit Hilfe eines angeschalteten CO₂-Absorbers gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Korrelationstabellen für die eigentliche HPO₃²⁻-Anionensymmetrie, ihre Lage- und Faktor-Gruppensymmetrie können in der in den Tabellen I und II angeführten Form verzeichnet werden.

BaHPO₃ und BaDPO₃

Bariumphosphit kristallisiert im orthorhombischen System in der Raumgruppe C_{2v}¹² - C : C₁(8), C_s(4). Z = 4, die Anzahl der HPO₃²⁻-Formeleinheiten in der pri-

mitiven Elementarzelle beträgt $Z_p = 2$. Für die Lokalisierung des Anions (für seine Lage-Symmetrie) entspricht auf Grund der Häufigkeit die Untergruppe $C_s(4)$ und auf Grund der Untergruppe der eigentlichen C_{3v} -Gruppe des Anions wiederum die $C_s(4)$ -Gruppe der C_{2v}^{12} -Raumgruppe. Die Lokalisierung des Anions in dieser Raumgruppe ist eindeutig. Wie aus der Korrelationstabelle I ersichtlich ist, erfolgt in der C_s -Gruppe Spaltung der entarteten E -Schwingung im Infrarotspektrum in zwei aktive Schwingungen $A' + A''$. In der mit C_{2v} isomorphen Faktor-Gruppe (die C_{2v}^{12} -Raumgruppe ist nicht symorph) stellt sich Vervielfachung der Schwingungen an insgesamt 15 Aktivschwingungen ein. Aus Tabelle III ist ersichtlich, daß es zur Interpretierung der Spektren genügt, die Näherung auf Grund der Lage-Symmetrie in Betracht zu ziehen und daß eine Vervielfältigung der Schwingungen auf Grund der Faktor-Gruppenanalyse nicht in Erscheinung tritt. Daraus ergibt sich, daß in der primitiven Elementarzelle keine wesentliche gegenseitige Beeinflussung der Schwingungsbewegung

TABELLE I

Korrelationstabelle $C_{3v} \rightarrow C_s \rightarrow C_{2v}$, bzw. D_{2h}

Anion-Symmetrie C_{3v}	Lage-Symmetrie C_s	Faktorgruppe	
		C_{2v}	D_{2h}
$3A_1(\text{IR}) \longrightarrow$	$6A'(\text{IR})$	$6[A_1(\text{IR}) + B_2(\text{IR})]$	$6[A_g + B_{1g} + B_{2u}(\text{IR}) + B_{3u}(\text{IR})]$
$3E(\text{IR}) \longrightarrow$	$3A''(\text{IR})$	$3[A_2 + B_1(\text{IR})]$	$3[A_u + B_{1u}(\text{IR}) + B_{2g} + B_{3g}]$
		Gesamtzahl der Aktivschwingungen	
6	9	15	15

TABELLE II

Korrelationstabelle $C_{3v} \rightarrow C_1 \rightarrow C_{2v}$, bzw. D_{2h}

Anion-Symmetrie C_{3v}	Lage-Symmetrie C_1	Faktor-Gruppe	
		C_{2v}	D_{2h}
$3A_1(\text{IR}) \longrightarrow$	$9A(\text{IR})$	$9[A_1(\text{IR}) + A_2 + B_1(\text{IR}) +$	$9[A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} +$
$3E(\text{IR}) \nearrow \nearrow$		$+ B_2(\text{IR})]$	$+ A_u + B_{1u}(\text{IR}) + B_{2u}(\text{IR}) + B_{3u}(\text{IR})]$
		Gesamtzahl der Aktivschwingungen	
6	9	27	27

und keine Schwingungskupplung erfolgt. Lediglich bei der antisymmetrischen ν_4 - PO_3 -Valenzschwingung tritt Erweiterung der einen Komponente ein und die Spaltung ist unvollständig.

Der isotopische Effekt wurde auf Grund der Teller-Redlichschen Produktenregel¹² in der Formulierung

$$\prod_i (\tilde{\nu}'_i / \tilde{\nu}_i) = [(m/m')^N (M'/M)^t (I'_x/I_x)^{r_x} (I'_y/I_y)^{r_y} (I'_z/I_z)^{r_z}]^{1/2}$$

TABELLE III
Infrarotspektren des Phosphite (cm^{-1})

BaHPO_3	BaDPO_3	SnHPO_3	SnDPO_3	PbHPO_3	PbDPO_3	Zuordnung Schwingung C_{3v}	
2 403	1 740	2 395	1 739	2 489 2 374 2 344 2 337	1 807 1 721 1 702 1 695	$\nu_s\text{PH}$	$\nu_1(A_1)$
976	976	1 001	1 003	961	981 ^a 960	$\nu_s\text{PO}_3$	$\nu_2(A_1)$
594	590	558	554	597 587 580 561	594 583 576 558	$\delta_s\text{PO}_3$	$\nu_3(A_1)$
1 113 1 080	1 112 1 078	1 080 1 027	1 075 1 023	1 104 1 059	1 100 1 058	$\nu_{as}\text{PO}_3$	$\nu_4(E)$
1 021 1 006	758 749	(1 028) (1 014)	773 752	(1 036) 986 (982)	771 762 758 Sch 756 750 746 735 728	δPH	$\nu_5(E)$
497 469	492 463	496 456	490 451	495 461	491 457	$\delta_{as}\text{PO}_3$	$\nu_6(E)$

^a ausdruckslose Absorption

berechnet, wo m und m' die Wasserstoff- und Deuteriummassen, M und M' die Massen des Anions und seines isotopischen Derivats, N die Anzahl der Schwingungen, mit welcher das H-Atom zum gegebenen Schwingungstyp beiträgt, t die Anzahl der Translationen, welche der untersuchten Rasse entspricht, bezeichnen; $I_{x,y,z}$ und $I'_{x,y,z}$ bedeuten die Trägheitsmomente beider Teilchen mit Bezug auf die einzelnen Achsen, $r_{x,y,z} = 1$ oder 0, je nachdem, ob die $R_{x,y,z}$ -Rotation der untersuchten Rasse entspricht oder nicht entspricht. Nach Teller¹² sind die Experimentalwerte des isotopischen Effektes etwas höher als die berechneten, eine Erscheinung, die der Nichtharmonisierung der Schwingungen zugeschrieben werden muß.

Der theoretische Wert des isotopischen Effektes für die A_1 -Schwingung (C_{3v} , $N = 1$, $t = 1$, $r_x = r_y = r_z = 0$) 0,712 steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experimentalwert 0,719 (+1,0%) (Tab. IV). Analog stimmt für die Schwingungen $E(C_{3v}$, $N = 1$, $t = 1$, $I_x = 95,23 \cdot 10^{-11}$ kg.m², $I'_x = 101,31 \cdot 10^{-11}$ kg.m², $r_x = 1$, $r_y = r_z = 0$) der Wert 0,732 mit dem Experimentalwert 0,736 (+0,5%) überein. Die Trägheitsmomente wurden für das Modell HPO_3^{2-} berechnet, wo die Entfernung P-H gleich ist 0,147 nm, P-O 0,151 nm, der HPO-Winkel 109° und der OPO-Winkel 110° beträgt.

Zieht man die Lage-Symmetrie des C_s -Anions in Betracht, ergibt sich der Wert des isotopischen Effektes für $A'(C_s$, $N = 2$, $t = 2$, $I_z = I'_z$, $r_z = 1$) 0,507 und der Experimentalwert 0,528 (+4,1%). Für A'' beträgt der theoretische Wert ($N = 1$, $t = 1$, $I_x = I_y$, $r_x = 1$, $r_y = 1$) 0,757, ist also höher als der Experimentalwert 0,734 (-3,0%). Bei der Berechnung des isotopischen Effektes für den Symmetrie-Typ A' und A'' wurden für die A' -Schwingungen die Wellenzahlenwerte solcher Schwingungen aus den gespaltenen, entarteten Schwingungen genommen, die eine niedrigere Durch-

TABELLE IV
Werte des isotopischen Effektes

Symmetriegruppe und Schwingungsrasse		theor.	Isotopischer Effekt		
			BaDPO ₃ /BaHPO ₃	SnDPO ₃ /SnHPO ₃	PbDPO ₃ /PbHPO ₃
C_{3v}	A_1	0.712	0.719(+1.0%)	0.722(+1.4%)	0.720(+1.1%)
	E	0.732	0.736(+0.5%)	0.736(+0.5%)	0.736(+0.5%)
C_s	A'	0.507	a) 0.528(+4.1%) b) 0.528(+4.1%)	a) 0.528(+4.1%) b) 0.534(+5.3%)	a) 0.530(+4.5%) b) 0.530(+4.5%)
	A''	0.757	a) 0.734(-3.0%) b) 0.734(-3.0%)	a) 0.739(-2.4%) b) 0.731(-3.4%)	a) 0.736(-2.8%) b) 0.736(-2.8%)
C_1	A	0.384	0.388(+1.0%)	0.390(+1.6%)	0.390(+1.6%)

lässigkeit und gleichzeitig eine niedrigere Halbwertbreite des Bandes (Variante *a*, Tab. IV) aufweisen. Im umgekehrten Fall (Variante *b*, Tab. IV) ergeben sich die gleichen Werte.

Der isotopische Effekt wurde auch für den Symmetriotyp *A* für die Lage-Gruppe C_1 berechnet, wo das Anion in der gegebenen Raumgruppe nicht lokalisiert werden kann. Formell ergibt sich eine annehmbare Abweichung in der zulässigen Richtung.

Die Wellenzahlenwerte beider Spektren stehen mit der Arbeit⁶ in guter Übereinstimmung, die größte Abweichung beträgt bei der symmetrischen PO_3 -Deformationschwingung -1% . Der isotopische Effekt wurde nur für A_1 , $0,719_{\text{exp}}$ und $0,712_{\text{theor}}$ und für *E* berechnet⁶, wo beide Werte $0,727$ für die kristallische Substanz, also einer noch unbekanntem Struktur in der Näherung der C_{3v} Symmetrie des Anions betragen.

Wiewohl die isotopische Regel strikt nur für den gasförmigen Zustand Geltung hat, wo die gegenseitige Beeinflussung der Molekülschwingungen fast null ist, kann er offensichtlich auch bei kristallinen Substanzen zur Anwendung gelangen, soweit es sich vielleicht nicht um die niedrigste Symmetrie handelt.

Das $BaHPO_3$ - und $BaDPO_3$ -Spektrum ist durch eine deutliche Separation selbst der sehr nahen Absorptionsbanden und durch einen fast auf dem Nullwert basierenden Hintergrund gekennzeichnet, eine Erscheinung, die bei den anorganischen kristallinen Substanzen zu den Ausnahmen gehört (Abb. 1).

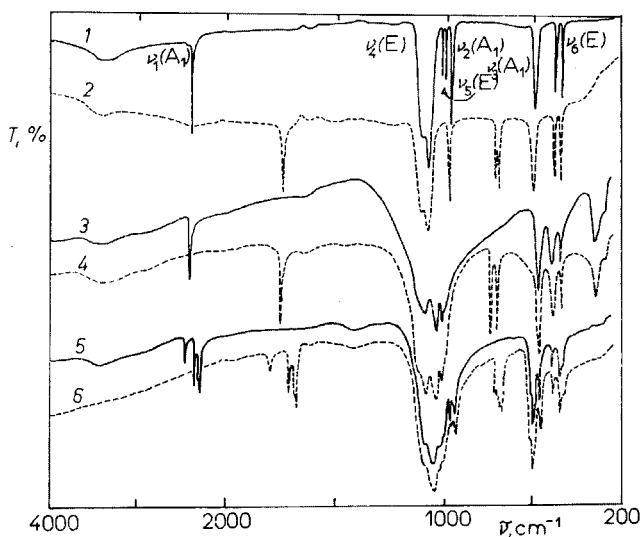


ABB. 1

Infrarotabsorptionsspektren der Phosphite

1 $BaHPO_3$, 2 $BaDPO_3$, 3 $SnHPO_3$, 4 $SnDPO_3$, 5 $PbHPO_3$, 6 $PbDPO_3$.

SnHPO₃ und SnDPO₃

Zinn(II)-phosphit kristallisiert im orthorhombischen System. Bei einer der zwei möglichen Raumgruppen handelt es sich um $D_{2h}^{12} - P : C_1(8), 4 C_{2h}(2), 2 C_2(4), C_s(4)$. $Z = 4, Z_p = 4$. Zur Lokalisierung des Anions entsprechen je nach der Häufigkeit Untergruppe $2 C_{2h}(2), C_2(4)$ und $C_s(4)$, auf Grund der Untergruppe C_{3v} nur die Gruppe $C_s(4)$. Die Lage-Symmetrie des Anions ist in dieser möglichen Raumgruppe also C_s . Wie aus der Korrelationstabelle I ersichtlich ist, erfolgt in C_s Spaltung von E in zwei aktive Schwingungen A' und A'' . In der mit D_{2h} isomorphen Faktor-Gruppe (die Raumgruppe D_{2h}^{12} ist nicht symorph) erfolgt Vervielfachung der Schwingungen von insgesamt 15 aktiven Schwingungen im Infrarotspektrum. Aus Tabelle III ist ersichtlich, daß es zwar zur Interpretation der Spektren genügt, die Näherung der Lage-Symmetrie C_s in Betracht zu ziehen, daß aber bei $\nu_4(E) - \nu_{as}PO_3$ eine derartige Verbreiterung des Absorptionsbandes erfolgt, daß sich im SnHPO₃-Spektrum die Schwingung $\nu_5(E) - \delta PH$ nicht wahrnehmbar gestaltet. Die antisymmetrische PO₃-Valenzschwingung überdeckt die PH-Deformationschwingung und lediglich mit Hilfe des isotopischen Effektes kann ihre Lage bestimmt werden (die Wellenzahlenwerte in Tabelle III sind in Klammern). Diese Berechnung wurde auf Grund der geschätzten Abweichung von +0,5% bei E durchgeführt. Beim Zinn(II)-phosphit erfolgt Beeinflussung der Schwingungsbewegungen von vier Anionen in der primitiven Elementarzelle, wodurch Verbreiterung der Absorptionsbanden herbeigeführt wird.

Die zweite mögliche Raumgruppe für SnHPO₃ ist $C_{2v}^{10} - P : C_1(4), 2 S_2(2)$. $Z = 4, Z_p = 4$. Als einzige mögliche Lage-Gruppe kommt $C_1(4)$ in Betracht. Es erfolgt wiederum Spaltung von E in $2A$ (Korrelationstabelle II). In der Faktor-Gruppe isomorph mit C_{2v} (die Raumgruppe ist nicht symorph) erfolgt die Vervielfachung aller Schwingungen auf insgesamt 27 Aktivschwingungen im Infrarotspektrum. Im Spektrum kann lediglich eine Verbreiterung von Banden namentlich von $\nu_4(E)$ beobachtet werden. Träte Separation der einzelnen Schwingungen auf Grund der Faktor-Gruppenanalyse ein, könnte auf Grund der Bandenzahl im Spektrum (IR 15 oder 27) über die Raumgruppe entschieden werden. Da jedoch lediglich eine Verbreiterung erfolgt, ist dies nicht möglich. In Arbeit¹⁰ wurden im Bereich der PH-Valenzschwingungen zwei Absorptionen, und zwar 2370 und 2360 cm⁻¹ gefunden. In den in dieser Arbeit beschriebenen Spektren wurde nur eine Absorption bei 2395, bzw. 1739 cm⁻¹ festgestellt. Offensichtlich handelt es sich um Absorptionskoinzidenz des CO₂-Schwingungsbandes, das in der Arbeit¹⁰ nicht beseitigt wurde.

Wie bereits oben erwähnt wurde, gilt die isotopische Regel strikt nur für Teilchen im gasförmigen Zustand. Wie in Tabelle IV aufgezeigt wird, ist die Verwendung der Werte dieses Effektes für die Beurteilung der Wahrscheinlichkeit dieser Lage-Symmetrie und damit auch die der Raumgruppe problematisch, denn der Wert für $A(C_1)$ bei SnDPO₃/SnHPO₃ ist analog dem Wert für $A(C_1)$ bei BaDPO₃/BaHPO₃, wo die C_1 -Lage Symmetrie überhaupt nicht in Betracht kommt, wiewohl sich die

Abweichungen für beide Phosphite im Rahmen der zulässigen Toleranz bewegen. Bei A'' zeigen sich bei sämtlichen Phosphiten unwahrscheinliche Abweichungen in negativer Richtung. Bei 290 cm^{-1} erscheint in beiden Spektren eine Bande, die einer breiten Bande mit dem Maximum bei 315 cm^{-1} im SnO-Spektrum entspricht. Es handelt sich um die Sn-O-Valenzschwingung.

PbHPO_3 und PbDPO_3

Blei(II)-phosphit kristallisiert im orthorhombischen System in der Raumgruppe $D_{2h}^{17} - C : C_1(16), 2C_{2h}(4), C_{2v}(4), C_i(8), C_2(8), 2C_s(8)$. $Z = 16$, $Z_p = 8$. Für die Lokalisierung des Anions entsprechen nach der Häufigkeit der Untergruppe $C_1(16)$, $4C_{2v}(4)$, $2C_2(8)$, $2C_s(8)$ und je nach der geforderten Untergruppe der eigentlichen Gruppe C_{3v} lediglich zwei Gruppen $C_1(16)$ und $2C_s(8)$. Die Lokalisierung des Anions in die Lage-Gruppe bei dieser Raumgruppe ist also nicht eindeutig.

a) Lage-Gruppe C_1 . Wie aus der Korrelationstabelle II ersichtlich ist, geht bei $C_1 \rightarrow D_{2h}$ jede A -Schwingung in drei infrarot-aktive Schwingungen in die Faktor-Gruppe, isomorph mit der Gruppe D_{2h} über (D_{2h}^{17} ist wieder nicht symorph). Im Infrarotspektrum sind also insgesamt 27 aktive Schwingungen.

b) Lage-Gruppe C_s . Wie aus der Korrelationstabelle I hervorgeht, geht bei $C_s \rightarrow D_{2h}$ die A' -Schwingung in vier aktive Schwingungen über (die Schwingungen $B_{2u} + B_{3u}$ müssen noch mit zwei multipliziert werden, da man zwei achtzählige C_s -Stellungen für die Lokalisierung von 16 Anionen nehmen muß, $Z = 16$). Die A'' -Schwingung geht dann auf gleiche Weise in $2B_{1u}(\text{IR})$ über. Es handelt sich um 30 IR-Aktivschwingungen. Die Spektren zeigen im Bereich der PH-, bzw. PD-Valenzschwingung vier markante Absorptionen, im Bereich der PD-Deformationsschwingung sieben Schwingungen und eine teilweise überdeckte Absorption (Schulter). Diese Bereiche zeugen eindeutig für C_s . Im Bereich von $\nu_s\text{PO}_3$ verschwindet die bei 986 cm^{-1} im PbHPO_3 -Spektrum befindliche Schwingung im PbDPO_3 -Spektrum, sie gehört demnach der PH-Deformationsschwingung an. Unter Voraussetzung des gleichen Wertes der isotopischen Verschiebung 0,736 wie beim $\text{BaDPO}_3/\text{BaHPO}_3$ wurde der Mittelwert der PH-Deformations-Schwingung mit 1009 cm^{-1} und der äußerste Wert der Spaltung mit 1036 und 982 cm^{-1} berechnet. Die unterste Grenze, 982 cm^{-1} steht mit der experimentell ermittelten Wellenzahl 986 cm^{-1} in sehr guter Übereinstimmung, die Schwingungen bei höheren Werten – wir setzen eine Vervielfältigung der Schwingungen auf Grund der Faktor-Gruppenanalyse analog wie bei der PD-Deformationsschwingung auf 6 Aktivschwingungen voraus – sind durch $\nu_{as}\text{PO}_3$ überdeckt. Die teilweise überdeckten Absorptionen (Schultern) bei 1030 und 1015 cm^{-1} ändern ihre Lage in beiden Spektren nicht (sie sind in Tabelle III nicht angeführt) und zusammen mit der Absorption bei 981 cm^{-1} beim PbDPO_3 können sie den vier aktiven $\nu_s\text{PO}_3$ -Aktivschwingungen angehören. Die Schultern selbst können beim PbHPO_3 ihren Ursprung auch in den PH-Deformationsschwingungen haben.

Die symmetrische PO_3 -Deformationsschwingung ist markant in zwei Schwingungen gespalten und weiter zeigen sich dort zwei weitere Absorptionen. Diese vier Schwingungen geben den Beweis für $C_s \rightarrow D_{2h}$, also für die C_s -Lage-Symmetrie. Die antisymmetrische PO_3 -Valenzschwingung äußert sich durch zu breite Absorption, als daß die Vervielfachung der Schwingungen bei der Korrelation $G_L \rightarrow G_F$ beobachtet werden kann, im Bereich von $\delta_{as}\text{PO}_3$ zeigt sich diese Korrelation nicht, lediglich $G_M \rightarrow G_L$.

Aus der angeführten Analyse kann der Schluß gezogen werden, daß bei PbHPO_3 (und PbDPO_3) das Phosphitanion in zwei nichtäquivalenten, achtzähligen C_s Lage-Gruppen plaziert ist.

Wie aus den oben angeführten Ba-, Sn- und Pb-Phosphitspektren hervorgeht, kann die Regel der isotopischen Verschiebung zum Teil auch für die Interpretation von Infrarotspektren der kristallischen Substanzen in Näherung der Lage-Symmetrie herangezogen werden. Diese Regel kann mit Erfolg auch für die Lage der PH-Deformationsschwingungen bei Phosphiten zur Anwendung gelangen, wo diese Schwingung häufig von der antisymmetrischen PO-Valenzschwingung überdeckt ist. Durch Überdecken dieser Schwingungen kann es dann manchmal zu einer falschen Interpretation der Phosphitspektren kommen. Die Faktor-Gruppenanalyse kam lediglich bei der Interpretation der $\text{PbHPO}_3/\text{PbDPO}_3$ -Spektren zur Geltung, wo sie die Bestimmung der Lage-Symmetrie des Anions ermöglichte. Die Metall-Sauerstoff-Schwingung zeigt sich bei den erörterten Spektren nur beim Zinn(II)-phosphit.

LITERATUR

1. Gilli G., Borea P. A.: *Atti Accad. Sci. Ferrara* 44, 1 (1966—67).
2. Donaldson J. D., Moser W., Simpson W. B.: *J. Chem. Soc.* 1964, 323.
3. Gilli G., Pulidori F.: *Ann. Chim. (Rome)* 56, 1320 (1966).
4. Ito T.: *Nature (London)* 164, 755 (1949).
5. Gilli G., Pulidori F.: *Ann. Chim. (Rome)* 56, 568 (1966).
6. Russel K. H.: *Thesis*. Washington State University, 1964.
7. Tsuboi M.: *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 1351 (1957).
8. Corbridge D. E. C., Lowe E. J.: *J. Chem. Soc.* 1954, 493.
9. Corbridge D. E. C.: *J. Appl. Chem.* 1956, 456.
10. Davies C. G., Donaldson J. D., Simpson W. B.: *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 417.
11. White R. G.: *Handbook of Industrial Infrared Analysis*, S. 53. Plenum Press, New York 1964.
12. Teller E. zitiert in Angus W. R., Bailey C. R., Hale J. B., Ingold C. K., Leckie A. H., Raisin C. G., Thomson J. W., Wilson C. L.: *J. Chem. Soc.* 1936, 971.

Übersetzt von K. Grundfest.