

## Infrarotspektren von Nickel- und Kobaltphosphit

Von

M. Ebert und J. Eysseltoová

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität, Prag

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. November 1968)

Es wurden Infrarotabsorptionsspektren von  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren von  $\text{CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von 700 bis  $3600 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet und die Banden entsprechend zugeordnet. Aus den Spaltungswerten der Absorptionsbande der antisymmetrischen Valenzschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der  $\text{PO}_3$ -Gruppe folgt, daß durch den Einfluß der Kationen die Symmetrie des Phosphitanions verringert ist, und am besten mit Punktgruppe  $C_s$  beschrieben werden kann. Dies wird durch Vergleich der Wellenzahl der symmetrischen Valenzschwingung  $\nu_s(\text{PO}_2)$  mit dem nach der *Robinsonschen* Beziehung ermittelten Wert bestätigt. Aus den Wellenzahlen der Valenzschwingungen  $\nu_s(\text{PO}_2)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$  und  $\nu(\text{PO})$  wurden die Kraftkonstanten und Längen der PO-Bindungen berechnet, die den beim Kupferphosphit und Magnesiumphosphit mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten Werten entsprechen. Aus der Form der Absorptionsbande der Valenzschwingung der OH-Gruppe wurde die Möglichkeit des Vorkommens einer Wasserstoffbindung über ein Wassermolekül diskutiert.

### *Infrared Spectra of Nickel and Cobalt Phosphite*

The IR spectra of  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  and of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomers of  $\text{CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  have been recorded in the  $700\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$  region and frequencies assigned. From splitting values of  $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$  a symmetry decrease of the phosphite anion due to the influence of the cation was found. The symmetry of the phosphite anion therefore is best described under point group  $C_s$ . A confirmation was possible by comparing the experimentally obtained symmetric stretching mode  $\nu_s(\text{PO}_2)$  with the value calculated from Robinson's equation. Stretching vibration wavenumbers were used to calculate force constants and PO-bond lengths; these agree

with bond lengths found by X-ray analysis of Cu- and Mg-phosphites. The possible existence of a hydrogen bond due to the presence of a water molecule was discussed on the basis of the shape of the  $\nu_{OH}$  bond.

Berichte über Infrarotspektren finden wir bisher nur bei wenigen Phosphiten<sup>1-6</sup>.

Für die Analyse der Spektren sind hiervon die von *Tsuboi*<sup>4</sup> und insbesondere von *Russell*<sup>5</sup> am wichtigsten: *Tsuboi* untersuchte  $K_2HPO_3$  in wässriger Lösung und  $BaHPO_3$  in Nujolsuspension und ordnete die Absorptionsbänder drei totalsymmetrischen Schwingungen  $A_1$  und drei zweifach degenerierten Schwingungen  $E$  auf Grund der Punktsymmetrie-Gruppe  $C_{3v}$  für das  $HPO_3^{2-}$ -Ion zu<sup>7</sup>. *Russell*<sup>5</sup> untersuchte, neben den Säuren  $H_3PO_3$  und  $D_3PO_3$ , die Phosphite  $BaHPO_3$ ,  $BaDPO_3$ ,  $CaHPO_3 \cdot H_2O$ ,  $CaDPO_3 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2HPO_3$ ,  $(NH_4)_2DPO_3$ ,  $Na_2HPO_3$ ,  $Na_2DPO_3$  bei 25° C und — 190° C in Nujolsuspension, in KBr-Tabletten und in Form eines auf einem AgCl-Plättchen aufgetragenen dünnen Films. Am besten bewährte sich die Aufnahme in KBr-Tabletten und in Nujol, der dünne kristallene Film eignet sich nur für Natriumphosphit. Insgesamt erzielte *Russell* 129 Spektren. Auf Grund dieses umfangreichen experimentellen Materials und unter Zuhilfenahme der *Teller-Redlich*-Regel und Koordinatenanalyse für das  $HPO_3^{2-}$ -Ion im Falle von  $BaHPO_3$  konnte *Russell* die von *Tsuboi* vorgenommene Zuordnung der Absorptionsbänder präzisieren. *Russell* geht zwar auch von der Gruppe  $C_{3v}$  als der für die Beschreibung der Schwingungen des  $HPO_3^{2-}$ -Ions am besten geeigneten aus, zum Unterschied von *Tsuboi* aber beachtet er mehr die Spaltung des Absorptionsbandes der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $PO_3$ -Gruppe, die von der mit Rücksicht auf die gewählte Symmetriegruppe  $C_{3v}$  herabgesetzten Symmetrie des  $HPO_3^{2-}$ -Ions zeugt. Beim Calciumphosphit erreicht die Spaltung des  $\nu_{as} PO_3$ -Bandes einen Wert von 80  $cm^{-1}$ , was zeigt, daß nur zwei der Sauerstoffatome äquivalent sind, während beim dritten die PO-Bindung kürzer ist. Um die Schwingungen des  $HPO_3^{2-}$ -Ions zu beschreiben, ist es dann richtiger, die Symmetriegruppe  $C_s$  mit einer durch die Wasserstoff-, Phosphor- und Sauerstoffatome mit kürzerer PO-Bindung durchgehenden Symmetrieebene zu verwenden. Das Spektrum kann dann mittels sechs ebenen Schwingungen  $A'$  und drei nichtebenen Schwingungen  $A''$  beschrieben werden.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir auf Grund einer Untersuchung der Infrarotspektren von normalem Nickel- und Kobaltphosphit Informationen über den Zustand des Phosphitanions bei kontra-

<sup>1</sup> D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, J. Chem. Soc. **1954**, 4555.

<sup>2</sup> C. Duval und J. Lecomte, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **240**, 66 (1955).

<sup>3</sup> C. Duval und J. Lecomte, Microchim. Acta [Wien] **1956**, 454.

<sup>4</sup> M. Tsuboi, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 351 (1957).

<sup>5</sup> K. H. Russell, Vibrat. Spectra of Phosphorous Acid and Its Salts, Thesis, Washington State University (1964).

<sup>6</sup> J. Šiltha und J. Podlaha, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **32**, 3275 (1967).

<sup>7</sup> H. Siebert, Anw. d. Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie, Berlin-Heidelberg-New York, 1966.

polarisierendem Einfluß der Nickel- und Kobaltionen sowie für den Fall von isomeren Formen des Kobaltphosphits erhalten.

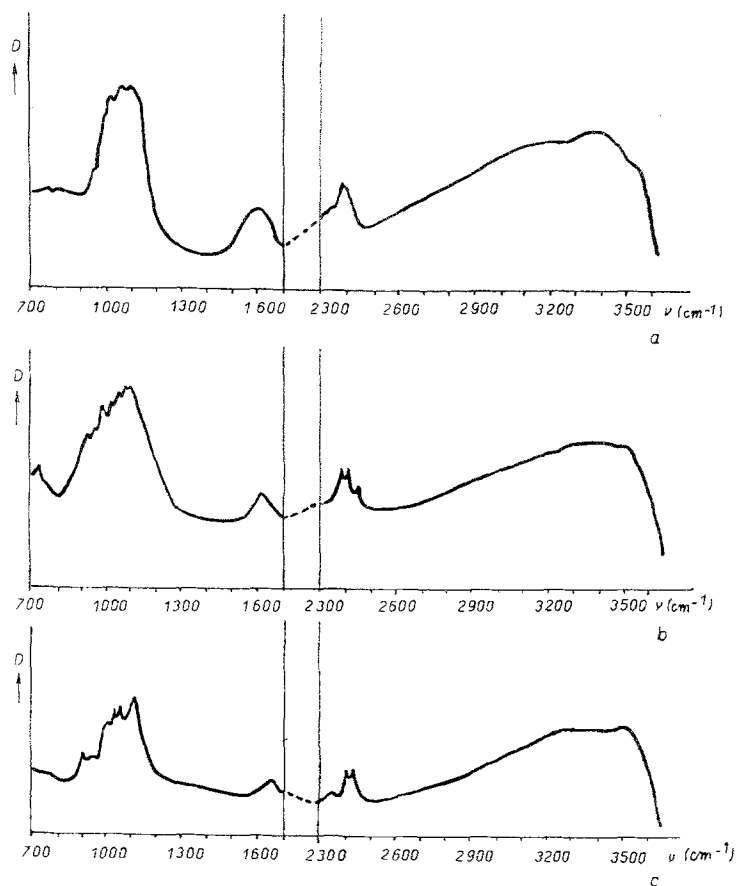


Abb. 1. Infrarotspektren von Nickelphosphit und den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren von Kobaltphosphit; a)  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , b)  $\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , c)  $\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

### Ergebnisse und Diskussion

Die Infrarotspektren aller untersuchten Verbindungen sind in Abb. 1 dargestellt, und die Zuordnung der Absorptionsbänder ist entsprechend den bisherigen Kenntnissen<sup>4, 5</sup> in Tab. 1 vorgenommen worden.

Eine Analyse der Infrarotspektren beider Phosphite zeigte eine Ähnlichkeit mit den von *Russell*<sup>5</sup> sowie von anderen Autoren<sup>1-4, 6</sup> untersuchten Phosphiten. Da bisher eine Röntgenstrukturanalyse der unter-

suchten Phosphite nicht vorgenommen wurde und da sogar ihre Raumgruppe nicht bekannt ist, führten wir die Analyse der Spektren mittels Punkt-Symmetriegruppen durch. Die Spaltung  $\Delta \nu$  des Absorptionsbandes der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{PO}_3$ -Gruppe ist bei allen untersuchten Stoffen so groß ( $\Delta \nu = 40 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\Delta \nu = 97 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\Delta \nu = 82 \text{ cm}^{-1}$  im Falle von  $\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ), daß man in Übereinstimmung mit den von *Russell* mitgeteilten Ergebnissen<sup>5</sup> für  $\text{CaHPO}_3$  ( $\Delta \nu = 80 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{BaHPO}_3$  ( $\Delta \nu = 20 \text{ cm}^{-1}$ ) diese Spaltung dem Einfluß des Kations zuschreiben kann, obwohl wir die Möglichkeit der gleichzeitigen Wirkung der Lage-symmetrie nicht ausschließen<sup>7, 8</sup>. In diesem Falle ist die Symmetrie des Phosphitanions verringert und seine Schwingungen können am besten unter Verwendung der Punkt-Symmetriegruppe  $\text{C}_s$  beschrieben werden.

Die gegenseitige Lage der Wellenzahl der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{PO}_2$ -Gruppe wurde mittels der empirischen *Robinsonschen* Beziehung<sup>9</sup> kontrolliert:

$$\nu_s = 0,65 \nu_{as} + 270.$$

Die Ergebnisse der Anwendung dieser Beziehung sind in Tab. 2 dargestellt. Zwischen den experimentellen und berechneten Wellenzahlen wurde eine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt, was als Beweis der Richtigkeit der ausgeführten Zuordnung gewertet werden kann.

Aus den Wellenzahlen  $\nu_s(\text{PO})$  und  $\nu_{as}(\text{PO})$  wurden die Längen der  $\text{PO}$ -Bindungen  $r_{\text{PO}}$ ,  $r_{\text{PO}_2}$  sowie die entsprechenden Kraftkonstanten  $k_{\text{PO}}$ ,  $k_{\text{PO}_2}$  berechnet (Tab. 3). Es wurden dabei die von *Robinson* angeführten Gleichungen verwendet<sup>10</sup>:

$$\bar{\lambda}_{\text{PO}} = \frac{k}{\mu_{\text{PO}}}$$

$$\log k = -8 \log r_{\text{PO}} + 7,3$$

wo  $k$  ... Kraftkonstante

$r_{\text{PO}}$  ... Länge der  $\text{PO}$ -Bindung

$\mu_{\text{PO}}$  ... reduzierte Masse der  $\text{PO}$ -Gruppe

$\bar{\lambda}_{\text{PO}}$  ... die sogenannte mittlere Wellenlänge der Valenzschwingung der  $\text{PO}$ -Gruppe, berechnet für die Gruppe  $\text{PO}_x$  nach der Formel

$$\bar{\lambda}_{\text{PO}} = \frac{1}{x} \left[ \lambda_s + (x-1) \lambda_{as} \right],$$

<sup>8</sup> *R. S. Halford*, J. Chem. Phys. **14**, 8 (1956).

<sup>9</sup> *E. A. Robinson*, Canad. J. Chem. **41**, 173 (1963).

<sup>10</sup> *E. A. Robinson*, Canad. J. Chem. **41**, 3021 (1963).

Tabelle 1. Infrarotspektren des Nickel- und Kobaltphosphits und Zuordnung der Banden

$\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\nu \text{ cm}^{-1}$	$\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\nu \text{ cm}^{-1}$	$\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\nu \text{ cm}^{-1}$	Zuordnung
786 w } 839 w }	740 m } 780 sh }	749 m } 776 sh }	$\rho \text{ H}_2\text{O}$
955 sh	950 w } 970 w }	920 w } 975 sh }	$\nu_s \text{ PO}_2$
999 sh } 1025 w }	1001 s } 1016 m }	1000 sh } 1018 m }	$\delta \text{ PH}$
1065 s	1031 m } 1072 s }	1035 s } 1065 s }	$\nu_{as} \text{ PO}_2$
1105 sh	1113 vs } 1128 vs }	1117 s	$\nu \text{ PO}$
1621 w	1640 s	1645 m	$\delta \text{ OH}$
2330 vw } 2339 vw } 2395 w } 2415 sh }	2413 w } 2425 w } 2465 vw }	2366 vw } 2430 w } 2450 w }	$\nu \text{ PH}$
3220 s, b } 3575 sh }	3400 m, b } 3510 m }	3380 m, b } 3480 m }	$\nu \text{ OH}$

Tabelle 2. Berechnete und gemessene Werte der  $\nu_s (\text{PO}_2)$ -Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\nu_{as}$	$(\nu_s)_{\text{erm.}}$	$(\nu_s)_{\text{ber.}}$	Abweichung (%)
$\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1065	955	962	0,7
$\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1052	960	953	0,7
$\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1050	948	953	0,5

Tabelle 3. Die Längen der PO-Bindung ( $\text{\AA}$ ) und die Kraftkonstanten ( $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ) in Nickel- und Kobaltphosphit

Verbindung	$k_{\text{PO}}$	$k_{\text{PO}_2}$	$r_{\text{PO}}$	$r_{\text{PO}_2}$
$\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	7,56	6,36	1,51	1,54
$\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	7,80	6,30	1,50	1,54
$\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	7,76	6,21	1,50	1,54

wo  $\lambda_s$  ... Wellenlänge der symmetrischen Valenzschwingung der  $\text{PO}_x$ -Gruppe

$\lambda_{as}$  ... Wellenlänge der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{PO}_x$ -Gruppe;

die letztgenannte Formel wurde von *Lehmann*<sup>11</sup> abgeleitet. Die berechnete Länge der PO-Bindung nähert sich den für andere Phosphite aus Röntgenstrukturanalysen errechneten Werten ( $r_{\text{PO}} = 1,49$ — $1,51$  Å für  $\text{CuHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>12</sup> und  $r_{\text{PO}} = 1,51$  Å für  $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <sup>13</sup>), sowie den aus Infrarotspektren ermittelten Daten ( $r_{\text{PO}} = 1,51$  Å für  $\text{K}_2\text{HPO}_3$  und  $r_{\text{PO}} = 1,52$  Å,  $r_{\text{PO}} = 1,48$  Å für  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>14</sup>), wodurch ferner bestätigt wird, daß die Ergebnisse der Analyse der Infrarotspektren im Falle der untersuchten Phosphite richtig sind.

Die Länge der PO-Bindung beider Isomeren des Kobaltphosphits unterscheidet sich nicht voneinander. Dieses Ergebnis entspricht der strukturellen Vorstellung, die aus dem Wärmeverhalten dieser Stoffe folgt<sup>15</sup>, wonach der Unterschied zwischen den beiden Isomeren nur in der Anlagerung der Hydratwassermoleküle beruht.

Es ist für die Spektren aller untersuchten Präparate charakteristisch, daß das Absorptionsband der Valenzschwingung der OH-Gruppe in Richtung zu niedrigeren Wellenzahlen so verbreitert ist, daß die Absorption bereits bei  $2600 \text{ cm}^{-1}$  merklich wird (Abb. 1). Die Form und Lage des Absorptionsbandes können durch folgende Vorstellung erläutert werden: Es handelt sich um eine Wechselwirkung zwischen dem Metallion und dem Anion vermittelt einer Wasserstoffbindung über ein Wassermolekül,

entsprechend dem Schema  $\text{Me}-\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \dots \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \text{P}$ . Die Wasserstoff-

bindung dieses Typs ist röntgenographisch in einer Reihe von Sulfaten<sup>16</sup> und Perchloraten<sup>17</sup> zweiwertiger Metalle nachgewiesen worden, wo diese Bindung auch mittels Infrarotspektroskopie<sup>18</sup> untersucht wurde, und ferner im Kupferphosphit ( $\text{O}-\text{O} = 2,72$  Å)<sup>12</sup> und Magnesiumphosphit ( $\text{O}-\text{O} = 2,60$ — $2,85$  Å)<sup>13</sup>.

<sup>11</sup> *W. J. Lehmann*, J. Mol. Spectr. **7**, 261 (1961).

<sup>12</sup> *M. Handlovič*, Chem. Zvesti **19**, 641 (1965).

<sup>13</sup> *D. E. C. Corbridge*, Acta Cryst. **9**, 991 (1956).

<sup>14</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>15</sup> *M. Ebert*, *J. Eysseltová* und *J. Petrovič*, Z. Chem. **8**, 430 (1968).

<sup>16</sup> *C. A. Beevers* und *W. Lipson*, Z. Krist. **83**, 123 (1932).

<sup>17</sup> *C. D. West*, Z. Krist. **91**, 480 (1935).

<sup>18</sup> *S. N. Andreev* und *T. G. Balitscheva*, O sostojaniji vody v nekotorych kristallogidratach i jeje kolebatel'nyh spektrach v oblasti osnovnogo tona valentnyh kolebanij OH, im Buch „Vodorodnaja svjaz“, hrsg. von *N. D. Sokolov* und *V. N. Schulanovskij*, S. 144, „Nauka“, Moskau 1964.

## Experimenteller Teil

### Reagentien und analytische Methoden

Nickelphosphit  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurde aus Nickelperchlorat und Dinatriumphosphit hergestellt<sup>19</sup>. Beim Kobaltphosphit wurde einerseits das als  $\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bezeichnete und durch Reaktion von Kobaltperchlorat mit Dinatriumphosphit<sup>20</sup> gewonnene Isomere untersucht, andererseits das als  $\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bezeichnete Isomere, welches durch Reaktion von Kobalt-(II)-tetrahydrogenorthophosphit mit basischem Kobaltcarbonat bereitet wurde<sup>15</sup>.

Die untersuchten Präparate wurden gravimetrisch<sup>21</sup> analysiert. Nickel und Kobalt wurden elektrolytisch in ammoniakalischem Milieu auf einer Platin-netzelektrode bestimmt, Phosphor als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nach Abscheiden der Metalle in Form von  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  und  $\text{Co}(\text{OH})_3$  und nach Oxydation mittels wiederholten Abdampfens mit konz. Salpetersäure. Der Wassergehalt wurde als Differenz zwischen der Summe der übrigen Komponenten und 100% errechnet. (Tab. 4).

Tabelle 4. Analysen

Verbindung	% Ni, bzw. Co		% P		% $\text{H}_2\text{O}$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	27,83	27,89	14,70	14,65	34,18	34,28
$\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	33,69	34,09	17,71	17,74	20,58	20,36
$\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	33,69	33,91	17,71	17,50	20,58	20,98

### Infrarotspektren

Die Infrarotspektren aller untersuchten Stoffe wurden im Bereich von 700 bis  $3600 \text{ cm}^{-1}$  in Nujolsuspension und KBr-Tabletten aufgenommen, und zwar mit dem UR 10-Spektrometer der Firma Jenoptik [Carl Zeiss, Jena], sowie mit dem Unicam-SP-100. Die Phosphiteinwaagen in den Tabletten schwankten von 3 bis 5 mg für 1000 mg KBr.

Wir danken Herrn Prof. RNDr PhMr *Stanislav Škramovský* DrSc für das Interesse, mit der unsere Arbeit verfolgte. Herrn RNDr *Milan Horák* CSc vom Physikalisch-chemischen Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften sind wir für seine wertvollen Ratschläge und kritischen Bemerkungen zu Dank verpflichtet.

<sup>19</sup> *M. Ebert, J. Čípera* und *J. Eysseľtová*, Chem. průmysl **17/42**, 238 (1967).

<sup>20</sup> *M. Ebert, J. Eysseľtová* und *J. Čípera*, Chem. průmysl **18/43**, 239 (1968).

<sup>21</sup> *O. Tomíček*, Kvantitativní analýsa, SZN, Prag 1963.