

Infrarotspektren von Nickel- und Kobaltphosphit

Von

M. Ebert und J. Eysseltová

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 α - und β -Isomeren von $\text{CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Bereich von 700 bis 3600 cm^{-1} aufgezeichnet und die Banden entsprechend zugeordnet. Aus den Spaltungswerten der Absorptionsbande der antisymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} der 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 α - and β -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 ν_{OH} bond.

Berichte über Infrarotspektren finden wir bisher nur bei wenigen Phosphiten¹⁻⁶.

Für die Analyse der Spektren sind hiervon die von *Tsuboi*⁴ und insbesondere von *Russell*⁵ 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 zu⁷. *Russell*⁵ 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-

¹ D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, J. Chem. Soc. **1954**, 4555.

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

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

⁴ M. Tsuboi, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 351 (1957).

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

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

⁷ 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.

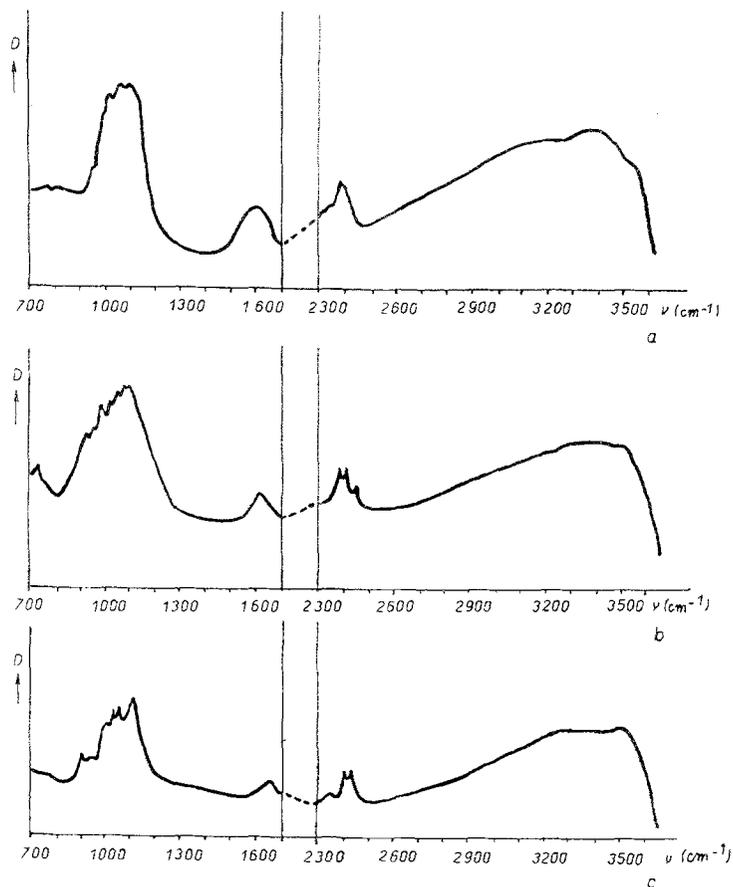


Abb. 1. Infrarotspektren von Nickelphosphit und den α - und β -Isomeren von Kobaltphosphit; a) $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, b) $\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, c) $\beta\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Ergebnisse und Diskussion

Die Infrarotspektren aller untersuchten Verbindungen sind in Abb. 1 dargestellt, und die Zuordnung der Absorptionsbänder ist entsprechend den bisherigen Kenntnissen^{4, 5} in Tab. 1 vorgenommen worden.

Eine Analyse der Infrarotspektren beider Phosphite zeigte eine Ähnlichkeit mit den von *Russell*⁵ sowie von anderen Autoren^{1-4, 6} 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 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 Ergebnissen⁵ für CaHPO_3 ($\Delta \nu = 80 \text{ cm}^{-1}$) und BaHPO_3 ($\Delta \nu = 20 \text{ cm}^{-1}$) diese Spaltung dem Einfluß des Kations zuschreiben kann, obzwar wir die Möglichkeit der gleichzeitigen Wirkung der Lage-symmetrie nicht ausschließen^{7, 8}. In diesem Falle ist die Symmetrie des Phosphitanions verringert und seine Schwingungen können am besten unter Verwendung der Punkt-Symmetriegruppe C_s beschrieben werden.

Die gegenseitige Lage der Wellenzahl der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der PO_2 -Gruppe wurde mittels der empirischen *Robinsonschen* Beziehung⁹ 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 PO -Bindungen r_{PO} , r_{PO_2} sowie die entsprechenden Kraftkonstanten k_{PO} , k_{PO_2} berechnet (Tab. 3). Es wurden dabei die von *Robinson* angeführten Gleichungen verwendet¹⁰:

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

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

wo k ... Kraftkonstante

r_{PO} ... Länge der PO -Bindung

μ_{PO} ... reduzierte Masse der PO -Gruppe

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

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

⁸ *R. S. Halford*, J. Chem. Phys. **14**, 8 (1956).

⁹ *E. A. Robinson*, Canad. J. Chem. **41**, 173 (1963).

¹⁰ *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 (cm^{-1})

Verbindung	ν_{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 (\AA) und die Kraftkonstanten ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$) in Nickel- und Kobaltphosphit

Verbindung	k_{PO}	k_{PO_2}	r_{PO}	r_{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 λ_s ... Wellenlänge der symmetrischen Valenzschwingung der PO_x -Gruppe
 λ_{as} ... Wellenlänge der antisymmetrischen Valenzschwingung der PO_x -Gruppe;

die letztgenannte Formel wurde von *Lehmann*¹¹ 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 $\text{CuHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ¹² und $r_{\text{PO}} = 1,51$ Å für $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ¹³), sowie den aus Infrarotspektren ermittelten Daten ($r_{\text{PO}} = 1,51$ Å für K_2HPO_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 $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁴), 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 folgt¹⁵, 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 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 Sulfaten¹⁶ und Perchloraten¹⁷ zweiwertiger Metalle nachgewiesen worden, wo diese Bindung auch mittels Infrarotspektroskopie¹⁸ untersucht wurde, und ferner im Kupferphosphit ($\text{O}-\text{O} = 2,72$ Å)¹² und Magnesiumphosphit ($\text{O}-\text{O} = 2,60$ — $2,85$ Å)¹³.

¹¹ *W. J. Lehmann*, J. Mol. Spectr. **7**, 261 (1961).

¹² *M. Handlovič*, Chem. Zvesti **19**, 641 (1965).

¹³ *D. E. C. Corbridge*, Acta Cryst. **9**, 991 (1956).

¹⁴ *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, unveröffentlichte Ergebnisse.

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

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

¹⁷ *C. D. West*, Z. Krist. **91**, 480 (1935).

¹⁸ *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 hergestellt¹⁹. Beim Kobaltphosphit wurde einerseits das als $\alpha\text{-CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bezeichnete und durch Reaktion von Kobaltperchlorat mit Dinatriumphosphit²⁰ 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)-tetrahydrogenorthosphosphit mit basischem Kobaltcarbonat bereitet wurde¹⁵.

Die untersuchten Präparate wurden gravimetrisch²¹ 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		% H_2O	
	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 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 er 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.

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

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

²¹ *O. Tomíček*, Kvantitativní analýsa, SZN, Prag 1963.