

Die PO-Bindung in den Phosphiten von Alkali- und Erdalkalimetallen

Von

M. Ebert und J. Eysseltová

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

(Eingegangen am 3. Mai 1971)

The PO-bond in Alkali Metal Phosphites and Alkaline Earth Metal Phosphites

The IR absorption spectra of seven phosphites of metals of groups I and II of the periodic table were recorded. From the spectra obtained, the values of the parameters characterizing the PO-bond in the compounds studied (splitting of the absorption band of the antisymmetric stretching vibration $\Delta \nu$, force constant k_{PO} , bond length r_{PO} and bond order N_{PO}) were calculated. It was shown that deformation of the phosphite anion by the cations is a function of the size of the latter. The deformation of the anion is revealed most clearly in the values $\Delta \nu$. The values of the bond order N_{PO} reveal a substantial degree of π -bonding in the PO-bonds of the phosphites studied.

Auf Grund der Infrarotspektren der Phosphite von sieben Metallen der I. und II. Hauptgruppe des Periodischen Systems wurden die Werte der die PO-Bindung in den untersuchten Phosphiten charakterisierenden Parameter (Aufspaltung der Absorptionsbande der antisymmetrischen Valenzschwingung $\Delta \nu$, Kraftkonstanten k_{PO} , Bindungslänge r_{PO} und Bindungsordnung N_{PO}) festgestellt. Es zeigte sich, daß die Kationen in der Abhängigkeit von ihrer Größe das Phosphitanion deformieren. Die Deformation des Anions erweist sich am deutlichsten in den Werten $\Delta \nu$. Die Bindungsordnungen zeigen einen bedeutenden Anteil der π -Bindungen in der PO-Bindung der untersuchten Phosphite.

Die Länge der PO-Bindung des Phosphitanions untersuchten mittels der Röntgenstrukturanalyse *Corbridge*¹ im $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und *Handlovič*² im $\text{CuHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, auf Grund der Infrarotabsorptionsspektren *Russell*³ in $\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und die Autoren der vorliegenden Arbeit⁴ in $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und α -, β - $\text{CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Nach *Corbridge*¹ sind im Magnesiumphosphit alle PO-Bindungslängen gleich (1,51 Å); *Handlovič*² stellte im Gegenteil fest, daß die PO-Bindungslängen im Kupferphosphit verschieden, zwei davon sehr ähnlich lang sind (1,514 Å, 1,516 Å und 1,498 Å). *Russell*³ beschrieb die Symmetrie des Anions in $\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit der Punktgruppe C_s unter Voraussetzung, daß eine der PO-Bindungen kürzer ist als die zwei übrigen; in gleicher Weise charakterisierten die Autoren der vorliegenden Arbeit⁴ das HPO_3^{2-} -Ion im Nickel- und Kobaltphosphit. In $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wählte *Russell*³ für das Anion die Symmetriegruppe pseudo- C_{3v} . *Murray* und *Nickless*⁵ untersuchten die PO-Bindung in HPO_3^{2-} - und $\text{HPO}_2\text{S}^{2-}$ -Ion und gelangten zu dem Schluß, daß die Bindungen in diesen Anionen nicht zu verschieden und durch einen Anteil π -Interaktion charakterisiert ist. *Brun* und *Maurin*⁶ berechneten aus den Angaben von *Russell*³ für $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ Bindungsordnung $N = 1,5$ und bestätigten hiedurch den Schluß von *Murray* und *Nickless*⁵.

In unserer vorliegenden Abhandlung wird die Abhängigkeit des Infrarotspektrums des Phosphitanions in den Phosphiten $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_3 , $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrHPO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ von der Natur des Kations untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Zuordnung der Absorptionsbanden im Bereich von 900 bis 1200 cm^{-1} (Tab. 1) wurde auf Grund der Punktsymmetriegruppe C_s , die schon früher dem Anion im Calcium-³, Nickel-⁴ und Kobaltphosphit⁴ zugeschrieben wurde, vorgenommen; nur beim Magnesiumphosphit wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse¹ die Punktgruppe C_{3v} verwendet. In diesem Phosphit wird nämlich die starke Polarisationswirkung des Mg^{2+} -Ions durch dessen Koordinationsoktaeder aus H_2O -Molekülen abgeschirmt.

Die Zuordnung wurde durch Anwendung der linearen^{7, 8} Beziehung zwischen den Wellenzahlen der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung, die sich in deformierten Anionen auf die PO_2 -Gruppe beziehen, bestätigt. In dieser Beziehung wurden als Ausgangspunkt die bekannten Kristallstrukturen der Phosphite^{1, 2} $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Auf Grund der Infrarotabsorptionsspektren dieser Phosphite wurde die Gleichung

$$\nu_s = 0,40 \nu_{as} + 562 \quad (1)$$

abgeleitet.

Der Punktgruppe C_s entspricht die Aufspaltung der Absorptionsbande der antisymmetrischen Valenzschwingung der PO_3 -Gruppe. Diese Spaltung ist um so größer, je stärker die Deformation des Phosphitanions ist. Die betreffenden Spaltungswerte $\Delta \nu$ (d. h. der Unterschied der Wellenzahlen der äußeren Absorptionsbanden der Schwingung $\nu_{as}\text{PO}_3$) sind mit den Werten der entsprechenden Kraftkonstanten k_{PO} ,

Tabelle 1. Infrarotspektren der untersuchten Phosphite

ν , cm^{-1}	$\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	K_2HPO_3	$\text{MgHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrHPO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	ν , cm^{-1}	Zuordnung
995 s		985 m	977 sh	984 s	986 s	988 vs	976 s	$\nu_5\text{PO}_3$	
1035 w		995 s	995 s				1005 m	δPH	
1045 w		1046 w	1004 sh	1024 s	1016 sh	1013 s	1018 m		
1083 vs		1094 sh					1083 vs	$\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$	
1123 vs		1115 vs	1083 s				1114 sh		
1177 vs		1139 sh	1125 s	1055 vs	1062 vs	1065 vs			
		1186 m			1125 vs	1116 vs			

Bindungslängen r_{PO} und Bindungsordnungen N_{PO} in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Die Aufspaltungen $\Delta \nu$ (cm^{-1}), die Kraftkonstanten k_{PO} ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$), die Längen der PO-Bindung r_{PO} (\AA) und Bindungsordnung N_{PO} in untersuchten Phosphiten

Verbindung	$\Delta \nu$	k_{PO_2}	k_{PO}	r_{PO_2}	r_{PO}	$N_{\text{PO}_2}^a$	N_{PO}^a
$\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	94	6,6	8,2	1,51	1,47	1,74 (1,59)	2,05 (1,92)
$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	92	6,8	8,1	1,51	1,47	1,80 (1,64)	2,04 (1,92)
K_2HPO_3	42	6,7	7,5	1,51	1,48	1,77 (1,62)	1,92 (1,77)
$\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	82	6,5	7,3	1,52	1,49	1,72 (1,59)	1,89 (1,73)
$\text{SrHPO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	64	6,6	7,3	1,52	1,49	1,77 (1,61)	1,89 (1,73)
$\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	31	6,6	7,5	1,52	1,49	1,77 (1,61)	1,95 (1,78)

^a Die Werte in Klammern sind nach der *Gordyschen* Beziehung (8) berechnet.

Die Kraftkonstanten wurden nach der von *Robinson*⁹ abgeleiteten Beziehung

$$k_{\text{PO}} = \mu_{\text{PO}} \cdot \bar{\lambda}_{\text{PO}} \quad (2)$$

berechnet.

μ_{PO} = sogen. reduzierte Masse der PO-Gruppe, berechnet nach der Gl.

$$\mu_{\text{PO}} = \frac{m_{\text{P}} m_{\text{O}}}{m_{\text{P}} + m_{\text{O}}} \quad (3)$$

(m_{P} , m_{O} = Masse des Phosphor- bzw. Sauerstoffatoms), $\bar{\lambda}_{\text{PO}}$ = sogen. mittlere Wellenlänge der Valenzschwingung der PO-Gruppe, berechnet für die Gruppe PO_x nach der Formel von *Lehmann*¹⁰:

$$\bar{\lambda}_{\text{PO}} = \frac{1}{x} \lambda_{\text{s}} + (x-1) \lambda_{\text{as}} \quad (4)$$

(λ_{s} = Wellenlänge der symm. Valenzschwingung der PO_x -Gruppe, λ_{as} = Wellenlänge der antisymmetrischen Valenzschwingung der PO_x -Gruppe).

Für die Wellenlänge λ gilt dabei

$$\lambda = 4 \pi^2 c^2 \nu^2. \quad (5)$$

Auf Grund des Infrarotspektrums von $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde die Konstante d in der *Badgerschen*¹¹ Beziehung

$$k_{\text{PO}} = \frac{1,86}{(r_{\text{PO}} - d)^3} \quad (6)$$

als $d = 0,86$ ermittelt; mittels dieser Form der *Badgerschen* Beziehung wurden die Längen r_{PO} berechnet.

Bei der Berechnung der Bindungsordnung N_{PO} wurde die von *Jenšovský*¹² abgeleitete Formel

$$k_{\text{PO}}^{1/2} = \frac{4,19}{r_{\text{PO}} - 1,45 \log N_{\text{PO}} + 1,07} \quad (7)$$

verwendet. In Tab. 2 sind des Vergleichs halber auch die nach der weniger aussagenden *Gordyschen*¹³ Gl.

$$N_{\text{PO}} = \frac{k_{\text{PO}} - 0,3}{1,67} \left(\frac{X_{\text{P}} X_{\text{O}}}{r_{\text{PO}}^2} \right)^{-\frac{3}{4}} \quad (8)$$

($X_{\text{P}}, X_{\text{O}}$ = Elektronegativität des Phosphors bzw. Sauerstoffs.)

ermittelten Werte angeführt, nach welcher *Brun* und *Maurin*⁶ die Bindungsordnung von N_{PO} berechneten.

Die Ergebnisse in Tab. 2 bestätigen unsere Schlüsse⁴ über die Deformationswirkung des Kations auf das Phosphitanion auch bei den Phosphiten der Alkali- und Erdalkalimetalle. Diese Wirkung zeigt sich deutlich im Unterschied der Wellenzahlen der äußeren Absorptionsbanden der antisymmetrischen Valenzschwingung $\Delta \nu$ und in den abgeleiteten Größen (Kraftkonstanten k_{PO} , Bindungslängen r_{PO} und Bindungsordnungen N_{PO}). Die Abhängigkeit der Deformation des Phosphitanions von der Größe des Kations ist nur im Unterschied der Wellenzahlen $\Delta \nu$ gut ersichtlich. Bei den Kraftkonstanten, Bindungslängen und Bindungsordnungen äußert sich nämlich, namentlich bei den Phosphiten von Alkalimetallen, die Natur der Abhängigkeit der Bindungslänge r_{PO} von der Wellenzahl der betreffenden Absorptionsbande ν_{PO} . Wenn sich ν_{PO} um 23 cm^{-1} ändert, ändert sich der Wert r_{PO} nur um $0,01 \text{ \AA}$.

Die ermittelte Bindungsordnung bestätigt die Ergebnisse von *Murray* und *Nickless*⁵ und *Brun* und *Maurin*⁶ über die PO-Bindung im Phosphitanion und zeigt einen bedeutenden Anteil der π -Bindung an. Der Unterschied zwischen den nach der *Gordyschen* Beziehung (8) von uns bzw. von *Brun* und *Maurin*⁶ berechneten Werten der Bindungsordnung im $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ beruht darin, daß *Brun* und *Maurin*⁶ die von *Russell*³ in seiner Dissertationsarbeit erwähnte Deformation des HPO_3^{2-} -Ions nicht berücksichtigten und weiter darin, daß diese Autoren für das Berechnen der Kraftkonstante eine vereinfachte Beziehung verwendeten.

Wir danken Herrn Ing. *J. Nassler*, CSc., aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität in Prag, der uns das Infrarotspektrum des $\text{CuHPO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ freundlich zur Verfügung stellte. Herrn RNDr. *M. Horák*, CSc., vom Physikalisch-chemischen Institut der

Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften sind wir für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Reagentien und analytische Methoden

Die Phosphite $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und K_2HPO_3 wurden durch Reaktion der stöchiometrischen Mengen der durch Hydrolyse von redestill. PCl_3 hergestellten phosphorigen Säure mit dem entsprechenden Hydroxid bereitet. Das Natriumphosphit wurde dabei aus der wäßr. Lösung mit Methanol gefällt, das Kaliumphosphit wurde in Äthanol hergestellt.

$\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrHPO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ wurden durch Fällung der wäßr. Lösungen der entsprechenden Chloride mit der Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ bereitet; diese wurde durch Neutralisation von phosphoriger Säure mit NH_3 erhalten.

Alle untersuchten Phosphite wurden gravimetrisch analysiert. Phosphor wurde nach Oxydation des Phosphits zu Phosphat durch wiederholtes Abdampfen mit rauch. HNO_3 als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Lithium als Li_3PO_4 , Natrium als $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Kalium als KClO_4 , Magnesium als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Strontium und Barium als Sulfate bestimmt. Calcium wurde als $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgeschieden und als CaSO_4 gewogen. Der Wassergehalt wurde durch Ergänzen auf 100% ermittelt. Die Analysen der dargestellten Substanzen stimmten mit der Berechnung überein.

Infrarotspektren

Alle Infrarotspektren wurden in Nujolsuspension oder KBr-Tabletten aufgenommen, und zwar mit dem UR-20-Spektrometer der Firma Jenoptik (Carl Zeiss, Jena). Die Phosphiteinwaagen in den Tabletten schwankten von 3 bis 5 mg für 1000 mg KBr. Die Wellenzahlskala wurde mit dem Spektrum von Polystyrol geeicht. Die Lagen der nach den beiden Methoden erzielten Absorptionsbanden entsprachen einander im Rahmen der Fehler des Apparats.

Literatur

- ¹ D. E. C. Corbridge, *Acta Cryst.* **9**, 991 (1956).
- ² M. Handlovič, *Acta Cryst.* **B 25**, 227 (1969).
- ³ K. H. Russell, *Vibrat. Spectra of Phosphorous Acid and Its Salts*. Thesis, Washington State University (1964).
- ⁴ M. Ebert und J. Eysseltová, *Mh. Chem.* **100**, 553 (1969).
- ⁵ J. D. Murray und N. Nickless, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1726.
- ⁶ G. Brun und M. Maurin, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **C 271**, 294 (1971).
- ⁷ L. J. Bellamy und R. I. Williams, *J. Chem. Soc.* **1957**, 863.
- ⁸ E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.* **39**, 247 (1961).
- ⁹ E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.* **41**, 3021 (1963).
- ¹⁰ W. J. Lehmann, *J. Mol. Spectr.* **7**, 261 (1961).
- ¹¹ R. M. Badger, *J. Chem. Physics* **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
- ¹² L. Jenšovský, *Z. Chem.* **2**, 334 (1962).
- ¹³ W. Gordy, *J. Chem. Physics* **14**, 305 (1946).