

## 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  $k_{\text{PO}}$ , bond length  $r_{\text{PO}}$  and bond order  $N_{\text{PO}}$ ) 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  $N_{\text{PO}}$  reveal a substantial degree of  $\pi$ -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  $k_{\text{PO}}$ , Bindungslänge  $r_{\text{PO}}$  und Bindungsordnung  $N_{\text{PO}}$ ) 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  $\pi$ -Bindungen in der PO-Bindung der untersuchten Phosphite.

Die Länge der PO-Bindung des Phosphitanions untersuchten mittels der Röntgenstrukturanalyse *Corbridge*<sup>1</sup> im  $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und *Handlovič*<sup>2</sup> im  $\text{CuHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , auf Grund der Infrarotabsorptionsspektren *Russell*<sup>3</sup> 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 Arbeit<sup>4</sup> in  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{CoHPO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Nach *Corbridge*<sup>1</sup> sind im Magnesiumphosphit alle PO-Bindungslängen gleich (1,51 Å); *Handlovič*<sup>2</sup> 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*<sup>3</sup> 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 Arbeit<sup>4</sup> das  $\text{HPO}_3^{2-}$ -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*<sup>3</sup> für das Anion die Symmetriegruppe pseudo- $C_{3v}$ . *Murray* und *Nickless*<sup>5</sup> untersuchten die PO-Bindung in  $\text{HPO}_3^{2-}$ - 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  $\pi$ -Interaktion charakterisiert ist. *Brun* und *Maurin*<sup>6</sup> berechneten aus den Angaben von *Russell*<sup>3</sup> 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*<sup>5</sup>.

In unserer vorliegenden Abhandlung wird die Abhängigkeit des Infrarotspektrums des Phosphitanions in den Phosphiten  $\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrHPO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  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  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 1) wurde auf Grund der Punktsymmetriegruppe  $C_s$ , die schon früher dem Anion im Calcium-<sup>3</sup>, Nickel-<sup>4</sup> und Kobaltphosphit<sup>4</sup> zugeschrieben wurde, vorgenommen; nur beim Magnesiumphosphit wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>1</sup> die Punktgruppe  $C_{3v}$  verwendet. In diesem Phosphit wird nämlich die starke Polarisationswirkung des  $\text{Mg}^{2+}$ -Ions durch dessen Koordinationsoktaeder aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen abgeschirmt.

Die Zuordnung wurde durch Anwendung der linearen<sup>7, 8</sup> Beziehung zwischen den Wellenzahlen der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung, die sich in deformierten Anionen auf die  $\text{PO}_2$ -Gruppe beziehen, bestätigt. In dieser Beziehung wurden als Ausgangspunkt die bekannten Kristallstrukturen der Phosphite<sup>1, 2</sup>  $\text{MgHPO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{PO}_3$ -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  $k_{\text{PO}}$ ,

Tabelle 1. Infrarotspektren der untersuchten Phosphite

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{HPO}_3$	$\text{MgHPO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrHPO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	
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		$\delta\text{PH}$
1045 w	1046 w	1004 sh	1024 s	1016 sh	1013 s	1018 m		
1083 vs	1094 sh			1043 vs	1052 s	1083 vs		
1123 vs	1115 vs	1083 s	1055 vs	1062 vs	1065 vs	1114 sh		
1177 vs	1139 sh	1125 s		1125 vs	1116 vs			$\nu_{\text{as}}\text{PO}_3$
	1186 m							

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

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

Verbindung	$\Delta \nu$	$k_{\text{PO}_2}$	$k_{\text{PO}}$	$r_{\text{PO}_2}$	$r_{\text{PO}}$	$N_{\text{PO}_2}^a$	$N_{\text{PO}}^a$
$\text{Li}_2\text{HPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	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)
$\text{K}_2\text{HPO}_3$	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)

<sup>a</sup> Die Werte in Klammern sind nach der *Gordyschen* Beziehung (8) berechnet.

Die Kraftkonstanten wurden nach der von *Robinson*<sup>9</sup> abgeleiteten Beziehung

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

berechnet.

$\mu_{\text{PO}}$  = sogen. reduzierte Masse der PO-Gruppe, berechnet nach der Gl.

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

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

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

( $\lambda_{\text{s}}$  = Wellenlänge der symm. Valenzschwingung der  $\text{PO}_x$ -Gruppe,  $\lambda_{\text{as}}$  = Wellenlänge der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{PO}_x$ -Gruppe).

Für die Wellenlänge  $\lambda$  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*<sup>11</sup> 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  $r_{\text{PO}}$  berechnet.

Bei der Berechnung der Bindungsordnung  $N_{\text{PO}}$  wurde die von *Jenšovský*<sup>12</sup> 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*<sup>13</sup> 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*<sup>6</sup> die Bindungsordnung von  $N_{\text{PO}}$  berechneten.

Die Ergebnisse in Tab. 2 bestätigen unsere Schlüsse<sup>4</sup> 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  $k_{\text{PO}}$ , Bindungslängen  $r_{\text{PO}}$  und Bindungsordnungen  $N_{\text{PO}}$ ). 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  $r_{\text{PO}}$  von der Wellenzahl der betreffenden Absorptionsbande  $\nu_{\text{PO}}$ . Wenn sich  $\nu_{\text{PO}}$  um  $23 \text{ cm}^{-1}$  ändert, ändert sich der Wert  $r_{\text{PO}}$  nur um  $0,01 \text{ \AA}$ .

Die ermittelte Bindungsordnung bestätigt die Ergebnisse von *Murray* und *Nickless*<sup>5</sup> und *Brun* und *Maurin*<sup>6</sup> über die PO-Bindung im Phosphitanion und zeigt einen bedeutenden Anteil der  $\pi$ -Bindung an. Der Unterschied zwischen den nach der *Gordyschen* Beziehung (8) von uns bzw. von *Brun* und *Maurin*<sup>6</sup> berechneten Werten der Bindungsordnung im  $\text{BaHPO}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  beruht darin, daß *Brun* und *Maurin*<sup>6</sup> die von *Russell*<sup>3</sup> in seiner Dissertationsarbeit erwähnte Deformation des  $\text{HPO}_3^{2-}$ -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  $\text{K}_2\text{HPO}_3$  wurden durch Reaktion der stöchiometrischen Mengen der durch Hydrolyse von redestill.  $\text{PCl}_3$  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  $\text{NH}_3$  erhalten.

Alle untersuchten Phosphite wurden gravimetrisch analysiert. Phosphor wurde nach Oxydation des Phosphits zu Phosphat durch wiederholtes Abdampfen mit rauch.  $\text{HNO}_3$  als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , Lithium als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , Natrium als  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Kalium als  $\text{KClO}_4$ , 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  $\text{CaSO}_4$  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

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