

Über einige Eigenschaften von Zinkphosphiten mit Berücksichtigung ihrer Wasserstoffbrückenbindung

Von

M. Ebert und M. Pelikánová

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Karls-Universität Prag, ČSSR

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. November 1973)

Some Properties of Zinc Phosphites with Special Regard to Their Hydrogen Bond

Zinc phosphites $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ have been studied at higher temperatures and by X-rays and molecular spectroscopy. Hydrates $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, when heated, yield an anhydrous salt. Thermal decomposition of dihydrogen triorthophosphite and tetrahydrogen pentaorthophosphite leads, before oxidation of the anion, to a mixture of zinc phosphite ZnPHO_3 and dihydrogen diorthophosphite $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ and then after loss of water of constitution dihydrogen diorthophosphite converts to zinc diphosphite $\text{ZnP}_2\text{H}_2\text{O}_5$. The results of the thermal decomposition study were confirmed by X-ray investigation. Anhydrous zinc dihydrogen triorthophosphite $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9$ and zinc diphosphite $\text{ZnP}_2\text{H}_2\text{O}_5$ were hitherto unknown. Infrared spectra confirmed the existence of hydrogen bonding in all the phosphites studied and in the case of zinc phosphite $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ exhibited a symmetry decrease of the anion PHO_3^{2-} from the point group C_{3v} to C_s . In the crystal lattice of $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ hydrogen bonding by water molecules participates, with polyorthophosphites hydrogen bonding shares in the production of anions and in the case of their hydrates there is in addition hydrogen bonding by water molecules.

Einleitung

Durch Untersuchung des Systems „ $\text{ZnPHO}_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$ “ bei 25 °C nach der Löslichkeitsmethode¹ haben wir die Bedingungen für die Bildung von Phosphiten $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ bestimmt, die bei höherer Temperatur, röntgenographisch und mit der Methode der IR-Spektren verfolgt wurden. Die Thermostabilität von Zinkphosphit-hemipentahydrat bei 200—250 °C hat *Rammelsberg*² studiert und dabei das was-

serfreie Zinkphosphit entdeckt. Bei Triorthophosphit und Pentaorthophosphit hat er die Wasserabnahme beim Trocknen zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung benutzt. Von den Eigenschaften der Phosphite

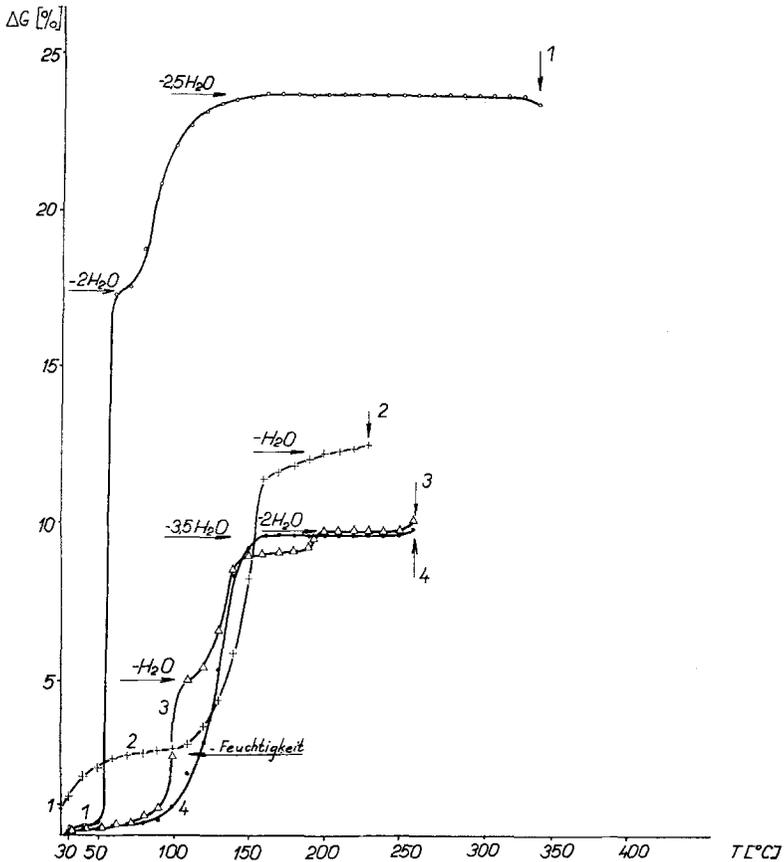


Abb. 1. Thermische Zersetzung von Zinkphosphiten. 1 = $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, 2 = $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$, 3 = $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 = $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$; G = Gewichtsabnahme, T = Temperatur. Die Pfeile am Ende der Kurven bezeichnen die Oxydations—Reduktions-Zersetzung

wurde nur eine Tabelle der Netzebenenabstände der Diffraktionslinien von Zinkphosphithemipentahydrat publiziert³.

Ergebnisse und Diskussion

Thermische Zersetzung (Abb. 1)

Beim Erhitzen von $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ wurde in einem breiten Temperaturintervall, 170—330 °C, das wasserfreie Salz bestätigt;

wir haben das wasserfreie Salz auch bei der thermischen Zersetzung des Monohydrats $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich von $95\text{--}105^\circ\text{C}$ beobachtet. Aus $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ entsteht das bisher unbekannte Diphosphit $\text{ZnP}_2\text{H}_2\text{O}_5$, das im Temperaturbereich von $170\text{--}250^\circ\text{C}$ beständig ist; aus dem Dihydrogentri- und Tetrahydrogenpentaorthosphosphit

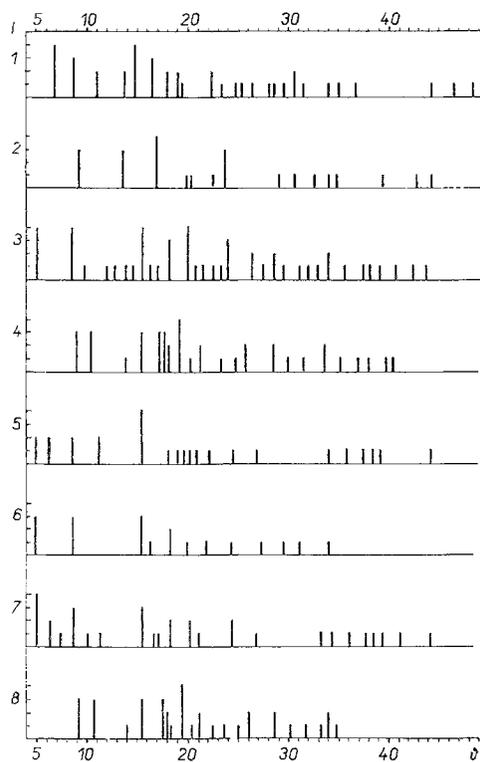


Abb. 2. Strichdiagramme (I: relative Intensität der Diffraktionslinien, θ : Diffraktionswinkel in Graden) von Zinkphosphiten und der Produkte der thermischen Zersetzung. 1 = $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, 2 = ZnPHO_3 , 3 = $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$, 4 = $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5$, 5 = $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 6 = $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9$, 7 = $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_9 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, 8 — Gemisch von ZnPHO_3 und $\text{ZnP}_2\text{H}_2\text{O}_5$

entsteht ein Gemisch von Phosphit ZnPHO_3 und Diphosphit $\text{ZnP}_2\text{H}_2\text{O}_5$. Dieses Gemisch tritt im Temperaturbereich von $200\text{--}250^\circ\text{C}$ bei Dihydrogentriorthosphosphit und im Bereich von $170\text{--}250^\circ\text{C}$ bei Tetrahydrogenpentaorthosphosphit auf. Neben der chemischen Analyse hat dies auch die Röntgenographie bestätigt (Abb. 2). In den Polyorthosphosphiten werden also vor der Dehydratation des Konstitu-

tions-Wassers die Wasserstoffbrückenbindungen $\text{P—O—H} \dots \text{O—P}$ unter Bildung eines Gemisches des Phosphits ZnPHO_3 und des Dihydrogendiorthosphits $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ gespalten; das Dihydrogendiorthosphit wird weiter zum Diphosphit $\text{ZnP}_2\text{H}_2\text{O}_5$ dehydriert.

Infrarot-Spektren: Zinkphosphit $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$

Die Analyse des Spektrums im Bereiche von etwa 1100 cm^{-1} führt zu der Schlußfolgerung, daß die Absorptionsbande der antisymmetrischen Valenzvibration der Gruppe PO_3 in zwei Banden mit den Wellenzahlen 1090 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} gespalten ist. Frühere Studien über Molekülspektren der Phosphite von ein- und zweiwertigen Metallen⁸⁻¹⁰ zeigten, daß diese Spaltung durch Deformierung des Phosphitanions auf Grund der Kontrapolarisationswirkung der Zn^{2+} -Kationen hervorgerufen ist. Die Deformation ist mit der Herabsetzung der Symmetrie von C_{3v} zu C_s verbunden. In dem deformierten Anion sind dann nur zwei Sauerstoffatome gleichwertig, die von dem zentralen Phosphoratom $1,52 \text{ \AA}$ entfernt sind; das dritte Sauerstoffatom liegt näher, in $1,46 \text{ \AA}$. Einer vergleichbaren Deformation des Anions HPO_3^{2-} begegnet man in Calcium-¹⁰ und Cobaltphosphit⁹, wo die Entfernungen des Sauerstoffs von dem Zentralatom um $0,03$ bzw. $0,04 \text{ \AA}$ variieren. Wie in diesen Phosphiten kann auch im Zinkphosphit nach der Ordnung seiner Bindung P—O ein beträchtlicher Anteil von π -Bindung angenommen werden. Im Infrarot-Spektrum findet man weiter eine 700 cm^{-1} breite, starke Absorptionsbande mit dem Maximum bei 3445 cm^{-1} , die zur Valenzvibration der Hydroxylgruppe νOH des Hydratwassers gehört. Im Vergleich mit der Stellung der Valenzvibration νOH des Wassermoleküls im Gaszustand (3750 cm^{-1}) ist sie zu einer niedrigeren Wellenzahl verschoben, was durch die Anregung der Hydroxylgruppe durch die Wasserstoffbindung bedingt ist. Aus der Verschiebung $\Delta\nu = 305 \text{ cm}^{-1}$ wurde die Energie $\epsilon = 4,8 \text{ kcal}$ berechnet¹¹ und nach dem bekannten Zusammenhang zwischen νOH und der Wasserstoffbrückenlänge¹²⁻¹⁴ wurde die Länge dieser Wasserstoffbindung, $R = 2,87 \text{ \AA}$, bestimmt. Solche Parameter sind für schwache Wasserstoffbrücken charakteristisch und sind für die Bindung zwischen Wassermolekülen geläufig. Die ungewöhnliche Breite der Absorptionsbande schließt jedoch nicht aus, daß in dem Phosphitgitter die Wasserstoffbindung auch zwischen dem Wassermolekül und dem Anion zur Geltung kommt^{9, 15, 16}. Schwache Absorptionsbanden bei 370 cm^{-1} und 380 cm^{-1} beweisen die Koordinierung des Wassermoleküls mit dem Zink-Kation¹⁷, die mittelstarke Bande bei 300 cm^{-1} bezeugt die Wechselwirkung des Kations mit dem Anion¹⁸, wodurch eben die Deformierung des Anions verursacht wird. Im ganzen

kann man auf Grund der Infrarot-Spektren annehmen, daß in dem Kristallgitter von Zinkhemipentaphosphit das Kation von Wassermolekülen und auch von Anionen umgeben ist und die Wassermoleküle gegenseitig und die Wassermoleküle mit dem Anion durch Wasserstoffbindungen verbunden sind.

Polyorthophosphite

Ein charakteristisches Bindungsmotiv in den Polyorthophosphiten wird durch die Wasserstoffbrücke $\text{P—O—H} \dots \text{O—P}$ gebildet^{19, 20}. In den Zinkpolyorthophosphiten tritt sie durch eine mittelstarke Absorptionsbande der Valenzvibration der Hydroxylgruppe νOH (POH)^{8, 13, 21, 22} bei 2920 cm^{-1} , durch eine mittelstarke Absorptionsbande der Deformationsvibration der Hydroxylgruppe $\delta\text{OH}(\text{POH})$ ^{8, 13, 21, 22} bei 1215 cm^{-1} und durch eine starke Absorptionsbande bei 215 cm^{-1} in Erscheinung, die auf die eigentliche Valenzvibration des Systems der Wasserstoffbindung $\text{OH} \dots \text{O}$ ^{23–25} bezogen werden kann. Aus der bekannten Abhängigkeit der Länge der Wasserstoffbindung $R_{\text{O—O}}$ von der Wellenzahl der Valenzvibration der Hydroxylgruppe^{12–14} kann vermutet werden, daß die Wasserstoffbindung $\text{P—OH} \dots \text{O—P}$ mit der Länge von $2,68 \text{ \AA}$ zur mittelstarken Wasserstoffbindung gehört. Neben dieser tritt in den Polyorthophosphithydraten eine schwache Wasserstoffbindung auf, die durch eine starke Absorptionsbande der Valenzvibration der Hydroxylgruppe aus dem Hydratwassermolekül bei 3445 cm^{-1} und durch eine starke Absorptionsbande der betreffenden Deformationsvibration δOH bei 1650 cm^{-1} charakterisiert wird. Sie entspricht also der Wasserstoffbindung, die oben bei dem Phosphit $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ beschrieben wurde. Die Möglichkeit einer etwas stärkeren weiteren Wasserstoffbindung, an der auch die Hydroxylgruppe aus dem Hydratwassermolekül beteiligt ist, bezeugt eine Schulter auf der Absorptionsbande νOH bei 3360 cm^{-1} , deren Stellung die Länge der Wasserstoffbindung $R_{\text{O—O}}$ von $2,79 \text{ \AA}$ zeigt. Analog wie bei $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und wie bei einer ganzen Reihe von anderen Hydraten ist es auch in diesem Falle nicht ausgeschlossen, daß diese Wasserstoffbindung eine Bindung zwischen dem Wassermolekül und dem Anion herstellen könnte^{9, 15, 16}.

Experimenteller Teil

Reagentien und Methoden

Die phosphorige Säure H_3PO_3 , Zinkphosphit $\text{ZnPHO}_3 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ und die Polyorthophosphite $\text{Zn}_2\text{H}_2\text{P}_3\text{H}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{H}_4\text{P}_5\text{H}_5\text{O}_{15} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{ZnH}_2\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_6$ wurden nach der Literatur¹ hergestellt, und die Richtigkeit der in den Formeln angegebenen Zusammensetzung wurde analytisch bestätigt. Die übrigen angewandten Chemikalien waren p. a.

Die Ausgangsphosphite von Zink und die neuen Verbindungen, die im Laufe der thermischen Zersetzung gewonnen wurden, wurden gravimetrisch analysiert. Zink wurde elektroanalytisch in konz. NaOH auf der Platin—Netz-Elektrode⁴, Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt, wobei Zink mit Komplexon III⁵ maskiert wurde. Die Maßanalyse wurde zur Analyse der Zwischenprodukte der thermischen Zersetzung verwendet.

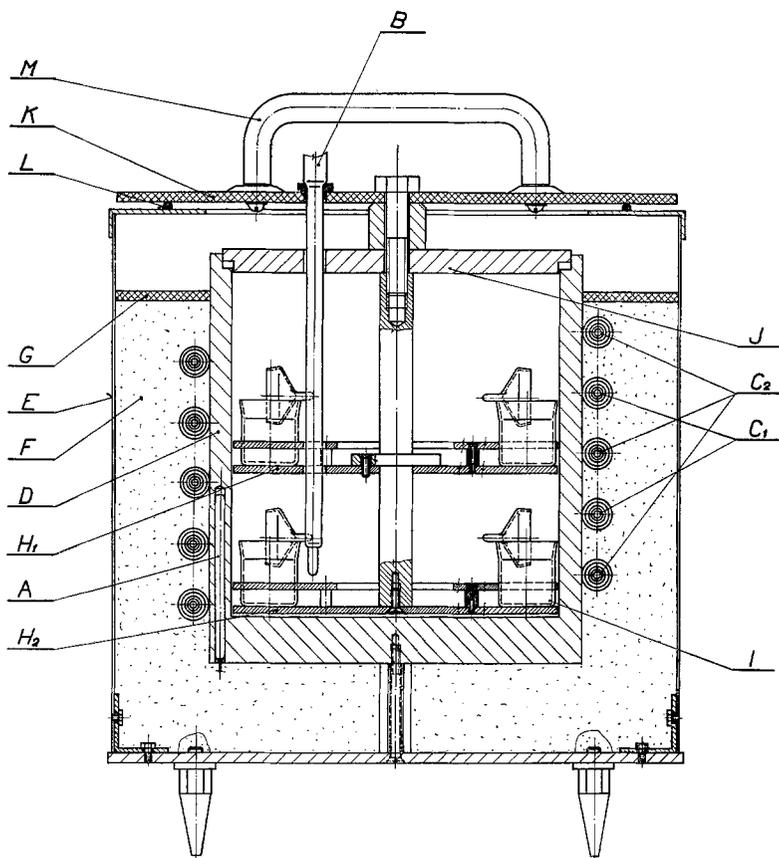


Abb. 3. Der elektrische Ofen

Zink wurde komplexometrisch unter Anwendung von Xylenorange als Indikator⁶ und Phosphor manganometrisch bestimmt⁷. Das Hydratwasser wurde in den Ausgangsphosphiten aus der Wasserabnahme mittels stationärer thermischer Zersetzung bestimmt. Im Falle des $Zn_3H_4P_5H_5O_{15} \cdot 1,5 H_2O$ ist es nicht gelungen, das wasserfr. Salz zu gewinnen; deshalb wurde das Wasser zu 100% in Rechnung gestellt.

Die thermische Beständigkeit wurde an der Luft mit der Methode der stationären thermischen Zersetzung im Intervall von 30—340 °C verfolgt. Hier wurden die Proben so lange erwärmt, bis die Gewichtsabnahme

konstant war. Die Temperaturerhöhung betrug je 10 °C, die Einwaagen lagen zwischen 0,5 und 1 g. Gleichzeitig mit den abgewogenen Proben wurde noch weitere Menge desselben Präparates erwärmt, aus der dann die Einwaagen zu den Analysen entnommen wurden.

Das stationäre Studium wurde in einem neu konstruierten elektrischen Ofen (Abb. 3) durchgeführt. Die Regulation der Temperatur im Ofen beruht auf ihrer Unterscheidung mit einem Platinwiderstandsthermometer A (Ptk 100 Ω), das in die Wheatstone-Brücke eingeschaltet ist. Die regulierte Temperatur wird mit einer Widerstandsdekade eingestellt, die in der Brücke in den Gegenweig des Thermometers eingeschaltet ist. Im Mittelzweig der Brücke liegt ein empfindliches Relais Metra RD 10, das bei der Abweichung der Brücke aus dem Widerstandsgleichgewicht ein Leistungsrelais RP 100 einschaltet, durch welches der Ofen in einer Zweipunktregulation gesteuert wird. Die Ofenheizung wird mit zwei Heizspiralen (800 und 1200 W) betrieben. Die Ofentemperatur wird mit einem Quecksilberthermometer B kontrolliert. Die Genauigkeit der Temperatureinhaltung beträgt $\pm 0,2$ °C im Bereiche der niedrigeren Temperaturwerte bis zu 200 °C und 0,5 bis 1 °C im Temperaturbereich von 200 bis 400 °C.

Der elektrische Ofen besteht aus einem festen und einem herausnehmbaren Teil. Der feste Teil wird durch einen Dural-Block D, Durchmesser 16,5 cm, gebildet und dient zur Begrenzung des Ofenraumes, wo die thermische Zersetzung der Proben verläuft. In der Blockwand befindet sich ein Platinwiderstandsthermometer A, an dem Blockumfang sind von außen die Heizspiralen C₁ und C₂ aufgewickelt und mit keramischen Perlen isoliert. Der Ofen wird mit einem Blechgehäuse E geschützt. Zur Verhinderung der Wärmeausstrahlung ist der Raum F zwischen dem Blechgehäuse und dem Duralblock mit gepulverter Kieselgur und Aluminiumoxyd ausgefüllt. Die Isoliermasse ist mit Asbest G abgedichtet. Der herausnehmbare Teil besteht aus zwei Stockwerken H₁ und H₂ und aus einer Duralplatte J, die in den Block des festen Teiles eingreift und den Zersetzungsraum des Ofens von oben schließt. Jedes Stockwerk besitzt je zwölf Öffnungen für die Wägeggläschen I, Durchmesser 2 cm (am Boden). Die Wärmeisolation ist mit einer Asbestplatte K gesichert, die an eine Asbestschnur L anliegt, die an das Asbestgehäuse E des festen Ofenteiles fest angeschlossen ist. Zwei Handgriffe M dienen zum Herausnehmen dieses Teiles.

Das röntgenographische Studium der Ausgangspräparate und der neuen Verbindungen, die im Verlaufe der thermischen Zersetzung gewonnen wurden, haben wir mit dem Apparat Mikrometa 2 der Fa. Chirana in einer Kammer, Durchmesser 57,5 mm, durchgeführt. Bei 30 kV und 24 mA war die Expositionsdauer 60 Min. Die Bilder wurden unter Anwendung einer Co-Röhre und eines Fe-Filters gewonnen, die Präparate waren in Lindenmann-Kapillaren von 0,5 mm gefüllt. Die Debyeogramme wurden mit Hilfe des Komparators der Fa. Hilger und Watts mit der Genauigkeit von $\pm 0,05$ mm ausgewertet. Die Intensitätswerte der entsprechenden Linien wurden visuell mit Hilfe einer relativen Vierstufenskala abgeschätzt.

Die Infrarot-Spektren der Ausgangsphosphite wurden in Nujol-Suspension und in KBr-Tabletten in dem Wellenbereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ mit dem Apparat UR 20 (Carl Zeiss, Jena) und in dem Wellenbereich von 200 bis 400 cm⁻¹ mit dem Apparat Perkin-Elmer 325 gemessen. Die Eichung des Apparates wurde nach den Wellenzahlen der Absorptionsbanden der Polystyrolfolie durchgeführt.

Literatur

- ¹ M. Ebert und M. Pelikánová, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **37**, 3672 (1972).
- ² C. F. Rammelsberg, Poggendorffs Ann. **132**, 481 (1867).
- ³ J. H. Hanawalt, H. W. Rinn und L. K. Frevel, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **10**, 457 (1938).
- ⁴ A. Jílek und J. Kota, Vážková analysa a elektroanalýsa. Praha: 1951.
- ⁵ R. Příbil und J. Jelínková, Chem. listy **46**, 400 (1952).
- ⁶ J. Kőrbl, R. Příbil und A. Emer, Chem. Listy **50**, 1440 (1956).
- ⁷ J. Nessler, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **28**, 3424 (1953).
- ⁸ K. H. Russell, The Vibrational Spectra of Phosphorous Acid and Its Salts. Thesis, Washington State University, 1964.
- ⁹ M. Ebert und J. Eysseltová, Mh. Chem. **100**, 553 (1969).
- ¹⁰ M. Ebert und J. Eysseltová, Mh. Chem. **103**, 188 (1972).
- ¹¹ N. D. Sokolov, Usp. fiz. nauk **57**, 205 (1955).
- ¹² K. Nakamoto, M. Margoshes und R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).
- ¹³ H. Ratajczak und W. J. Orville-Thomas, J. Mol. Structure **1**, 449 (1968).
- ¹⁴ J. J. Efimov und J. I. Naberuchin, J. strukt. chim. **12**, 591 (1971).
- ¹⁵ S. N. Andreev und T. G. Baličeva, Dokl. akad. nauk SSSR **148**, 86 (1963).
- ¹⁶ A. V. Karjakin und G. A. Muradova, J. fiz. chim. **42**, 2735 (1968).
- ¹⁷ R. E. Hester und R. A. Plane, Inorg. Chem. **3**, 768 (1964).
- ¹⁸ J. R. Ferraro und A. Walker, J. Chem. Phys. **42**, 1278 (1965).
- ¹⁹ M. Ebert, J. Eysseltová und A. Rottová, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **35**, 1824 (1970).
- ²⁰ M. Ebert, Chemiker-Ztg. **44**, 839 (1970).
- ²¹ B. Barnoyer, G. Brun und M. Maurin, Rév. Chim. Min. **7**, 941 (1970).
- ²² H. Ratajczak, J. Mol. Struct. **3**, 27 (1969).
- ²³ E. R. Lippincott und R. Schroeder, J. Chem. Phys. **23**, 1099 (1955).
- ²⁴ C. Reid, J. Chem. Phys. **30**, 182 (1959).
- ²⁵ E. E. Berry und C. B. Baddiel, Spectrochim. Acta **23** A, 1781 (1967).

Doz. Dr. M. Ebert
Institut für anorganische Chemie
Karls-Universität
Albertov 2020
ČS-12740 Prag 2
ČSSR