

## Darstellung und Eigenschaften von Kupfer(II)-Hypophosphit

Von J. I. MICHAILOW, O. I. LOMOWSKI, A. B. BROSALIN und W. W. BOLDYREW

Nowosibirsk (UdSSR), Institut für physikalisch-chemische Grundlagen der Verarbeitung von mineralischen Rohstoffen der Sibirischen Abteilung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR

**Inhaltsübersicht.** Es wird eine Methode zur Darstellung von reinem kristallinem Kupferhypophosphit aus wäßrigen Lösungen vorgeschlagen, die Kupfer(II)-Salz, Hypophosphit und einen Komplexbildner enthalten. Die allgemeinen Eigenschaften von Kupferhypophosphit sowie röntgenographische und IR-spektroskopische Daten werden angegeben. Die Produkte der thermischen Zersetzung von festem Kupferhypophosphit unter verschiedenen Bedingungen wurden untersucht und die Thermolyse-Reaktion im Vakuum wurde formuliert.

### Synthesis and Properties of Copper(II) Hypophosphite

**Abstract.** A method of preparing pure crystalline copper hypophosphite from the solution of Cu(II) salt, hypophosphoric acid, and a complexing agent is reported. The general properties are described. Defined more precisely X-ray and IR spectra data are summarized. The products of the thermal decomposition under different conditions were investigated and the chemical reaction of the thermal decomposition in vacuum is formulated.

### Darstellung

Das Kupferhypophosphit ist als licht- und wärmeempfindliche Verbindung von Bedeutung [1], und die Untersuchung von photo-thermochemischen Umwandlungen dieses Stoffes ist zweifellos von Interesse für die Festkörperchemie.

Die erste und bisher einzige Methode zur Darstellung von Kupferhypophosphit wurde von ENGEL [2] und — etwas verbessert — von NEOGI und MUKERJI [3] vorgeschlagen. Sie besteht in der Darstellung einer reinen wäßrigen Lösung von Kupferhypophosphit, z. B. durch doppelten Umsatz und Ausfällen von Kupferhypophosphit beim Abkühlen mit einem großen Überschuß an Alkohol. Ein erfolgloser Versuch der Darstellung von Kupferhypophosphit in der Lösung von unterphosphoriger Säure mit anschließender Konzentrierung wurde in [1] vorgenommen.

Die Hauptschwierigkeit der Darstellung besteht darin, daß bei der Konzentrierung der Lösung eine Redoxreaktion von zweiwertigem Kupfer und Hypophosphit stattfindet.

Wir stellten Kupferhypophosphit aus Lösungen dar, die Kupfer(II)-Salz, Hypophosphit und Komplexbildner enthielten, die eine Redoxreaktion zwischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und Hypophosphit-Ion verhinderten.

Die optimalen Konzentrationen der Ausgangslösungen und die Darstellungsbedingungen wurden ausgearbeitet. Zur Darstellung von reinem Kupferhypophosphit ist Glycerin als Komplexbildner am besten geeignet. Das Reaktionsprodukt entspricht nach der mit üblichen Methoden durchgeführten chemischen Analyse der Formel  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ .

### Eigenschaften

Die nach dieser Methode erhaltenen hellgrünen Kristalle von wasserfreiem Kupferhypophosphit sind in Wasser, Alkohol bzw. Ether unlöslich. Die Kristalle werden in der Kälte mit Wasser langsam hydrolysiert. Sie lösen sich gut im Gemisch Glycerin-Wasser bei einem Volumenverhältnis 1:4. Die thermische Beständigkeit der Kristalle ist nicht hoch; bei Raumtemperatur treten nach einem Tag die Merkmale einer Zersetzung auf. Bei etwa  $0^\circ\text{C}$  lassen sich die Kristalle einen Monat lang aufbewahren.

Die röntgenographische Angaben (Netzebenenabstände) für wasserfreies Kupferhypophosphit wurden schon von BRUN u. DUMAIL [5] mitgeteilt, ohne Hinweis auf die Zusammensetzung der Ausgangslösung und die Techniken der Röntgenuntersuchung. Zur Identifikation des Stoffes wurden von uns Aufnahmen von Debyeogrammen und Diffraktogrammen sowie Präzisionsaufnahmen ausgeführt. Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmten überein; die Angaben über die Netzebenenabstände sind in Tab. 1(a) angeführt.

Tabelle 1 Röntgenographische Ergebnisse und Vergleiche

Netzebenenabstände (in Klammern relative Intensitäten in %) Kupferhypophosphit (Å)	bestimmt in [5]	Die intensivsten Linien für Kupferrnitrat- Hexahydrat <sup>a)</sup>	Linien, die im Diffraktogramm des sich zersetzenden Kupferhypophosphit auftreten
a	b	c	d
7,11(100)	7,17 (60) 5,98 (10) 5,40(100)	5,40(100)	3,62 (10)
3,98 (10) 3,36	3,62 (25) 3,988(10)		
	3,15		3,15
3,07 (5)	3,07 (5) 3,02 (5)		3,02 (5)
2,98 (10) 2,825(10)	2,98 (15) 2,89 (10) 2,69 (80) 2,63 [20]	2,69 (75) 2,63 (20)	
2,177(10) 1,915 (5)	2,18 (10)		
	1,80 (10)		1,80 (8)
1,770(25) 1,597 1,466 1,370 1,323 1,219			

<sup>a)</sup> Aus GMEJIN, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bd. 60, Kupfer-Verbdg., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975.

Der Vergleich zu den bekannten Angaben [5], Tab. 1(b), zeigt, daß 7 Linien im Bereich der Überlagerung mit den Angaben übereinstimmen und die Korrelation der Intensitäten vorliegt. Ein Teil der Linien, die in [5] vorhanden sind und die in unserer Arbeit fehlen, kann einer Beimengung von Kupfernitrat-Hexahydrat entsprechen (Tab. 1(c)), das ein Ausgangsprodukt für die Darstellung von Kupferhypophosphit sein könnte. Andere Linien erscheinen auf dem Diffraktogramm des sich zersetzenden Kupferhypophosphits bei kleinen Zersetzungswerten, Tab. 1(d)). Aus diesem Grunde sollte man die Angaben in [5] auf ein beträchtlich verunreinigtes Kupferhypophosphit beziehen, wenn man berücksichtigt, daß die Zersetzung von Kupferhypophosphit nach einer bisher bekannten Methode erfolgt — worauf die Autoren selbst hinweisen —, und daß das Kupferhypophosphit mit Ausgangsreagenzien beträchtlich verunreinigt war. Dem reinen Stoff entsprechen in diesem Fall die Angaben der Tab. 1(a).

Das Kristallgitter vom Kupferhypophosphit ist niedrig symmetrisch, der Habitus der Kristalle entspricht der monoklinen Symmetrie, Punktgruppe  $C_{2h}$ .

Tabelle 2 IR-spektroskopische Ergebnisse

Absorptionsfrequenzen, für Kupferhypophosphit (gefunden) $\text{cm}^{-1}$	410 w	477 m	510 s	820 ss	1045 vs	1090 vs	1155 s	1187 vs	2328 m	2420 m
Berechnungen für Hypophosphit-Ion [6]		484		828	1050	1083	1166	1199	2309	2356
Zuordnung	$\nu$ CuO	$\delta$ OPO $a_1$	$\nu$ CuO	$\rho$ HPH $b_1$	$\nu_s$ PO $a_1$	$\omega$ HPH $b_1$	$\delta$ HPH $a_1$	$\nu_{as}$ PO $b_1$	$\nu_{as}$ PH $b_1$	$\nu_s$ PH $a_1$

IR-Absorptionsspektren von kristallinem Kupferhypophosphit stimmen überein und enthalten alle Frequenzen, die den Schwingungen des Hypophosphit-Ions entsprechen. Die in Tab. 2 angeführten Frequenzwerte stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten für die Frequenzen der Schwingungen des Hypophosphit-Ions, die in [6] berechnet sind.

Das erhaltene Spektrum enthält zusätzlich die Banden  $410\text{ cm}^{-1}$  und  $510\text{ cm}^{-1}$ , die nach [6] den Schwingungen unter Teilnahme der Metall-Sauerstoff-Bindung und den Bindungswinkeln entsprechen.

### Thermische Zersetzung

Die thermische Zersetzung von festen Hypophosphiten der Schwermetalle ist sehr wenig untersucht worden [7]. Die Zersetzung von Kupferhypophosphit  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  wurde praktisch nicht studiert.

Die Zersetzung von festem Kupferhypophosphit mit merklicher Geschwindigkeit beginnt bei etwa  $50^\circ\text{C}$ . Die Untersuchung der qualitativen Zusammensetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte wurde massenspektrometrisch durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich bei der thermischen Zersetzung von Kupferhypophosphit folgende gasförmige Hauptprodukte bilden: Wasser ( $m/e = 18$ ), Phosphin (34) sowie unterphosphorige Säure (66), während bei hoher Temperatur wahrscheinlich Phosphortrioxid (110), Phosphor (124) entstehen. Die drei Peaks im Bereich  $150\text{--}200$  könnten den Produkten der Kondensation von Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen und ihren Bruchstücken zugeschrieben werden.

Das Niveau der Gasentwicklung bei völliger Zersetzung von Kupferhypophosphit im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) bei  $220^\circ\text{C}$  entspricht der Bildung von etwa 1 Mol ( $\pm 10\%$ ) eines gasförmigen Produktes pro 1 Mol des zersetzten Stoffes. Bei der Abkühlung des Produktes erfolgt dabei im System ein lang-

samer Druckabfall auf die Hälfte des Anfangswertes. Das läßt sich erklären durch die Kondensation von Wasser auf den festen Zersetzungsprodukten, wahrscheinlich auf Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen.

Die röntgenographische Analyse des festen Zersetzungsproduktes von Kupferhypophosphit im Vakuum zeigte nur die Anwesenheit von metallischem Kupfer (Netzebenenabstände  $d$  in Å: 2,09; 1,808) und Kupferhydrid in den unvollständig zersetzten Proben (2,31; 2,22). Kupferhydrid entsteht bekanntlich bei der Reduktion von zweiwertigem Kupfer mit Hypophosphiten in wäßrigen Lösungen [8].

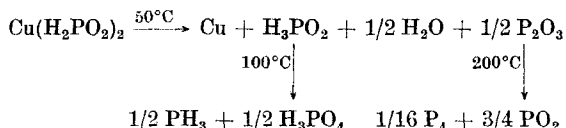
Das Auftreten von Kupferhydrid in festen Produkten ist auf die Reaktion von Hypophosphit mit Wasser und Säure zurückzuführen, die sich im Laufe der Reaktion bildet. Der in den Massenspektren beobachtete Wasserstoff ist das Produkt der thermischen Zersetzung von Kupferhydrid.

Die Abwesenheit von Wasserstoff in den Versuchen bei 200°C beruht wahrscheinlich auf der schnellen Zersetzung der Säure, und ohne großen Überschuß an Hypophosphit-Ionen ist Kupferhypophosphit unlöslich.

IR-Spektren der Zersetzungsprodukte von Kupferhypophosphit wurden, in Tabletten aus Kaliumchlorid eingepreßt, erhalten (Zersetzungstemperatur 50°C). In diesen Spektren sind Absorptionsbanden des Wassers (breite Bande 3200–3400 cm<sup>-1</sup>), der die Bindung P–O enthaltenden Verbindungen (1060, 1180–1230 cm<sup>-1</sup>) und wahrscheinlich des in den Tabletten eingeschlossenen Phosphins (975 cm<sup>-1</sup>) vorhanden. Die Absorptionsbanden, die den Schwingungen der P–H-Bindung im Hypophosphit-Ion entsprechen, liegen nicht vor.

Im Gegensatz zu den Phosphorverbindungen mit höheren Oxydationsgraden reduziert die unterphosphorige Säure zweiwertiges Kupfer zu metallischem Kupfer. Werden die bei Raumtemperatur teilweise zersetzten Kristalle von Kupferhypophosphit kurzzeitig mit kaltem Wasser behandelt, so reduziert das erhaltene Filtrat im sauren Medium zweiwertiges Kupfer zu Metall. Das deutet auf die Anwesenheit von unterphosphoriger Säure unter den Zersetzungsprodukten, da das Kupferhypophosphit selbst in Wasser unlöslich ist und die nicht zersetzten Proben keine ähnliche Reaktion geben.

Ausgehend von den erhaltenen Angaben und unter Berücksichtigung der Angaben über die Zersetzung der unterphosphorigen Säure und des Phosphortrioxides [1, 9] läßt sich die chemische Reaktion der thermischen Zersetzung von Kupferhypophosphit im Vakuum wie folgt beschreiben:



In diesem Schema wurden alle flüchtigen Produkte massenspektrometrisch festgestellt. Die Art der sich entwickelnden Gase — Wasser und Phosphin — und ihre stöchiometrischen Koeffizienten entsprechen den gasometrischen Experimenten.

### Experimenteller Teil

**Darstellung von Kupfer(II)-Hypophosphit.** Optimale Zusammensetzung der Lösung: 0,65 mol/l Kupfernitratt, 2 mol Glyzerin, 1,5 mol/l Natriumhypophosphit (in der angegebenen Reihenfolge gelöst). Die Lösung läßt man bei etwa 0°C einige Tage stehen. Bereits nach 1 bis 2 Tagen beginnt die Ausfällung von gut begrenzten Kristallen mit Abmessungen von 1 bis 3 mm. Wegen der Ausfällung von Solvaten ist es nicht zweckmäßig, die Kristallisation länger als 10 Tage durchzuführen. Die Ausbeute beträgt etwa 20% vom theoretischen Wert. Die Kristalle werden durch eine schnelle Filtration abgetrennt, mit kaltem Wasser, Alkohol, Ether gewaschen und im Vakuum von 10<sup>-2</sup> Torr getrocknet.

Analyse des synthetisierten Produktes. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der synthetisierten Kristalle unter Hinweis auf die Standard-Methoden der Bestimmung sind in Tab.3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Analytische Angaben

	Bestimmungsmethode	Gehalt, in %	
		gef.	ber.
Cu <sup>++</sup>	Iodometrisch	32,1	32,83
Cu <sup>++</sup>	Polarographisch	33,0	32,83
H	Elementaranalyse	2,14	2,07
C	Elementaranalyse	0	0
H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Oxidometrisch	66,7	67,17
P	Kalorimetrisch	32,7	32,03

Zum Vergleich sind die Berechnungen für die Formel Cu(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> angeführt. Die Abwesenheit von Wasser und Glycerin wird durch das Fehlen von charakteristischen Absorptionsbanden im IR-Spektrum bestätigt.

Die Aufnahme der Debyeogramme wurde mit der Anlage URS-50, die von Diffraktogrammen mit DRON-0,5, die Präzisionsaufnahmen mit DRON-1,0 durchgeführt. In allen Fällen wurde CuK $\alpha$ -Strahlung verwendet.

IR-Spektren von kristallinem Kupfer-Hypophosphit in Nujol und in KCl-Tabletten wurden mit dem IR-Spektrometer UR-20 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Die Zersetzung bei tiefen Temperaturen (50°C) wurde mit dem Omegatron IPDO-1 (befriedigende Auflösung für die Massen bis 100 atm. Einheiten) untersucht. Im Spektrum wurden folgende Massen nachgewiesen (m/e): 18, 34 (es liegt auch ein Signal vor, der einer kleinen Massenmenge von 2 entspricht). Bei der Erwärmung der Probe auf 250°C im Impulsbetrieb mit dem Massenspektrometer MSH-4 wurden folgende Hauptmassen nachgewiesen (m/e): 18, 34, 66, 110 sowie die Massen im Bereich 125  $\pm$  2, 150  $\pm$  2, 170  $\pm$  2, 200  $\pm$  3.

Die Messung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte mit einem JNM-4H-100.

Die derivatographischen Untersuchungen wurden mit dem Derivatographen Paulik (Temperatursteigerung von 0,6°/min) in inerter Atmosphäre durchgeführt.

## Literatur

- [1] J. WOJTCZAK, Poznan. Tow. Przyj. Nauk Pr. Kom. Mat. Przyr., Sek. A, 7, No. 6, 17 (1956).
- [2] R. ENGEL, C. R. Acad. Sci. 129, 518 (1899).
- [3] P. NEOGI u. S. MUKERJI, J. Ind. Chem. Soc. 6, 529 (1929).
- [4] O. I. LOMOWSKI, JU. I. MICHAJLOV u. A. B. BROSALIN, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 2, 47 (1978).
- [5] G. BRUN u. M. DUMAIL, C. R. Acad. Sci. 272, 1866 (1971).
- [6] L. S. MAJANZ u. E. I. MATROSOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mater. 1, 546 (1965).
- [7] N. V. ROMANOVA u. N. V. DEMIDENKO, Usp. Khim. 44, 2150 (1975).
- [8] J. C. WABF u. W. FEITKNECHT, Helv. Chim. Acta 33, 613 (1950).
- [9] VAN WESER, Phosphor i jego sojedinenija, Moskau 1961.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1979.

Anshr. d. Verf.: J. I. MICHAJLOW, O. I. LOMOWSKI, A. B. BROSALIN und W. W. BOLDYREW, Inst. f. physik.-chem. Grundlagen d. Verarbeitung von mineralischen Rohstoffen d. Sibirischen Abt. d. Akademie der Wissenschaften d. UdSSR, Nowosibirsk (UdSSR)