

## Untersuchung der Mn(II)-phosphite mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffbindungen

Von

M. Ebert und J. Eysseľtová

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1974)

### *Investigation of Manganese(II) Phosphites with Regard to their Hydrogen Bonding*

Manganese(II) phosphites  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3.6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{H}_{17}\text{P}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  have been studied by IR spectroscopy, thermography and magnetic measurements. Based on the results obtained, the following structural model is proposed: in the compounds studied, each Mn(II) ion is surrounded octahedrally by the oxygen atoms of water molecules and phosphite or polyorthophosphite anions. In the phosphite  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3.6 \text{H}_2\text{O}$  the  $C_{3v}$  symmetry of the anion decreases to  $C_s$ . The anion is characterized by the bond lengths  $r_{\text{PO}} = 1.49 \text{ \AA}$  and  $r_{\text{PO}_2} = 1.52 \text{ \AA}$ , force constants  $K_{\text{PO}} = 7.8 \text{ mdyn/\AA}$  and  $K_{\text{PO}_2} = 6.4 \text{ mdyn/\AA}$  and bond orders  $N_{\text{PO}} = 1.68$  and  $N_{\text{PO}_2} = 2.03$ . Apart from the interaction between this deformed anion and the Mn(II) cation, hydrogen bonds of approximate length  $2.84 \text{ \AA}$  and energy  $5.0 \text{ kcal/mole}$  are formed in the phosphite mentioned, linking the water molecules in the coordination sphere.

In the other phosphites studied, the following types of hydrogen bonds are found: hydrogen bonds linking hydrate water molecules, those between water molecules and the anion, and another systems of hydrogen bonds in the polyorthophosphite anions.

Auf Grund des Löslichkeitsdiagramms im System  $\text{MnHPO}_3$ — $\text{H}_3\text{PO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> wurden die Bedingungen für die Bildung der neuen Phosphite  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{H}_{17}\text{P}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  festgestellt. Bei diesen Phosphiten wurden in der vorliegenden Arbeit thermische Zersetzung, magnetochemische Eigenschaften und Infrarotspektren untersucht. Ein solches Studium war bisher bloß bei den schon früher bekannten Phosphiten

$\text{MnH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}^2$  und  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}^3$  vorgenommen worden und diese Ergebnisse sind nur von annähernder Geltung<sup>2</sup>.

Unsere Untersuchung hatte das Ziel, zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse der Mangan(II)-phosphite, besonders vom Standpunkt der Wasserstoffbindung, beizutragen und sie unter die Phosphite anderer zweiwertiger Metalle einzureihen.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Untersuchung der Infrarotspektren*

Die Infrarotspektren der untersuchten Substanzen sind in Tab. 1 angeführt. In der letzten Spalte rechts zeigt Tab. 1 das Infrarotspektrum des aus  $\text{D}_2\text{O}$  zweimal rekristallisierten Tetrahydrats des Dimangan(II)-hexahydrogenpentaorthosphosphits  $\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Deuter.).

Im Spektrum des  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$  bezeugt die Aufspaltung der Absorptionsbande der antisymmetrischen Valenzschwingung der  $\text{PO}_3$ -Gruppe die Verminderung der Symmetrie des Phosphitanions (von der Punktgruppe  $\text{C}_{3v}$  zu  $\text{C}_s$ <sup>4, 5</sup>). Aus den gefundenen Wellenzahlen kann man dann die Kraftkonstanten, die Längen und die Bindungsordnungen der PO-Bindungen im deformierten Anion  $\text{HPO}_3^{2-}$  ermitteln (Tab. 2). Diese Angaben zeigen, daß die Kontrapolarisationswirkung des Mangan(II)-Kations ähnlich der des Kations in den Nickel(II)- und Barium-phosphiten<sup>5, 6</sup> ist.

Auch im Falle der untersuchten Phosphite ist die PO-Bindung durch einen Anteil  $\pi$ -Interaktion charakterisiert, wie es bei den übrigen Sauerstoffverbindungen des Phosphors der Fall ist<sup>7</sup>. Die Lage der Absorptionsbande der Valenzschwingung der Hydroxylgruppe bei  $3430 \text{ cm}^{-1}$  zeugt für die schwache Wasserstoffbindung zwischen Hydratwassermolekeln der Länge  $2,84 \text{ \AA}$  und der Energie  $5,0 \text{ kcal/mol}$ .

In den Infrarotspektren der untersuchten Polyorthophosphite wurde die Aufmerksamkeit auf die Absorptionsbanden im Wellenzahlgebiet der Hydroxylgruppe gerichtet (Abb. 1 und 2).

Die Absorptionsbanden im Gebiet zwischen  $2285$  und  $2340 \text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $2920$  und  $2970 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Valenzschwingungen der an Phosphor gebundenen Hydroxylgruppen<sup>4, 8, 9, 10, 20</sup>. Diese Hydroxylgruppen beteiligen sich an den Wasserstoffbindungen mit annähernden Längen  $2,55 \text{ \AA}$  und  $2,67$ — $2,69 \text{ \AA}$ . Die der stärkeren Wasserstoffbindung entsprechende Absorptionsbande koinzidiert mit den Banden der Valenzschwingung der PH-Gruppe und der Kombinationschwingung  $2 \delta \text{ OH}$ ; deshalb kann man ihre Änderungen in Abhängigkeit vom Verhältnis P/Mn nicht genau verfolgen. Die Intensität der anderen Absorptionsbande wächst mit steigendem Verhältnis



1079 vs	$\nu_s$ PO <sub>2</sub>	1073 vs	1065 vs	1065 s	1065 vs	1060 sh	$\nu$ PO $\delta$ OH(POH) $\delta$ OH(H <sub>2</sub> O)	
1119 vs	$\nu$ PO	1099 sh	1111 s	1110 s	1112 s	1110 s		
		1111 sh	1151 vs	1148 vs	1140 s	1160 vs		
		1169 sh	1235 m	1230 m	1212 sh	1210 sh		
		1250 sh	1280 m	1279 m		1280 sh		
		1285 sh	1635 w	1620 w		1626 w		
		1640 w		1675 sh				
1640 w	$\delta$ OH							
2400 w	$\nu$ PH	2285 vw, b	2310 w	2340 m	2320 w	2290 m	$\nu$ OH(POH) $\nu$ PH + 2 $\delta$ OH(POH)	
		2380 sh		2380 sh		2395 sh		
		2412 w	2415 sh	2412 m	2418 m	2415 m		
		2431 sh	2439 m	2431 m	2435 m	2433 m		
2480 w		2480 w	2462 m	2452 m	2455 m	2450 m		
				2472 m		2463 m		
3280 sh	2 $\delta$ OH	2930 s, b	2920 m, b	2920 m, b	2960 m, b	2970 m, b		$\nu$ OH(H <sub>2</sub> O)
3430 m, b	$\nu$ OH	3240 sh	3240 w, b	3240 w, b				
		3430 s, b	3415 m, b	3400 w, b	3409 m	3395 m		
			3500 sh	3500 sh	3510 sh	3419 sh		
						3500 sh		
1076 s	$\nu$ PO	1168 vs					$\delta$ OD(D <sub>2</sub> O) $\delta$ OH(OPH) $\delta$ OH(H <sub>2</sub> O)	
		1210 s						
		1241 sh						
		1252 sh						
		1286 sh						
		1639 w						
1759 m	$\nu$ PH $\nu$ OD(D <sub>2</sub> O)	1783 sh					2 $\delta$ OD(D <sub>2</sub> O) + + $\nu$ OD(POD)	
		1880 sh						
		1927 sh						
		2022 sh						
		2122 sh						
		2270 m						
2436 sh	$\nu$ PH	2448					$\nu$ OD(D <sub>2</sub> O)	
2461 m								
2500 m								
2602 m								
3400 m	$\nu$ OH(H <sub>2</sub> O)						$\nu$ OH(H <sub>2</sub> O)	
3500 m								

P/Mn, was der wachsenden Anzahl der Hydroxylgruppen entspricht, die fähig sind, bei der Bildung des Polyorthophosphites sukzessiv ein immer komplizierteres System von Wasserstoffbindungen zu bilden. Die Lage dieser Absorptionsbande verschiebt sich mit steigendem Verhältnis P/Mn zu höheren Wellenzahlen mit einem geringen Abfallen bei  $P/Mn = 5/2$ . Diese Verschiebung bedeutet eine Schwächung

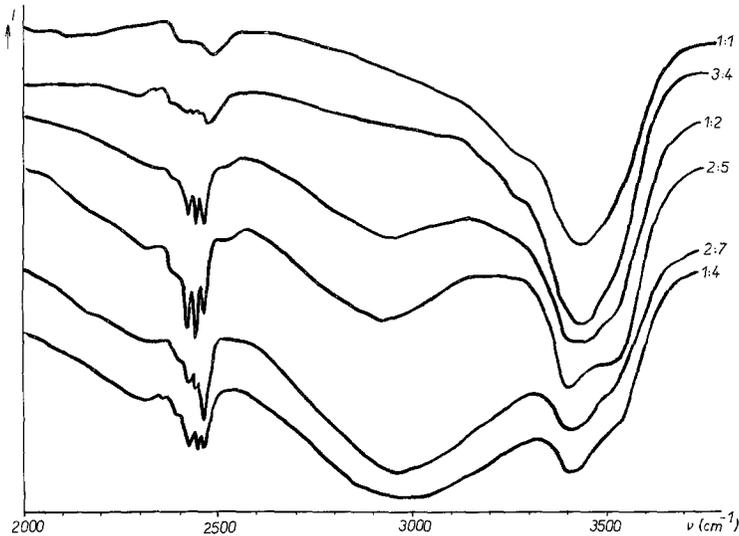


Abb. 1. Infrarotspektren der untersuchten Mangan(II)-phosphite im Wellenzahlgebiet  $700-1800\text{ cm}^{-1}$ . Bei den einzelnen Kurven sind die Verhältnisse Mn/P angegeben

Tabelle 2. Bindungslängen, Kraftkonstanten und Bindungsordnungen im Anion von  $MnHPO_3 \cdot 3,6 H_2O$

Gruppe	$r$ (Å)	$k$ (mdyn Å <sup>-1</sup> )	$N$
PO	1,49	7,8	1,68
PO <sub>2</sub>	1,52	6,4	2,03

der Wasserstoffbindungen im Anion und ist erklärlich durch sinkende Kontrapolarisationswirkung des Mangan(II)-Kations auf ein größeres Anion mit steigender Kompliziertheit des Systems der Wasserstoffbindungen<sup>11</sup>.

Die Absorptionsbanden zwischen  $3395$  und  $3430\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den Valenzschwingungen der Hydroxylgruppe von Wassermolekeln, die miteinander durch schwache Wasserstoffbindungen der Länge  $2,82$

bis  $2,85 \text{ \AA}$  und der Energie  $5,0\text{--}5,5 \text{ kcal/mol}$  verbunden sind. Von dem Polyorthophosphit mit dem Verhältnis  $\text{P/Mn} = 2$  an ist diese Bande von einer Schulter bei  $3500 \text{ cm}^{-1}$  begleitet, was eine weitere Wasserstoffbindung anzeigt, die schwächer ist als diejenige unter Hydratwassermolekeln (annähernde Länge  $2,90 \text{ \AA}$ , Energie  $3,8 \text{ kcal/}$

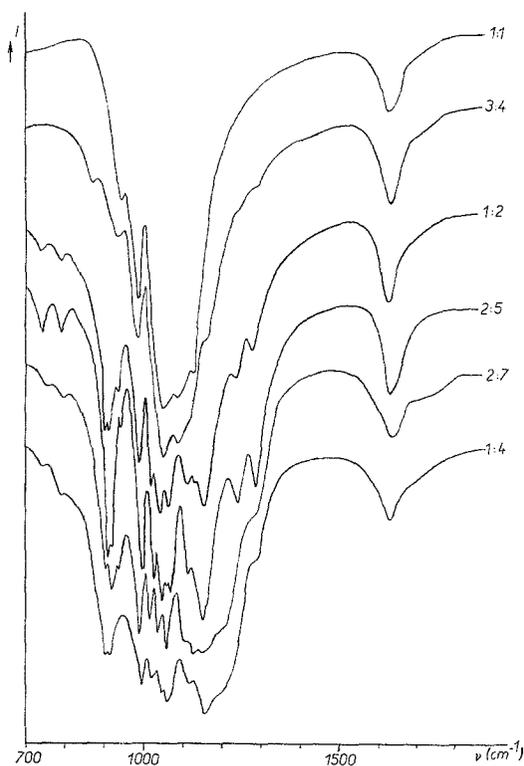


Abb. 2. Infrarotspektren der untersuchten Mangan(II)-phosphite im Wellenzahlgebiet  $2000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den einzelnen Kurven sind die Verhältnisse  $\text{Mn/P}$  angegeben

mol). Wie schon früher beobachtet wurde<sup>12, 13, 14</sup>, verbindet diese Wasserstoffbindung in einem Kristallhydrat eines sauerstoffhaltigen Salzes das Anion mit einer Hydratwassermolekel. Diese Wasserstoffbindung ist umso stärker, je größer die Polarisationswirkung des Anions ist. In unserem Falle zeigt die Energie der Wasserstoffbindung, daß die Polarisationswirkung der Polyorthophosphitanionen wesentlich schwächer ist als diejenige des  $\text{HPO}_3^{2-}$ -Anions (z. B. ist im  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  diese Wasserstoffbindung von der Energie  $10,5 \text{ kcal/mol}$ <sup>15</sup>).

In Übereinstimmung mit der Absorptionsbande der Valenzschwingung der an Phosphor gebundenen Hydroxylgruppe zeugt diese Angabe für die Existenz umfangreicher Polyorthophosphitanionen.

Der im Gebiet der Valenzschwingungen der an Phosphor gebundenen Hydroxylgruppe beobachtete Einfluß der beiden Typen der Wasserstoffbindung äußert sich auch bei der Deformationsschwingung der POH-Gruppe durch Auftreten von zwei Absorptionsbanden im Gebiet 1200—1300  $\text{cm}^{-1}$ . Analog mit dem Gebiet der Valenzschwingungen zeigt sich auch hier die Schwächung der Wasserstoffbindungen mit wachsendem Verhältnis P/Mn. Die beiden Typen der Wasserstoff-

Tabelle 3. *Thermische Zersetzung der Mn(II)-phosphite unter stationären Bedingungen*

Verbindung	$t$ (°C)	Prozeß
$\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$	30	Abnahme 17,3% (1,8 $\text{H}_2\text{O}$ )
	205	Oxydation
$\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	25—100	kontin. Abnahme 2,5%
	105	Oxydation
$\text{MnH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25—120	kontin. Abnahme 4,7%
	125	Oxydation
$\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	25—100	kontin. Abnahme 0,8%
	105	Oxydation
$\text{Mn}_2\text{H}_{17}\text{P}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	30	Abnahme 4,5% (2 $\text{H}_2\text{O}$ )
	70	Abnahme 1,4%
	85	Oxydation
$\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	55	Abnahme 2,6% (0,5 $\text{H}_2\text{O}$ )
	100	Abnahme 5,0% (1 $\text{H}_2\text{O}$ )
	115	Oxydation

bindung wurden schon früher in den Polyorthophosphiten von Alkalimetallen<sup>16</sup> und Zink<sup>17</sup> beobachtet und sie zeigen sich auch in der phosphorigen Säure<sup>18</sup>. Das Vorkommen von Hydratwassermolekeln in beiden Typen der Wasserstoffbindung bestätigt auch die Schulter an der Absorptionsbande der Schwingungen der Hydroxylgruppe des Wassers in allen untersuchten Polyorthosphiten im Gebiet 1600 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Thermographische Untersuchung*

Bei thermischer Zersetzung der untersuchten Verbindungen (Tab. 3 und 4) wurden in manchen Fällen Gewichtsabnahmen beobachtet, die Bruchteilen von Mol freigemachten Wassers per Mol zersetzten Phos-

Tabelle 4. Thermische Zersetzung der untersuchten Mangan(II)-phosphite mit Temperaturprogramm 10 °C/min

Verbindung	in Luft			in Stickstoff			Prozeß
	t (°C)	DTA	GTA	t (°C)	DTA	GTA	
MnHPO <sub>3</sub> · 3,6 H <sub>2</sub> O	110	endo	— 16,2%	90	endo	—	— 1,8 H <sub>2</sub> O
	330	Anfang der Oxydation	—	190	endo	— 16,5%	— 1,8 H <sub>2</sub> O
	370	exo	—	385	—	Anfang der Oxydation	—
	400	exo	—	400	exo	—	Oxydation
Mn <sub>3</sub> H <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · 1,5 H <sub>2</sub> O	490	exo	—	420	exo	—	Oxydation
	110	endo	— 2,0%	110	endo	— 1,9%	— 0,5 H <sub>2</sub> O
	145	endo	— 4,1%	140	endo	— 3,8%	— 1,0 H <sub>2</sub> O
	280	endo	— 6,0%	290	endo	— 5,9%	— 1,5 H <sub>2</sub> O
	410	Anfang der Oxydation	—	500	Anfang der Oxydation	—	Oxydation
	440	exo	—	530	exo	—	Oxydation
MnH <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	95	schw. endo	— 2,0%	80	schw. endo	— 2,0%	— 0,25 H <sub>2</sub> O
	155	endo	— 6,1%	150	endo	— 6,0%	— 0,75 H <sub>2</sub> O
	240	Anfang der Oxydation	—	235	endo	— 10,1%	— 1,25 H <sub>2</sub> O
Mn <sub>2</sub> H <sub>11</sub> P <sub>5</sub> O <sub>15</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	290	exo	—	310	Anfang der Oxydation	—	Oxydation
	90	schw. endo	—	260	exo	—	Oxydation
	160	endo	— 9,2%	95	schw. endo	—	schw. endo
	230	schw. endo	—	160	endo	—	endo
	290	Anfang der Oxydation	—	220	schw. endo	— 11,8%	{unbeendete Dehydratation}
Mn <sub>2</sub> H <sub>17</sub> P <sub>7</sub> O <sub>21</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	330	exo	—	290	Anfang der Oxydation	—	Oxydation
	130	endo	— 7,5%	315	exo	—	— 3 H <sub>2</sub> O
	190	endo	— 10,0%	130	endo	— 7,6%	— 6 H <sub>2</sub> O
	220	schw. endo	— 12,4%	190	endo	— 15,0%	—
	290	Anfang der Oxydation	—	260	Anfang der Oxydation	—	Oxydation
	320	exo	—	290	exo	—	Oxydation
MnH <sub>10</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> · H <sub>2</sub> O	120	schw. endo	— 7,5%	80	schw. endo	— 5,1%	— H <sub>2</sub> O
	200	endo	—	190	endo	— 10,0%	— 2 H <sub>2</sub> O
	280	Anfang der Oxydation	—	270	Anfang der Oxydation	—	Oxydation
	300	exo	—	380	exo	—	Oxydation

<sup>a</sup> Siehe Diskussion im Text. schw. = sehr schwacher Effekt.

phits entsprechen. Diese Erscheinung spricht dafür, daß die Bausteine im Gitter dieser Phosphite wahrscheinlich Vielfache der Formeleinheit sind.

In den untersuchten Verbindungen beteiligt sich das Hydratwasser an der Oxydation des Anions. Diese Vorstellung wird gestützt durch die Tatsache, daß der Verlauf der Zersetzung der untersuchten Substanzen durch das Temperaturprogramm deutlich beeinflußt wird. Steigert man die Temperatur um 10 °C/min, wird in allen Fällen vor Redox-Veränderungen mehr Wasser abgegeben als unter stationären Bedingungen. Übergang zur Stickstoffatmosphäre hat dabei im Falle des Mangan(II)-phosphites  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{ H}_2\text{O}$  und des Trimangan(II)-dihydrogentetraorthophosphites  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  nur mäßige Verschiebungen der Temperaturen der einzelnen Dehydrationsstufen zur Folge. Im Falle des Mangan(II)-dihydrogendiorthophosphites  $\text{MnH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Dimangan(II)-dekahydrogenheptaorthophosphites  $\text{Mn}_2\text{H}_{17}\text{P}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  konnte man in Stickstoffatmosphäre auch Freimachen eines Teiles des Konstitutionswassers beobachten; diese Erscheinung wurde bisher nur im Falle der Polyorthophosphite von Alkali-<sup>16</sup> und Erdalkalimetallen<sup>19</sup> beobachtet.

Für den Verlauf der thermischen Zersetzung des Monohydrats des Mangan(II)-hexahydrogentetraorthophosphits  $\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist — wie bei den Phosphiten von Metallen, die nicht zu den Übergangsmetallen gehören — die Atmosphäre maßgebend. An Luft wird zuerst ein halbes Mol Hydratwasser abgegeben, dann gleichzeitig das übrige 0,5 Mol Hydratwasser und 0,5 Mol Konstitutionswasser. In Stickstoffatmosphäre wird dieser Stoff zuerst dehydratisiert, dann gibt er 1 Mol Konstitutionswasser pro Mol ab. Diese Erscheinung, die schon früher bei den Polyorthophosphiten von Alkali-<sup>16</sup> und Erdalkalimetallen<sup>19</sup> beobachtet wurde, weist auf die Existenz von Wasserstoffbindungen verschiedener Festigkeit hin.

Augenmerk verdient auch der Endoeffekt, der in der *DTA*-Kurve des relativ beständigen Polyorthophosphites  $\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (schwacher Endoeffekt bei 90 °C, ohne Rücksicht auf die Atmosphäre) beobachtet wurde. Diesem Effekt entspricht keine Gewichtsabnahme an der *TG*-Kurve, und es ist nicht ausgeschlossen, daß dies das Resultat der Änderungen im System der Wasserstoffbindungen darstellt, ähnlich wie es schon früher im Falle von  $\text{Sr}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ <sup>19</sup> beobachtet wurde.

Im ganzen zeigen die thermischen Zersetzungen analog wie die Analyse der Löslichkeitsdiagramme<sup>1, 11, 21–23</sup>, daß die Mangan(II)-phosphite mit niederem Verhältnis P/Mn an Nickel(II)- und Kobalt(II)-phosphite, diejenigen mit höherem Verhältnis P/Mn an die Phosphite der Metalle der II. Gruppe des Periodischen Systems erinnern.

*Magnetochemische Untersuchung*

Die Resultate der Messung der magnetischen Suszeptibilität aller untersuchten Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Beim Trimangan(II)-dihydrogentetraorthosphosphit  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , wo das magnetische Moment niedriger als der für die Koordinations-

Tabelle 5. Werte der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$ ,  $\chi'_M$  und der magnetischen Momente  $\mu$  der Mangan(II)-phosphite

Verbindung	$\chi \cdot 10^5$	$\chi'_M \cdot 10^2$	$\mu$
$\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$	7,36	1,482	5,94
$\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$	6,90	1,206	5,42
$\text{MnH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,10	1,444	5,86
$\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	5,07	1,511	5,99
$\text{Mn}_2\text{H}_{17}\text{P}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	4,07	1,554	6,07
$\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,93	1,559	6,11

Tabelle 6. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des Phosphites  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$

$T$ (K)	$\chi \cdot 10^5$	$\chi'_M \cdot 10^2$	$1/\chi'_M$	$\mu$
77	23,6	4,096	24,4	5,04
196	9,55	1,667	59,9	5,12
273	7,49	1,308	76,9	5,37
298	6,90	1,206	82,6	5,42

zahl Sechs erwartete Wert  $5,9\text{--}6,1 \mu_B^{24}$  gefunden wurde, wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität untersucht. Die Resultate (Tab. 6) zeigen, daß es sich im untersuchten Temperaturgebiet nicht um Antiferromagnetismus handelt, sondern um Paramagnetismus. Auf Grund der festgestellten Abhängigkeit wurde für dieses Phosphit die Weiss'sche Konstante als  $\Theta = -40 \text{K}$  berechnet.

*Folgerungen*

Auf Grund der untersuchten Eigenschaften und aus der Analogie zu früher studierten Phosphiten kann man für die Mangan(II)-phosphite folgende Struktur vorschlagen: Jedes Mangan(II)-Ion ist von einem aus Sauerstoffatomen des Wassers und der Phosphitanionen gebildeten

deformierten Oktaeder umgeben. Die Wassermolekeln und Phosphit- bzw. Polyorthophosphitanionen sind gegenseitig und untereinander durch Systeme von Wasserstoffbindungen verbunden. Das eine bilden Hydratwassermolekeln, und es enthält Wasserstoffbindungen von zwei Typen. Wasserstoffbindung des einen Typs verbindet Wassermolekeln untereinander, diejenige des anderen Typs Wassermolekeln mit dem Anion. Das andere System kommt in Polyorthophosphitanionen vor und enthält auch zwei Typen der Wasserstoffbindung: eine mittelstarke der Länge 2,67—2,69 Å und eine starke der Länge etwa 2,55 Å.

Die Eigenschaften der untersuchten Substanzen sind dementsprechend durch zwei qualitativ verschiedene Typen von Interaktion bestimmt: einerseits die Koordination von Sauerstoffatomen zum Mangan-Zentralatom und andererseits die Wirkung der Wasserstoffbindungen in der Koordinationssphäre unter Bildung der Polyorthophosphitanionen.

Beim Mangan(II)-phosphit  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$ , das keine für die Entstehung von Polyorthophosphiten notwendigen POH-Gruppen enthält, und beim Trimangan(II)-dihydrogentetraorthophosphit  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  kann man die Koordination für überwiegend halten. Das Verhältnis  $\text{P/Mn} = 4/3$  ist nämlich für die erste Übergangsreihe charakteristisch. Nach den Resultaten der magnetochemischen Messungen läßt sich bei allen bisher isolierten Substanzen von diesem Typ stärkere Deformation der Koordinationsoktaeder voraussetzen, die sich durch Herabsetzung des magnetischen Moments gegenüber dem erwarteten Wert äußert<sup>25</sup>. Bei Stoffen mit dem Verhältnis  $\text{P/Mn} > 4/3$  gelangt immer deutlicher die Anwesenheit der Polyorthophosphitanionen in der Koordinationssphäre zum Ausdruck, bis man zuletzt — bei Mangan(II)-hexahydrogentetraorthophosphit  $\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  — diesen Einfluß für entscheidend halten kann. Dementsprechend verhalten sich diese Phosphite ähnlich wie die analogen Phosphite der Erdalkalimetalle.

## Experimenteller Teil

### Reagentien und analytische Methoden

Das Mangan(II)-phosphit  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$  wurde durch Fällung der wäßr. Lösung von Mangan(II)-sulfat mit Natriumphosphit hergestellt. Die Phosphite  $\text{Mn}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden nach dem Löslichkeitsdiagramm gewonnen; zur Darstellung der Phosphite  $\text{Mn}_2\text{H}_{11}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{H}_{17}\text{P}_7\text{O}_{21} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde die modifizierte Apparatur zum Studium von Löslichkeitsdiagrammen mit Hilfe der Schwimmermessung der Dichte der flüssigen Phase verwendet<sup>26</sup>.

Die Analysen wurden gravimetrisch durchgeführt. Phosphor wurde nach Abtrennen des Mangans als  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  und nach anschließender Oxydation zu Phosphat als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bestimmt, Mangan wurde als  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  gefällt und als  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz auf 100% berechnet. Die Analysen-Werte aller dargestellten Substanzen stimmten mit den berechneten überein.

### Infrarotspektren

Alle Infrarotspektren wurden in KBr-Preßlingen (3—5 mg auf 1000 mg) mit dem UR-20-Spektrometer der Firma Jenoptik (Carl Zeiss, Jena) aufgenommen. Die Wellenzahlskala wurde mit Polystyrol geeicht.

Die Kraftkonstanten, die Längen der PO-Bindung und die Bindungsordnungen wurden durch das in der Lit.<sup>6</sup> beschriebene Verfahren berechnet. Die Länge der Wasserstoffbindung wurde approximativ aus der bekannten Abhängigkeit der Wellenzahl der IR-Valenzschwingung der OH-Gruppe von der Länge der Wasserstoffbindung<sup>7, 27</sup> festgestellt. Die annähernde Bestimmung der Energie der Wasserstoffbindung wurde nach der Formel<sup>28</sup>

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} = -0,017 \epsilon$$

$$\nu_0 = 3750 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \nu = \nu_0 - \nu$$

$\epsilon$  = Energie der Wasserstoffbindung

$\nu$  = Wellenzahl der Valenzschwingung der OH-Gruppe

durchgeführt.

### Thermographische Untersuchung

Die thermische Zersetzung wurde an Luft unter stationären Bedingungen, an Luft beim Temperaturprogramm  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  und in mit Kaliumpyrogallat gereinigtem  $\text{N}_2$  bei dem gleichen Temperaturprogramm durchgeführt. Bei den stationären Zersetzungen wurden die Proben auf der gewünschten Temperatur bis zu konstantem Gewicht gehalten. Die Schliffgefäße mit den Proben wurden vor dem Wiegen geschlossen, rasch herausgenommen und im Exsikkator über Silikagel abkühlen gelassen. Parallel mit den gewogenen Proben wurden größere Mengen der Präparate erwärmt, aus denen Proben zur Feststellung der Temperatur der Redox-Veränderung entnommen wurden.

Im Temperaturintervall  $25\text{—}60 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wurde die Erwärmung in einem Luftthermostat durchgeführt, oberhalb  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im elektrischen Trockenschrank (Chirana, Brno); Genauigkeit der Temperaturregulierung  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der Zersetzung des  $\text{MnHPO}_3 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$  wurde oberhalb  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  ein Gerät verwendet, das am Institut für anorganische Chemie der Karls-Universität, Prag, gebaut wurde<sup>17</sup>. Die Genauigkeit der Temperaturregulierung ist in diesem Temperaturgebiet  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Zersetzungen unter steigender Temperatur wurden mit Hilfe eines Derivatographen<sup>29</sup> untersucht. Die Einwaagen lagen bei  $0,1\text{—}0,4 \text{ g}$ , als Standard diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Magnetochemische Untersuchung

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden bei Raumtemp. mittels der von Terry<sup>30</sup> abgeänderten Faradayschen Methode gemessen. Die ver-

wendete Feldstärke lag zwischen 1000 und 3000 G, das *Gouysche* Rohr wurde mit  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ ,  $\text{NaCl}$  und bidestill. Wasser geeicht. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde unter Verwendung der *Gouyschen* Methode mittels eines von *Julák*<sup>31</sup> konstruierten Apparates durchgeführt, der mit  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  geeicht worden war. Die Werte der magnetischen Molsuszeptibilität  $\chi'_M$  sind mit Berücksichtigung des Diamagnetismus der beteiligten Ionen und des Wassers unter Verwendung der von *Selwood*<sup>24</sup> angegebenen Korrektur korrigiert. Die Werte der magnetischen Momente wurden nach der allgemein bekannten Beziehung  $\mu = 2,84 \sqrt{\chi'_M \cdot T}$  berechnet.

### Literatur

- <sup>1</sup> *J. Eysseltová* und *M. Ebert*, *Z. Chem.* **12**, 189 (1972).
- <sup>2</sup> *J. Hajniš*, Diplomarbeit, Karls-Universität, Prag 1965.
- <sup>3</sup> *H. Rose*, *Pogg. Ann.* **9**, 23 (1827).
- <sup>4</sup> *K. H. Russell*, Dissertation, Washington State University, Washington 1964.
- <sup>5</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, *Mh. Chem.* **103**, 188 (1972).
- <sup>6</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, *Mh. Chem.* **100**, 553 (1969).
- <sup>7</sup> *J. E. Huheey*, *Inorganic Chemistry*, S. 606. New York: Harper & Row. 1972.
- <sup>8</sup> *H. Ratajczak*, *J. Mol. Struct.* **3**, 27 (1969).
- <sup>9</sup> *G. Brun*, *Rev. Chim. Min.* **7**, 941 (1970).
- <sup>10</sup> *B. Barnoyer*, *G. Brun* und *M. Maurin*, *Rev. Chim. Min.* **7**, 941 (1970).
- <sup>11</sup> *M. Ebert*, *J. Eysseltová* und *A. Rottová*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 1824 (1970).
- <sup>12</sup> *S. N. Andreev* und *T. G. Baličeva*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **148**, 86 (1963).
- <sup>13</sup> *A. V. Karjakin*, *G. A. Muradova* und *L. J. Golišnikova*, *Kolebatelnyje spektry v neorganičeskoj chimii (J. J. Charitonov, Hrsg.)*, S. 267. Moskau: Nauka. 1971.
- <sup>14</sup> *T. G. Baličeva* und *S. N. Andreev*, *J. Strukt. Chim.* **5**, 29 (1964).
- <sup>15</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, *Sammelbuch der 26. Konferenz der Tschechischen chemischen Gesellschaft*, S. 32. Prag, 1970.
- <sup>16</sup> *J. Čípera* und *M. Ebert*, *Sammelbuch der 26. Konferenz der Tschechischen chemischen Gesellschaft*, S. 31. Prag 1970.
- <sup>17</sup> *M. Ebert* und *M. Pelikánová*, *Mh. Chem.* **105**, 11 (1974).
- <sup>18</sup> *S. Furberg* und *P. Landmark*, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1505 (1957).
- <sup>19</sup> *M. Pelikánová*, Dissertation, Karls-Universität, Prag 1971.
- <sup>20</sup> *H. Ratajczak* und *W. J. Orville-Thomas*, *J. Mol. Struct.* **1**, 449 (1968).
- <sup>21</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, *Z. Chem.* **7**, 358 (1967).
- <sup>22</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltová*, *Z. Chem.* **8**, 69 (1968).
- <sup>23</sup> *M. Ebert* und *J. Grospietsch*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **362**, 226 (1968).
- <sup>24</sup> *P. V. Selwood*, *Magnetochemistry*. New York: Interscience. 1956.
- <sup>25</sup> *M. Ebert*, *J. Eysseltová* und *M. Kohútová*, *Chem. Zvesti* **19**, 679 (1965).
- <sup>26</sup> *J. Eysseltová* und *M. Ebert*, *Chem. Listy* **67**, 1208 (1973).
- <sup>27</sup> *J. J. Ejimov* und *J. J. Naberuchin*, *J. Strukt. Chim.* **12**, 591 (1971).

- <sup>28</sup> *S. N. Andreev* und *T. G. Baličeva*, *Vodorodnaja svjaz* (*N. D. Sokolov* und *V. N. Schulanovskij*, Hrsg.), S. 144. Moskau: Nauka. 1964.
- <sup>29</sup> *F. Paulik*, *J. Paulik* und *L. Erdey*, *Z. anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
- <sup>30</sup> *F. Vilím*, *Čs. čas. Fys.* **5**, 416 (1955).
- <sup>31</sup> *J. Julák*, Dissertation, Karls-Universität, Prag 1972.

*Doz. Dr. M. Ebert*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Karls-Universität*  
*Albertov 2030*  
*128 40 Prag 2*  
*ČSSR*