

## Untersuchung von Eisen(III)-phosphiten im Hinblick auf die Wasserstoffbindungen

Von

Miroslav Ebert und Ladislav Kavan

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1975)

### *Investigation of Iron(III) Phosphites with Regard to Their Hydrogen Bonding*

Iron(III) phosphites, viz.  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  were studied by means of powder X-ray, thermographic, IR and UV spectroscopy methods and by measurement of magnetic susceptibility. From the results obtained, and from analogy with phosphites studied earlier, the following structural model can be proposed: in the compounds studied, every iron atom is surrounded by six oxygen atoms of the water molecules and phosphite or, polyorthophosphite anions which form a weak ligand field of approximately octahedral symmetry. In  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , symmetry of the anion is decreased from the point group  $\text{C}_{3v}$  to the  $\text{C}_s$  group. This anion is characterised by two bonding distances between phosphorus and oxygen atoms,  $r_{\text{PO}} = 1,46 \text{ \AA}$  and  $r_{\text{PO}_2} = 1,50 \text{ \AA}$ , the respective force constants being  $K_{\text{PO}} = 8.7 \text{ mdyn/\AA}$  and  $K_{\text{PO}_2} = 7.1 \text{ mdyn/\AA}$ . Three types of hydrogen bonds occur in the crystal lattices of the compounds studied. The weakest bond (bond length  $r = 2.86\text{--}2.88 \text{ \AA}$ , bond energy  $E = 4.6\text{--}5.0 \text{ kcal/bond}$ ) is formed between molecules of hydrate water, its energy approaching that of the hydrogen bond in liquid water. The stronger hydrogen bond ( $r = 2.67\text{--}2.70 \text{ \AA}$ ,  $E = 5.7$  to  $8.0 \text{ kcal/bond}$ ) is found between water molecules and phosphite or polyorthophosphite anions. The strongest hydrogen bond ( $r = 2.55\text{--}2.64 \text{ \AA}$ ) is formed by polyorthophosphite anions, linking hydroxyl groups to oxygen atoms bound to different phosphorus atoms.

Beim Studium der Löslichkeit im System  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3\text{—H}_3\text{PO}_3\text{—H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ\text{C}^1$  wurde die Bildung folgender Phosphite festgestellt:  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und

$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . In der Fachliteratur wurde bisher nur die Herstellung der ersten drei Verbindungen beschrieben<sup>2-4</sup> und das Studium ihrer Eigenschaften in festem Zustand war auf die Bestimmung der Dichte, Löslichkeit und der magnetischen Suszeptibilität<sup>2</sup> beschränkt. Die angegebenen Phosphite wurden in der vorliegenden Arbeit unter Anwendung der Pulver-Röntgenographie, Thermographie mit linearem Temperaturanstieg und unter konstanter Temperatur, weiter unter Anwendung der Infrarot-schwingungs- und Ultraviolett-elektronenspektroskopie untersucht und die magnetischen Suszeptibilitäten gemessen.

Das Ziel unserer Arbeit war die Klärung der Bindungsverhältnisse in den Eisen(III)-phosphiten. Vor allem haben wir die Wasserstoffbindung studiert, weil diese zu den bedeutenden Baumotiven in den Phosphiten<sup>5-8</sup> gehört.

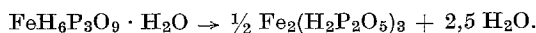
## Ergebnisse und Diskussion

### *Die Pulver-Röntgenographie*

In Tab. 1 sind Werte der Netzebenenabstände  $d$  der hergestellten Hydrogenphosphite angegeben.  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  hat sich als röntgenamorph erwiesen. Die Pulveraufnahmen beweisen, daß die anderen gewonnenen Hydrogenphosphite chemische Individuen sind.

### *Thermographie*

Die Ergebnisse der thermischen Zersetzung unter linearem Temperaturanstieg zeigen Abb. 1 und 2. Das  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  gibt vor seiner Redoxzersetzung kontinuierlich 5,7 Moleküle Wasser ab,  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bei 140 °C 2 Moleküle Wasser. Das steht zu der früher vorgeschlagenen Formulierung als Bis(phosphit)-eisen(III)-säuretrihydrat mit zwei Wassermolekülen, die dem Eisenzentralatom koordiniert sind, im Gegensatz. Nach der Stellung des Kristallisationsfeldes des Phosphits  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  im Löslichkeitsdiagramm<sup>1</sup> kann dieses Phosphit folgendermaßen formuliert werden:  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot \text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Aus dieser Formulierung sieht man die Anwesenheit von 1,5 Molekül Konstitutionswasser in dem Hydrogenphosphit, das aus dem Hydrogenphosphit  $\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  schon bei 125 °C (siehe unten) freigesetzt wird. Es kann also angenommen werden, daß bei der Abspaltung von 2 Wassermolekülen auch das Konstitutionswasser abgegeben wird. An dem Phosphit  $\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kann bei 125 °C ein Totalverlust von Hydrat- und Konstitutionswasser unter Bildung des Diphosphits nach der Gleichung beobachtet werden:



Das gebildete Diphosphit ist nicht sehr stabil, bei 150 °C beginnt eine Redoxzersetzung, die durch eine kleine Gewichtszunahme charakterisiert wird. Aus dem Phosphit  $\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  werden zuerst

Tabelle 1. *Netzebenenabstände der untersuchten Fe(III)-phosphite.*  
*I = Intensitätswerte der Diffraktionslinien*

$\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		$\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
9	8,3	8	7,1	9	8,1
10	5,2	6	4,9	8	6,5
6	3,8	8	3,5	8	5,8
6	3,5	7	3,00	6	5,2
1	3,00	6	2,47	1	4,2
2	2,86	4	2,33	7	3,8
2	2,76	6	2,23	5	3,6
1	2,72	1	2,11	10	3,36
1	2,64	6	2,03	4	3,17
1	2,55	5	1,94	9	3,06
4	2,46	6	1,76	3	2,89
1	2,24	5	1,71	4	2,86
1	2,15	3	1,62	2	2,74
1	2,06	2	1,54	4	2,68
1	2,01	5	1,46	1	2,62
1	1,90	4	1,42	5	2,39
3	1,79	3	1,37	5	2,36
1	1,72	2	1,31	3	2,12
1	1,62	3	1,25	2	1,79
1	1,60	3	1,19	2	1,67
4	1,48	1	1,15	1	1,60
1	1,42	1	1,12	3	1,54
1	1,38	2	1,053	2	1,49
1	1,30	1	1,029	1	1,43
1	1,24	1	0,984	1	1,40
		1	0,977	4	1,36
		1	0,965	1	1,18
		1	0,951	1	1,15
		1	0,930	1	1,10
				1	1,050
				1	1,039
				1	0,992
				1	0,945
				1	0,910

6 Moleküle Kristallwasser freigesetzt, dann kommt es zur fortschreitenden Abspaltung des Konstitutionswassers mit einer Verzögerung beim Freimachen von 4,5 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Verlauf der Dehydratation, der augenscheinlich bei der Temperatur der Redoxzersetzung

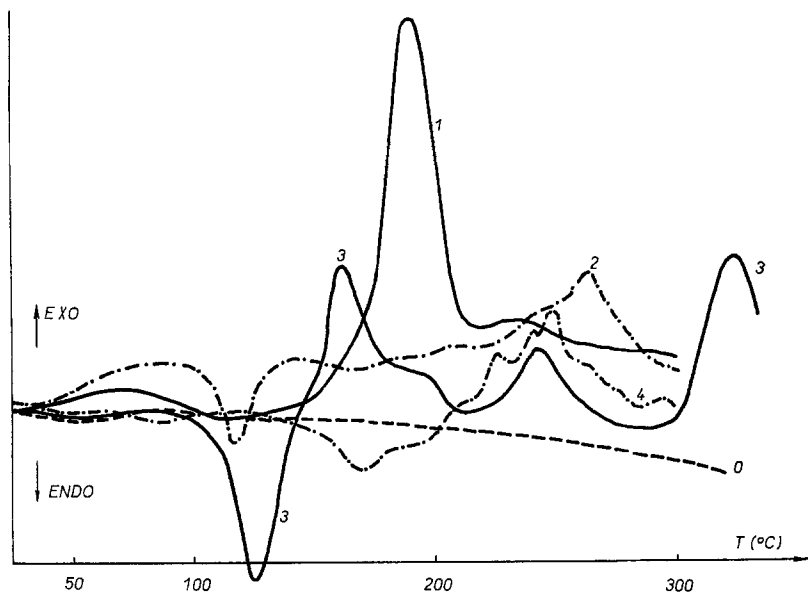


Abb. 1. DTA-Kurven der untersuchten Eisen(III)-phosphite. 1 =  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ; 2 =  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ; 3 =  $\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 4 =  $\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; 0 = DTA-Nulllinie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

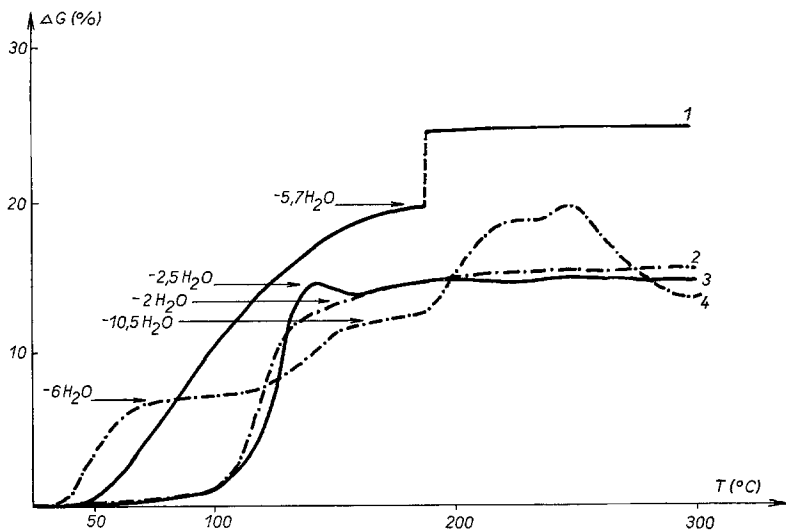


Abb. 2. GTA-Kurven der untersuchten Eisen(III)-phosphite. 1 =  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ; 2 =  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ; 3 =  $\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 4 =  $\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .  $\Delta G$  = Gewichtsabnahme in %

nicht beendet ist, hat sich als kompliziert erwiesen, und zwar durch Anwesenheit von verschiedenen festen Wasserstoffbindungen in dem Phosphit.

Bei der thermischen Zersetzung bei konstanter Temperatur beginnt die Oxidation bei niedrigeren Temperaturen als es bei der thermischen Zersetzung unter dynamischen Bedingungen der Fall ist, wodurch die Isolierung des Phosphits  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)_3$  bzw. weiterer Zwischenprodukte der Dehydratation unmöglich wird, die an den *GTA*-Kurven beobachtet

Tabelle 2. *Thermische Zersetzung von Fe(III)-phosphiten*. Temperaturen des Anfangs der Redox-Zersetzung bei linear steigender Temperatur (I) und bei konstanter Temperatur (II)

	I, °C	II, °C
$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	165	140
$\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	220	110
$\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150	120
$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	205	88

wurden. In Tab. 2 sind Temperaturen angegeben, bei denen der Anfang der Redoxzersetzung beobachtet wurde, teils unter linearem Temperaturanstieg, teils bei konstanter Temperatur. Die Temperaturunterschiede zwischen den gefundenen Werten kann man neben den unterschiedlichen Experimentalbedingungen dem Einfluß des bei der thermischen Zersetzung freigesetzten Wasserdampfes zuschreiben<sup>9, 10</sup>.

### *Magnetische Messungen*

Werte von magnetischen Suszeptibilitäten und effektiven magnetischen Momenten findet man in Tab. 3. Die gefundenen magnetischen Momente nähern sich dem Werte, der für 5 ungepaarte Elektronen auf Grund der Spinformel berechnet wurde ( $5,92 \mu_B$ ), wodurch die früheren Schlußfolgerungen über den Charakter und die Stärke des Kristallfeldes<sup>2</sup> bestätigt wurden. Der Orbitalbeitrag des magnetischen Momentes zeigt in diesem Falle den Wert Null.

An dem Phosphit  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , bei dem der niedrigste Wert des magnetischen Moments gefunden wurde, wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität gemessen. Die Ergebnisse (Tab. 4) zeigen, daß in dem studierten Temperaturbereich kein Antiferromagnetismus aufscheint. Aus der Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur wurde für dieses Phosphit die Konstante nach *Weiss*,  $\theta = -37 \text{ K}$ , bestimmt.

In der Gruppe der Hydrogenphosphite wurde das niedrigste Moment bei der Verbindung mit  $P/M = 2/1$  beobachtet. Eine analoge Situation findet man auch an Mangan(II)-, Kobalt(II)- und Nickel(II)-phosphiten, wo der niedrigste Wert des magnetischen Moments bei dem Phosphit mit niedrigstem Verhältnis  $P/M$  (d. h. hier  $4/3$ )<sup>6, 11, 12</sup> festgestellt wurde. Die Herabsetzung des Wertes des magnetischen Moments wird in diesem Falle auf Grund der erhöhten Deformation des Koordinationsoktaeders<sup>6, 11</sup> durch den Einfluß des Zentralkations erklärt.

Tabelle 3. Werte der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  und der magnetischen Momente  $\mu_{\text{ef}}$  der Fe(III)-phosphite

	$\chi \cdot 10^5 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$\mu_{\text{ef}}, \mu_{\text{B}}$
$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	5,44	5,75
$\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	5,26	5,80
$\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,58	5,85
$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	3,93	5,99

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente des  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$

$T, \text{ K}$	$\mu_{\text{ef}}, \mu_{\text{B}}$
77	4,83
196	5,50
273	5,65
278	5,75

#### Die Elektronen-Reflexionsspektren im UV-Bereiche

Alle Verbindungen weisen intensive Absorptionsbanden im Bereich 220—450 nm auf. Diese Banden wurden den Banden der Ladungsübertragung zugeordnet und nach der Jörgensenschen Beziehung wurden

Tabelle 5. Ultravioletspektren der Fe(III)-phosphite ( $\chi_L^{\text{opt}}$  = optische Elektronegativität)

	$\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}, \text{ cm}^{-1}$	$\chi_L^{\text{opt}}$
$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	33,6 36,4 sh	3,05
$\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	32,8 37,1 sh	3,01
$\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35,8	3,11
$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	35,8	3,11

optische Elektronegativitäten  $\chi_L^{opt}$  ermittelt und auf das Elektronenpaar<sup>13</sup> korrigiert (Tab. 5). Die zum Elektronentransport vom Ligand auf das Metall nötigen Energien unterscheiden sich bei den einzelnen Verbindungen nur wenig, das Minimum wird jedoch bei  $P/M = 2/1$  erreicht, was mit der oben diskutierten Deformation der Koordinationssphäre des Eisen-Zentralatoms zusammenhängen kann.

*Die Infrarot-Molekularspektroskopie*

Die IR-Spektren der Verbindungen und ihrer total deuterierten Analoga findet man in den Tab. 6—9. Die Verhältniswerte der Wellen-

Tabelle 6. *Infrarotspektrum des*  $Fe_2(HPO_3)_3 \cdot 9 H_2O$

$Fe_2(HPO_3)_3 \cdot 9 H_2O,$ cm <sup>-1</sup>	$Fe_2(DPO_3)_3 \cdot 9 D_2O,$ cm <sup>-1</sup>	$\frac{\tilde{\nu} (H)}{\tilde{\nu} (D)}$	Zuordnung
600 m	585 s	1,026	δ PO
950 sh	950 sh	1,000	ν <sub>s</sub> PO
1110 vs	1085 vs	1,023	ν <sub>as</sub> PO
1200 sh	1200 sh	1,000	
1040 sh	760 m	1,368	δ PH
1640 m	—	—	δ OH (H <sub>2</sub> O)
2450 m	1780 w	1,376	ν PH
3100 sh	2330 sh	1,330	ν OH (H <sub>2</sub> O)
3450 s	2530 s	1,364	
3280 sh	2390 sh	1,372	2 δ OH (H <sub>2</sub> O)

zahlen von Absorptionsbanden der „leichten“ und der deuterierten Verbindungen

$$\frac{\tilde{\nu} (H)}{\tilde{\nu} (D)}$$

nähern sich den für die Phosphorige Säure und für einige Phosphite<sup>14, 15</sup> gefundenen Werten. Im Bereiche der Valenzschwingungen OH wird die gegenseitige Beziehung zwischen dem Verhältnis

$$\frac{\tilde{\nu} (\nu OH)}{\tilde{\nu} (\nu OD)}$$

und der Stärke der Wasserstoffbindung bestätigt, der *Novak*<sup>16</sup> seine Aufmerksamkeit widmete.

Aus der Stellung der Absorptionsbanden der Valenzschwingungen PO können Kraftkonstanten<sup>17, 18</sup>, Bindungslängen<sup>19, 20</sup> und Bindungsordnungen<sup>21, 22</sup> der PO-Bindungen ermittelt werden. Die Aufspaltung von ν<sub>as</sub>PO bei  $Fe_2(HPO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  bezeugt die Symmetrierniedrigung des

Phosphitanions von der Punktgruppe  $C_{3v}$  zu  $C_s$ <sup>23</sup>. In dem so deformierten Anion sind zwei gleichwertige Sauerstoffatome von dem Phosphor-Zentralatom 1,50 Å entfernt. Das dritte Sauerstoffatom hat vom Phosphor den Abstand 1,46 Å. Diesen zwei Bindungstypen entsprechen

Tabelle 7. *Infrarotspektrum des*  $FeH_3P_2O_6 \cdot 3 H_2O$ 

$FeH_3P_2O_6 \cdot 3 H_2O$ , cm <sup>-1</sup>	$FeD_3P_2O_6 \cdot 3 D_2O$ , cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}$ (H) $\bar{\nu}$ (D)	Zuordnung
435 m	425 m	1,024	δ PO + ρ H <sub>2</sub> O
485 m	465 m	1,043	
545 m	—	—	
580 s	560 s	1,036	
595 sh	595 sh	1,000	
630 s	625 sh	1,008	
—	650 sh	—	
—	670 sh	—	
705 w	—	—	
785 w	585 sh	1,342	
920 w	925 sh	0,995	
955 m	955 m	1,000	ν PO
1005 vs	1005 vs	1,000	
1045 vs	1045 vs	1,000	
1095 vs	1095 vs	1,000	
1135 vs	1140 vs	0,996	
1175 sh	1180 sh	0,996	
1020 vs	755 w	1,351	
1030 vs	765 w	1,346	
1225 s	880 sh	1,392	δ OH (POH)
1650 m	1210 sh	1,364	δ OH (H <sub>2</sub> O)
2475 s	1800 w	1,375	ν PH
2250 m	2000 sh	1,125	ν OH (POH)
2450 sh	2180 sh	1,124	
2950 sh	2230 sh	1,323	
3150 sh	2370 sh	1,329	ν OH (H <sub>2</sub> O)
3430 s, b	2500 s, b	1,372	
3220 s, b	—	—	2 δ OH (H <sub>2</sub> O)
3525 s	2610 s	1,350	freie OH-Gruppe (POH)

Kraftkonstanten 7,1 m dyn/Å bzw. 8,7 m dyn/Å. Diese Werte können mit den Werten für Mangan(II)-<sup>6</sup>, Kobalt(II)-<sup>24</sup>, Nickel(II)-<sup>24</sup> und Zink(II)-Phosphite<sup>5</sup> verglichen werden.

Zum Studium der Wasserstoffbindung mit Hilfe der Infrarot-Molekularspektroskopie haben wir die Valenzschwingungen OH<sup>25</sup> verwendet. Die Länge der Wasserstoffbindung  $r_{O \dots O}$  wurde mit Hilfe der graphischen Korrelationsdarstellung  $r_{O \dots O} = f(\nu OH)^{16, 26}$  ermittelt. In allen studierten Phosphiten findet man Wasserstoffbindungen zwischen



Molekülen des Hydratwassers im Kristallgitter, deren Längen bei 2,86—2,88 Å liegen. Überall wurden auch Wasserstoffbindungen zwischen Wasser und Phosphitanionen bzw. Polyorthophosphitanionen beobachtet, deren Längen im Bereiche von 2,67—2,70 Å

Tabelle 8. *Infrarotspektrum des FeH<sub>6</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> · H<sub>2</sub>O*

FeH <sub>6</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> · H <sub>2</sub> O, cm <sup>-1</sup>	FeD <sub>6</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> · D <sub>2</sub> O, cm <sup>-1</sup>	$\bar{\nu}$ (H) $\bar{\nu}$ (D)	Zuordnung
435 sh	425 sh	1,023	δ PO
470 s	465 s	1,011	
500 sh	490 sh	1,020	
560 s	565 s	0,991	
—	590 sh	—	
920 s	930 sh	0,989	ν PO
945 s	950 s	0,995	
1080 vs	1070 vs	1,009	
1150 vs	1150 vs	1,000	
1010 s	—	—	
1045 s	760 w	1,375	δ PH
1230 sh	895 sh	1,374	
—	810 sh	—	δ OH (POH)
—	860 sh	—	
1645 w	1230 sh	1,337	δ OH (H <sub>2</sub> O)
2460 m	1805 w	1,363	ν PH
2490 m	1840 w	1,353	
2100 sh	—	—	ν OH (POH)
2200 m	2080 sh	1,058	
2400 m, b	2120 sh	1,132	
2680 sh	2220 sh	1,207	
3150 s, b	2380 s, b	1,324	
3430 s, b	2450 s, b	1,400	ν OH (H <sub>2</sub> O)
3220 sh	—	—	2 δ OH (H <sub>2</sub> O)

liegen. Die stärksten Wasserstoffbindungen, Länge 2,55—2,64 Å, werden in den Hydrogenphosphiten zwischen den Hydroxylgruppen und den Sauerstoffatomen gebildet, die an zwei verschiedene Phosphoratome gebunden sind. So bewirken sie die Bildung der Polyorthophosphitanionen<sup>5-8</sup>. Bei den ersten zwei Typen der Wasserstoffbindungen haben wir die Energien  $E_1$  (für die Bindung Wasser—Wasser) und  $E_2$  (für die Bindung Anion—Wasser) nach *Juchněvič* und *Karjakin*<sup>27</sup> bestimmt. Die Berechnung geht von dem Modell der Doppelexzitation des Wassermoleküls nach dem Schema<sup>28</sup> aus:

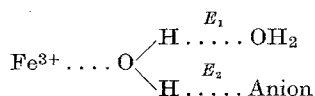


Tabelle 9. *Infrarotspektrum des*  $\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 

$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\text{Fe}_4\text{D}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{D}_2\text{O}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\frac{\bar{\nu}(\text{H})}{\bar{\nu}(\text{D})}$	Zuordnung	
430 m	430 m	1,000	} $\delta \text{PO} + \rho \text{H}_2\text{O} + \gamma \text{H}_2\text{O}$	
460 sh	445 sh	1,034		
475 m	—	—		
510 m	—	—		
545 sh	545 m	1,000		
560 s	560 s	1,000		
595 sh	—	—		
600 m	600 m	1,000		
645 m	—	—		
730 m	—	—		
905 sh	910 sh	0,995		} $\nu \text{PO}$
940 s	940 s	1,000		
1045 s	1055 s	0,991		
1095 vs	1100 vs	0,995		
1130 vs	1145 vs	0,987		
1160 sh	1170 sh	0,991		
1005 s	740 m	1,358	} $\delta \text{PH}$	
1020 s	750 w	1,360		
1230 m	870 sh	1,414	$\delta \text{OH}(\text{POH})$	
1640 s	1220 s	1,344	$\delta \text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	
2435 m	1770 w	1,376	} $\nu \text{PH}$	
2475 m	—	—		
2490 m	1810 w	1,376		
2525 w	1840 sh	1,372		
2100 w	—	—	} $\nu \text{OH}(\text{POH})$	
2200 w	—	—		
2350 sh	2150 sh	1,093		
3000 s, b	2260 s	1,327	} $\nu \text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	
3180 sh	2350 sh	1,353		
3435 s, b	2480 s	1,385		
3260 sh	—	—		$2 \delta \text{OH}(\text{H}_2\text{O})$

Tabelle 10. *Energie der Wasserstoffbindungen*  $E_1$  *und*  $E_2$   
(in kcal/Bindung)

	$E_1$	$E_2$
$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	4,6	8,0
$\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	5,0	6,6
$\text{FeH}_6\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,0	6,6
$\text{Fe}_4\text{H}_{33}\text{P}_{15}\text{O}_{45} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	4,9	5,7

Die gewonnenen Werte sind in Tab. 10 angegeben. Aus ihr geht hervor, daß die Energien  $E_1$  in allen Phosphiten sehr nahe dem Energiewert der Wasserstoffbindung in flüssigem Wasser stehen und die Energien  $E_2$  allgemein höher sind als  $E_1$ . Das Phosphitanion und die Polyorthophosphit-anionen in den studierten Verbindungen bilden mit den Wassermolekülen stärkere Wasserstoffbindungen als die Wassermoleküle untereinander; sie gehören also unter die sogenannten positiv hydratisierenden Anionen<sup>25, 29-31</sup>. Die deformierende Wirkung des Phosphitanions auf die Wassermoleküle kann mit der deformierenden Wirkung des Phosphatanions ( $E_2 = 8,6-9,0$  kcal/Bindung)<sup>25</sup> verglichen werden. In den Hydrogenphosphiten-Fe(III) kommt es zur Herabsetzung der Energienwerte  $E_2$  ähnlich wie in den Mangan(II)-phosphiten<sup>6</sup>. Das kann durch die Anwesenheit von Polyorthophosphit-anionen erklärt werden, deren deformierende Wirkung auf die Wassermoleküle im Hinblick auf ihr größeres Volumen und ihre kleinere Formalladung niedriger ist, als bei dem Anion  $\text{HPO}_3^{2-}$ .

An  $\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kann man zum Unterschied von den übrigen untersuchten Phosphiten auch eine scharfe Absorptionsbande bei  $3525 \text{ cm}^{-1}$  beobachten. Die Berechnung der Energien  $E_1$  und  $E_2$  unter Berücksichtigung dieser Bande ergibt unreale Werte ( $E_1 = 4,1$  kcal/Bindung,  $E_2 < 0$ ). Deshalb haben wir diese Bande unter Berücksichtigung ihrer Form und Stellung der freien OH-Gruppe zugeordnet, die an Phosphor gebunden ist.

### Schlußfolgerung

Auf Grund der untersuchten Eigenschaften und der Analogie mit den früher untersuchten Phosphiten können wir für die Eisen(III)-phosphite folgende Struktur vorschlagen: Jedes Eisenatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die den Wassermolekülen und den Phosphitanionen angehören. Diese Koordinationssphäre bildet ein schwaches Ligandenfeld annähernd oktaedrischer Symmetrie. In den Molekülen der Hydrogenphosphite werden die Phosphitanionen mit dem System von mittelstarken bis starken Wasserstoffbindungen gegenseitig verbunden und die so gebildeten Polyorthophosphit-anionen werden mit dem Eisen-Zentralatom koordiniert. In den Kristallgittern der studierten Phosphite treten ferner schwächere Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Anionen, bzw. zwischen den Wassermolekülen untereinander, auf. Die Energie der Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen und den Anionen ist in jedem Falle höher als die Wasserstoffbindungsenergie zwischen den Wassermolekülen und deswegen gehören das Phosphitanion und die Polyorthophosphit-anionen in den untersuchten Verbindungen zu den sich positiv hydratisierenden Anionen.

Wie schon früher festgestellt wurde, kommt in den Phosphiten der Übergangsmetalle neben der Wasserstoffbindung auch die koordinative Bindung<sup>6, 12, 32, 33</sup> zur Geltung. Totale Koordination der Phosphitanionen wurde jedoch nur an dem Tris(phosphit)chrom(III)-Anion<sup>32</sup> mit Sicherheit festgestellt. In den Eisen(III)-phosphiten ist die Tendenz zur Bildung der koordinativen Bindung kleiner als in den Chrom(III)-phosphiten und deswegen sind in ihren Kristallgittern beide Bindungsbeziehungen bedeutend. Das führt augenscheinlich zur Koordination der Polyorthophosphit-anionen und der Wassermoleküle in den Hydrogenphosphiten.

### Experimenteller Teil

#### Reagentien und analytische Methoden

Die Phosphorige Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  wurde durch Hydrolyse von redestilliertem  $\text{PCl}_3$  hergestellt.  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  wurde aus der wäßr. Lösung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  mit der ber. Menge von angesäuertem wäßr. Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung gefällt. Die übrigen Eisen(III)-hydrogenphosphite wurden durch Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_3$  nach den Bedingungen hergestellt, die dem Löslichkeitsdiagramm<sup>1</sup> entsprechen.

Die deuterierte Phosphorige Säure  $\text{D}_3\text{PO}_3$  wurde durch Reaktion von  $\text{D}_2\text{O}$  mit  $\text{PCl}_3$  in luftfeuchtigkeitsfreier Atmosphäre gewonnen. Das  $\text{Fe}_2(\text{DPO}_3)_3 \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$  wurde in folgender Weise bereitet: Die notwendige Menge von 2*M*- $\text{D}_3\text{PO}_3$ -Lösung in  $\text{D}_2\text{O}$  wurde mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zum pH-Wert 4—5 neutralisiert und durch die entstandene Lösung trockener Stickstoff durchgeleitet (20 Min.). Dann wurde die äquivalente Menge 1,38*M*-Lösung des wasserfr.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$  zugegeben; der ausgeschiedene Niederschlag wurde vor Luftfeuchtigkeit geschützt, zentrifugiert und einigemal mit 2,5%  $\text{D}_3\text{PO}_3$  in  $\text{D}_2\text{O}$  und mit wasserfr. Äther durchgewaschen. Das Präparat wurde an der Luft getrocknet. Das wasserfr. Eisensulfat wurde durch Trocknen von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  bei 175 °C gewonnen. Nach 4 Tagen hat sich gelbe Modifikation<sup>34</sup> des wasserfr. Salzes gebildet, die 3 Tage mit  $\text{D}_2\text{O}$  geschüttelt wurde. Nach dem Zentrifugieren der unlöslichen Reste wurde eine haltbare gelbbraune 1,38*M*-Lösung erhalten. Die deuterierten Hydrogenphosphite wurden durch Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{DPO}_3)_3 \cdot 9 \text{D}_2\text{O}$  mit  $\text{D}_3\text{PO}_3$ , ähnlich wie die analogen H-Verbindungen hergestellt.

Die Ausgangsstoffe und Endprodukte wurden gravimetrisch analysiert. Das Eisen wurde elektrogravimetrisch im Oxalat-Medium<sup>35</sup> bestimmt. Das Phosphit wurde mit konz.  $\text{HNO}_3$  zum Phosphat oxidiert und dann als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>36</sup> ausgewogen, wobei das Eisen mit Citronensäure maskiert wurde. Die Analysenergebnisse standen mit den ber. Werten in guter Übereinstimmung.

#### Röntgenographische Untersuchungen

Sie wurden nach *Debye—Scherrer* mit dem Apparat-Mikrometa 2 der Fa. Chirana durchgeführt, Kammer von Siemens-Halske, 57,3 mm. Die Probe wurde an einem Stäbchen befestigt. Die Aufnahmen wurden unter Anwendung einer Co-Röhre mit Fe-Filter, bei 30 kV und 15 mA 90 Min. exponiert. Die Aufnahmen wurden mit dem Komparator Chirana mit der Genauigkeit von  $\pm 0,1$  mm ausgewertet. Die Intensitäten der Diffraktionslinien I wurden in der relativen zehnstufigen Skala visuell bewertet.

## Thermographie

Das Studium der thermischen Zersetzungen bei linear steigender Temperatur wurde unter Anwendung des Derivatographen (MOM) mit gleichzeitiger Registrierung der Kurven *DTA*, *GTA*, *DGTA* und *T* bei 25—300 °C mit einem Temperaturprogramm 2,5°/min durchgeführt. Weiter wurde die thermische Zersetzung bei konstanter Temp. mit stufenweise um je 10 °C erhöhter Temperatur bei Erreichung konstanter Gewichtsabnahme von 25—200 °C unter Anwendung eines speziellen Ofens nach *Ebert* und *Pelíkáňová*<sup>5</sup> durchgeführt. Neben dem Gewichtsverlust haben wir dabei auch das Verhältnis P/M analytisch bestimmt, um die Temperatur des Anfangs der Oxidations/Reduktionszersetzung registrieren zu können.

## Magnetische Messungen

Sie wurden an der magnetischen Waage mit der Faraday-Methode in Adaptation nach *Terry*<sup>37</sup> durchgeführt. Als Standard diente dabei  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  bzw.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Die magnetischen Suszeptibilitätswerte sind immer als Durchschnitt von drei Werten angegeben, die bei verschiedenen Intensitäten des magnetischen Feldes gemessen wurden. Die Messung der Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur wurde nach der Methode nach *Gouy* an dem von *Julák*<sup>38</sup> konstruierten Apparat durchgeführt. Die Werte wurden bezüglich des Diamagnetismus der anwesenden Atome<sup>39</sup> korrigiert.

## Spektralmethoden

Die Elektronenspektren im UV-Bereich wurden mit dem VSU-1 (Zeiss) als Diffusions-Reflexionsspektren durchgemessen. Die Proben wurden mit MgO verdünnt, das auch als Standard gedient hat.

Die Infrarotspektren wurden mit dem UR-20 (Zeiss) im Bereiche von 400—4000  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt, und zwar teils in Nujol-Suspension, teils in KBr-Tabletten (1—3 mg Probe in 1000 mg KBr).

## Literatur

- <sup>1</sup> *M. Ebert* und *L. Kavan*, Z. Chem., in Druck.
- <sup>2</sup> *J. Podlaha*, Coll. Czech. Chem. Commun. **29**, 1128 (1964).
- <sup>3</sup> *H. Rose*, Pogg. Ann. **9**, 23 (1827).
- <sup>4</sup> *C. Rammelsberg*, J. Chem. Soc. **20**, 358 (1867).
- <sup>5</sup> *M. Ebert* und *M. Pelíkáňová*, Mh. Chem. **105**, 11 (1974).
- <sup>6</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltoová*, Mh. Chem. **105**, 1030 (1974).
- <sup>7</sup> *M. Ebert*, *J. Eysseltoová* und *A. Rottová*, Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 1824 (1970).
- <sup>8</sup> *M. Ebert*, Chemiker-Ztg. **44**, 839 (1970).
- <sup>9</sup> *M. Ebert*, *J. Eysseltoová* und *J. Čípera*, Chem. Průmysl **17**, 283 (1967).
- <sup>10</sup> *M. Ebert*, *J. Eysseltoová* und *J. Čípera*, Chem. Průmysl **18**, 239 (1968).
- <sup>11</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltoová*, Chem. Zvesti **22**, 862 (1968).
- <sup>12</sup> *M. Ebert* und *J. Eysseltoová*, Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 545 (1970).
- <sup>13</sup> *A. B. P. Lever*, Inorganic Electronic Spectroscopy. London: Elsevier, 1969.
- <sup>14</sup> *G. Brun*, Rev. Chim. Min. **7**, 413 (1970).
- <sup>15</sup> *B. Barnoyer*, *G. Brun* und *M. Maurin*, Rev. Chim. Min. **7**, 941 (1970).
- <sup>16</sup> *A. Novak*, Structure and Bonding **18**, 177 (1974).

- <sup>17</sup> E. A. Robinson, *Canad. J. Chem.* **41**, 3021 (1963).  
<sup>18</sup> W. J. Lehmann, *J. Mol. Spectr.* **7**, 261 (1961).  
<sup>19</sup> R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **2**, 128 (1934).  
<sup>20</sup> R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **3**, 710 (1935).  
<sup>21</sup> W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **14**, 305 (1946).  
<sup>22</sup> L. Jenšovský, *Z. Chem.* **2**, 334 (1962).  
<sup>23</sup> M. Ebert und J. Eysseltová, *Mh. Chem.* **103**, 188 (1972).  
<sup>24</sup> M. Ebert und J. Eysseltová, *Mh. Chem.* **100**, 553 (1969).  
<sup>25</sup> A. V. Karjakin und G. A. Krivencova, *Sostojanije vody v organičeskich i neorganičeskich sojedinenijach*. Moskva: Nauka. 1973.  
<sup>26</sup> J. J. Efimov und J. I. Naberuchin, *J. Strukt. Khim.* [russ.] **12**, 591 (1971).  
<sup>27</sup> G. V. Juchnevič und A. V. Karjakin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **156**, 681 (1964).  
<sup>28</sup> A. V. Karjakin und G. A. Muradova, *J. Fiz. Khim.* [russ.] **42**, 2735 (1968).  
<sup>29</sup> D. J. Samojlov, *Struktura vodnych rastvorov elektrolitov i gidratacija ionov*. Moskva: Izd. AN SSSR. 1957.  
<sup>30</sup> M. Ebert und J. Eysseltová, *Sammelband der 26. Konferenz der Tschechischen chemischen Gesellschaft, České Budějovice, 1970*.  
<sup>31</sup> M. Ebert und L. Kavan, *Chem. Zvesti*, in Druck.  
<sup>32</sup> M. Ebert und J. Podlaha, *Nature* **188**, 657 (1960); *J. Neorg. Khim.* [russ.] **7**, 2185 (1962).  
<sup>33</sup> M. Ebert und J. Podlaha, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **26**, 753 (1961).  
<sup>34</sup> J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. XIV. London: Longmans. 1935.  
<sup>35</sup> A. Jílek und J. Kota, *Vázková analyza a elektroanalyza II*. Praha: Techn. věd. vyd. 1951.  
<sup>36</sup> O. Tomíček, *Kvantitativní analyza*. Praha: SZN. 1963.  
<sup>37</sup> F. Vilím, *Čechoslov. čas. Fyz.* **5**, 416 (1955).  
<sup>38</sup> J. Julák, *Dissertation*, Karls-Universität, Praha. 1972.  
<sup>39</sup> J. Lewis und R. C. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*. New York: Interscience. 1960.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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