

Untersuchung von Eisen(II)phosphiten im Hinblick auf die Ausbildung von Wasserstoffbindungen

Miroslav Ebert* und Ladislav Kavan

Institut für Anorganische Chemie, Karls-Universität, Prag, ČSSR

(Eingegangen 14. April 1978. Angenommen 11. Oktober 1978)

Study on Ferrous Phosphites From the Point of View of Hydrogen Bonding

Ferrous phosphites $\text{FeHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were studied using X-ray powder patterns, thermography, electron reflectance spectroscopy, magnetic susceptibility measurements and Raman and infrared molecular spectra. The results obtained indicate that all the phosphites studied contain an approximately octahedral coordination sphere consisting of oxygen atoms, which produces a weak crystal field around the iron atom. Phosphite $\text{FeHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contains an HPO_3^{2-} anion with the symmetry decreased from point group C_{3v} to C_s . Ferrous diphosphite $\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ contains a non-linear P—O—P bond with a valence angle of 159° . The hydrogen bonds between the water molecule and the HPO_3^{2-} anion indicate a positive hydration of the phosphite anion. Medium-strong or strong hydrogen bonds, 258–270 pm long, correspond to mutual interactions of the anions in the crystal lattice of hydrogenphosphites. Hydrogen bonding in hydrogenphosphites causes a decrease in the Dq values.

(Keywords: Ferrous phosphites, coordination sphere; Hydrogen bonding; Raman spectroscopy; IR spectroscopy; Magnetic susceptibility)

Einleitung

Beim Studium der Löslichkeit im ternären heterogenen System FeHPO_3 — H_3PO_3 — H_2O wurde die Bildung folgender Phosphite beobachtet: $\text{FeHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹. In der vorgelegten Arbeit wird die Pulver-Röntgenographie, Thermographie, magnetische Suszeptibilität, Elektronen-Reflexspektroskopie und Molekülspektroskopie dieser Verbindungen studiert; sie bildet eine Fortsetzung der früheren Studie der EPR und Mössbauerspektren von Eisenphosphiten² und der Studie

über physikalisch-chemische Eigenschaften der Eisen(III)-³ und Mangan(II)phosphite⁴.

Die Erklärung der Bindungsverhältnisse in den Eisen(II)phosphiten war Ziel unserer Arbeit. Vor allem haben wir die Wasserstoffbindung studiert, weil diese zu den bedeutenden Bauprinzipien in den Kristallgittern von Phosphiten gehört²⁻⁵.

Ergebnisse und Diskussion

Pulverröntgenographie

Die Pulverröntgenogramme bestätigen, daß die gewonnenen Phosphite chemische Individuen darstellen. Die Werte der Netzebenenabstände und Intensitäten der Diffraktionslinien werden auf Anforderung zur Verfügung gestellt.

Thermographie

Die laufende Dehydratation von $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erinnert an den Dehydratationsverlauf von $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ³. Bei der Temperatur der Oxidations-Reduktionszersetzung (445 K) entspricht die Zusammensetzung der Probe etwa dem Monohydrat. Die Gewichtsabnahme während der Dehydratation von sauren Phosphiten beweist die Freisetzung des Konstitutionswassers und die Kondensation von Hydrogenphosphit-anionen. Die Oxidations-Reduktionszersetzung beginnt bei dem Phosphit $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ bei 575 K und bei dem Phosphit $\text{FeH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei 485 K. Das Eisen(II)diphosphit $\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ wurde durch thermische Zersetzung von $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ bei dreistündiger Erhitzung auf die Temperatur von 573 K in der Atmosphäre von trockenem Stickstoff gewonnen.

Messung der magnetischen Suszeptibilitäten und der Elektronen-Reflexspektren

In der Tab. 1 sind magnetische Suszeptibilitäten, magnetische Momente und die Werte $10 Dq$ von Eisen(II)phosphiten angegeben. Die gefundenen Werte bezeugen, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der *Mössbauer*-Spektren², die Anwesenheit von Fe^{2+} mit hohem Spin. Der Nichtnullwert der magnetischen Orbital-Momente des Zustandes ${}^5T_{2g}$ wird durch die Einflüsse der Koordinationssphäre, der Spinorbitalinteraktion und der Elektronendelokalisierung wesentlich gedämpft.

Durch das Studium der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 1) wurde die Tatsache bestätigt, daß im Bereich von 77-298 K keine antiferromagnetische

Wechselwirkung zum Vorschein kommt, ebenso, wie es bei anderen Phosphiten der Übergangsmetalle^{3,4,6} der Fall ist. Das Phosphit $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erfüllt das Curie-Gesetz (die Weiss-Konstante $\Theta = 0$).

Die Elektronen-Reflexspektren enthalten nur eine Absorptionsbande (${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$), deren Wellenzahl in μm^{-1} numerisch dem Wert des Jørgensen-Parameters f_L gleich ist, weil $g_{\text{Fe}^{2+}} = 1,007$ ist. Die Wellenzahl dieser Bande ist bei allen Phosphiten auch den Wert $10 Dq$ gleich, die man in der Tab. 1 findet.

Tabelle 1. Werte der magnetischen Suszeptibilität χ_M , der magnetischen Momente μ_{ef} und der Dq -Werte der Fe(II)-phosphite

| | T (K) | χ_M (mm ³ mol ⁻¹) | μ_{ef} (μ_B) | Dq (mm ⁻¹) |
|---|---------|---|------------------------|--------------------------|
| $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ | 77 | 558 | 5,23 | — |
| | 196 | 213 | 5,15 | — |
| | 273 | 156 | 5,21 | — |
| | 298 | 140 | 5,15 | 97 |
| $\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ | 298 | 147 | 5,28 | 93 |
| $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ | 298 | 139 | 5,13 | 94 |
| $\text{FeH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 298 | 143 | 5,21 | 88 |

Die bathochrome Verschiebung bei sauren Eisen(II)phosphiten im Vergleich mit $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entspricht dem analogen Verhalten von Chrom(II)-⁸, Cobalt(II)-⁶ und Nickel(II)-phosphiten⁶. Der niedrigste Wert $10 Dq$ beim Diphosphit $\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ hängt wahrscheinlich mit der tetragonalen Verzerrung der Koordinationssphäre und mit dem Vorkommen von zwei strukturell nichtäquivalenten Stellungen für die Eisen(II)-kationen zusammen, die mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie nachgewiesen wurden².

Molekülspektren

Die Infrarot-Molekülspektren der studierten Verbindungen und ihrer vollkommen deuterierten Analoga sind in der Tab. 2 angegeben. Ein reproduzierbares Raman-Spektrum ist nur beim Phosphit $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (Tab. 3) gelungen. Die übrigen Phosphite werden durch Bestrahlung mit dem Laserstrahl irreversibel zersetzt.

Die Molekülspektren sind nur in Näherung der Punktgruppe diskutierbar, weil keine Raumgruppe der studierten Phosphite bekannt ist. Der Deformierung des Anions bei $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($C_{3v} \rightarrow C_s$) entsprechen in dieser Näherung⁹ die Werte der Kraftkonstanten

Tabelle 2. Infrarotspektren der untersuchten Fe(II)-phosphite und ihrer deuterierten Analoga. Wellenzahlen in cm^{-1}

| $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{FeH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | Zuordnung | |
|---|------------------------------------|---|---|--|-----------------------|
| 455 sh | 475 s | 430 m | 430 w | } δOPO + $\rho \text{H}_2\text{O}$ | |
| 490 s | 530 sh | 470 m | 470 s | | |
| 560 sh | 565 s | 495 sh | 500 m | | |
| 590 s | — | 560 vs | 565 s | | |
| — | — | 580 sh | 650 m | | |
| — | — | 665 m | — | | |
| — | 670 m | — | — | | $\nu_s \text{POP}$ |
| — | 930 vs | — | — | | $\nu_{as} \text{POP}$ |
| — | — | 730 w | 730 m* | | γHOH |
| — | — | 620 sh | 630 sh | | γPOD |
| — | — | 935 vs | — | γPOH | |
| 1060 vs | 990 m | 995 vs | 1010 vs | } δOPH | |
| — | 1025 s | 1030 vs | 1045 vs | | |
| 770 w | 730 m | 735 s | 730 m | } δOPD | |
| — | 760 m | 755 m | 770 sh | | |
| 1000 vs | 1055 vs | 955 vs | 945 s | } νPO | |
| 1030 sh | 1080 vs | 1010 vs | 1015 s | | |
| 1080 vs | 1210 vs | 1055 vs | 1080 sh | | |
| 1100 sh | 1260 vs | 1075 vs | 1100 vs | | |
| — | — | 1140 vs | 1150 vs | | |
| — | — | 1210 s | 1220 sh | | |
| — | — | 1240 sh | 1400 w | } δPOH | |
| — | — | 1450 w | — | | |
| — | — | 870 m | 870 m | } δPOD | |
| — | — | — | 1030 vs | | |
| 1640 m | — | 1645 m | 1635 m | δHOH | |
| 1200 sh | — | 1210 sh* | 1220 sh | δDOD | |
| 2435 w | 2475 m | 2450 m | 2465 m | } νPH | |
| — | — | 2480 m | 2480 m | | |
| 1770 w | 1790 m | 1775 m | 1795 m | } νPD | |
| — | — | 1795 m | 1810 m | | |
| 2950 m | — | 2450 m | 2450 sh | } νOH | |
| 3400 s | — | 2930 s | 3030 s | | |
| — | — | 3050 sh | 3400 sh | | |
| 2200 sh | — | 2090 sh | 2080 sh | | |
| 2500 m | — | 2150 s | 2200 s | } νOD | |
| — | — | 2300 sh | 2450 sh | | |
| 3200 vs | — | 3200 sh | 3260 s* | $2 \delta \text{OH} (\text{H}_2\text{O})$ | |
| — | — | — | 2280 sh | $2 \delta \text{OD} (\text{D}_2\text{O})$ | |

* Nur bei 77 K beobachtet.

$k_{\text{PO}} = 750 \text{ Nm}^{-1}$, $k_{\text{PO}_2} = 650 \text{ Nm}^{-1}$ und der Zwischenkernentfernungen $r_{\text{PO}} = 149 \text{ pm}$ und $r_{\text{PO}_2} = 152 \text{ pm}$. Diese Werte können mit den Parametern des Chrom(II)⁸, Mangan(II)⁴, Cobalt(II)¹¹ und Nickel(II)¹¹ und weiter auch mit Parametern der Phosphite von Nicht-übergangsmetallen^{9, 10, 18} verglichen werden.

Tabelle 3. *Raman-Spektrum des* $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$
 σ_{H} = die Wellenzahlen von $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$
 σ_{D} = die Wellenzahlen von $\text{FeD}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{ D}_2\text{O}$

| $\sigma_{\text{H}} (\text{cm}^{-1})$ | (cm^{-1}) | $\frac{\sigma_{\text{H}}}{\sigma_{\text{D}}}$ | Zuordnung |
|--------------------------------------|--------------------|---|-----------|
| — | 180 vw | — | |
| — | 220 vw | — | |
| — | 255 w | — | |
| 420 sh | 410 vw | 1,024 | δ OPO |
| — | 450 sh | — | |
| 470 m | 465 vw | 1,011 | |
| 680 w | — | — | |
| 940 w | 945 w | 0,995 | ν PO |
| 1075 m | 1065 m | 1,009 | |
| 1080 m | — | — | |
| 1115 m | 1115 s | 1,000 | |
| 1140 sh | 1180 vw | 0,966 | δ OPH |
| 1000 m | 725 w | 1,379 | |
| 1025 m | 755 w | 1,358 | |
| 2460 vs | 1765 m | 1,394 | |
| 2470 vs | 1785 m | 1,384 | ν PH |

Das Eisen(II)diphosphit enthält die Bindung P—O—P, zu der, nach Analogie mit kondensierten Phosphaten, Schwingungen bei 670 und 930 cm^{-1} zugeordnet wurden. Auf Grund dieser Zuordnung kann der Valenzwinkel P—O—P analog, wie es in den Studien anderer Verfasser^{12, 13} der Fall war, ermittelt werden. Die Berechnung ergab den Wert von 159°, der etwas größer ist als bei den Diphosphaten¹⁴. Der gewonnene Wert kann mit den Valenzwinkeln von Diphosphiten einiger anderer zweiwertiger Metalle²¹ verglichen werden.

In Verbindungen, wo keine P—O—H-Gruppen enthalten sind ($\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$), kommen Wasserstoffbindungen zwischen den Wassermolekülen und Phosphitanionen und zwischen den Wassermolekülen gegenseitig zur Geltung. Zur Berechnung der Energie dieser Wasserstoffbindungen wurde das Modell der doppelten Exzitation des Wassermoleküls nach *Juchněvič* und *Karjakin*^{15, 16} und die Wellenzahlwerte der Absorptionsbanden νOH aus der Tab. 2 verwendet. Die Energie der Wasserstoffbindungen $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ beträgt 23kJ mol⁻¹ und

die Energie der Wasserstoffbindung bei der Wechselwirkung H_2O — HPO_3^{2-} beträgt 45 kJ mol^{-1} . Die Energie der Wasserstoffbindung bei der gegenseitigen Wechselwirkung der Wassermoleküle in dem Kristallhydrat kann mit der Energie der Wasserstoffbindung in flüssigem Wasser verglichen werden. Die Energie der Wasserstoffbindungen H_2O — HPO_3^{2-} beweist die sogenannte positive Hydratation des Phosphitanions ebenso wie bei anderen Phosphiten der Übergangs-^{3,8,17} und Nicht-Übergangsmetalle¹⁸.

Bei den sauren Phosphiten kommen noch die Wasserstoffbindungen zur Geltung, die auf Grund der Wechselwirkung des Sauerstoffatoms und der OH-Gruppe (an zwei verschiedenen Phosphoratomen) gebildet werden. Zur Diskussion der Längen der angegebenen Wasserstoffbindungen (R) wurden folgende Korrelationsabhängigkeiten^{19,20} verwendet:

$$(1) R = f(\sigma_{\nu\text{OH}})$$

$$(2) R = f(\sigma_{\nu\text{OH}}/\sigma_{\nu\text{OD}})$$

$$(3) R = f(\sigma_{\gamma\text{OH}})$$

$$(4) R = f(\sigma_{\delta\text{OH}}); \sigma \text{ ist die Wellenzahl des Absorptionsbandes.}$$

Die gewonnenen Ergebnisse sind in der Tab.4 zusammengefaßt. Schwächere Wasserstoffbindungen ($R = 275$ — 284 pm) entsprechen augenscheinlich den Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Anionen, beziehungsweise zwischen den Wassermolekülen gegenseitig. Die stärkeren Wasserstoffbindungen ($R = 258$ — 270 pm) gehören zu der gegenseitigen Wechselwirkung von Anionen, die zur Bildung komplizierter, sogenannter Polyorthophosphit-anionen^{2-5,8,10,18} führen.

Tabelle 4. Die Längen der Wasserstoffverbindungen in den untersuchten Phosphiten [nach verschiedenen Korrelationsabhängigkeiten (1—4) bestimmt]

| | 1 R (pm) | 2 R (pm) | 3 R (pm) | 4 R (pm) |
|---|----------------|---------------|------------------|---------------|
| $\text{FeH}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ | — ^a | 280 | 282 | 278 |
| | 266 | — | 270 ^b | 275 |
| | 263 | 265 | — | 267 |
| | 258 | 258 | 259 | — |
| $\text{FeH}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 284 | 280 | 286 ^c | 277 |
| | 265 | — | 267 ^b | 269 |
| | 258 | 258 | — | — |

^a Möglichkeit der Koinzidenz der Absorptionsbänder νOH und $2\delta\text{OH}$.

^b Nach Deuterat bestimmt.

^c Nur bei 77 K bestimmt.

Schlußfolgerungen

Als strukturelle Hauptcharakteristik der Eisen(II)-phosphite dient die annähernd oktaedrische Koordinationssphäre aus den Sauerstoffatomen von Anionen, resp. auch Wassermolekülen ($f_L < 1$). Im Phosphit $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entstehen schwache Wasserstoffbindungen durch die Wechselwirkung der Wassermoleküle (entweder gegenseitig, oder mit dem Anion HPO_3^{2-}). Die Bildung einer mittelstarken oder starken Wasserstoffbindung in Polyorthophosphiten äußert sich nicht nur in Änderungen der Schwingungswellenzahlen der OH-Gruppen, sondern auch in regelmäßigen, obwohl weniger ausgeprägten Änderungen der übrigen Schwingungswellenzahlen und anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften (Herabsetzung der Dq -Werte, der *Mössbauerschen* isomeren Verschiebungen und der Quadrupolaufspaltungen², g -Faktoren² usw.). Diese Erscheinungen sind bei den Phosphiten augenscheinlich allgemein (z. B. Lit.^{2-6, 8, 10, 11, 18}) und ihr Vorkommen kann als Folge der elektronischen Änderungen an dem Sauerstoffatom des Anions bei der Protonierung und bei der Bildung der Wasserstoffbindung² angesehen werden. Die Chemie der Eisen(II)phosphite ist in vieler Hinsicht der Chemie der Eisen(III)-³ und Mangan(II)-phosphiten⁴ analog, weil die Tendenz zur Bildung einer koordinationskovalenten Bindung bei diesen Verbindungen nicht so stark ist, wie z. B. bei der komplexen Tris(phosphit)-chrom(III)säure²²; aus diesem Grunde stellt neben der koordinationskovalenten Bindung auch die Wasserstoffbindung in den Polyorthophosphiten ein bedeutendes Strukturelement dar.

Experimenteller Teil

Die phosphorige Säure H_3PO_3 und D_3PO_3 wurde durch die Reaktion des Phosphortrichlorids mit H_2O und D_2O hergestellt. Das Eisen(II)phosphit wurde in inerter N_2 -Atmosphäre durch Fällung der heißen wäßrigen Lösungen von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ und FeSO_4 in stöchiometrischem Verhältnis gewonnen. Die sauren Eisen(II)phosphite wurden in N_2 -Atmosphäre durch die Reaktion von H_3PO_3 mit $\text{FeHPO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (wie in Arbeit¹) hergestellt.

Die chemische Analyse der Ausgangsstoffe und der gewonnenen Verbindungen wurde nach Oxidation mit 65%iger Salpetersäure gravimetrisch durchgeführt. Phosphor wurde als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ unter Maskierung von Fe^{3+} mit Zitronensäure²³ und das Eisen elektrogravimetrisch²⁴ bestimmt. Titrimetrisch wurde Phosphit und zweiwertiges Eisen unter Anwendung der Cerimetrie ermittelt²⁵⁻²⁷.

Die Pulverröntgenogramme wurden mit Hilfe der Methode nach *Debye-Scherrer* unter Anwendung des Apparates Mikrometa II Firma Chirana mit der Strahlung $\text{CoK}\alpha$ gewonnen.

Zum Studium der thermischen Zersetzung in N_2 -Atmosphäre bei gleichmäßig anwachsender Temperatur im Bereiche von 298—873 K wurde das Derivatograph (MOM, Budapest) verwendet. Das Temperaturprogramm betrug 5 K/min. Als Vergleichsstoff diente Al_2O_3 .

Die magnetischen Messungen wurden nach der *Faraday*-Methode in der Modifikation nach *Terry*²⁸ durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilitäten sind Durchschnitt von je 3 Werten, die bei drei verschiedenen Intensitäten des magnetischen Feldes gemessen wurden. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde nach der *Gouy*-Methode an dem von *Julák*²⁹ konstruierten Apparate durchgeführt.

Die Elektronen-Reflexspektren wurden mit dem Apparat VSU-2 (Zeiss) gemessen. Die Spektren im Bereiche von 0,8—1 μm^{-1} wurden mit $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ überprüft.

Die Infrarot-Molekülspektren wurden mit dem Apparat UR-20 entweder als KBr-Tablette oder Nujol- bzw. Tripfen-Suspension im Bereiche von 400—4000 cm^{-1} gewonnen; Temperatur 77 und 298 K.

Die *Raman*-Spektren wurden am Apparat Jeol JRS S 1 mit der Argon-Laser-Exzitation ($\lambda = 488$ bzw. 514,5 nm), Leistung 60—70 mW, gemessen. Die Manipulationen mit den Proben beim Studium der Spektral- und magnetischen Eigenschaften wurden in einem Handschuhkasten in N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Literatur

- 1 M. Ebert und L. Kavan, Z. Chem. **18**, 78 (1978).
- 2 M. Ebert und L. Kavan, Radiochem. Radioanal. Lett. **23**, 77 (1978).
- 3 M. Ebert und L. Kavan, Mh. Chem. **106**, 1499 (1975).
- 4 M. Ebert und J. Eysseltová, Mh. Chem. **105**, 1030 (1974).
- 5 M. Ebert, Chemiker Ztg. **44**, 839 (1970).
- 6 M. Ebert und J. Eysseltová, Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 545 (1970).
- 7 B. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields. London: Wiley, 1969.
- 8 L. Kavan und M. Ebert, Coll. Czech. Chem. Commun., im Druck.
- 9 M. Ebert und J. Eysseltová, Mh. Chem. **103**, 188 (1972).
- 10 M. Ebert und M. Pelikánová, Mh. Chem. **105**, 11 (1974).
- 11 M. Ebert und J. Eysseltová, Mh. Chem. **100**, 553 (1969).
- 12 R. J. Gillespie und E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **41**, 2074 (1963).
- 13 P. Klíma, A. Muck und F. Petrů, Z. Chem. **9**, 350 (1969).
- 14 P. Klíma, A. Muck und F. Petrů, Z. Chem. **11**, 29 (1971).
- 15 G. V. Juchněvič und A. V. Karjakin, Dokl. Akad. Nauk SSR **156**, 681 (1964).
- 16 A. V. Karjakin und G. A. Krivencova, Sostojanije vody v organičeskich i neorganičeskich sojediněnjach. Moskva: Nauka, 1973.
- 17 M. Ebert und L. Kavan, Chem. Zvesti **30**, 425 (1976).
- 18 I. Lukeš, Dissertation, Karls-Universität Praha, 1975.
- 19 A. Novak, Structure and Bonding **18**, 177 (1974).
- 20 J. Pirenne, Physica **21**, 971 (1955).
- 21 M. Ebert und L. Kavan, Coll. Czech. Chem. Commun. **43**, 3317 (1978).
- 22 J. Podlaha und M. Ebert, J. Neorg. Khim. (russ.) **7**, 2185 (1962).
- 23 W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright und J. I. Hoffman, Vybrané metody anorganické analýzy. Praha: SNTL, 1958.
- 24 A. Jílek und J. Koča, Vážková analýsa a elektroanalýsa II. Praha: TVV, 1951.
- 25 K. B. Rao und G. G. Rao, Z. Analyt. Chem. **147**, 274 (1955).
- 26 G. G. Guilbaut und W. H. McCurdy, Anal. Chim. Acta **24**, 214 (1961).
- 27 M. Ebert und L. Kavan, Hutnické listy **32**, 583 (1977).
- 28 F. Vilím, Českoslov. Čas. Fys. **5**, 416 (1955).
- 29 J. Julák, Dissertation, Karls-Universität Praha, 1972.