

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
66. Jahrgang · Nr. 16 · Seite 461–492 · 21. August 1954
· FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über neue Metallate mit Sauerstoff und Fluor als Liganden

Von Prof. Dr. phil. R. SCHOLDER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
und

Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. W. KLEMM

Anorg.-Chemisches Institut der Universität Münster

Nach Vorträgen auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg am 18. September 1953

1. Teil von R. Scholder

Es wird über Darstellung und Eigenschaften, magnetochemisches Verhalten und strukturelle Zuordnung zahlreicher neuer Oxometallate (IV) und (V) der Übergangselemente Ti bis Co berichtet; sie enthalten als basische Komponente vorzugsweise Barium- bzw. Strontium, im Falle des 5-wertigen Mangans und Chroms Alkalimetalle. Dabei werden auch bemerkenswert stabile Verbindungen der ungewöhnlichen Wertigkeitsstufen Cr(IV), Cr(V), Fe(IV) und Co(IV) beschrieben. Von den bekannten Erdalkali-Molybdaten(VI) ausgehend, können entsprechende Molybdate mit 4- und 5-wertigem Mo dargestellt werden. Es wird gezeigt, daß die stark basischen Erdalkalioxide mit Metall(II)-oxyden verschiedener Übergangselemente unter Bildung gut definierter Erdalkalioxometallate (II) in Reaktion treten. Ausführliche Angaben bringen die in einiger Zeit in der „Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie“ erscheinenden Einzelarbeiten.

Einleitung

Bei den Verbindungen, über die — einem Vorschlag von Prof. W. Klemm folgend — gemeinsam berichtet wird, handelt es sich um Alkali- und Erdalkalisalze komplexer Anionen mit metallischem Zentralatom, dem Sauerstoff bzw. Fluor als Liganden zugeordnet sind. Diese Oxo- bzw. Fluorometallate enthalten als wechselndes anionisches Zentralatom eine Reihe von Übergangselementen, insbesondere der 4. Periode (Ti bis Zn), und zwar in verschiedenen Wertigkeitsstufen. Die gemeinsame Betrachtung dieser beiden Verbindungsgruppen ist durch die klassische komplex-chemische Auffassung gegeben, nach der kein prinzipieller Unterschied zwischen der Konstitution von Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen besteht.

Einer Reihe der neu dargestellten Verbindungen kommt noch dadurch allgemeineres Interesse zu, daß sie das Schwermetall in einer ungewöhnlichen Wertigkeitsstufe¹⁾ enthalten. Dabei entspricht die „Wertigkeit“ in durchaus klassischem Sinn der Zahl der vom Metallatom abgegebenen Elektronen ($Me \rightarrow Me^{n(+)} + n$ Elektronen) und ist damit gleich der Oxydationsstufe. Diese kann zumeist jodometrisch ermittelt werden; in einzelnen Fällen liefert allerdings nur die gasvolumetrische Bestimmung des bei der Auflösung in Säure entweichenden Sauerstoffs genaue Werte. Nachfolgend werden die neuen Metallate nach dem im Anion befindlichen Metall und dessen Wertigkeit geordnet besprochen.

Chromate(IV)²⁾

Frisch dargestelltes $Cr_2O_3 \cdot aq$ setzt sich bei längerem Kochen mit $Ba(OH)_2$ -Lösung mittlerer Konzentration vollkommen zu Bariumhexahydroxochromat (III) um. Nach scharfem Trocknen über P_2O_5 erhält man so ein graublaues Pulver, dem analog zu dem von R. Scholder und R. Pätsch³⁾ dargestellten Natriumsalz die Formel $Ba_3[Cr(OH)_6]_2 \cdot H_2O$ zukommt. Es wurde versucht, diese Verbindung durch Erhitzen auf höhere Temperaturen in reinem N_2 unter Wasserabgabe in ein Barium-oxochromat (III) zu überführen. Auf diese Weise gewonnene Reaktionsprodukte zeigten in Abhängigkeit von der Temperatur braune bis grüne Farbe; die über 600 °C erhitzten Präparate waren in verdünnter Mineralsäure nicht mehr vollkommen löslich. Trotz der Verwendung von reinstem Stickstoff ergab sich gleichzeitig durch jodometrische Titration ein gewisser, mit der Versuchstemperatur ansteigender Gehalt an höherwertigem Chrom, der beim Erhitzen auf etwa 900 °C einen maximalen Wert von 0,34 g-Atom aktivem Sauerstoff auf 1 Cr erreichte. Gleichzeitig konnte in dem aus der Apparatur austretenden N_2 Wasserstoff qualitativ durch $PdCl_2$ -Lösung nachgewiesen werden. Weitere Versuche wurden mit Germischen von $Ba_3[Cr(OH)_6]_2 \cdot H_2O$ und $Ba(OH)_2$ bei 900 °C in N_2 ausgeführt. Dabei ergaben alle Reaktionsprodukte mit einem Verhältnis $Ba : Cr \geq 2$ einen Oxydationswert von 0,49 bis 0,51 O aktiv auf 1 Cr, wie er für 4-wertiges Chrom gefordert wird. Sämtliche mit einem

¹⁾ Vgl. dazu W. Klemm: „Anomale Wertigkeiten“, diese Ztschr. 67, 396 [1951].

²⁾ R. Scholder u. G. Sperka, unveröffentlicht; Dissertat. G. Sperka, Karlsruhe 1953.

³⁾ R. Scholder u. R. Pätsch, Z. anorg. Chem. 220, 411 [1934].

solchen Ba/Cr-Verhältnis angesetzten Versuche lieferten ein smaragdgrünes bis schwarzgrünes Reaktionsprodukt, das in verdünnter Mineralsäure ohne jeden Rückstand löslich war. Als einzige mögliche Reaktionsgleichung ergibt sich



Den Beweis für die Richtigkeit lieferte die quantitative Bestimmung des gebildeten Wasserstoffs als H_2O durch Oxydation mit CuO ; dabei wurden 96,5% der nach Gl. (1) berechneten H_2 -Menge gefunden. Reines Barium-ortho-chromat(IV) Ba_2CrO_4 konnte durch mehrstündigiges Erhitzen von Bariumhexahydroxochromat mit der berechneten Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (1000 °C, N_2) als leuchtend smaragdgrünes Pulver erhalten werden, in dem unter dem Mikroskop vereinzelt relativ gut ausgebildete Prismen erkennbar sind. In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung unter gleichzeitiger Disproportionierung nach Cr(III) und Cr(VI) schon in der Kälte löslich; in Wasser tritt allmähliche Zersetzung ein. In derselben Weise kann auch noch ein weiteres Bariumchromat(IV) von der Formel Ba_3CrO_5 erhalten werden, wenn man von einer Mischung mit dem Verhältnis $\text{Ba} : \text{Cr} \geq 3,0$ ausgeht; dabei kann überschüssiges $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Methanol aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden. Die Verbindung Ba_3CrO_5 ist dunkler farbig als Ba_2CrO_4 , in der Durchsicht braungrün. Nach dem oben angegebenen Reaktionsverlauf oxydiert also Wasserdampf bei 800–1000 °C Cr(III) quantitativ zu Cr(VI), allerdings nur, wenn mindestens die für die Bildung von Ba_2CrO_4 erforderliche Menge $\text{Ba}(\text{OH})_2$ im Gemisch vorhanden ist. Die Vierwertigkeit des Chroms in der Verbindung Ba_2CrO_4 konnte durch die magnetochemische Untersuchung von Prof. Dr. W. Klemm, Universität Münster, voll bestätigt werden: Es wurde ein magnetisches Moment von 2,82 Magnetonen gefunden, während sich für Chrom(IV) ein Wert von 2,83 Magnetonen errechnet. Eine weitere Bestätigung lieferte das Debye-Scherrer-Diagramm von Ba_2CrO_4 , das mit dem Röntgenogramm von Ba_2TiO_4 weitgehende Übereinstimmung zeigte. Bariumchromat(IV) erhält man auch (allerdings weniger rein) durch Reduktion von $\text{BaCrO}_4/\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Gemischen mit Wasserstoff bei 400–500 °C. Schließlich kann Ba_2CrO_4 auch noch durch Symproportionierung aus Cr(VI) und Cr(III) dargestellt werden:



Die Umsetzung verläuft bei 900 °C bis 1000 °C im reinen N_2 . Die Identität der nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparate von Bariumorthochromat(IV) wurde röntgenographisch bestätigt. Versuche zur Gewinnung eines dem Ba_2TiO_4 entsprechenden Bariummetachromats(IV) BaCrO_3 führten bisher nicht zum Erfolg. Ebenso begann zunächst die Darstellung des Strontiumchromats, Sr_2CrO_4 , nicht erwarteten Schwierigkeiten. Die Oxydation von Cr(III) zu Cr(IV) durch Wasserdampf bei Gegenwart von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ gelingt ebenso wenig wie die Reduktion von $\text{SrCrO}_4/\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Gemischen mit H_2 . Dagegen kann Sr_2CrO_4 durch Symproportionierung aus SrCrO_4 , Cr_2O_3 und $\text{Sr}(\text{OH})_2$ bei etwa 800 °C rein gewonnen werden. Im Überschuß zugesetztes $\text{Sr}(\text{OH})_2$ wird aus dem Reaktionsprodukt durch kurzes Kochen mit absolutem Methanol entfernt. Sr_2CrO_4 erhält man als mikrokristallines, tief blauschwarzes glitzerndes Kristallpulver, das in verdünnten Mineralsäuren schon in der Kälte mit braungelber Farbe vollkommen löslich ist.

Von den bisher beschriebenen Verbindungen mit 4wertigem Chrom steht das von E. Huss und W. Klemm⁴⁾ dargestellte Kaliumhexafluorochromat(IV), K_2CrF_6 , den

⁴⁾ E. Huss u. W. Klemm, Z. anorg. Chem. 262, 25 [1950].

Oxochromaten(IV) am nächsten; es ist thermisch sehr viel weniger beständig und unterliegt im N_2 -Strom schon bei 300 °C einer teilweisen Disproportionierung in K_3CrF_6 und CrF_5 . Braunes, amorphes CrF_4 wurde neben rotem, leichtflüchtigem CrF_5 erstmalig von H. v. Wartenberg⁵⁾ erhalten. Aus Gleichgewichtsmessungen im System $\text{CrCl}_3/\text{Cl}_2$ schloß H. A. Dörner⁶⁾ auf die Anwesenheit von CrCl_4 in der Gasphase; später konnte braunes CrCl_4 von H. v. Wartenberg⁷⁾ durch Abschrecken aus dem Gasgemisch in fester Form isoliert werden. Mit der Frage nach der Existenz definierter Chromoxyde zwischen Cr_2O_3 und CrO_3 befassen sich eine ganze Reihe älterer Arbeiten. Hier sei lediglich auf neuere Untersuchungen von R. S. Schwartz, J. Fankuchen und R. Ward⁸⁾ und von O. Glemser, U. Haußchild und F. Trüpel⁹⁾ über den thermischen Abbau von CrO_3 und die thermische Zersetzung von Cr_2O_3 verwiesen. Danach kann an der Existenz der definierten Oxyd-Phase CrO_2 , deren Röntgeninterferenzen sich nach dem Rutilltyp indizieren lassen (O. Glemser), nicht gezweifelt werden, wenn auch stets nur durch mehr oder weniger Cr_2O_3 unreinigte Präparate (Glemser $\text{CrO}_{1,9}$) erhalten wurden. Rein formal gehört schließlich zu den Cr(IV)-Verbindungen auch das radikalartige $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ von F. Hein und W. Eissner¹⁰⁾.

Chromate(V)¹¹⁾

Über die thermische Beständigkeit der Erdalkalichromate(VI) finden sich eine Reihe, zum Teil widersprechender Literaturangaben. Nach B. Sagotschew¹²⁾ und nach V. T. Athavale und S. K. K. Jatkar¹³⁾ erleidet reines BaCrO_4 bis 1000 °C keinerlei Zersetzung. Demgegenüber stellten S. Peltier und C. Duval¹⁴⁾ bei Untersuchungen mit der Thermowave von Chevenard fest, daß BaCrO_4 nur bis 60 °C seiner Formel streng entspricht. Der Sauerstoff-Verlust bleibt jedoch auch bei 1000 °C unter 1%. Eigene Versuche zeigten, daß BaCrO_4 an Luft schon bei 200 °C innerhalb 24 h wenig Sauerstoff abgibt; bei 1000 °C ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,23%. Etwas stärkere Zersetzung tritt in strömendem N_2 auf; die Gewichtsabnahme bei 1000 °C (4 h) betrug 0,88%. Ähnlich temperaturunbeständig ist auch SrCrO_4 , das nach 4stündigem Glühen bei 1000 °C im N_2 -Strom ein Reaktionsprodukt mit 1,90% säureunlöslichem Cr_2O_3 lieferte, während CaCrO_4 bei 1000 °C zu einem beträchtlichen Teil zersetzt wird. Wie schon M. R. Nayar, H. E. Watson und J. J. Sudborough¹⁵⁾ feststellten, wird die Zersetzung von Calciumchromat durch Zusatz von CaO wesentlich gefördert. Eingehend untersuchten die thermische Zersetzung von Erdalkalichromat/Erdalkalcarbonat-Gemischen im Hochvakuum bei hoher Temperatur vor allem V. A. Athavale und S. K. K. Jatkar¹⁶⁾. Die erhaltenen Reaktionsprodukte recht verschiedener Zusammensetzung werden von den Autoren in Oxyd-Formeln mit 3- und 6wertigem Cr ($x \text{MeO}\cdot y\text{CrO}_3\cdot z\text{Cr}_2\text{O}_3$) wiedergegeben.

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Mol BaCrO_4 mit 1,5 Mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ im N_2 -Strom, so resultiert schon bei 600 °C ein

⁵⁾ H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 247, 135 [1941].

⁶⁾ H. A. Dörner, Chem. Zbl. 1939, I, 2147.

⁷⁾ H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 250, 122 [1942].

⁸⁾ R. S. Schwartz, J. Fankuchen u. R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1676 [1952].

⁹⁾ O. Glemser, U. Haußchild u. F. Trüpel, Naturwiss. 40, 317 [1953].

¹⁰⁾ F. Hein u. W. Eissner, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 362 [1926].

¹¹⁾ R. Scholder u. H. Suchy, unveröffentlicht; Dissertat. H. Suchy, Karlsruhe 1953.

¹²⁾ B. Sagotschew, Z. physik. Chem. A 182, 31 [1938].

¹³⁾ V. T. Athavale u. S. K. K. Jatkar, J. Indian Inst. Sci. 21, A, XXII, 273 [1938].

¹⁴⁾ B. Sagotschew, Z. physik. Chem. A 182, 31 [1938].

¹⁵⁾ V. T. Athavale u. S. K. K. Jatkar, J. Indian Inst. Sci. 21, A, XXII, 273 [1938].

¹⁶⁾ M. R. Nayar, H. E. Watson u. J. J. Sudborough, J. Indian Inst. Sci. 7, IV, 53 [1924].

¹⁷⁾ V. T. Athavale u. S. K. K. Jatkar, J. Indian Inst. Sci. 20, A, VIII, 55 [1937]; 21, A, XI, 119 [1938]; XV, 159 [1938]; XVII, 179 [1938]; XXIII, 273 [1938].

grünes Reaktionsprodukt mit dem Verhältnis Cr : O aktiv = 1 : 1,07. Zwischen 830 und 980 °C findet man einen Oxydationswert von 1,00 bis 1,02, wie er für 5wertiges Cr gefordert wird. Noch deutlicher zeigt die bei verschiedenen Temperaturen untersuchte Reaktion von 1,5 Mol $\text{Sr}(\text{OH})_2$ mit 1 Mol SrCrO_4 im N_2 -Strom, daß bei der Stufe des 5wertigen Chroms ein eindeutiger Haltepunkt der thermischen Zersetzung erreicht wird. Die Sauerstoff-Verhältniszahlen liegen zwischen 500 °C und 1000 °C bei 1,02 bis 0,99 O aktiv auf 1 Cr. Die grünen Reaktionsprodukte sind schon in der Kälte in verdünnter HClO_4 klar löslich. Reines Bariumchromat(V) von der Formel $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ erhält man am einfachsten bei der Umsetzung von 1,0 Mol BaCrO_4 mit 0,50 Mol BaCO_3 im Sauerstoff-freien N_2 -Strom bei 1000 °C:



Für Mengen von etwa 2 g genügt eine Erhitzungsdauer von 4 Stunden. Man erhält $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ in ausgezeichneter Reinheit als schwarzgrünes, mikrokristallines Pulver (z. B. gef. 16,16% Cr, 63,78% Ba, 5,01% O akt.; ber. 16,15% Cr, 63,98% Ba, 4,97% O akt.). Das tertiäre Bariumchromat(V) wird durch H_2O allmählich zersetzt; in verdünnten Säuren ist es unter Disproportionierung zu Chrom(III) und Chrom(VI) vollkommen löslich. Die Debyeogramme von $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ und $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ sind außerordentlich ähnlich; aus der Verschiebung der Linien ergibt sich, daß die Gitterkonstante von $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ etwas größer ist als die des tertiären Bariumphosphats. Die magnetochemische Untersuchung durch Prof. Dr. W. Klemm ergab ein magnetisches Moment von 1,71 bzw. 1,73 Magnetonen, in bester Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 1,73 Magnetonen. $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ ist auch durch Oxydation von $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$ durch Luft bei etwa 1200 °C erhältlich; dabei muß nach Beendigung der Oxydation auf Stickstoff umgeschaltet werden. Das entsprechende dunkelgrüne Chromat(V) des Strontiums $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ kann durch mehrstündigiges Erhitzen eines Gemisches von 1,0 Mol SrCrO_4 mit 0,50 Mol $\text{Sr}(\text{OH})_2$ bzw. SrCO_3 auf 1000 °C im gereinigten N_2 -Strom leicht dargestellt werden.

Setzt man BaCrO_4 mit einem erheblichen Überschuß an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ um und versucht nun, das überschüssige $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Extraktion mit CH_3OH zu entfernen, so kommt man auch bei erschöpfernder Methanol-Behandlung nicht zu dem erwarteten Verhältnis $\text{Ba}/\text{Cr} = 1,50$, sondern zu einer Ba-Verhältniszahl 1,65–1,70. Diese Verhältniszahl entspricht ziemlich genau dem für den Apatit-Typus geforderten Wert 1,67 (z. B. $\text{Ca}/\text{P} = 1,667$ im Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Die Vermutung, daß in den mit überschüssigem Erdalkalihydroxyd erhaltenen und anschließend mit Methanol extrahierten Reaktionsprodukten Verbindungen vom Typus des Hydroxyl-Apatits mit Chromat(V) und Ba bzw. Sr als kationischem Bestandteil vorliegen, konnte nicht nur analytisch, sondern auch röntgenographisch durch Vergleich mit natürlichem Apatit bestätigt werden. Zur Darstellung eines sehr reinen Bariumchromat-Apatits $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})$ werden etwa gleiche Mengen BaCrO_4 und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gemischt und im feuchten N_2 -Strom auf 600 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird einige Stunden mit Methanol geschüttelt, getrocknet und anschließend noch etwa 3 h bei 1000 °C im feuchten N_2 -Strom geäugt. Entsprechend kann auch $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})$ erhalten werden. Der Barium-chromat-Apatit ist im trockenen N_2 nur unterhalb 600 °C, im feuchten dagegen bis 1000 °C beständig. Bei der Strontium-Verbindung ging die Apatit-Struktur im trockenen N_2 -Strom erst über 850 °C in die des tertiären Erdalkalichromats(V) über. In

diesem Zusammenhang ist eine Angabe von C. Minguzzi¹⁷⁾ interessant, der bei der thermischen Umsetzung von Gemischen aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und CaCrO_4 unter Zusatz von CaCl_2 als Flußmittel Apatite mit einem gewissen Gehalt an 3- und 6wertigem Chrom im ungefähren Verhältnis 1 : 2 erhielt. Nach Ansicht des Autors treten dabei $2 \text{Cr}^{6+} + 1 \text{Cr}^{3+}$ an Stelle von 3P^{5+} isomorph in das Apatitgitter ein. Nachdem es nunmehr gelungen ist, reinen Chromat(V)-Apatit herzustellen, besteht wohl kein Zweifel, daß in den von Minguzzi beschriebenen chromathaltigen Apatiten Cr^{6+} an Stelle von P^{5+} getreten ist. Eine ausführliche Untersuchung solcher Mischkristalle hat J. Krause bei Prof. Klemm durchgeführt; vgl. dazu den 2. Teil dieser Mitteilung.

Weitere Versuche galten der Darstellung von tertiärem Calciumchromat(V), dessen Existenz sichergestellt werden konnte, wenn es auch bisher nicht rein gewonnen wurde.

Versuche zur Darstellung von Alkalichromaten(V)¹⁸⁾
(I)
vom Typ Me_3CrO_4 führten beim Lithiumchromat(V) rasch zum Erfolg. Man erhält reines Li_3CrO_4 durch Umsetzung der berechneten Mengen von Li_2O bzw. Li_2CO_3 mit Li_2CrO_4 im N_2 -Strom bei 700 °C bis 800 °C. Für den röntgenographischen Vergleich wurden die Verbindungen Li_3VO_4 und Li_3MnO_4 (s. u.) herangezogen. Die Linienmuster dieser drei Lithium-oxo-metallate(V) stimmen völlig überein.

In neuester Zeit gelang schließlich auch noch die Darstellung von reinem, dunkelgrünem Natriumchromat(V), Na_3CrO_4 , durch vorsichtigen Umsatz im N_2 -Strom, wobei die Temperatur langsam von 330 °C auf 500 °C gesteigert wird, nach folgender Gleichung:



Die Debyeogramme von Na_3MnO_4 (s. u.) und Na_3CrO_4 sind völlig identisch.

Bezüglich der bisher dargestellten Cr(V)-Verbindungen kann auf die Zusammenfassung von W. Klemm¹⁹⁾ verwiesen werden, die lediglich durch die von A. G. Sharpe und A. A. Woolf²⁰⁾ in neuester Zeit beschriebenen Oxo-fluorosalze $\text{K}[\text{CrOF}_4]$ und $\text{Ag}[\text{CrOF}_4]$ zu ergänzen ist. Die schon unter CrO_2 zitierten Arbeiten von R. S. Schwartz und von O. Glemser befassen sich auch mit der Oxydphase Cr_2O_5 .

Manganate(V)

Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß Alkali- und Erdalkalimanganate, die das Mangan nach heutiger Kenntnis in der 5. Wertigkeitsstufe enthalten, schon vor langer Zeit beobachtet wurden. Allerdings wurde in keinem Falle erkannt, daß es sich bei den nicht in reiner Form vorliegenden Reaktionsprodukten um Verbindungen mit 5-wertigem Mangan handelte. So erhielt Rosenstiehl²¹⁾ bei der thermischen Umsetzung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und MnO_2 einen grünen „manganensauren Baryt“. Dieses sog. „Kasseler Grün“ ist zweifellos identisch mit dem von V. Auger und M. Billy²²⁾ dargestellten und als Mangani-Manganat bezeichneten grünen Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen eines Gemisches von KMnO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Alkalinitrat erhalten wurde. Bei Untersuchungen über die Manganat-Schmelze kam O. Sackur²³⁾ zu der Auffassung, daß sich als Endprodukte Alkalimanganate mit 4- und 6-wertigem Mn ($\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O}$ bzw. $\text{Mn}_5\text{O}_{14} \cdot 8 \text{K}_2\text{O}$) bilden. V. Auger²⁴⁾ erhielt beim Eintragen des Schmelzproduktes aus $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$ in hochkonzentrierte Natronlauge ein kristallines, blaues Natriummanganmanganat der Zusammensetzung $\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 3,5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Es ist das besondere Verdienst von H. Lux²⁵⁾, daß er im Gegensatz zu allen

¹⁷⁾ C. Minguzzi, Periodica Mineral. 12, 343 [1941]; Chem. Zbl. 1942, I, 2857.

¹⁸⁾ R. Schölder u. H. Schwarz, unveröffentlicht.

¹⁹⁾ W. Klemm, diese Ztschr. 63, 397 [1951].

²⁰⁾ A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, J. chem. Soc. [London] 1957, 798.

²¹⁾ Rosenstiehl, J. Pharm. (3) 46, 344 [1864].

²²⁾ V. Auger u. M. Billy, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 138, 500 [1904].

²³⁾ O. Sackur, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 381 u. 448 [1910]; Z. Elektrochem. 16, 649 [1910]; Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 777 [1911].

²⁴⁾ V. Auger, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 150, 470 [1910].

²⁵⁾ H. Lux, Z. Naturforsch. 7, 281 [1946].

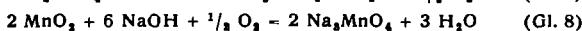
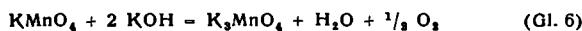
früheren Autoren als Erster erkannte, daß das Mangan in dem blauen, gut kristallisierten Salz, das er bei der Reduktion von KMnO_4 mit Na_2SO_3 in starker Natronlauge erhielt, ausschließlich 5-wertig vorlag; er formulierte die Verbindung als $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Alkalimanganate (V)

Unsere Untersuchungen²⁶⁾ befaßten sich zunächst mit dem thermischen Verhalten von K_2MnO_4 im O_2 - oder N_2 -Strom bei 500°–830 °C. Aus der quantitativen Aufarbeitung ergab sich, daß die thermische Zusammensetzung nicht, wie man erwarten konnte, zu K_2MnO_3 führt, sondern in der Hauptsache nach folgender Gleichung verläuft:



Nur in kleinerer Menge entsteht dabei auch K_2MnO_3 . Beispielsweise wurde gefunden, daß von dem als K_2MnO_4 eingesetzten Mn(VI) nach 3ständigem Erhitzen im N_2 -Strom auf 830 °C 59,4% als K_3MnO_4 , 29,7% als $\text{MnO}_{1,76}$, 9,9% als K_2MnO_3 und 1,0% als K_2MnO_4 vorlagen. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Mitteilung von O. Glemser und G. Butenuth²⁷⁾ verwiesen über „Veränderungen von KMnO_4 im Elektronenstrahl im Vergleich zur thermischen Zersetzung“. Die überraschend leichte Bildung von K_3MnO_4 aus K_2MnO_4 nach Maßgabe des vorhandenen Kaliums (Gl. 5) führte zwangsläufig zur Reindarstellung der wasserfreien Alkali-Manganate(V) auf thermischem Wege nach folgenden Gleichungen:



Um den Oxydationswert des 5wertigen Mangans genau zu erreichen, muß etwas überschüssiges Alkalihydroxyd zugesetzt werden, das jedoch durch anschließende Verdampfung bei 800 °C entfernt werden kann, so daß man die wasserfreien Alkalimanganate(V) in reiner Form erhält (z. B. gef. für K_3MnO_4 23,15% Mn, 49,21% K, 10,09% O aktiv; ber. 23,25% Mn, 49,65% K, 10,16% O aktiv). Die in geeigneter Weise hergestellte Mischung der Ausgangsstoffe wird im N_2 - bzw. O_2 -Strom einige Stunden auf 700°–800 °C erhitzt. Die wasserfreien Alkalimanganate(V) bilden dunkelblaue, mikrokristalline Pulver; K_3MnO_4 ist in kalter, konz. Kalilauge mit tiefblauer Farbe so außergewöhnlich leicht löslich, daß nur unter extremen Bedingungen die Bildung eines blauen, in Rhomboedern kristallisierenden K_3MnO_4 -Hydrats beobachtet werden konnte.

Das nach H. Lux²⁸⁾ aus 30proz., kalter Natronlauge erhältliche Natriummanganat(V)-hydrat enthält nach unseren Untersuchungen $\frac{1}{2}$ Mol NaOH in additiver chemischer Bindung und nicht 10, sondern 12 Mol H_2O ; es kommt ihm daher die Formel $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{NaOH} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zu. Das blaue Salz kann über P_2O_5 ohne Zersetzung praktisch vollständig entwässert werden; es färbt sich dabei intensiv grün. Aus einer NaOH-Schmelze konnte überdies noch die in langen, tiefblauen Nadeln kristallisierende Additionsverbindung $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot \text{NaOH}$ ²⁸⁾ isoliert werden. Nach P. Askenasy und S. Klonowski²⁹⁾ beträgt der Sauerstoff-Dissiationsdruck von Kaliummanganat(VI) bei 668 °C 763 Torr; dagegen ist K_3MnO_4 in O_2 -Atmosphäre bis etwa 1000 °C beständig. Wie schon H. Lux²⁸⁾ zeigte, disproportionieren die Alkalimanganate(V) in wässriger Lösung augenblicklich unter Bildung von Manganat(VI) und MnO_2 . Dabei bildet sich zumeist, wie Versuche ergaben, auch et-

²⁶⁾ R. Scholder u. H. Waterstradt, unveröffentlicht; Dissertation. H. Waterstradt, Karlsruhe 1953.

²⁷⁾ O. Glemser u. G. Butenuth, Optik 10, 42 [1953].

²⁸⁾ R. Scholder u. D. Fischer, unveröffentlicht.

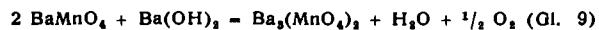
²⁹⁾ P. Askenasy u. S. Klonowski, Z. Elektrochem. 16, 104 [1910].

was O_2 ³⁰⁾). Dieser Zerfall kann nur durch hohe Konzentration an Alkalihydroxyd (30–40%) unter gleichzeitiger Kühlung hintangehalten werden. In gekühltem KOH-haltigem Äthanol ist K_3MnO_4 einige Zeit beständig, während in Methanol sogleich Zersetzung eintritt.

Schließlich gelang auch noch die Darstellung von leuchtend blaugrünem Lithiummanganat(V) durch Umsetzung von LiMnO_4 mit überschüssigem LiOH bei 124 °C. In reinem H_2O disproportioniert Li_3MnO_4 augenblicklich unter Violettfärbung der Lösung; in 3proz. LiOH-Lösung von 0 °C ist es längere Zeit beständig, ebenso in absolutem CH_3OH .

Erdalkalimanganate (V)³¹⁾

Von den Erdalkalimanganaten(V) ist das smaragdgrüne Bariumsalz $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ besonders leicht erhältlich. Man kann wohl allgemein sagen, daß $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ stets gebildet wird, wenn man ein Oxyd oder Oxyhydrat des 2-4wertigen Mangans mit BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder BaO_2 im molaren Verhältnis $\text{Mn} : \text{Ba} = 1 : 1,5$ im O_2 -Strom auf 800°–900 °C erhitzt. Ferner erhielten wir $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$ bei 900 °C im O_2 -Strom auch nach folgenden Reaktionen:



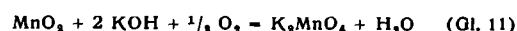
Blaugrünes Strontiummanganat(V) $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$ wurde durch Oxydation des Hydroxosalzes $\text{Sr}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{32)}$ mit O_2 bei 250°–350 °C dargestellt; das dabei freiwerdende 1 Mol $\text{Sr}(\text{OH})_2/2 \text{Mn}$ konnte aus dem Reaktionsprodukt durch siedendes Methanol oder siedende 2proz. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung nur zu einem kleineren Teil entfernt werden.

Besonderes Interesse kommt noch der Darstellung eines Bariummanganats(V) vom Typus des Hydroxylapatits $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$ durch W. Klemm³³⁾ zu; die Verbindung wurde durch Umsetzung von Mn_2O_3 mit BaO_2 im feuchten O_2 -Strom erhalten. Damit ist die Apatitstruktur gleichermaßen für Chromat(V) und Manganat(V) nachgewiesen.

Sehr einfach lassen sich die Manganate(V) des Bariums und Strontiums auch aus Lösung gewinnen. Reduziert man violettschwarzes BaMnO_4 in siedender 36proz. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung durch tropfenweise Zugabe von 10proz. Äthanol, so schlägt die Farbe der Suspension nach grün um unter Bildung von $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Analog erhält man einen leicht filtrierbaren blaugrünen Niederschlag von Strontiummanganat(V), wenn KMnO_4 in 6proz. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung bei 60–70 °C mit einer zur quantitativen Reduktion nicht ausreichenden Menge $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt wird.

Die technische Manganat-Schmelze³⁴⁾

Ziel der technischen Manganat-Schmelze ist die möglichst quantitative Überführung von MnO_2/KOH -Gemischen durch Lufoxidation bei 250–300 °C in K_2MnO_4 nach der bekannten Gleichung



Das aus der Schmelze durch verdünnte KOH-Lösung extrahierte K_2MnO_4 wird dann am besten elektrolytisch zu KMnO_4 oxydiert. Obwohl K_2MnO_4 nach Gl. 11 sehr

³⁰⁾ R. Scholder u. H. J. Stöcker, unveröffentl.

³¹⁾ R. Scholder u. B. Zorn, unveröffentlicht; Dissertation. B. Zorn, Karlsruhe 1953. – Die Erdalkalimanganate (V) wurden auch von N. Schmahl u. W. Eckert (unveröffentl.); Dissertation. W. Eckert, Marburg 1950) und von W. Klemm bearbeitet (vgl. W. Klemm, diese Ztschr. 63, 398 [1951]).

³²⁾ R. Scholder u. A. Kolb, Z. anorg. Chem. 264, 209 [1951].

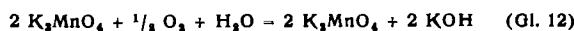
³³⁾ Vgl. den Teil II dieser Mitteilung.

³⁴⁾ Vgl. K. Winnacker u. E. Weingärtner: Chem. Technologie, 2. Band, Anorgan. Technologie II, Carl Hanser-Verlag München 1950, S. 506ff.

leicht gebildet wird, begegnete die quantitative Oxydation von Braunstein zu K_2MnO_4 in der Technik doch erheblichen Schwierigkeiten. Über sehr eingehende Versuche zur Manganat-Schmelze, besonders über die Abhängigkeit der Ausbeute an K_2MnO_4 vom MnO_2 /KOH-Verhältnis und von der Temperatur berichteten 1919 und 1923 H. J. Schlesinger und Mitarbeiter³⁵⁾. Dabei konnten sie zeigen, daß die Anwesenheit von Wasserdampf in der Gasphase für die möglichst quantitative K_2MnO_4 -Bildung von größter Bedeutung ist. Entsprechende Untersuchungen über den Einfluß des Wasserdampf-Partialdrucks auf die K_2MnO_4 -Ausbeute unternahm auch W. Müller³⁶⁾ im Werk Bitterfeld der ehemaligen I.G.-Farbenindustrie. H. J. Schlesinger erklärt den günstigen Einfluß des Wasserdampfs bei der Manganat-Schmelze durch dessen zersetzenende Wirkung auf ein intermediär gebildetes sog. „Kaliummanganat“³⁷⁾, für das Schlesinger die Formulierung $3 K_2MnO_4 \cdot 2 K_2MnO_3 \cdot K_2O$ vorschlägt, während dieser Doppelverbindung nach O. Sackur³⁸⁾ die Zusammensetzung $Mn_5O_{12} \cdot 8 K_2O = 3 K_2MnO_4 \cdot 2 K_2MnO_3 \cdot 3 K_2O$ zukommen soll.

Die oben beschriebene, thermische Darstellung von K_3MnO_4 — unter anderem aus MnO_2 , KOH und O_2 gemäß Gl. 8 — ließ vermuten, daß das sog. Kaliummanganat von Sackur und Schlesinger in der Hauptsache Kaliummanganat(V) ist mit einem gewissen, wechselnden Gehalt an K_2MnO_4 . Eigene Versuche³⁹⁾ über den Reaktionsverlauf bei der Manganat-Schmelze lieferten hierfür den experimentellen Beweis, klärten gleichzeitig die Funktion des Wasserdampfes für eine quantitative Überführung von MnO_2 in K_2MnO_4 und gaben weiterhin Aufschluß über die der Technik längst bekannte Tatsache, daß die Ausbeute an Manganat(VI) bei der Schmelze mit NaOH sehr viel geringer ist als bei der KOH-Schmelze und nur 30–40% des verwendeten MnO_2 beträgt. Unsere Ergebnisse lassen sich, wie folgt, kurz zusammenfassen: Bei der Oxydation von MnO_2 /KOH-Gemischen mit trockenem O_2 entsteht außer K_2MnO_4 stets auch K_3MnO_4 , dessen Menge vom Alkaliverhältnis KOH/ MnO_2 und von der Temperatur sehr stark abhängig ist. Bei der Behandlung der Schmelze mit eiskalter 50proz. Kalilauge geht K_3MnO_4 , das selbst in 50proz. Kalilauge sehr leicht löslich ist, praktisch quantitativ mit rein blauer Farbe in Lösung und kann somit nach Menge und Oxydationswert analytisch erfaßt werden. K_2MnO_4 ist unter den angegebenen Bedingungen nahezu unlöslich; es kann anschließend mit verdünnter Natronlauge leicht und vollständig von nicht umgesetztem MnO_2 als tiefgrüne Lösung getrennt werden. Proben aus technischen Manganat-Schmelzen, die uns von der Carus Chemical Comp. La Salle, Illinois, USA, liebenswürdigweise zur Verfügung gestellt wurden, ergaben ebenfalls stets einen gewissen Gehalt an K_3MnO_4 .

Reines K_3MnO_4 wird bei 250 °C im feuchten O_2 -Strom praktisch quantitativ zu K_2MnO_4 oxydiert:



Im feuchten Stickstoff-Strom tritt — entgegen der Erwartung — keine Disproportionierung von K_3MnO_4 in K_2MnO_4 und MnO_2 ein; K_3MnO_4 bleibt als solches erhalten.

Ebensowenig wird K_3MnO_4 im trockenen Sauerstoff-Strom verändert; es wird nicht zu K_2MnO_4 oxydiert (Vers.-Temp. 250°–500 °C). Wesentlich anders verhält sich Na_3MnO_4 , das auch im feuchten O_2 -Strom nicht zu

³⁵⁾ H. J. Schlesinger, R. D. Mullinix u. S. Popoff, Ind. Engng. Chem. 11, 317 [1919]; H. J. Schlesinger, V. T. Jackson u. E. J. Cordrey, ebenda 15, 53 [1923].

³⁶⁾ Mündliche Mitteilung.

³⁷⁾ Richtiges Kalium-manganat-manganat.

³⁸⁾ R. Scholder, H. J. Stöcker u. H. Waterstradt, unveröffentl.

Na_2MnO_4 oxydiert wird. Es kommt hinzu, daß Na_2MnO_4 im O_2 -Strom wesentlich unbeständiger ist als K_2MnO_4 ; es verliert schon bei 300 °C Sauerstoff, während K_2MnO_4 bis mindestens 600 °C beständig ist.

Bei der Oxydationsschmelze von MnO_2 mit NaOH bildet sich daher fast ausschließlich nicht weiter oxydierbares Na_3MnO_4 ; es erscheint sogar zweifelhaft, ob überhaupt Na_2MnO_4 in kleineren Anteilen gebildet wird. Bei der anschließenden Extraktion mit verdünnter Lauge tritt so gleich Disproportionierung ein, so daß nur die Hälfte des gebildeten Na_3MnO_4 als Na_2MnO_4 in Erscheinung tritt. In Übereinstimmung damit erhält man nach E. Proffit³⁹⁾ bei der NaOH-Schmelze ($NaOH/MnO_2 = 2,5$; 250°–400 °C) eine maximale Ausbeute von 40,2% Na_2MnO_4 . Derselben Disproportionierung unterliegt natürlich auch der K_3MnO_4 -Anteil in der KOH-Schmelze.

Ferrate(IV)⁴⁰⁾ und Cobaltate(IV)⁴¹⁾

Es wurde beobachtet, daß durch doppelte Umsetzung von reinstem K_3FeO_4 mit $Ba(CH_3CO_2)_2$ dargestelltes, braunes $BaFeO_4 \cdot aq$ — allerdings nur unter bestimmten Bedingungen der Waschung, Trocknung und Aufbewahrung — im Verlaufe von Tagen oder Wochen bei Zimmertemperatur unter definierter Sauerstoff-Abgabe in tiefschwarzes Bariummetaferrat(IV), $BaFeO_3 \cdot aq$, übergeht. Sehr viel rascher vollzieht sich dieser Übergang von Fe(VI) nach Fe(IV), wenn frisch dargestelltes $BaFeO_4$ in 50proz. Kalilauge etwa 10 min auf 90 °C erwärmt wird; die anhaftende Kalilauge kann nach der Filtration durch Waschen mit eiskaltem Methanol vollständig entfernt werden. Das unter diesen milden Bedingungen dargestellte $BaFeO_3 \cdot aq$ unterliegt in H_2O einem allmählichen Zerfall unter Abspaltung von $Ba(OH)_2$ und O_2 .

Sehr bemerkenswert ist das thermische Verhalten von $BaFeO_4 \cdot aq$ ($aq = 0,5$ –0,8 Mol H_2O) im O_2 -Strom⁴²⁾. Bei niedrigen Temperaturen findet weitgehende Zersetzung statt; so lagen z. B. nach 2ständigem Erhitzen auf 187 °C 64% des Fe 3-wertig, der Rest 4-wertig vor. Von 400 °C ansteigend wird unter Bildung von Fe(IV) wieder Sauerstoff aufgenommen, so daß bei 800°–900 °C bis zu 90% des $BaFeO_4$ als $BaFeO_3$ vorhanden waren. Zu einem ebenfalls etwa 90proz. $BaFeO_3$ (Rest Bariumferrat(III)) gelangt man auch durch Umsetzen eines Gemisches von $Fe_2O_3 + 2 BaO$ bei 800–900 °C im O_2 -Strom. Dieses thermisch dargestellte $BaFeO_3$ unterscheidet sich nicht wesentlich von dem beschriebenen tiefschwarzen $BaFeO_3 \cdot aq$; es ist dunkelgrau und gegen H_2O indifferent. Erstmalig in nahezu reiner Form dargestelltes $SrFeO_4 \cdot aq$ kann bei 700 °C im O_2 -Strom in grauschwarzes $SrFeO_3$ überführt werden.

Als besonders geeignete Ausgangsstoffe für die weiteren Versuche erwiesen sich die zu diesem Zweck erstmalig dargestellten Hydroxoferrate(III) des Bariums und Strontiums, $Ba_3[Fe(OH)]_6 \cdot H_2O$ bzw. $Sr_3[Fe(OH)]_6$. Sie sind als weiße, mikrokristalline Pulver durch Umsetzung einer konz. $Ba(OH)_2$ - bzw. $Sr(OH)_2$ -Lösung mit $Fe(ClO_4)_3$ -Lösung in der Siedehitze leicht rein erhältlich. Diese Hydroxoferrate(III) können bei 300 °C (Ba-Salz) bzw. 400°–500 °C (Sr-Salz) mit O_2 praktisch quantitativ zu Fe(IV)-Verbindungen oxydiert werden:



³⁹⁾ E. Proffit, D.D.R.-Pat. 17 [1951].

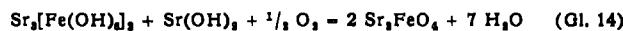
⁴⁰⁾ R. Scholder, Z. Elektrochem. 56, 879 [1952]; Dissertat. W. Zeiss, Karlsruhe 1953.

⁴¹⁾ R. Scholder u. H. Weller, unveröffentlicht; Dissertat. H. Weller, Karlsruhe 1953.

⁴²⁾ R. Scholder u. F. Kindervater, unveröffentl.

Das nach Gl. 13 scheinbar „freie“ Erdalkalihydroxyd bildet dabei sehr wahrscheinlich eine Additionsverbindung mit dem Erdalkalimetaferrat(IV); es ist nicht extrahierbar, ohne daß das Reaktionsprodukt weitgehend zersetzt wird.

Besonders leicht zugänglich sind die Orthoferrate(IV) von Barium und Strontium. So erhält man reines, schwarzes Strontiumorthoferrat(IV) bei 800 °C im O₂-Strom gemäß



Man setzt 0,5–1 Mol Sr(OH)₂ im Überschuß zu; dieses kann anschließend durch kaltes, absolutes Methanol leicht herausgelöst werden. Sr₂FeO₄ ist bis mindestens 900 °C im O₂-Strom beständig; durch H₂O wird es allmählich unter Bildung von braunem Fe₂O₃·aq zersetzt.

Bei der Darstellung von Ba₂FeO₄ aus Ba₂[\text{Fe}(\text{OH})₆]₂·H₂O und Ba(OH)₂ (800°–900 °C; O₂) darf nur die berechnete Menge Ba(OH)₂ zugesetzt werden, da noch ein weiteres Bariumferrat(IV) von der Formel Ba₃FeO₅ existiert, das – analog Ba₃CrO₅ (s. o.) – ebenfalls erhalten wurde; Ba₃FeO₅ wird durch H₂O sehr viel rascher zersetzt als Ba₂FeO₄. In verdünnten Säuren sind sämtliche Ferrate(IV) leicht löslich unter Übergang in Fe(III)-salze. Abschließend sei erwähnt, daß auch noch die Metaferrate(IV) Li₂FeO₃ und Ag₂FeO₃ erhalten wurden. Versetzt man kalte AgNO₃-Lösung mit einer Lösung von K₄FeO₄, so fällt unter gleichzeitiger O₂-Entwicklung ein tiefschwarzer, gut filtrierbarer Niederschlag von Ag₂FeO₃·aq aus, der mit eiskaltem C₂H₅OH ohne merkliche Zersetzung gewaschen werden kann⁴².

Bei genauerer Durchsicht der Literatur stellten wir nachträglich fest, daß L. Moeser und H. Borck⁴³ schon 1909 die Bildung schwarzer Erdalkaliferrate beobachteten, in denen nach Ansicht der Autoren „das Eisen sehr wahrscheinlich als vierwertig anzusehen ist“. Sie setzten ein Gemisch von Fe(NO₃)₃ + Sr(NO₃)₂ bzw. Fe(OH)₃ + Ba(OH)₂ im O₂-Strom bei 400°–600 °C um und erhielten so Ferrate(IV), die allerdings noch erheblich durch Fe₂O₃ verunreinigt waren, wodurch die Erkennung der Wertigkeitsstufe des Fe erschwert wurde.

Cobaltate(IV)⁴⁴

Den Ferraten(IV) entsprechen die Cobaltate(IV); allerdings konnte bisher der volle Oxydationswert für Co(IV) nur mit BaO als basischer Komponente erreicht werden. Erhitzt man 1,0 Mol Co(OH)₂ im Gemisch mit 2,0 Mol Ba(OH)₂ oder auch BaCO₃ im O₂-Strom auf etwa 1050 °C, so bildet sich in glatter Reaktion sehr reines, rotbraunes, mikrokristallines Ba₂CoO₄, das gegen kaltes CH₃OH beständig ist, während es durch H₂O allmählich zersetzt wird. Auf die Existenz dieser Verbindung schlossen schon N. Schmahl und G. Arnoldy⁴⁴) aus Gleichgewichtsmessungen beim isothermen Abbau von Co₂O₃/BaO₂-Gemischen. Wir konnten weiterhin die Existenz der dunkelrotbraunen Verbindung Ba₂CoO₅ nachweisen, die bei 1050 °C aus den berechneten Mengen von Co(OH)₂ und Ba(OH)₂ im O₂-Strom erhältlich und gegen Feuchtigkeit in hohem Maße empfindlich ist. Als weiteres Ausgangsprodukt für die Darstellung von Ba₂CoO₄ bietet sich das Hydroxosalz Ba₂[\text{Co}(\text{OH})₆]⁴⁵) an, dessen Darstellung in sehr reiner Form zunächst durchgeführt wurde. In dieser Verbindung kann das 2-wertige Kobalt schon bei 300°–400 °C durch O₂ quantitativ zu 4-wertigem aufoxidiert werden; dabei werden jedoch nur 1,5 bis 2 Mol H₂O frei. Es entsteht also nicht Ba₂CoO₄, vielmehr bilden sich tiefschwarze, hydroxylhaltige Verbindungen (analog Fe(IV), s. o.), deren wasserreichster Grenz-

⁴³) L. Moeser u. H. Borck, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4279 [1909].

⁴⁴) N. Schmahl u. G. Arnoldy, unveröffentlicht; G. Arnoldy, Dissertation, Marburg/L. 1951.

⁴⁵) R. Scholder u. H. Weber, Z. anorg. Chem. 216, 159 [1934].

typ sehr wahrscheinlich der Bruttoformel 2 CoO₂·BaO·3 Ba(OH)₂ entspricht. Die Oxydation von Ba₂[\text{Co}(\text{OH})₆] zu Ba₂CoO₄ erfordert eine Temperatur von etwa 1050 °C.

Vanadate(IV)⁴⁶)

Es lag nahe, die bisher beschriebenen Erdalkali-Oxometallate(IV) des Co, Fe, Mn und Cr durch Darstellung der entsprechenden Vanadln-Verbindungen im Sinne des Periodensystems an die bekannten Erdalkalititanate(IV) anzuschließen. Von Vanadaten mit 4-wertigem Vanadin wurden die Verbindungen Mg₂VO₄, MgVO₃ und Zn₂VO₄ bereits von W. Rüdorff und B. Reuter⁴⁷) beschrieben. Nahezu rein erhielten wir bisher BaVO₃, SrVO₃, Ba₂VO₄ und Sr₂VO₄ in Form grauer, mikrokristalliner Pulver; sehr wahrscheinlich existieren auch die Verbindungen Ba₂V₂O₅, Sr₂V₂O₅ und Ba₂VO₅. Die Darstellung aus reinstem VO₂ und BaO bzw. SrO erfordert absoluten Ausschluß von O₂, H₂O und CO₂ und geschieht daher am besten im Hochvakuum bei 1100° bis 1200 °C. Die Reaktionen verlaufen ausgesprochen träge, die quantitative Umsetzung erfordert daher lange Zeit; evtl. Basenüberschuß kann nachträglich durch Extraktion mit CH₃OH entfernt werden. Die dargestellten Vanadate(IV) sind in verd. Säuren leicht löslich. Prüfung auf hydrolytische Spaltung mit SrVO₃ und Sr₂VO₄ ergab, daß selbst bei der Einwirkung von H₂O bei 80 °C nur sehr wenig Sr(OH)₂ abgespalten wird.

Röntgenographische Untersuchung

Zu den neu dargestellten Erdalkalimetallaten(IV) der Elemente V bis Co kommen die schon bekannten Titanate(IV) und Manganate(IV) hinzu, ebenso das 1951 von L. A. Wooten und J. J. Lander⁴⁸) beschriebene Bariummetallnickelat(IV), BaNiO₃.

Vom Typus der Metamallate Ba- bzw. SrMeO₃ fehlen bisher entsprechende Verbindungen von Cr(IV) und Co(IV). Soweit bisher Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht wurden, ergab sich stets, daß diese Metamallate – wie zu erwarten – strukturell dem Perowskit-Typus zuzuordnen sind. Von den Orthometallaten(IV) Ba₂- bzw. Sr₂MeO₄ der Elemente Ti bis Ni sind die Verbindungen Sr₂CoO₄, Sr₂NiO₄ und Ba₂NiO₄ bisher nicht nachgewiesen. Nach Ausweis der Röntgendiagramme liegen bei diesem Typus zwei verschiedene Gitterstrukturen vor. Die Bariumorthometallate (ausgenommen Ba₂MnO₄!) liefern das schon von H. P. Rooksby⁴⁹) angegebene Pulverdiagramm des Ba₂TiO₄, das mit dem des Ba₂SiO₄ übereinstimmt. Das Diagramm der Strontium-Verbindungen, das auch bei Ba₂MnO₄ vorzuliegen scheint, ist davon verschieden. Die Pulverdiagramme der Verbindungen vom Typus Sr₂MeO₄ stimmen nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von D. Balz und K. Plieth (Karlsruhe-Berlin) mit dem Diagramm des K₂[NiF₄] so weitgehend überein, daß Gleichheit der Gitterstruktur angenommen werden kann. Die Auffindung der Metallate(IV) vom Typus Ba₂MeO₆ (Me = V, Cr, Fe, Co) legte die Darstellung der entsprechenden Ti- und Mn-Verbindung nahe. Ba₂TiO₅⁵⁰) wurde auch tatsächlich erhalten, Ba₂MnO₅ dagegen nicht und ebensowenig irgend eine Sr-Verbindung vom Typus Sr₂MeO₆. Dies dürfte in unmittelbarem Zusammenhang mit der den Strontium-orthometallaten(IV) entsprechenden Gitterstruktur des Ba₂MnO₄ stehen.

⁴⁶) R. Scholder u. A. Krettl, unveröffentlicht; Dissertation, A. Krettl, Karlsruhe 1953.

⁴⁷) W. Rüdorff u. B. Reuter, Z. anorg. Chem. 253, 177 [1947].

⁴⁸) L. A. Wooten u. J. J. Lander, J. amer. Chem. Soc. 73, 3452 [1951].

⁴⁹) H. P. Rooksby, Nature [London] 159, 609 [1947].

⁵⁰) Dissertation, H. Weiler, Karlsruhe 1953.

Molybdate(IV) und (V)⁶¹⁾

Von den homologen Elementen der Reihe Ti bis Co wurde zunächst das Molybdän mit dem Ziel der Darstellung von Molybdaten(IV) und (V) in Angriff genommen. Bei Versuchen, Erdalkalimolybdat(VI) analog den Erdalkalichromaten(VI) im Gemisch mit Erdalkalihydroxyd thermisch im N₂-Strom abzubauen, wurde bis 1200 °C kaum O₂-Abgabe beobachtet; vielmehr trat schon bei 700 °C eine andere, nicht erwartete Reaktion ein, die Bildung von gelbem Ba₂MoO₆ bzw. Sr₂MoO₅. Analog können auch die farblosen Wolframate Ba₂WO₅ und Sr₂WO₅ dargestellt werden. Die charakteristischen Debyeogramme dieser vier Verbindungen sind unter sich und mit dem des neu dargestellten Bariumtellurats Ba₂TeO₅⁵²⁾ identisch. H₂O hydrolysiert augenblicklich zu den normalen Metallaten(VI).

Durch Reduktion mit H₂ können die Erdalkalimolybdate(VI) leicht zu intensiv gefärbten Metamolybdaten(IV) vom Typus MeMoO₃ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) reduziert werden. Die für die Reduktion eben ausreichende Temperatur steigt vom MgMoO₄ (660 °C) bis zum BaMoO₄ (980 °C) gleichmäßig an; die Farbe vertieft sich vom karminroten BaMoO₃ zum schwarzen MgMoO₃. Die Gitterkonstante des im Perowskit-Typus kristallisierenden BaMoO₃ und SrMoO₃ wurde zu 4,0₄ Å bzw. 3,9₈ Å bestimmt (für kubisches BaTiO₃ angegeben 4,00 Å)⁵³⁾. Von konz. heißer HCl werden die Metamolybdate(IV) kaum angegriffen. Schwarzes Orthomolybdat(IV) Ba₂MoO₄ und braunschwarzes Sr₂MoO₄ erhält man durch allerdings schwierigere H₂-Reduktion von Ba₂- bzw. Sr₂MoO₅.

Schwarzbraune Erdalkalimolybdate(V) konnten mit Sicherheit bisher nur vom Typus Me(MoO₃)₂ (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) durch Symproportionierung bei 700°–800 °C im N₂-Strom gemäß folgender Gleichung dargestellt werden:



Die Erdalkalimolybdate(V) lösen sich in siedender HCl unter Luftausschluß mit tiefgrüner Farbe. Bemerkenswert ist die Disproportionierung der Molybdate(IV) und (V) in einer NaCl-Schmelze, die beim Molybdat(IV) zu Molybdat(VI) und metallischem Mo führt, während Molybdate(V) Molybdat(VI) und MoO₂ liefern.

Oxometallate 2-wertiger Metalle

Alkali- und Erdalkali-oxometallate 3-wertiger Metalle vom Typus des NaAlO₂ oder NaFeO₂ sind schon lange bekannt. In neuerer Zeit wurden auch entsprechende Verbindungen mit 3-wertigem Mn, Co, Ni, Cu beschrieben:

NaMnO₃⁶⁴⁾, NaCoO₃⁶⁴⁾, Ba₂Ni₂O₆⁶⁵⁾, KCuO₃⁶⁷⁾, Ba(CuO₃)₂·H₂O⁶⁸⁾

Es ist von vornherein zu erwarten, daß die in Frage kommenden Metalle in der zweiten Wertigkeitsstufe nur noch geringe Tendenz zur Bildung von Alkali- oder Erdalkalimetallaten zeigen. Trotzdem konnte G. Woltersdorf⁶⁹⁾, der

⁶¹⁾ R. Scholder u. L. Brixner, unveröffentl.

⁶²⁾ R. Scholder u. G. Merz, unveröffentl.

⁶³⁾ H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. [London] A 189, 264 [1947].

⁶⁴⁾ R. Scholder u. H. Kyri, Z. anorg. allg. Chem. 270, 56 [1952].

⁶⁵⁾ R. Scholder u. U. Voelksow, unveröffentlicht; Dissertat. U. Voelksow, Karlsruhe 1950.

⁶⁶⁾ J. J. Lander u. L. A. Wooten, J. amer. Chem. Soc. 73, 2452 [1951].

⁶⁷⁾ W. Klemm u. K. Wahl, 2. Teil dieses Aufsatzes.

⁶⁸⁾ R. Scholder u. U. Voelksow, Z. anorg. Chem. 266, 256 [1951].

⁶⁹⁾ G. Woltersdorf, Z. anorg. allg. Chem. 252, 126 [1943].

die Reaktion von Na₂O mit CoO, NiO, CuO, ZnO nach der von E. Zintl und W. Morawietz⁶⁰⁾ für die Darstellung von Orthosalzen angegebenen Methode untersuchte, röntgenographisch die Bildung von Additionsverbindungen eindeutig nachweisen, deren wechselnde Zusammensetzung jedoch nicht immer sicher angegeben werden konnte.

Die vorzügliche Eignung von BaO und SrO zur Darstellung von Oxometallaten(IV) und (V) veranlaßte uns, diese Oxyde auch für die Gewinnung definierter Metallate(II) zu verwenden. Die hierher gehörende Verbindung BaNiO₂ wurde schon von M. G. Harwood, N. Herzfeld und S. L. Martin⁶¹⁾ und von J. J. Lander⁶²⁾ beschrieben, der im System BaO/NiO auch noch die definierte Phase Ba₃NiO₄ nachweisen konnte. Eigene Versuche⁶³⁾ ergaben, daß ZnO mit BaCO₃ bzw. SrCO₃ bei 1100 °C in Reaktion tritt unter Bildung von BaZnO₃, SrZnO₃ und Ba₂ZnO₃; ebenso konnte BaCdO₂ dargestellt werden, während im System CdO/SrO weitgehend Mischkristallbildung beobachtet wurde. Durch H₂-Reduktion von BaMnO₃ und Ba₂MnO₄ wurde BaMnO₂ und Ba₂MnO₃ erhalten; bei dem Versuch, in analoger Weise die entsprechenden Sr-Verbindungen darzustellen, resultierte lediglich ein Gemisch der Oxyde MnO und SrO. BaCoO₂ wurde aus CoO und BaO synthetisiert.

Wenn auch die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so lassen doch röntgenographischer Befund und chemisches Verhalten eindeutig erkennen, daß es sich bei den oben angeführten Erdalkalioxometallaten(II) um wohldefinierte Verbindungen handelt, die in sehr reiner Form dargestellt werden können. Inwieweit diese Oxometallate(II) salzartigen Charakter im Sinne abgrenzbarer Anionengruppen haben, bleibt zunächst in Übereinstimmung mit G. Woltersdorf⁶⁹⁾ offen.

Zusammenfassung

Es ergibt sich, daß ungewöhnliche Wertigkeitsstufen von Metallen bzw. unbeständige, binäre Oxyde vom Typus MeO₂ und Me₂O₅ in Form von Oxo-Anionen, also durch Sauerstoff-Koordination, besonders leicht fixiert werden können. Als kationische Partner sind – vor allem für MeO₂ – die stark basischen Erdalkalimetalle besonders geeignet. Man erhält so Verbindungen von offensichtlich großer Gitterenergie, die eine hohe thermische Beständigkeit besitzen. Die große Zahl der dargestellten Manganate(V) zeigt, daß diese den bekannten Manganaten(VI) gleichwertig an die Seite zu stellen sind; Mn(V) stellt also keine „ungewöhnliche“ Wertigkeitsstufe dieses Metalls dar. Von fast allen 2-wertigen Schwermetallen lassen sich bekanntlich aus Lösung gut definierte Alkali- und Erdalkali-hydroxosalze darstellen; diesen entsprechen die auf thermischem Wege gewonnenen Oxometallate(II), die wiederum mit BaO bzw. SrO als basischer Komponente besonders leicht in reiner Form erhältlich sind.

Meinen zahlreichen Mitarbeitern an diesen umfangreichen Untersuchungen möchte ich auch an dieser Stelle besonders danken. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Eingeg. am 6. März 1954 [A 559]

⁶⁰⁾ E. Zintl u. W. Morawietz, ebenda 236, 372 [1938].

⁶¹⁾ M. G. Harwood, N. Herzfeld u. S. L. Martin, Trans. Faraday Soc. 46, 650 [1950].

⁶²⁾ J. J. Lander, J. amer. Chem. Soc. 73, 2450 [1951].

⁶³⁾ R. Scholder, H. Bauer, K. Kuhn u. H. J. Stöcker, unveröffentl.