

Enrique J. Baran und Pedro J. Aymonino

## Notiz über eine neue Darstellungsmethode von Bariummanganat(VI)

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 8. April 1968)

Unsere Untersuchungen verschiedener Manganverbindungen ließen die Schwierigkeit erkennen, mit den bisherigen Literaturangaben reines  $\text{BaMnO}_4$  herzustellen. Nach den beschriebenen Methoden erhält man dieses durch Umsetzung zwischen konz. Bariumhydroxid- und Kaliumpermanganat-Lösungen, wobei das schwerlösliche  $\text{BaMnO}_4$  sehr schnell ausfällt<sup>1,2</sup>. Die größte Schwierigkeit, um mit dieser Methode sehr reines  $\text{BaMnO}_4$  zu erhalten, entsteht durch das erhöhte  $\text{CO}_2$ -Absorptionsvermögen der Bariumhydroxid-Lösungen, durch welches die Endprodukte unvermeidlich immer mit verschiedentlichen Bariumcarbonatmengen verunreinigt werden.

Andererseits scheint eine elektrolytische Methode, die von russischen Autoren beschrieben wird<sup>3</sup>, ebenfalls keine reinen Produkte zu ergeben, während eine andere, von den gleichen Autoren beschriebene thermische Reaktion<sup>4</sup> lediglich das smaragdgrüne  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$  liefert<sup>2,5</sup>.

Die nachstehend beschriebene Methode, die nicht nur sehr einfach durchzuführen ist sondern auch eine ausgezeichnete Ausbeute sowie ein sehr reines  $\text{BaMnO}_4$  liefert, beruht auf der direkten Reduktion einer Bariumpermanganatlösung in 40proz. Natronlauge, entsprechen der Gleichung:



Für jedes Mol eingesetztes Bariumpermanganat muß somit ein Mol eines anderen Bariumsalzes zugegeben werden. Gewöhnlich wurde Acetat oder Nitrat benutzt. Das  $\text{BaMnO}_4$  fällt als mikrokristallines, schwarzes bläulichschimmerndes, leichtfiltrierbares Pulver aus. Auch in diesem Falle bewährte sich eiskaltes absol. Methanol als geeignetes Waschmittel, genau wie schon bei der Herstellung anderer Oxometallate, in denen das Metall in höheren Oxydationsstufen vorliegt (z. B.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ <sup>6</sup> und  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ <sup>7</sup>).

<sup>1</sup> H. J. Schlesinger und H. B. Siems, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1965 (1924).

<sup>2</sup> F. Jelinek, J. Inorg. nucl. Chem. **13**, 329 (1960).

<sup>3</sup> R. I. Agladze und I. G. Berikashvili, Soobshcheniya Akad. Nauk Gruzin S. S. R. **10**, 457 (1949), C. A. **46**, 8991 (1952).

<sup>4</sup> R. I. Agladze und I. G. Berikashvili, Soobshcheniya Akad. Nauk Gruzin S. S. R. **10**, 275 (1949), C. A. **46**, 9001 (1952).

<sup>5</sup> E. J. Baran und P. J. Aymonino, Spectrochim. Acta **24 A**, 291 (1968).

<sup>6</sup> R. Scholder und H. Waterstradt, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 172 (1954).

<sup>7</sup> L. T. Ockerman und J. M. Schreyer, Chemist Analyst **40**, 83 (1951).

Das Produkt wurde nicht nur durch chemische Analysen sondern auch röntgenographisch<sup>8)</sup> und durch sein IR-Spektrum<sup>5,9)</sup> charakterisiert. Die Reinheit der gewonnenen Produkte lag ständig zwischen 96–98%, die Ausbeute (auf  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  berechnet) betrug 70–80%.

Wir danken dem *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina* für teilweise Unterstützung.

E. J. B. war es möglich sich durch einen Kontrakt der Universidad Nacional de La Plata dieser Arbeit zu widmen.

## Beschreibung der Versuche

Im folgenden sei ein typischer Herstellungsvorgang beschrieben.

100 ccm 40proz. *Natronlauge*, bereitet durch Verdünnen von klarer 50proz. Lauge, wurden in einem 500-ccm-Glaskolben (mit Rückflußkühler und Tropftrichter) auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt.

In kleinen Anteilen (von je 5–6 ccm) ließ man eine heiße Lösung von 10 g *Bariumpermanganat* (Hopkin & Williams, p. a., einmal umkristallisiert) und 7.3 g *Bariumacetat*-Monohydrat (Analar, p. a.) in 100 ccm Wasser zulaufen. Nach jeder Zugabe wurde der Kolben heftig geschüttelt, zuletzt wurde das Gemisch noch 5 Min. im Sieden gehalten. Der entstandene Niederschlag wurde dann, so heiß als möglich (ungef. 80°) mittels einer G3-Fritte abfiltriert. Das Produkt wurde mit 50 ccm eiskalter 5proz., dann mit 70 ccm eiskalter 2proz. *Natronlauge* gewaschen und dann mit eiskaltem Wasser so lange weitergewaschen, bis sich das Filtrat schwach rosa zu färben begann. In diesem Moment wurde sofort 6 mal mit je 30 ccm eiskaltem absol. Methanol und abschließend mit 100 ccm absol. Äther nachgewaschen. Das *Manganat* wurde 24 Stdn. im Vakuumexsikkator über KOH, sodann 2 Stdn. bei 100° im Trockenschrank getrocknet, Ausb. 5.45 g (80%). Die Analyse, ausgeführt mittels Standard-Methoden<sup>10)</sup>, ergab folgende Werte:

$\text{BaMnO}_4$  (256.3) Ber. Ba 53.54 Mn 21.45  $O_{\text{aktiv}}$  12.48 Gef. Ba 53.47 Mn 21.10  $O_{\text{aktiv}}$  12.17

Im IR-Spektrum war keine  $\text{BaCO}_3$ -Bande zu erkennen.

- 8) A. S. T. M. *X-Ray Powder Data File* 1–0569, American Society of Testing Materials, Philadelphia, Pa. 1964.  
 9) J. E. *Guerchais*, M. J. *Leroy* und R. *Rohmer*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **261**, 3628 (1965).  
 10) I. M. *Kolthoff* und E. B. *Sandell*, Textbook of Quantitative Anorganic Analysis, 3. Aufl., S. 322, 585 u. 679, The Macmillan Co., New York, 1952. [147/68]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstraße, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635 Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1.1.1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten). Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.