

Ein neues Oxomanganat(V): $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]^*$

D. FISCHER UND R. HOPPE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D 6300 Gießen, Deutschland

Received May 20, 1991

HERRN PROFESSOR PAUL HAGENMULLER ZUM 70.
GEBURTSTAG AM 3.8.91 GEWIDMET.

Durch Tempern inniger Gemenge der Oxide $\text{RbO}_{0.7}$ und BaMnO_3 (Rb : Mn = 3.3 : 1; Ag-Bömbchen, 600°C, 39d) wurden erstmals über eine "oxydative Aufbaureaktion" dunkelgrüne, orthorhombische Einkristalle von $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ erhalten: Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit $a = 790.58(10)$, $b = 589.43(7)$ und $c = 1032.49(13)$ pm. $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ ist mit $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$ isotyp. Die Strukturbestimmung erfolgte mit Vierkreisdiffraktometerdaten (MoK α , 763 von 766 $I_o(hkl)$, $R = 5.2\%$, $R_w = 3.0\%$). Die Effektiven Koordinationszahlen, ECoN, und der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, wurden berechnet und diskutiert. © 1992 Academic Press, Inc.

By heating well ground mixtures of the oxides $\text{RbO}_{0.7}$ and BaMnO_3 (Rb : Mn = 3.3 : 1; Ag-tube, 600°C, 39d) dark-green orthorhombic single crystals of $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ have been prepared by an "oxidative construction reaction" for the first time: space group *Pnma* (No. 62) with $a = 790.58(10)$, $b = 589.43(7)$, and $c = 1032.49(13)$ pm. $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ is isotypic with $\beta - \text{K}_2\text{SO}_4$. The structure was elucidated by four circle diffractometer data (MoK α , 763 out of 766 independent $I_o(hkl)$, $R = 5.2\%$, $R_w = 3.0\%$). The effective coordination numbers, ECoN, and the Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, are calculated and discussed. © 1992 Academic Press, Inc.

1. Einleitung

Oxide mit Mangan und Eisen in der Oxydationsstufe +5 sind schon seit langem in Substanz bekannt und gelten, besonders im Falle von Mn^{5+} , als im Ganzen chemisch wohl charakterisiert. Über ihre Kristallstrukturen weiß man jedoch relativ wenig, und Einkristalldaten fehlten bislang ganz, trotz aller Bemühungen auch unserer französischen Kollegen, die z.B. $\text{NaBa}[\text{MnO}_4]$ (2) und $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ (3) darstellten und Pulverproben ausführlich untersuchten.

Im Zusammenhang mit allgemeinen Untersuchungen über Verbindungen hoher Oxydationsstufen der Metalle der 7. und 8. Nebengruppe haben wir auch mit der Synthese von Einkristallen solcher Oxide begonnen.

2. Darstellung

Verwendet wurde $\text{RbO}_{0.7}$, welches durch gezielte Oxydation von Rb (nach Hackspill (4) durch Reduktion von RbCl (Merk Darmstadt 99.5%ig) mit metallischem Ca (gekörnt, Merk p.a.)) unter getrocknetem Sauerstoff (5) hergestellt wurde. Durch

* Siehe (1).

TABELLE I

AUSWERTUNG EINER GUINIER-SIMON-AUFNAHME VON $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 154.178$ pm (APPARATEBEDINGT); EICHSUBSTANZ T-QUARZ $a = 491.3$, $c = 540.4$ pm, BZGL. WEITERER DATEN (I))

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_c$	$4\theta_o$	$\sin^2\theta_c \times 10^3$	$\sin^2\theta_o \times 10^3$	I_c	I_o
1	0	1	28.19	—	15.06	—	0.3	—
0	0	2	34.32	—	22.26	—	0.2	—
0	1	1	34.62	—	22.64	—	1.6	—
1	0	2	41.06	—	31.75	—	0.1	—
1	1	1	41.31	—	32.13	—	0.1	—
2	0	0	44.95	—	37.97	—	0.1	—
2	0	1	48.17	48.16	43.54	43.50	0.8	1
1	1	2	51.07	51.02	48.83	48.75	5.9	2
2	1	0	54.28	54.19	55.05	54.87	1.3	1
1	0	3	56.51	56.49	59.58	59.53	2.3	2
2	0	2	56.83	—	60.23	—	3.5	—
2	1	1	57.01	56.98	60.61	60.56	10.0	10
0	1	3	60.08	60.02	67.17	67.03	7.8	7
0	2	0	60.60	60.53	68.31	68.14	6.8	6

thermischen Abbau von BaMnO_4 (aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und KMnO_4 , Fluka Chemie p.a. > 99%) wurde bei 600°C unter Argon BaMnO_3 als Pulver erhalten. Die Reinheit dieser Substanzen wurde durch Guinieraufnahmen nach De Wolff (6) und Simon (7), vgl. (I), kontrolliert.

Durch Umsetzung von $\text{RbO}_{0.7}$ mit BaMnO_3 ($\text{Rb}:\text{Mn} = 3.3:1$) in Ag-Bömbchen (39d bei 600°C) erhielt man eine kristalline dunkelgrüne Substanz. In dieser Probe fanden sich Kristalle von $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ in guter Qualität. Da die Kristalle feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden sie unter getrocknetem Paraffin ausgesucht. Mit Wasser erhält man die übliche Farb-reaktion für Manganate(V).

3. Röntgenographische Untersuchungen

Für die Einkristalluntersuchungen wurde ein relativ kleiner Kristall ($0.1 \times 0.1 \times 0.1$ mm) von kugelförmiger Gestalt verwendet. An Filmaufnahmen wurden Drehkristallum [100], Weißenberg- von ($0k1$, $1kl$) und Präzessionsaufnahmen von ($h0l$, $h1l$, $hk0$, $hk1$) angefertigt ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Hieraus folgt für die Elementarzelle eine orthorhombische

Symmetrie. Nach einer Guinier-Simon-Aufnahme (Tabelle I) ist

$$a = 790.58(10) \quad b = 589.43(7) \\ c = 1032.49(13) \text{ pm.}$$

Bis auf einige schwache Reflexe ließ sich die Pulveraufnahme vollständig orthorhombisch primitiv indizieren.

Mit einem Vierkreisdiffraktometer AED 2 von Siemens wurden 766 unabhängige, absorptionskorrigierte Daten $I_o(hkl)$ (aus 5598 gemessenen) gesammelt.

Auslöschungsbedingungen und Strukturauflärung führen auf die Raumgruppe Pnma (Nr.62). Mittels "Direkter Methoden" und Pattersonsynthese konnten die Punktlagen von Rb, Ba, und Mn^{5+} gefunden werden. Die Differenz-Fouriersynthese lieferte dann die Parameter der O^{2-} -Lagen. Anschließend wurde nach "least-square-method" verfeinert (8). Die endgültigen Parameter mit "anisotropen" Koeffizienten der Temperaturfaktoren sind in Tabelle II angegeben. Für 763 von 766 $I_o(hkl)$ ist $R = 5.2\%$, $R_w = 3.0\%$ (vgl. Tabelle III).

4. Kristallstruktur

$\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ ist isotyp zu KBaPO_4 (9) und kristallisiert im β - K_2SO_4 -Typ. Dem Aufbau liegt das einfache der Bruttozusammensetzung gemäß $\text{RbBa}[\text{MnO}(3)_2\text{O}(1)\text{O}(2)]$ zugrunde. Tabelle IV gibt die Motive der gegenseitigen Zuordnung mit den Effektiven Koordinationszahlen, ECoN , und Mittleren Fiktiven Ionenradien, MEFIR (10) sowie die wichtigsten Abstände (in pm) wieder.

Primärstruktur

Mn^{5+} ist tetraedrisch von O^{2-} umgeben (s. Abb.1). Das Koordinationspolyeder (C.P.) von Rb läßt sich als eine verzerrte hexagonale Bipyramide beschreiben, in der eine Spitze durch ein Dreieck ersetzt ist. Zusätzlich dazu befindet sich ein weiteres $\text{O}(2)^{2-}$

TABELLE II
LAGEPARAMETER UND "ANISOTROPE" TEMPERATURFAKTOREN [pm²] VON RbBa [MnO₄]
(STANDARDABWEICHUNG IN KLAMMERN)

Atom	Lage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Mn	4c	.2306(2)	¼	.5829(1)	60(7)	103(6)	92(6)	0	2(5)	0
Rb	4c	.1558(1)	¼	.9143(1)	102(4)	125(4)	150(4)	0	-9(3)	0
Ba	4c	.9930(1)	¼	.3068(1)	63(2)	166(2)	114(2)	0	-2(2)	0
O(1)	4c	.8037(8)	¼	.0737(6)	122(33)	216(35)	113(34)	0	-16(25)	0
O(2)	4c	.0172(9)	¼	.5810(7)	72(34)	408(44)	220(35)	0	-13(29)	0
O(3)	8d	.7972(6)	.4880(8)	.8400(5)	172(25)	156(23)	187(24)	32(20)	13(19)	4(18)

Note. Der "anisotrope" Temperaturfaktor hat die Form

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)].$$

TABELLE III
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON RbBa[MnO₄]

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr.62)
Gitterkonstanten (Guinier-Daten, [pm], Standardabweichung in Klammern)	<i>a</i> = 790.58(10) <i>b</i> = 589.43(7) <i>c</i> = 1032.49(13)
Dichte (röntgenographisch, g · cm ⁻³)	4.7
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	<i>Z</i> = 4
Molvolumen (röntgenographisch, cm ³ mol ⁻¹)	72.5(1)
Kristallform, -größe	kugelig, 0.1 × 0.1 × 0.1 mm
Kristallfarbe	dunkelgrün
<i>F</i> (000)	600
Linearer Absorptionskoeffizient μ (MoK α , cm ⁻¹)	199.5
Diffraktometer	Vierkreis Siemens AED 2
Strahlung, Monochromator	MoK α , Graphit (λ = 71.069 pm)
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- u. Lorentzfaktor
Meßbereich	3° ≤ Θ ≤ 30°
Abtastung, Abtastbreite u. -geschwindigkeit	ω -scan, Profil-Fit-Methode
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	766 (aus 5598 gemessenen Daten über Mittelung)
Lösungsverfahren	Direkte-Methoden u. Pattersonsynthese
Parameterverfeinerung	"full matrix" least squares, "anisotrope" Temperaturfaktoren
nicht berücksichtigte Reflexe	3, einzelne Reflexe
Anzahl der freien Parameter	40
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	5.2%
$R_w = \Sigma \sqrt{w} F_o - F_c / \Sigma \sqrt{w} F_o $	3.0%
Wichtungsfaktor <i>w</i>	1.2995/($\sigma^2(F_o)^2$)

TABELLE IV

RbBa[MnO₄], MOTIVE DER GEGENSEITIGEN ZUORDNUNG, ECoN- UND MEFIR-WERTE (ABSTÄNDE IN pm), STANDARDABWEICHUNG ≤ 1 pm

Atom	1 O(1)	1 O(2)	2 O(3)	C.N.	ECoN ^a	MEFIR ^a
1 Mn	1/1 171.7	1/1 168.6	2/1 169.7	4	4.0	29.9
1 Rb	2/2 + 1/1 296.7 323.4	1/1 + 1/1 285.8 361.1	2/1 + 2/1 + 2/1 299.3 318.0 325.5	11	9.7	166.0
1 Ba	1/1 + 1/1 274.9 283.4	1/1 + 2/2 283.8 316.8	2/1 + 2/1 272.6 278.7	9	8.1	140.8
C.N.	6	6	6			
ECoN ^b	5.8	4.6	5.8			
ECoN ^c	4.4	4.0	4.7			
ECoN ^d	9.9	8.5	10.3			
MEFIR ^b	139	141	140			
MEFIR ^c	144	142	144			
MEFIR ^d	141	142	142			

Note. Startwerte: Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(\text{O}^{2-}) = 140$ pm als Startwerte $R(\text{Mn}^{5+}) = 29.9$, $R(\text{Rb}^+) = 166.0$, $R(\text{Ba}^{2+}) = 140.7$ pm. Die Übereinstimmung mit den Endwerten ist sehr gut. Bzgl. der Shannon-Radien (11) ergeben sich für Mn und Rb geringfügige, für Ba etwas größere Abweichungen.

^a Kat./ ΣO^{2-} bedeutet, daß bei der ECoN-Rechnung nur Beiträge der Anionen berücksichtigt wurden.

^b $\text{O}^{2-}/\Sigma\text{Kat}$.

^c $\text{O}^{2-}/\Sigma\text{O}^{2-}$.

^d $\text{O}^{2-}/\Sigma\text{Kat} + \text{O}^{2-}$.

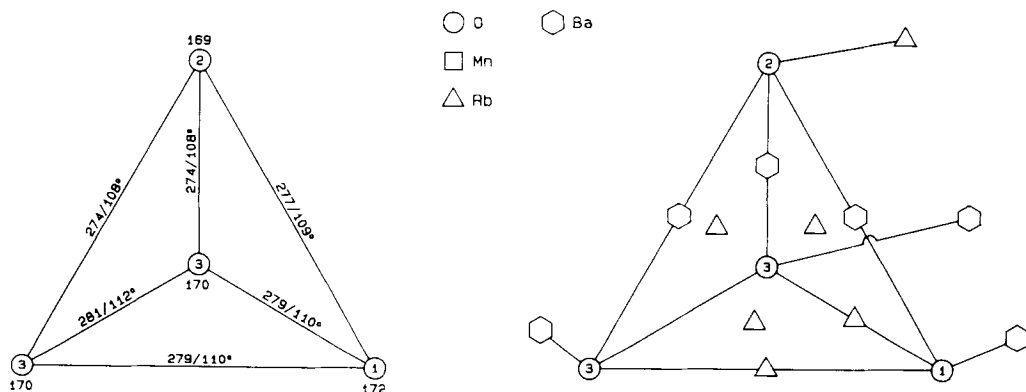


ABB. 1. RbBa[MnO₄], CP(Mn). Links: Schlegelprojektion, eingetragen sind terminal die Abstände (pm) vom nicht eingezeichneten Zentralteilchen, auf den Kanten die Abstände Ligand-Ligand und die diesen Kanten zugeordneten Valenzwinkel; rechts: Schlegeldiagramm, eingezeichnet sind die übernächsten Nachbarn des nicht eingezeichneten Zentralteilchens.

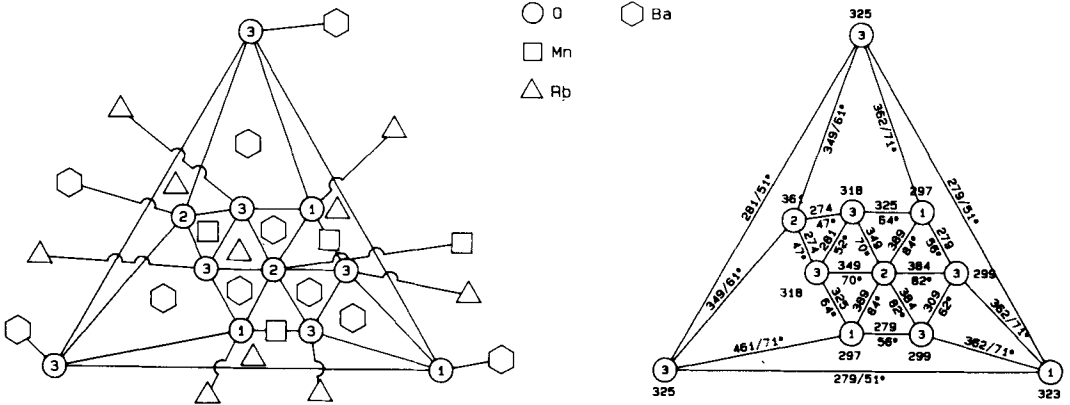


ABB. 2. $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$, CP(Rb). Links: Schlegelprojektion; rechts: Schlegeldiagramm (ein Mn befindet sich über der äußeren Dreiecksfläche).

(361.1 pm) in halber Höhe zwischen Dreieck- und Sechseckfläche (s. Abb.2). Für Ba entspricht das C.P. einer pentagonalen Bipyramide, deren eine Spitze durch eine Dreieck ersetzt ist (s. Abb.3).

hier auf eine weitere Beschreibung verzichtet.

Sekundär- und Tertiärstruktur

Die dreidimensionale Verknüpfung der einzelnen Polyeder ist aus den Schlegeldiagrammen (12) erkennbar (s. Abb. 1–3). Da der Strukturtyp sehr weit verbreitet ist, wird

5. Der Madelunganteil der Gitterenergie (13)

Tabelle V gibt MAPLE für $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$, sowie die Einzelbeiträge der Ionen an. Weiter sind die "ladungskorrigierten" MAPLE-Beiträge (*MAPLE) angegeben. Aus $\text{MAPLE}(\text{RbBa}[\text{MnO}_4])$ folgt hier für

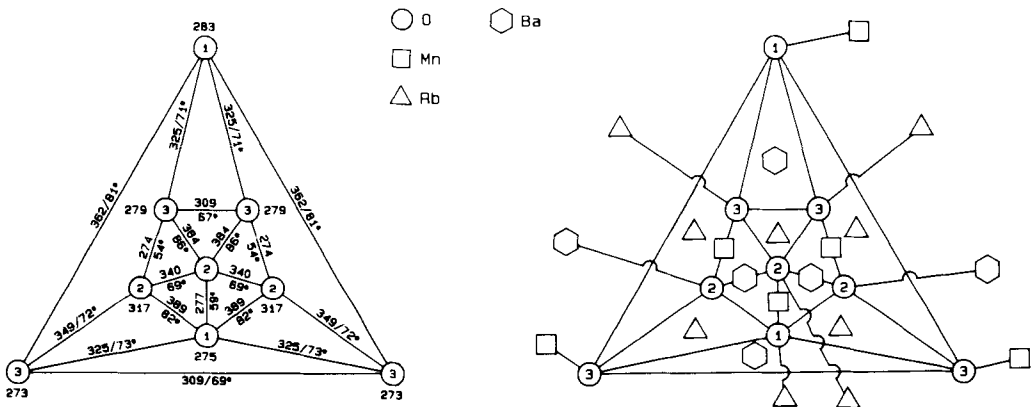


ABB. 3. $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$, CP(Ba). Links: Schlegelprojektion; rechts: Schlegeldiagramm (ein Rb befindet sich über der äußeren Dreiecksfläche).

TABELLE V
RbBa[MnO₄], MAPLE IN kcal/mol

Atom	MAPLE	*MAPLE
1 Mn	3074.6	123.0
1 Rb	112.0	112.0
1 Ba	444.6	111.2
1 O(1)	577.2	144.3
1 O(2)	598.6	149.7
2 O(3)	582.2	145.6
Σ	5971	

Note. *MAPLE = MAPLE/Ladung².

den MAPLE-Wert von noch hypothetischen Mn₂O₅ 9690 kcal/mol. Dieser Wert liegt um 120 kcal (−1.2%) unter dem Mittelwert für MAPLE(Mn₂O₅), den wir aus Oxomanganaten(V), die, wie z.B. K₁₁{Li[MnO₄]₄} (14) und Na₁₀{Li₂[MnO₄]₄} (15), nur Alkalimetalle als Gegenion enthalten, errechneten. Um die Gründe für die etwas hohe Abweichung zwischen beiden zu erfassen scheint es uns ratsam, weitere Verbindungen dieses Typs darzustellen.

6. Schlußbemerkung

Die dargelegten Ergebnisse zeigen, daß sich offenbar Oxide $M^{2+}A^+[MnO_4]$ den bereits bekannten Verbindungen obigen Formeltyps bei Phosphaten und Arsenaten strukturell anschließen. Es sollte daher möglich sein, weitere Verbindungen dieser Art herzustellen. Daher sollen auch Oxoferate(V) in die folgenden Untersuchungen einbezogen werden.

Dank

Die Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2 besorgte Dr. M. Serafin. Die Rechnungen wurden am HRZ der Universität Gießen durchgeführt.

Wir danken der Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, für die liebenswürdige Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

1. D. FISCHER, Teil der Dissertation, Univ. Gießen.
2. J.-Y. BARRAUD, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, UND P. HAGENMULLER, *C.R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **270**, 1175 (1970).
3. G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, M. POUCHARD, UND P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1465 (1981).
4. L. HACKSPILL, *Helv. Chim. Acta.* **11**, 1008 (1928).
5. W. KLEMM UND K. WAHL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283**, 196 (1956).
6. P. W. DE WOLFF, *Acta. Crystallogr.* **11**, 258 (1958).
7. A. SIMON, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).
8. G. M. SHELDRIK, "ShelX-76 u. ShelXS-86, Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen, (1976, 1986).
9. R. MASSE UND A. DURIF, *J. Solid State Chem.* **71**, 574 (1987).
10. G. MEYER UND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 40 (1976); R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **150**, 106 (1979).
11. R. D. SHANNON, *Acta. Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
12. J. KÖHLER UND R. HOPPE, *Z. Kristallogr.* **183**, 77 (1988).
13. R. HOPPE, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 95 (1966); *Angew. Chem.* **82**, 25 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 25 (1970).
14. D. FISCHER UND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **586**, 106 (1990).
15. D. FISCHER UND R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **590**, 7 (1990).