

ÜBER DIE SYSTEME TlX/MnX_2 UND AgX/MnX_2 ($X = Cl, Br, I$)*

H. J. SEIFERT, T. KRIMMEL und W. HEINEMANN

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen,
B. R. Deutschland*

(Eingegangen am 26. September, 1972; in revidierter Form am 8. Dezember, 1972)

The systems TlX/MnX_2 and AgX/MnX_2 ($X = Cl, Br, I$) were investigated by means of differential thermal analysis. The systems $AgCl/MnCl_2$ and AgI/MnI_2 are purely eutectic. $AgBr$ and $MnBr$ form partially mixed crystals at higher temperature. In the systems with the thallos halides compounds are formed. $TlMnCl_3$ and Tl_4MnI_6 melt congruently, $TlMnBr_3$ and $TlMnI_3$ incongruently. The latter two crystallize in the orthorhombic NH_4CdCl_3 -type

Unsere bisherigen Untersuchungen über Chlorometallate(II) [1] haben gezeigt, daß den Systemen der Mangan(II)-halogenide zusammen mit denen der Cd-halogenide eine zentrale Stellung zukommt [2], denn die in ihnen auftretenden Verbindungen $AMeCl_3$ bilden den Übergang zwischen den Perowskitstrukturen mit allseitig eckenverknüpften Oktaedern (z. B. $CsCaCl_3$) zum hexagonalen $CsNiCl_3$ -Typs mit flächenverknüpften Oktaedern. Wir haben daher auch die Systeme TlX/MnX_2 und AgX/MnX_2 ($X = Cl, Br, I$) gemessen, über die bis auf das System $TlCl/MnCl_2$ [3] noch keine Untersuchungen vorlagen.

Experimentelles

Die Differentialthermoanalysen wurden in einer schon früher beschriebenen Apparatur [4] durchgeführt. Im allgemeinen wurden Abkühlkurven gemessen, beim System $AgBr/MnBr_2$, in dem Mischkristallbildung auftrat, auch Aufheizkurven. Die Substanzen (ca. 1 g) befanden sich in Quarztiegeln von 13 mm Innendurchmesser. Um Verdampfungsverluste an Thalliumhalogeniden zu vermeiden, wurde zur Untersuchung der MnX_2 -reichen Seiten der Systeme separat dargestelltes $TlMnX_3$ eingesetzt; die TlX -reichen Seiten wurden in verschließbaren Tiegeln mit einer Apparatur der Fa. Linseis, Selb, gemessen. Die Pt/PtRh-Thermoelemente waren geeicht gegen $KClO_4$ (Up. = 299.5°), Zn (Fp. = 419.5°), K_2CrO_4 (Up. = 665°) und $NaCl$ (Fp. = 800°). Die Meßgenauigkeit lag bei ± 0.5 Mol-% und – bedingt durch Unterkühlungen – zwischen ± 2 und 4° .

* 13. Mitteilung über Halogenometallate(II). Diese Mitteilung bildet einen Teil der Staatsexamenarbeit von T. Krimmel und W. Heinemann, Gießen, 1972.

Die Manganhalogenide wurden aus den Hydraten dargestellt, die im Halogenwasserstoffstrom entwässert und geschmolzen wurden. Die Verbindungen $TiMnX_3$ wurden in geschlossenen Quarzampullen in einem Schüttelofen synthetisiert. Die Silber- und Thalliumhalogenide waren käufliche Produkte der Qualität "reinst". Röntgenpulveraufnahmen der Verbindungen, die sich in mit Mylar-Folie abgedeckten Präparathaltern befanden, erfolgten mit einem Zählrohrgeonimeter der Fa. Philips, Eindhoven. Ansonsten wurden Guinier-Aufnahmen nach der Simon-Methode [5] angefertigt. Eine Hochtemperaturaufnahme wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Prof. Gruehn, Gießen, in einer Kamera angefertigt, in der Guinier-Aufnahmen bei kontinuierlicher Temperaturänderung aufgenommen werden können.

Meßergebnisse

Für die Ausgangssubstanzen wurden folgende Erstarrungstemperaturen (Fp. in °C) gemessen: $MnCl_2 = 650$; $MnBr_2 = 698$; $MnJ_2 = 636$; $TiCl = 427$; $TiBr = 462$; $TiJ = 438$; $AgCl = 455$; $AgBr = 430$; $AgJ = 577^\circ$.

System $TiCl/MnCl_2$: Wie schon Natzwilshwili und Bergman [3] fanden, existiert eine kongruent-schmelzende Verbindung $TiMnCl_3$ (Fp. = 497°). Die Eutektika

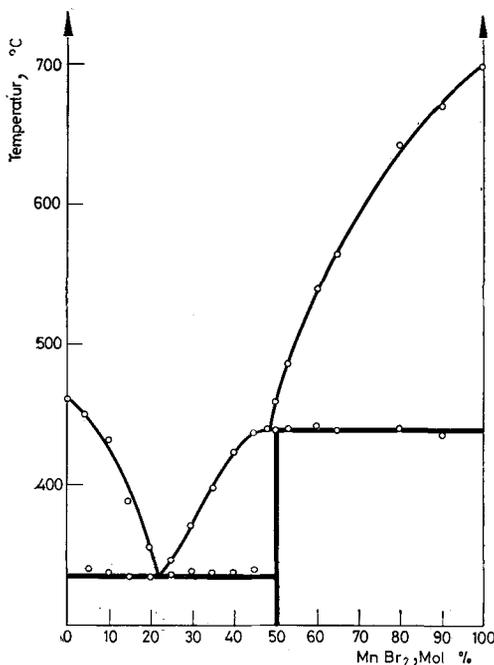


Abb. 1. System $TiBr/MnBr_2$

liegen bei 326° und 20.0 Mol-% $MnCl_2$ bzw. 462° und 62.0 Mol-% $MnCl_2$. Der Festpunkt der Verbindung stimmt überein mit dem von [3] gefundenen Wert, weicht aber stark ab von den 570° , die Kestigian [6] fand.

System $TlBr/MnBr_2$ (Abb. 1): Es existiert eine inkongruent-schmelzende Verbindung $TlMnBr_3$. Das Eutektikum liegt bei 355° und 22.5 Mol-% $MnBr_2$, der peritektische Punkt bei 439° und 48.0 Mol-% $MnBr_2$.

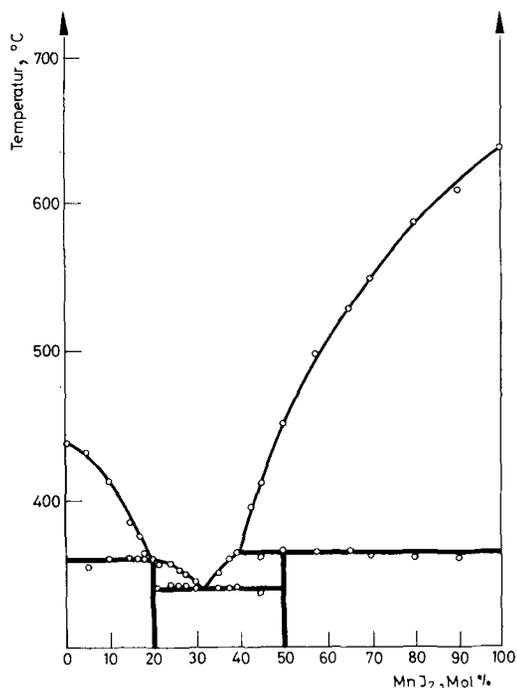


Abb. 2. System TlI/MnJ_2

System TlI/MnJ_2 (Abb. 2): Es treten zwei Verbindungen auf: Tl_4MnJ_6 schmilzt gerade noch kongruent (Fp. = 360°), $TlMnJ_3$ schmilzt inkongruent (Peritektikum bei 364° und 40.0 Mol-% MnJ_2). Das Eutektikum liegt bei 340° und 31.5 Mol-% MnJ_2 .

Systeme $AgCl/MnCl_2$ und AgJ/MnJ_2 : Beide Systeme sind vom einfach-eutektischen Typ. Eutektika: 446° und 30.0 Mol-% $MnCl_2$ bzw. 456° und 24.0 Mol-% MnJ_2 .

System $AgBr/MnBr_2$ (Abb. 3): Auf der $AgBr$ -reichen Seite tritt unterhalb 456° Mischkristallbildung auf. Dieses Gebiet reicht bei dieser Temperatur bis ca. 20 Mol-% $MnBr_2$; der Übergangspunkt der Liquiduskurve liegt bei 17.0 Mol-% $MnBr_2$. Die Punkte der Soliduskurve wurden Aufheizkurven von Proben entnommen, die im Mischkristallgebiet bei ca. 400° getempert worden waren.

Röntgenpulveraufnahmen: Röntgenpulveraufnahmen geeignet ausgewählter Zwischengemische verglichen mit denen der Ausgangsverbindungen bestätigten die Ergebnisse der thermischen Analysen. (Beim Vorliegen inkongruent-schmelzender Verbindungen wurden die Proben zur völligen Einstellung der heterogenen Gleichgewichte kurz unterhalb der peritektischen Temperaturen einige Tage getempert, bevor sie weiter untersucht wurden.)

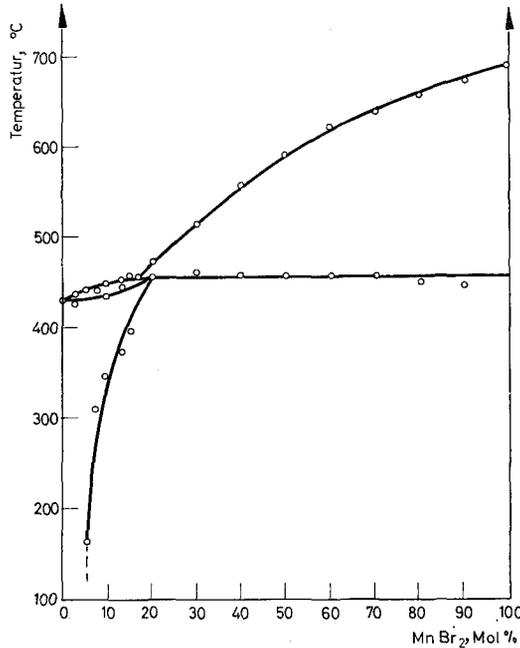


Abb. 3. System AgBr/MnBr₂

Zum Nachweis der Mischkristallbildung im System AgBr/MnBr₂ wurde von einer Probe mit 13,0 Mol-% MnBr₂ von T_Z bis zum Schmelzpunkt eine kontinuierliche Guinier-Aufnahme angefertigt. Die ursprünglich vorhandenen Reflexe des MnBr₂ verschwanden je nach Intensität zwischen 180 und 300°. Die Gitterkonstante des AgBr (5,77 Å bei T_Z) stieg bis auf 5,87 Å bei 375°. Dies steht in Einklang mit unseren Erfahrungen bei der Untersuchung des Systems LiBr/MnBr₂ [7], wo durch Einbau von MnBr₂ in das Kochsalzgitter des LiBr ebenfalls eine Gitteraufweitung eintritt.

Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Struktur des Tl₄MnJ₆ konnte aus Pulveraufnahmen nicht ermittelt werden. TlMnCl₃ kristallisiert im kubischen Perowskittyp mit $a = 5,021$ Å, wie schon von anderen Autoren gefunden worden war [6, 8]. Ungeschmolzenes MnBr₂,

Tabelle 1

Pulveraufnahmen des TlMnBr₃ und TlMnJ₃ (CuK_α-Strahlung)

TlMnBr₃: $a = 9.383 \text{ \AA}$; $b = 15.27 \text{ \AA}$; $c = 4.039 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $D_{\text{ber}} = 5.77$; $D_{\text{pykn}} = 5.73$
 TlMnJ₃: $a = 10.078 \text{ \AA}$; $b = 16.17 \text{ \AA}$; $c = 4.297 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $D_{\text{ber}} = 6.07$; $D_{\text{pykn}} = 6.00$
 (Gegenüber den International Tables sind die Parameter x und z vertauscht und somit die Auslöschungsbedingungen entsprechend verändert)

h k l	Int.	TlMnBr ₃		Int.	TlMnJ ₃	
		d_{gef}	d_{ber}		d_{gef}	d_{ber}
200	s	4.7157	4.6915	ss	5.0635	5.0390
210		4.4892	{4.4847	m	4.8019	{4.8107
130	sst		{4.4745			{4.7522
220	ss	4.0082	3.9973	—	—	4.2762
011	m	3.8968	3.9048	s	4.1487	4.1528
111	s	3.5956	3.6050	—	—	3.8396
140	ss	3.5586	3.5364	s	3.7603	3.7513
230	ss	3.4344	3.4499	s	3.6746	3.6806
121	m	3.3360	3.3369	—	—	3.5509
310	m	3.0620	{3.0641	st	3.2829	{3.2891
201			{3.0609			{3.2696
211	sst	2.9996	{3.0012	sst	3.2019	{3.2047
131			{2.9982			{3.1873
240	st	2.9682	2.9613	st	3.1530	3.1529
150	sst	2.9171	2.9044	sst	3.0805	3.0788
320	sst	2.8968	2.8943	m	3.0994	3.1021
221	st	2.8377	2.8412	st	3.0334	3.0311
141	m	2.6619	2.6607	m	2.8271	2.8259
250		2.5544	{2.5597	s	2.7121	2.7213
060	m		{2.5453	m	2.6961	2.6945
160	ss	2.4729	2.4566	m	2.6063	{2.6031
311			{2.4411			{2.6117
051	st	2.4364	{2.4362			{2.5836
340	m	2.4219	2.4195	st	2.5829	{2.5835
241	ss	2.3926	2.3882	ss	2.5460	2.5420
410	m	2.3178	2.3186	m	2.4913	2.4895
420	ss	2.2424	2.2423	s	2.4037	2.4054
260			2.2373	ss	2.3744	2.3761
331	s	2.2202	2.2244			2.3755
430	m	2.1290	2.1305	m	2.2827	2.2824
161	s	2.0961	2.0988	m	2.2150	2.2264
341	m	2.0723	2.0756			2.2141
401	m	2.0222	2.0285	s	2.1731	2.1734
002			2.0195	m	2.1493	2.1485
411	ss	2.0086	2.0108			2.1541
270	m	1.9836	1.9783	m	2.1007	2.0996
360	—	—	1.9742			2.1019
261	s	1.9568	1.9571	—	—	2.0794
080	ss	1.9132	1.9090	s	2.0136	2.0209
431	m	1.8805	1.8844			2.0157

h k l	Int.	TiMnBr ₃		Int.	TiMnJ ₃	
		<i>d</i> _{gef}	<i>d</i> _{ber}		<i>d</i> _{gef}	<i>d</i> _{ber}
171			1.8806	m	1.9935	1.9941
450	s	1.8603	1.8604			1.9874
132	ss	1.8315	1.8347	s	1.9561	1.9577
520			1.8224			1.9557
441	—	—	1.7913	m	1.9118	1.9142
271	s	1.7730	1.7766	s	1.8879	1.8864
280			1.7682	—	—	1.8757
181	s	1.6990	1.6975	s	1.8011	1.7994
511	ss	1.6876	1.6914	s	1.8124	1.8133
451			1.6898			1.8038
312			1.6862	s	1.8011	1.7987
242	ss	1.6648	1.6685	s	1.7762	1.7755
521			1.6611			1.7800
152	m	1.6526	1.6581	m	1.7647	1.7619
322			1.6562			1.7663
371	ss	1.6358	1.6360	—	—	1.7401
281	s	1.6198	1.6198	—	—	1.7190
332	s	1.6106	1.6095	—	—	1.7158
470	s	1.5988	1.5976	—	—	1.7025
461	m	1.5858	1.5863	s	1.6918	1.6917
252			1.5855			1.6863
062			1.5820	—	—	1.6799
541	s	1.5447	1.5544	ss	1.6562	1.6632
342			1.5504			1.6519
191			1.5431	—	—	1.6354

das bei 300° im HBr-Strom entwässert worden war, zeigte nicht alle Reflexe des CdJ₂-Typs. Die Pulveraufnahme ließ sich mit einer primitiven hexagonalen Zelle der Abmessung $a = 2.237 \text{ \AA}$; $c = 6.262 \text{ \AA}$ indizieren, was auf eine ungeordnete Schichtabfolge hindeutet.

Struktur der Verbindungen TiMnBr₃ und TiMnJ₃: Pulveraufnahmen beider Verbindungen ließen sich orthorhombisch in Anlehnung an das im NH₄CdCl₃-Typ kristallisierende KCdCl₃ [9] indizieren (Tab. 1). In Abb. 4 sind die für das TiMnBr₃ gefundenen Intensitäten berechneten gegenübergestellt, wobei die Annahme gemacht wurde, daß die Punktlagen in der Raumgruppe D_{2h}¹⁶ für TiMnBr₃ die gleichen sind, wie für KCdCl₃. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die Annahme von Isotypie berechtigt ist.

Setzt man die Thalliumverbindungen in Beziehung zu den Alkaliverbindungen AMnX₃, so stellt man fest, daß sie nicht wie die Rb-Verbindungen RbMnCl₃ [10] und RbMnBr₃ [7] in hexagonalen Strukturen kristallisieren, obwohl Rb⁺ und Tl⁺ mit 1.49 Å gleiche Goldschmidt-Radien besitzen. (Die Systeme Alkalijodid/MnJ₂ sind noch nicht untersucht.) Sie sind vielmehr analog den K-Verbindungen ($r_{K^+} = 1.33 \text{ \AA}$) gebaut, denn KMnCl₃ besitzt eine kubische Hochtemperaturmodifikation [6] und KMnBr₃ [7] kristallisiert wie TiMnBr₃ im NH₄CdCl₃-Typ.

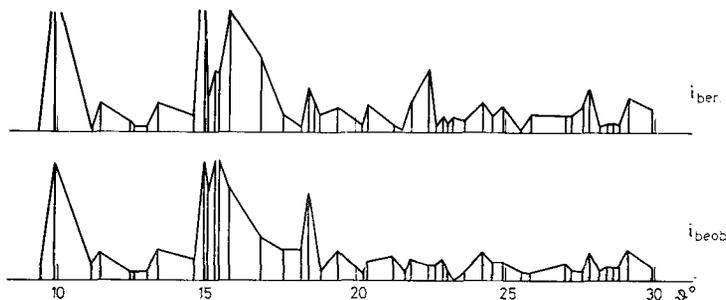


Abb. 4. Vergleich von berechneten und gemessenen Intensitäten des $TlMnBr_3$

Wir führen dies auf die stark polarisierende Wirkung des Tl^+ -Ions auf die Halogenidionen zurück, die gleichbedeutend einer effektiven Verkleinerung des Ionenradius ist.

*

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung zweier Stipendien. Dank gebührt weiterhin Herrn Dipl. Chem. Plies für die Anfertigung der Hochtemperaturaufnahme sowie dem Mineralog. Institut für die Erlaubnis, ein Zählrohrgoniometer zu benutzen.

Literatur

1. H. J. SEIFERT und A. WÜSTENECK, 12. Mitteilung: *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 8 (1972) 949.
2. H. J. SEIFERT und U. LANGENBACH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 368 (1969) 36.
3. J. R. NATZWILSCHWILI und A. G. BERGMAN, *J. allg. Chem. (UdSSR)* 9 (1939) 642.
4. H. J. SEIFERT und K. KLATYK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 334 (1964) 113.
5. A. SIMON, *J. Appl. Crystallogr.*, 3 (1970) 11.
6. M. KESTIGIAN, *Mater. Res. Bull.*, 5 (1970) 263.
7. H. J. SEIFERT und E. DAU, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 391 (1972) 302.
8. A. ZODKEVITZ und J. MAKOVSKY, *Israel J. Chem.*, 8 (1970) 755.
9. C. H. MACGILLAVRY, H. NIJVELD, S. DIERDORP und J. KARSTEN, *Rec. Trav. Chim.*, 58 (1939) 193.
10. H. J. SEIFERT und F. W. KOKNAT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 341 (1965) 269.

RÉSUMÉ — On a étudié les systèmes TlX/MnX_2 et AgX/MnX_2 ($X = Cl, Br, I$) par analyse thermique différentielle. Les systèmes $AgCl/MnCl_2$ et AgI/MnI_2 donnent des eutectiques. $AgBr$ et $MnBr_2$ forment, à des températures plus élevées, des cristaux partiellement mixtes. On observe la formation de composés dans les systèmes d'halogénures de thallium. La fusion est congruente pour $TlMnCl_3$ et Tl_2MnI_6 , incongruente pour $TlMnBr_3$ et $TlMnI_3$. Ces deux derniers composés cristallisent dans le système orthorhombique type NH_4CdCl_3 .

ZUSAMMENFASSUNG — Die Systeme TlX/MnX₂ und AgX/MnX₂ (X = Cl, Br, J) wurden mittels der Differentialthermoanalyse untersucht. Die Systeme AgCl/MnCl₂ und AgJ/MnJ₂ sind rein eutektisch. AgBr bildet bei höherer Temperatur mit bis zu 20 Mol-% MnBr₂ Mischkristalle. In den Systemen mit Thalliumhalogeniden existieren Verbindungen. TlMnCl₃ und Tl₄MnJ₆ schmelzen kongruent, TlMnBr₃ und TlMnJ₃ inkongruent. Die beiden letztgenannten Verbindungen kristallisieren orthorhombisch im NH₄CdCl₃-Typ.

Резюме — Исследованы системы TlX/MnX₂ и AgX/MnX₂ (X = Cl, Br, I) с помощью дифференциального термического анализа. Системы AgCl/MnCl₂ и AgI/MnI₂ являются чисто эвтектическими. При повышенной температуре AgBr и MnBr₂ образуют частично смешанные кристаллы. В системах с таллием образуются галогениды. TlMnCl₃ и TlMnI₆ плавятся конгруэнтно, TlMnBr₃ и TlMnI₃ — не конгруэнтно. Два последних соединения кристаллизуются в орторомбической системе типа NH₄ CdCl₃.