

Die IR-Spektren einiger hydratisierter Permanganate

Von

E. J. Baran und P. J. Aymonino

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1968)

Es werden die IR-Spektren von $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im Bereich $4000\text{—}600 \text{ cm}^{-1}$ untersucht und kurz besprochen. Auch früher angegebene IR-Daten für einige wasserfreie Permanganate wurden bestätigt.

Der Einfluß der Aufnahmetechnik wird gezeigt und besprochen.

Es wird festgestellt, das die Kationen keinen sichtbaren Einfluß auf die Schwingungen des MnO_4^- -Ion ausüben.

The IR spectra of $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ are presented and briefly discussed. Earlier published IR data for some anhydrous permanganates are also confirmed. Influence of the IR sampling techniques is shown and discussed. It was found that cations do not appreciably affect the characteristic vibrations of the MnO_4^- ion.

In letzter Zeit haben verschiedene Autoren über IR-spektroskopische Untersuchungen an zahlreichen Permanganaten berichtet.

Nach den Arbeiten von *Miller* und Mitarb.^{1, 2}, welche die IR-Spektren einer Reihe Permanganate aufnahmen (aber nicht diskutierten), folgten in jüngster Zeit eine Untersuchung der Alkalipermanganate durch

¹ *F. A. Miller* und *C. H. Wilkins*, *Analyt. Chem.* **24**, 1253 (1952).

² *F. A. Müller*, *G. L. Carlson*, *F. F. Bentley* und *W. H. Jones*, *Spectrochim. Acta* **16**, 135 (1960).

*Rocchiccioli*³ und einige Arbeiten von *Müller* und *Krebs*^{4, 5}, die sich mit verschiedenen wasserfreien Permanganaten beschäftigten.

Wir haben kürzlich die entsprechenden Ammonium-⁶, Barium-⁷, Cadmium-⁸ und Hexamminkobalt(III)-Salze⁹ untersucht.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchung einiger hydratisierter Permanganate besprochen sowie einige andere allgemeine Beobachtungen, die mit unseren Arbeiten über diese und andere Permanganate in Beziehung stehen.

Ergebnisse

1. Die IR-Spektren von $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Die Kristallstrukturen dieser drei Verbindungen wurden kürzlich von *Müller* und *Krebs*¹⁰ ermittelt (Raumgruppe C_{2v}^7 mit $Z = 2$), so daß es möglich erschien, die erhaltenen IR-Spektren mittels der Site-Symmetrieregeln auszulegen. In Übereinstimmung mit diesen Regeln^{5, 11, 12, 13} müssen die vier Permanganat-Ionen in der Punktlage C_1 liegen¹⁴, so daß eine völlige Aufspaltung der entarteten ν_3 - und ν_4 -Schwingungen des Tetraeders zu erwarten ist, und dazu auch noch die inaktiven ν_1 - und ν_2 -Schwingungen aktiv werden¹⁵.

In dem von uns untersuchten Bereich ($4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$) sind nur die Valenzschwingungen (ν_3 und ν_1) zu beobachten, da sowohl ν_2 wie auch ν_4 unter 600 cm^{-1} liegen^{5, 16, 17}.

Bei allen drei Verbindungen werden jedoch nur zwei Banden beobachtet: eine sehr starke, breite und gut definierte, die der ν_3 -Schwingung

³ *C. Rocchiccioli*, C. r. hebd. Sé. Acad. Sci. **256**, 1707 (1963).

⁴ *A. Müller* und *B. Krebs*, Naturwissensch. **52**, 448 (1965).

⁵ *A. Müller* und *B. Krebs*, Z. Naturforsch. **21 b**, 3 (1966).

⁶ *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Z. anorg. allgem. Chem. **354**, 85 (1967).

⁷ *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Spectrochim. Acta **24 A**, 291 (1968).

⁸ *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Mh. Chem. **99**, 606 (1968).

⁹ *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.

¹⁰ *A. Müller* und *B. Krebs*, Naturwissensch. **52**, 494 (1965).

¹¹ *R. S. Halford*, J. Chem. Physics **14**, 8 (1946).

¹² *W. Vedder* und *D. F. Hornig*, Adv. Spectrosc. **2**, 189 (1961).

¹³ *E. Steger* und *W. Schmidt*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 102 (1964).

¹⁴ International Tables for X-Ray Crystallography, Band I, Kynoch Press, Birmingham, 1952.

¹⁵ *E. B. Wilson*, *J. C. Decius* und *P. C. Cross*, Molec. Vibrations. McGraw Hill (1965).

¹⁶ *S. Pinchas*, *D. Samuel* und *E. Petreanu*, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 335 (1967).

¹⁷ *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie. Springer Verlag, 1966.

angehört; und eine schwächere Linie, die der ν_1 -Schwingung zugeschrieben wird.

Abb. 1 zeigt die Valenzschwingungen des MnO_4^- -Ions im Falle des $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Spektrum ist für die drei hier besprochenen Verbindungen [sowie für das früher untersuchte $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ⁸] charakteristisch.

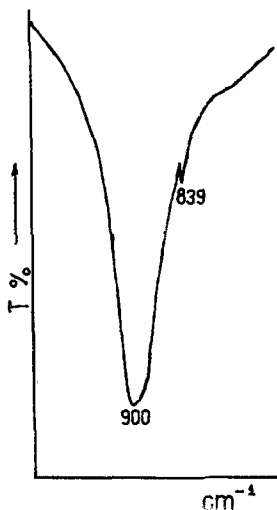


Abb. 1. $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: Valenzschwingungen des MnO_4^- -Ions

In Tab. 1 sind die gemessenen Frequenzwerte zusammengestellt, dazu die IR-Absorptionsbanden, die von den Wasser-Molekülen hervorgerufen werden. Im Falle dieser Wasserbanden handelt es sich um die (H—O—H)-Valenzschwingung (Bereich $3000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$) und um die (H—O—H)-Deformationsschwingung (ungef. 1600 cm^{-1})¹⁷.

Die nicht völlige Erfüllung der Site-Symmetrie-Erwartungen, die sich aus der nicht aufgespalteten ν_3 -Bande ergibt, und die auch im Falle des isotypen Cadmiumpermanganats⁸ beobachtet wurde, erscheint auch bei verschiedenen anderen anorganischen Anionen, die in Punktlagen sehr niedriger Symmetrie liegen (C_1, C_2, C_s)^{5, 13, 18}.

2. Das IR-Spektrum des $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Das IR-Spektrum dieser Verbindung ist im wesentlichen den oben besprochenen sehr ähnlich, vgl. Tab. 1. Dabei gehört die Bande bei 906 cm^{-1} der ν_3 -Schwingung, und die 838 cm^{-1} Linie der ν_1 -Schwingung an. Die Wasserbanden liegen bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ (sehr breit) und 1610 cm^{-1} (sehr gut definiert).

Tabelle 1

Verbindung	ν_3	ν_1	Wasserbanden
$\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	904 cm^{-1}	839 cm^{-1}	3425 sb; 1616 ss
$\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	900 „	839 „	3495 u. 3430 sb; 1612 ss
$\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	904 „	837 „	3395 sb; 3510 Sch; 1622 ss

sb = sehr breit; ss = sehr stark; Sch = Schulter

¹⁸ A. Hezel und S. D. Ross, Spectrochim. Acta **22**, 1949 (1966).

Da über diese Verbindungen keine kristallographischen Daten vorhanden sind, ist es nicht möglich, dieses IR-Spektrum genauer zu besprechen, aber es erscheint als sehr wahrscheinlich, daß auch hier die MnO_4^- -Ionen in Punktlagen sehr niedriger Symmetrie liegen.

Das Pulverdiagramm (*Debye—Scherrer*) vom $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist ziemlich kompliziert und wurde noch nicht näher untersucht. Die gefundenen d -Werte und die entsprechenden relativen Intensitäten (direkte Ausmessung der Höhen der Linien, stärkster Reflex = 100) sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Pulverdiagramm von $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$d_{\text{beob.}}$	I/I_0	$d_{\text{beob.}}$	I/I_0
6,66	4	2,875	58
4,95	9	2,781	24
3,95	17	2,707	8
4,37	9	2,580	12
4,123	50	2,536	11
4,080	36	2,438	5
3,943	100	2,418	6
3,858	55	2,345	5
3,695	8	2,315	5
3,590	8	2,248	5
3,435	31	2,156	2
3,295	11	2,084	11
3,220	2	2,020	3
3,072	2	1,990	15
2,956	3	1,931	7

und noch einige schwächere Linien.

3. Über die IR-Spektren einiger wasserfreier Permanganate

Außer den oben besprochenen und den früher untersuchten Permanganaten erhielten wir auch noch die IR-Spektren der Kalium-, Rubidium-, Cäsium- und Silber-Permanganate. Unsere Ergebnisse stehen im ausgezeichneten Einklang mit den Resultaten, die *Müller* und *Krebs*⁵ für die gleichen Verbindungen vor kurzem veröffentlichten. Auch wir konnten bei den Alkali-Permanganaten keine zusätzliche Bande in der Gegend von 1020 cm^{-1} feststellen^{3, 4}.

4. Einfluß der Aufnahmetechnik

Bei fast allen von uns untersuchten Permanganaten konnte man Regelwidrigkeiten feststellen, wenn man die KBr-Preßtechnik zur Aufnahme der Spektren benutzte.

Solche Anomalien wurden auch schon früher bei verschiedenen anderen Substanzen beobachtet (z. B. bei Sulfaten^{18, 19}, Chromaten²⁰, Perrhenaten²¹ etc.).

Es scheint, als ob ein gewisser Austausch zwischen den Substanzen und dem Kaliumbromid stattfinden könnte. Im Falle der Permanganate scheint diese Reaktion um einiges schneller zu sein als bei anderen Verbindungen. Besonders das Silberpermanganat und die hydratisierten Permanganate zeigen ein erhöhtes Reaktionsvermögen.

Nur bei den $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ wurden, außer dem Austausch, noch Redox-Prozesse in den KBr-Preßlingen festgestellt⁷.

Abb. 2 zeigt das IR-Spektrum des $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, welches mittels der KBr-Preßtechnik aufgenommen wurde. Fast alle Permanganate lieferten bei Anwendung dieser Technik der Abb. 2 sehr ähnliche Spektren, sobald der Austausch vollendet ist. Dies bedeutet, daß wahrscheinlich alle diese Spektren von ein und derselben Species hervorgerufen werden; dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um MnO_4^- -Ionen, die in der KBr-Matrix „isoliert“ sind, wie es schon bei anderen ähnlichen Fällen festgestellt wurde^{19, 20}.

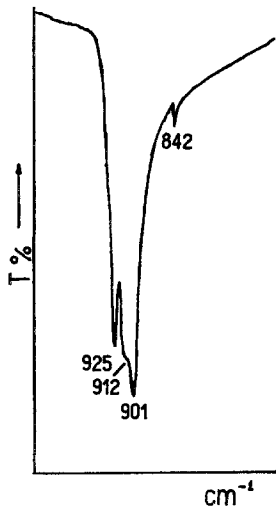


Abb. 2. $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: Valenzschwingungen des MnO_4^- -Ions. (Aufgenommen mit der KBr-Preßtechnik)

Es soll noch betont werden, daß die nach Vollendung des Austausches erhaltenen Spektren nicht mit denjenigen des KMnO_4 gleich sind.

Ähnliches wurde auch vor einiger Zeit von Hill und Rosenberg²² bei der Untersuchung von verschiedenen Kobalt-Komplexen beobachtet, indem sie bei Anwendung der Preßtechnik für drei verschiedene Verbindungen $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3 \cdot 2 \text{HF}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3\}$ das gleiche Spektrum erhielten. Diese Autoren nahmen an, daß sie in allen diesen Fällen das Spektrum des „freien“ Komplexes erhielten, und daß wahrscheinlich das Komplex-Ion in einer „Bromid-Atmosphäre“ liegt, aber einer solchen, deren Anordnung von der des $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ verschieden ist.

¹⁹ E. J. Baran und P. J. Aymonino, Spectrochim. Acta **24 A**, 288 (1968).

²⁰ J. A. Campbell, Spectrochim. Acta **21**, 1333 (1965).

²¹ K. Ulbricht und H. Kriegsmann, Z. Chem. **5**, 276 (1965).

²² D. H. Hill und A. F. Rosenberg, J. chem. Physics **24**, 1219 (1956).

5. Beobachtungen über den Einfluß der Kationen auf die Schwingungen des Anions

Da wir eine große Zahl Permanganate untersuchten, war es interessant zu sehen, ob sich irgendein Einfluß der Kationen auf die Schwingungen des MnO_4^- -Ions bemerkbar machte, wie es bei verschiedenen anderen Anionen beobachtet wurde^{13, 23}.

Auffälligerweise, und obwohl eine sehr große und unter sich sehr verschiedene Reihe Kationen benutzt wurde, konnte kein sichtbarer Einfluß festgestellt werden, wie aus Tab. 3 (wo die ν_1 -Werte der verschiedenen von uns untersuchten Permanganate angegeben sind) klar hervorgeht.

Tabelle 3. ν_1 -Werte der verschiedenen untersuchten Permanganate

Kation	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$
Kalium	841
Rubidium	842
Cäsium	840
Ammonium	841
Silber	805
Magnesium	839
Barium	840
Cadmium	839
Kupfer	838
Nickel	837
Zink	839

Sieht man von dem Wert von AgMnO_4 (dessen Sonderstellung schon früher diskutiert wurde⁵) ab, so liegen alle anderen Werte zwischen 837 und 842 cm^{-1} .

Diese Tatsache ist sehr merkwürdig, insbesondere weil bei anderen T_4 -Oxoanionen, deren Valenzkraftkonstanten höher als die des MnO_4^- -Ions sind¹⁷ (z. B. Sulfaten und Perchloraten), der Einfluß der Kationen gut bemerkbar ist; und da ja anzunehmen wäre, daß der Anionwiderstand gegenüber den Verzerrungen, die von äußeren Faktoren herbeigeführt werden, mit steigendem Wert der Kraftkonstanten zunimmt.

Experimenteller Teil

Die vier hydratisierten Permanganate wurden durch Reaktion zwischen Bariumpermanganat und den entsprechenden Sulfaten gewonnen. Die Salze wurden in stöchiometrischem Verhältnis genau eingewogen und jedes für sich in wenig Wasser gelöst; nach Vermischung der Lösungen wurde der entstandene BaSO_4 -Niederschlag durch eine G-4-Fritte filtriert. Die so entstandenen Lösungen wurden dann sehr vorsichtig auf einem Wasserbad bei

²³ E. J. Baran und P. J. Aymonino, *Anales Asoc. Quím. Arg.*, im Druck.

55—60° C weitgehend eingedampft. Abschließend wurden sie in einem Vakuumexsikkator über KOH völlig eingedunstet.

Die schwerlöslichen Silber-, Rubidium- und Cäsium-Permanganate wurden durch Reaktion zwischen KMnO_4 und AgNO_3 , RbCl und CsCl in entsprechender Weise hergestellt^{24, 25}.

Alle Verbindungen wurden chemisch-analytisch und röntgenographisch untersucht. Die Pulverdiagramme (*Debye—Scherrer*) wurden mit einer Philips-Apparatur (PW 1010) mit Ni-gefilterter Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung erhalten: Eichsubstanz NaCl.

Die IR-Spektren wurden mit dem Nujol-Suspensionsverfahren unter den üblichen Bedingungen mit einem Perkin Elmer 221 IR-Spektralphotometer mit NaCl-Optik aufgenommen (4000—600 cm^{-1}).

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. J. Schumacher* für seine Unterstützung durch Überlassung der Einrichtungen des Instituto Superior de Investigaciones sowie dem Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas de la Republica Argentina für teilweise Unterstützung.

E. J. B. konnte sich dank eines Kontrakts der Universidad Nacional de La Plata dieser Arbeit widmen.

²⁴ *G. Brauer*, Hb. Präpar. Anorg. Chemie, Enke, Stuttgart 1960.

²⁵ *M. Crespi* und *E. Moles*, Anales Soc. Esp. Fis. y Quím. **20**, 555 (1922).