

Über Cadmiumpermanganat-Hexahydrat

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

(Eingegangen am 13. November 1967)

Das Pulverdiagramm, mit welchen die Gitterkonstanten und die Raumgruppe festgestellt wurden, sowie das IR-Spektrum und eine *DTA*-Untersuchung von $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ werden angegeben und kurz besprochen.

X-Ray powder data, unit cell dimensions, space group, IR-spectrum and *DTA* data of $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ are given and shortly discussed.

Als Teil einer Untersuchung verschiedener Permanganate stellten wir das $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ her, von welchem einige Eigenschaften bestimmt wurden.

Experimenteller Teil

1. Herstellung und Analyse der Proben

Das $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Reaktion zwischen $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ und $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen. Die beiden Salze [$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$: Hopkin & Williams p. a.; $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$: Mallinckrodt p. a.] wurden in stöchiometrischem Verhältnis genau eingewogen und jede Substanz für sich in wenig Wasser gelöst. Die Lösungen wurden vermischt und der entstandene BaSO_4 -Niederschlag durch eine G4-Fritte filtriert. Die Lösung wurde dann sehr vorsichtig auf einem Wasserbad, bei 55—60° C, weitgehend eingedampft. Abschließend wurde sie in einem Vakuumexsikator, über KOH, völlig eingedunstet.

$\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Mn 23,97, Cd 24,52, O_{akt} 17,45, Mn/ O_{akt} 1,37.
Gef. Mn 23,82, Cd 25,03, O_{akt} 17,35, Mn/ O_{akt} 1,36.

Die Analyse wurde mit Standard-Methoden durchgeführt¹. Das Mangan wurde mit der Persulfat/Arsenit-Methode bestimmt, der aktive Sauerstoff

¹ A. I. Vogel, Quantitat. Inorg. Analysis. Longmans, Green & Co., 1945.

jodometrisch; das Cadmium wurde als $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2$ gefällt und gewogen.

2. Pulverdiagramme (Debye—Scherrer)

Diese wurden mit einer Philips-Apparatur (PW 1010) erhalten, mit Ni-filterter Kupfer-K α -Strahlung, Eichsubstanz NaCl.

3. IR-Spektrum

Dieses wurde unter den üblichen Bedingungen mit einem Perkin Elmer 221 IR-Spektralphotometer mit NaCl-Optik aufgenommen ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$). Es wurde das Nujol-Suspensionsverfahren benützt, da bei der KBr-Preßtechnik ein schneller Austausch zwischen der Substanz und dem Kaliumbromid zu ersehen war, so wie es auch bei anderen Permanganaten beobachtet wurde^{2, 3}.

4. DTA-Untersuchung

Es wurde eine DTA-Apparatur der Firma Dupont, mit Al_2O_3 als Bezugs-substanz, benützt, bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ergebnisse

1. Kristallographische Daten

Die erhaltenen Pulverdiagramme zeigten eine sehr große Ähnlichkeit mit denen, die wir für die Verbindungen $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ erhalten haben, und deren Kristallstrukturen kürzlich von Müller und Krebs⁴ ermittelt wurden.

Daher war anzunehmen, daß auch das $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ die gleiche Struktur besitzt. Alle Linien des Pulverdiagramms ließen sich einwandfrei mit der orthorhombischen Parametral-Gleichung indizieren, und aus den systematischen Auslöschungen ließ sich feststellen, daß die Raumgruppe, wie erwartet, C_{2v}^7 ($\text{Pmn}2_1$, Nr. 31) ist, und somit das $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ mit den anderen drei, früher untersuchten Permanganaten isotyp ist.

Die Berechnung der Gitterkonstanten ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 8,04 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ b &= 13,91 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ c &= 5,34 \pm 0,01 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Demnach beträgt das Volumen der Elementarzelle $597,21 \text{ \AA}^3$. Die mittels Benzol bestimmte pyknometrische Dichte ergab $2,49 \text{ g}/\text{cm}^3$. Mit den letztgenannten Daten ergeben sich zwei Formeleinheiten $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ in der Elementarzelle.

² A. Müller und B. Krebs, Z. Naturforsch. **21 b**, 3 (1966).

³ E. J. Baran und P. J. Aymonino, Unveröffentlichte Untersuchungen.

⁴ A. Müller und B. Krebs, Naturwissensch. **52**, 494 (1965).

Die berechneten und beobachteten d -Werte sowie die relativen beobachteten Intensitäten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die angegebenen Intensitäten beruhen lediglich auf einer Ausmessung der Höhen der Linien; der stärkste Reflex wurde = 100 gesetzt.

Tabelle 1

| h | k | l | $d_{\text{beob.}}$ | $d_{\text{berech.}}$ | I/I_0 |
|---------|-----|-----|--------------------|----------------------|---------|
| 2 | 0 | 0 | 6,950 | 6,955 | 7 |
| 2 | 1 | 0 | 5,290 | 5,259 | 12 |
| 201—111 | | | 4,230 | 4,236 | 70 |
| 0 | 2 | 0 | 4,023 | 4,020 | 100 |
| 4 | 0 | 0 | 3,476 | 3,478 | 3 |
| 0 | 2 | 1 | 3,210 | 3,211 | 15 |
| 401—221 | | | 2,916 | 2,916 | 48 |
| 0 | 0 | 2 | 2,671 | 2,670 | 3 |
| 2 | 0 | 2 | 2,496 | 2,492 | 12 |
| 1 | 3 | 1 | 2,359 | 2,360 | 17 |
| 6 | 0 | 0 | 2,319 | 2,318 | 12 |
| 0 | 2 | 2 | 2,223 | 2,224 | 3 |
| 402—222 | | | 2,113 | 2,118 | 15 |
| 3 | 2 | 2 | 2,007 | 2,005 | 16 |
| 2 | 4 | 0 | 1,928 | 1,931 | 10 |
| | — | — | 1,870 | — | 18 |
| | — | — | 1,810 | — | 11 |

und noch einige schwächere Linien

2. IR-Spektrum

Den Site-Symmetrie-Regeln zufolge^{5, 6, 7} müssen die vier Permanganat-Ionen in der Punktlage C_1 liegen⁸, wobei man erwartet, daß die entarteten ν_3 - und ν_4 -Schwingungen des Tetraeders völlig aufspalten und auch die inaktiven ν_1 - und ν_2 -Schwingungen aktiv werden⁹.

In dem von uns untersuchten Bereich (4000—600 cm^{-1}) sind nur die ν_1 - und ν_3 -Schwingungen zu beobachten, da die anderen sehr wahrscheinlich unter 410 cm^{-1} liegen^{2, 10, 11}.

⁵ R. S. Halford, J. chem. Physics **14**, 8 (1946).

⁶ W. Vedder und D. F. Hornig, Adv. Spectroscopy **2**, 189 (1961).

⁷ E. Steger und W. Schmidt, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 102 (1964).

⁸ International Tables for X-Ray Crystallography, Band I. Kynoch Press, Birmingham, 1952.

⁹ E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, Molec. Vibrations, McGraw-Hill (1965).

¹⁰ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie. Springer Verlag, 1966.

¹¹ S. Pinchas, D. Samuel und E. Petreanu, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 335 (1967).

Die ν_3 -Schwingung zeigt sich als eine einzige, sehr starke und gut definierte Bande bei 902 cm^{-1} , während ν_1 als eine sehr schwache Linie bei 839 cm^{-1} erscheint.

Die nicht völlige Erfüllung der Site-Symmetrie-Erwartungen, die sich aus der nicht aufgespalteten ν_3 -Bande ergibt, wurde auch bei den isotypen Magnesium-, Nickel- und Zink-Permanganaten beobachtet³ sowie bei verschiedenen anderen anorganischen Anionen, die in Punktlagen sehr niedriger Symmetrie liegen (C_1 , C_2 und C_s)^{7, 12}.

Die IR-Absorptionsbanden, die von den Wasser-Molekülen hervorgerufen sind, erscheinen bei ~ 3525 (sehr breit) und 1618 cm^{-1} (sehr stark und gut definiert).

3. Differentialthermoanalyse

Die *DTA*-Kurve zeigte zwei sehr starke endotherme Peaks bei 75 und 147° C , welche deutlich zeigen, daß das Wasser in zwei Etappen abgegeben wird. Nach dem zweiten Peak erfolgt eine schnelle Zersetzung der Substanz, die bei 164° C explosionsartig endet.

Diese *DTA*-Daten stimmen nicht mit den älteren Ergebnissen von *Moles* und *Crespi*^{13, 14} überein, welche 95° C als Zersetzungstemperatur für dieses Permanganat angaben.

Weitere Untersuchungen über das thermische Verhalten und über die Zwischenhydrate dieser und anderer Permanganate sind im Gange.

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 Científicas y Técnicas de la República Argentina für teilweise Unterstützung.

Herrn Dr. *A. G. Alvarez* danken wir besonders für die Herstellung der *DTA*-Kurven.

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

¹² *A. Hezel* und *S. D. Ross*, *Spectrochim. Acta* **22**, 1949 (1966).

¹³ *E. Moles* und *M. Crespi*, *Anales Soc. Esp. Fís. y Quím.* **21**, 305 (1923).

¹⁴ *E. Moles* und *M. Crespi*, *Anales Soc. Esp. Fís. y Quím.* **23**, 198 (1925).