

Herstellung und Eigenschaften der Verbindungen $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ und $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Von

E. J. Baran und **P. J. Aymonino**

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata. La Plata, Argentinien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1968; endgültige Fassung am 15. März 1969)

Es wird die Herstellung der Verbindungen $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ und $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Die Gitterkonstanten wurden aus den entsprechenden Pulverdiagrammen berechnet. Die Infrarotabsorptions- und die Reflexionsspektren im Sichtbaren sowie das magnetische und thermische Verhalten wurden untersucht und kurz besprochen.

Preparation and Properties of the Compounds $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ and $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Methods for preparation of the anhydrous compound formulated as $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ and of its dihydrate are described. Unit cell parameters, which are the same for both substances, have been calculated from X-ray powder diagrams. Infrared absorption and visible reflectance spectra as well as the magnetic and thermal properties are also reported and briefly discussed.

Einleitung

Es ist bekannt, daß, wenn man einer Alkalimanganat(VI)-Lösung Bariumion zusetzt, das schwerlösliche BaMnO_4 ausfällt; diese Reaktion ist die Grundlage verschiedener Herstellungsmethoden^{1, 2}.

Als wir jedoch versuchten, das entsprechende Strontium-Manganat(VI) auf analoge Weise herzustellen, fanden wir, daß ein intensiv grün-

¹ F. Jellinek, J. inorg. nucl. Chem. **13**, 329 (1960).

² E. J. Baran und P. J. Aymonino, Chem. Ber. **101**, 3337 (1968).

bläulicher Niederschlag entsteht, welcher sich als eine Verbindung des fünfwertigen Mangans erwies. Diese auffallende Tatsache veranlaßte uns, die Verbindung näher zu untersuchen und genauer zu charakterisieren.

Eine Durchsicht der einschlägigen Literatur zeigte, daß von den Strontiumsalzen des fünfwertigen Mangans nur das $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$ gut bekannt ist und charakterisiert wurde³, während die Herstellung der Verbindung $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$, die dem gut bekannten smaragdgrünen $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_3$ entspricht^{3,4}, etwas schwieriger erscheint³⁻⁵.

Scholder hat jedoch in einem zusammenfassenden Bericht⁴ mitgeteilt, daß man das $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$ in Lösung gewinnen kann, wenn KMnO_4 in 6proz. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung mittels Äthanol reduziert wird. Später wurde gezeigt⁷, daß dieses Produkt mit der Verbindung $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$ ⁶ identisch ist.

Die Analyse der von uns erhaltenen Niederschläge zeigte eindeutig, daß die Formel der Substanz $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ ist, was der Hälfte der von *Scholder*⁶ vorgeschlagenen Formel entspricht.

Die Tatsache, daß in jüngster Zeit einige Verbindungen des fünfwertigen Chrms hergestellt wurden [$\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)\text{Cl}$, $\text{Sr}_2(\text{CrO}_4)\text{Cl}$ ^{8,9}], deren Strukturen mit der des Minerals Spodiosit [$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)\text{F}$] verwandt sind, läßt es als möglich erscheinen, daß eine Verbindung des fünfwertigen Mangans mit der oben angegebenen minimalen Formel existieren kann. Außerdem zeigten die Pulverdiagramme, daß es sich um kein Gemisch von $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$ und $\text{Sr}(\text{OH})_2$, sondern um eine gut definierte Verbindung handelt.

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß man, wenn man das $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$ durch Oxydation des Hydroxosalzes $\text{Sr}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ mit O_2 herstellt, das dabei freiwerdende Mol $\text{Sr}(\text{OH})_2$ nur zu einem kleinen Teil mit Methanol auswaschen kann^{4,5}. Dies ist vielleicht auch auf die Bildung von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ zurückzuführen, wobei man annehmen müßte, daß diese Verbindung besonders stabil ist und sich leichter als die anderen möglichen Strontium-Manganate(V) bildet.

Herstellung der Verbindungen

Während dieser Untersuchungen konnten wir feststellen, daß es möglich ist, das $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ wasserfrei oder mit 2 Mol Wasser zu gewinnen.

³ W. Klemm, *Angew. Chem.* **66**, 468 (1954).

⁴ R. Scholder, *Angew. Chem.* **66**, 461 (1954).

⁵ R. Scholder, *Z. Elektrochem.* **56**, 879 (1952).

⁶ R. Scholder, *Angew. Chem.* **70**, 583 (1958), Tab. 6 und Ref. 59.

⁷ R. Scholder, Private Mitteilung vom 3. August 1967.

⁸ E. Banks und K. L. Jaunarajs, *Inorg. Chem.* **4**, 78 (1965).

⁹ K. A. Wilhelmí und O. Jonsson, *Acta Chem. Scand.* **19**, 177 (1965).

1. Herstellung von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$

Die reinsten Proben wurden in folgender Weise erhalten: 150 ml 40proz. NaOH (durch Verdünnung von carbonatfreier „Öllauge“ dargestellt) wurden in einem 500 ml-Rundkolben unter Rückfluß erhitzt und durch einen Tropftrichter in Mengen von je 5—6 ml eine heiße Lösung von 12 g KMnO_4 in 60 ml Wasser unter heftigem Schütteln zulaufen gelassen; dann wurde das Gemisch noch 10 Min. im Sieden erhalten, anschließend durch den Tropftrichter, ebenfalls in kleinen Mengen, eine heiße Lösung von 22 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser zugegeben. Zum Schluß wurde das Gemisch noch 30 Min. gekocht.

Der entstandene Niederschlag wurde bei ungef. 70° C mittels einer G 3-Fritte abfiltriert. Das Produkt wurde zuerst mit 40 ml eiskalter 10proz., dann mit 60 ml eiskalter 2proz. NaOH-Lösung gewaschen und abschließend mit 100 ml (5×20) eiskaltem absol. Methanol nachgewaschen.

Nach 24stdg. Trocknung im Vakuumexsikkator über KOH wurde noch 2 Stdn. bei 100° C im Trockenschrank getrocknet. Ausb. 6—7 g $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$.

Gef. Mn 17,18, Sr 56,40, O_{akt.} 7,66, OH 5,44.

Ber. Mn 17,65, Sr 56,31, O_{akt.} 7,71, OH 5,46.

2. Herstellung von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die hydratisierte Verbindung erhält man, wenn man die von Scholder beschriebene Methode⁴ benützt. Wir filtrierten in 100 ml einer klaren 10proz. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung ein, erhitzen unter Rückfluß und fügten durch den Tropftrichter eine Lösung von 3 g KMnO_4 in 40 ml Wasser hinzu, anschließend eine Mischung von 1 ml Äthanol und 9 ml H_2O , wobei sich die Lösung sofort blaugrünlich färbte.

Der Niederschlag wurde so heiß wie möglich abfiltriert und wie oben gewaschen und getrocknet.

Ber. Mn 15,82, Sr 50,47, O_{akt.} 6,91, OH 4,90.

Gef. Mn 15,95, Sr 50,40, O_{akt.} 6,90, OH 4,96.

Eigenschaften

1. Röntgenographische Untersuchung

In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Formel könnte man erwarten, daß die Verbindung mit den Chromaten(V) von Spodosit-Struktur⁸⁻¹⁰ isotyp wäre, oder mit dem Mineral Wagnerit ($\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}$)¹¹ strukturell verwandt sein könnte. Unerwarteterweise zeigte das für $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ erhaltene Pulverdiagramm (Abb. 1) eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von Verbindungen, die im Hydroxylapatittyp [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] kristallisieren (z. B. auch⁸). Auf Abb. 2 haben wir zum Vergleich die Strichdiagramme unseres $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ und von $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$ aufgetragen; letztere Verbindung hat die Struktur des Hydroxylapatits³.

¹⁰ M. Greenblat, E. Banks und B. Post, Acta Cryst **23**, 166 (1967).

¹¹ A. Coda, G. Giuseppetti und G. Tadini, Rendiconti Accad. Naz. Lincei [VIII] **43**, 212 (1967).

Das Diagramm von Abb. 1 hat auch deutliche Ähnlichkeit mit denjenigen von $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ und $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, welche Apatit-Struktur

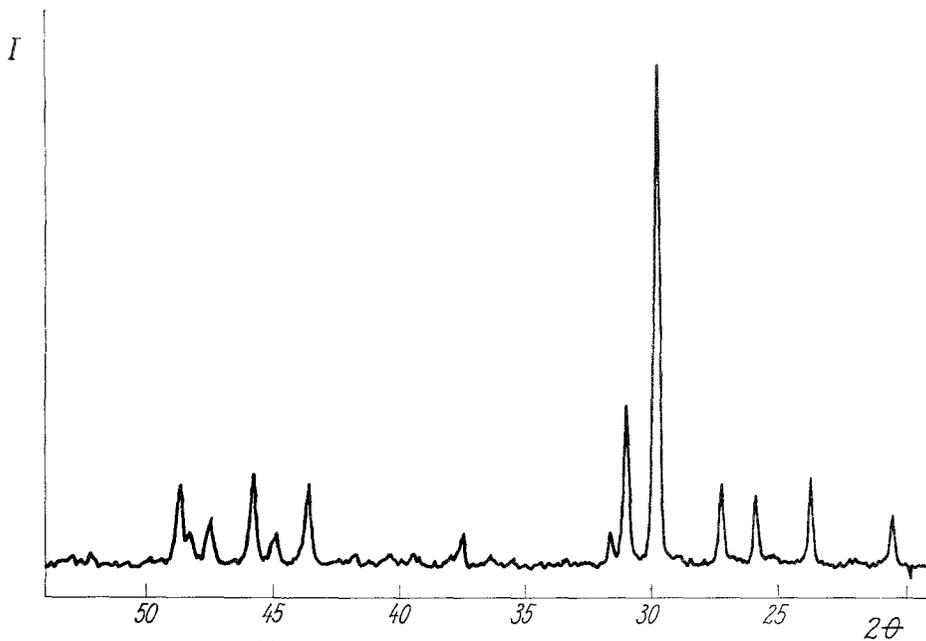


Abb. 1. Pulverdiagramm von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$

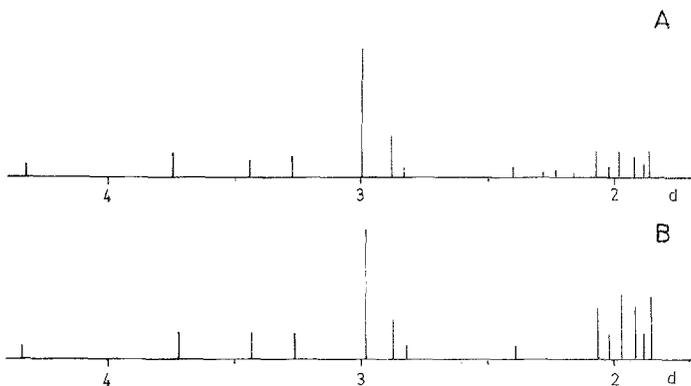


Abb. 2. Vergleichende Strichdiagramme: A = $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ und B = $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$

besitzen, und die von *Scholder* und *Schwarz*¹² aufgenommen wurden. Das Pulverdiagramm konnte einwandfrei mit der Hexagonal-Para-

¹² R. Scholder und H. Schwarz, Z. anorg. allgem. Chem. **326**, 11 (1963).

metral-Gleichung indiziert werden, und die Berechnung der Gitterkonstanten ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 9,97 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ c &= 7,48 \pm 0,01 \text{ \AA}, \\ c/a &= 0,750. \end{aligned}$$

Demnach beträgt das Volumen der Elementarzelle $643,88 \text{ \AA}^3$. Die mittels Benzol bestimmte pyknometrische Dichte ergab $3,34 \text{ g/cm}^3$, und mit diesen zwei letztgenannten Daten ergeben sich vier Formeleinheiten $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ in der Elementarzelle.

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

Tabelle 1. Pulverdiagramm von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$

(hkl)	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	I/I_0
(200)	4,32	4,32	10
(002)	3,74	3,74	18
(102)	3,438	3,435	14
(210)	3,274	3,265	15
(211)	2,996	2,993	100
(300)	2,883	2,880	32
(202)	2,830	2,827	8
(310)	2,400	2,397	7
(311)	2,285	2,282	3
(113)	2,233	2,231	5
(400)	2,160	2,160	3
(222)	2,073	2,075	19
(312)	2,015	2,018	8
(213)	1,980	1,981	21
(321)	1,9158	1,9160	10
(410)	1,8850	1,8850	9
(402)	1,8680	1,8700	19
(322)	1,7500	1,7516	4
(214)	1,6180	1,6228	8

und noch einige schwächere Linien

Interessant ist, daß das gefundene c/a -Verhältnis auch dem Wert nahe liegt, welchen verschiedene Verbindungen mit Hydroxylapatit-Struktur aufweisen [z. B.: $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$: 0,739¹³; $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$: 0,756¹³; $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$: 0,747³; $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$: 0,741³; $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$: 0,7428¹²; siehe auch Ref.⁸].

¹³ R. Klement und P. Döhn, Z. anorg. allgem. Chem. **240**, 31 (1938); R. Klement, Z. anorg. allgem. Chem. **242**, 215 (1939).

Diese Übereinstimmungen in den Pulverdiagrammen und den c/a -Verhältnissen könnten vielleicht vermuten lassen, daß man in Wirklichkeit die Verbindung $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$ erhalten hätte, anstatt des vermuteten $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$. Dieser Zweifel kann aber sofort zurückgewiesen werden, indem sowohl die chemische Analyse [ber. für $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$: Mn 20,30%, Sr 53,95%, O_{akt} 8,86%, OH 2,09%], wie auch die gefundene Dichte [ber. für $\text{Sr}_{10}(\text{MnO}_4)_6(\text{OH})_2$ 4,18 g/cm³] deutlich für die vorgeschlagene $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ -Formel sprechen.

Eine weitere interessante Tatsache ist, daß die hydratisierte Verbindung das gleiche Pulverdiagramm wie die wasserfreie aufweist, so daß man annehmen kann, daß das Wasser nicht direkt am Strukturaufbau teilnimmt, sondern bloß Lücken der Struktur ausfüllt, ohne diese zu beeinflussen, wie es schon in anderen Fällen vorgeschlagen wurde¹⁴.

2. Infrarot-Spektren

Die Mn—O-Schwingungen liegen in dem Bereich, der für die Manganate(V) charakteristisch ist¹⁵; somit bringt das IR-Spektrum einen deutlichen und überzeugenden Beweis für die Existenz dieser Oxidationsstufe des Mangans in dieser Verbindung.

Bei den höheren Frequenzen wird eine sehr breite Bande beobachtet, die durch die O—H-Schwingung hervorgerufen wird. Sie liegt ungef. zwischen 3550 und 3250 cm⁻¹ und zeigt ein Minimum bei ungef. 3390 cm⁻¹. Die Breite der Bande sowie der mittlere Frequenzwert deuten klar auf die Existenz von Wasserstoffbrücken hin¹⁶.

In der Zone der Mn—O-Valenzschwingungen, die in Abb. 3 gezeigt wird, ist eine sehr starke Bande bei 772 cm⁻¹ zu sehen und dazu noch drei weitere kleine Banden (808, 794 [Schulter] und 867 cm⁻¹). Letztere kann man sicherlich der symmetrischen Valenzschwingung (ν_1) zuschreiben in Übereinstimmung mit früher gemachten Beobachtungen, bei welchen ein Wert von 864 cm⁻¹ für diese Schwingung angegeben wird¹⁷, wobei zu beachten ist, daß für das MnO_4^{3-} -Ion $\nu_1 > \nu_3$ ist¹⁸.

Die Zuordnung der anderen Banden ist etwas schwieriger, weil, wenn man annimmt, daß dem $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ die gleiche Raumgruppe wie dem Hydroxylapatit zukommt [$\text{C}_{6h}^{2,9,12}$, oder wahrscheinlich besser C_6^6 , wie vor kurzem gezeigt wurde¹⁹], die MnO_4^{3-} -Ionen in C_3 -Punktlagen

¹⁴ A. K. van Bever, Rec. trav. Chim. Pays-bas **57**, 1259 (1938).

¹⁵ E. J. Baran und P. J. Aymonino, Spectrochim. Acta **24 A**, 291 (1968).

¹⁶ H. Siebert, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie“. Springer Verlag, 1966.

¹⁷ W. P. Griffith, J. Chem. Soc. A **1966**, 1467.

¹⁸ A. Müller, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Anales Asoc. Quím. Arg., **56**, 85 (1968).

¹⁹ M. I. Kay, R. A. Young und A. S. Posner, Nature [London] **204**, 1050 (1964).

liegen müßten²⁰, und in dieser Lage außer der Aktivierung von ν_1 eine nur zweifache Aufspaltung von ν_3 zu erwarten wäre²¹.

Man müßte also annehmen, daß die starke mittlere 772 cm^{-1} -Bande und eine der zwei schwachen Linien diesen zwei Komponenten zugehören, während die andere schwache Linie vielleicht durch einen Oberton einer der Deformationsschwingungen (die unter 600 cm^{-1} liegen) oder durch eine Kombination einer der Fundamentalen mit einer Gitterschwingung hervorgerufen ist.

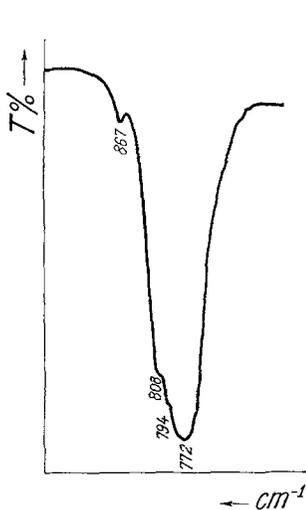


Abb. 3.

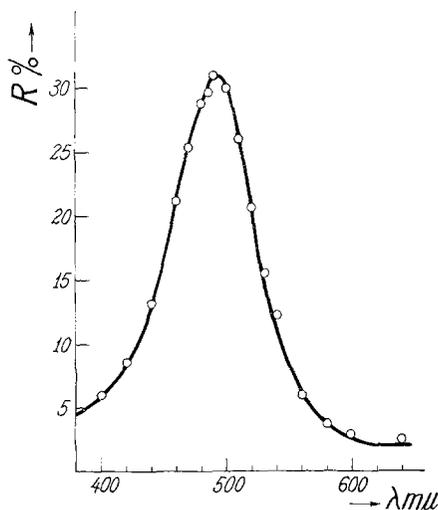


Abb. 4.

Abb. 3. Mn—O-Valenzschwingungen im $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ Abb. 4. Reflexionsspektrum von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ im Sichtbaren

Es könnte aber auch der Fall sein, daß die Raumgruppe von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ keine der zwei, die für Hydroxylapatit angegeben werden, ist. Dadurch besteht die Möglichkeit, daß die MnO_4^{3-} -Ionen in Punktlagen niedrigerer Symmetrie als C_3 liegen (z. B. C_1 , C_2 oder C_s); dann wären die drei beobachteten Banden die drei ν_3 -Komponenten (die in allen diesen Fällen IR-aktiv sind²¹).

Es soll noch bemerkt werden, daß auch im Falle des Hydroxylapatits, bei welchem die PO_4^{3-} -Ionen in C_1 -Punktlagen liegen, keine starke ν_3 -Aufspaltung zu ersehen ist²², während bei den Verbindungen mit Spodositstruktur eine viel deutlichere Aufspaltung zu beobachten ist²³. Diese Tat-

²⁰ R. S. Halford, J. Chem. Physics **14**, 8 (1946).

²¹ E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, „Molecular Vibrations“, McGraw-Hill 1965.

²² C. B. Baddiel und E. E. Berry, Spectrochim. Acta **22**, 1407 (1966).

²³ E. Banks, M. Greenblat und B. R. McGarvey, J. chem. Physics **47**, 3772 (1967).

sachen kann man vielleicht auch als Beweis für die strukturelle Verwandtschaft zwischen $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ und $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$ ansehen.

Das IR-Spektrum von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist den oben besprochenen sehr ähnlich. Die Bande bei den höheren Frequenzwerten ist aber noch undeutlicher und etwas breiter und außerdem erscheint bei 1625 cm^{-1} noch eine starke und gut definierte Bande (H—O—H-Deformationsschwingung). Der Bereich der Mn—O-Valenzschwingungen bleibt unverändert.

3. Reflexionsmessungen

Abb. 4 zeigt das Reflexionsspektrum von $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ im Sichtbaren, welches gegen MgCO_3 als *Weiss*-Standard aufgenommen wurde. Das Reflexionsmaximum liegt bei ca. $490\text{ m}\mu$, und dieser Wert stimmt mit denjenigen überein, welche für andere Manganate(V) gemessen wurden [$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$: $526\text{ m}\mu$; $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$: $519\text{ m}\mu$; $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$: $503\text{ m}\mu$ ²⁴. Auch für $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, in Lösung, wurde ein ähnlicher Absorptionswert gemessen ($485\text{—}495\text{ m}\mu$)²⁴].

Für das $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde eine ähnliche Kurve erhalten, das Maximum liegt bei ca. $495\text{ m}\mu$.

Zu diesen Farbmessungen soll noch gesagt werden, daß mit dem bloßen Auge die hydratisierte Verbindung etwas mehr dunkelgrün erscheint, die wasserfreie etwas bläulicher.

4. Magnetische Untersuchung

Auch die magnetischen Messungen zeigen deutlich, daß in dieser Verbindung fünfwertiges Mangan vorliegt. Für $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ wurde ein effektives Moment von $2,87$ Bohrschen Magnetonen gemessen, und für das Hydrat ein Wert von $2,84$ B. M. (beide bei Zimmertemperatur). Diese Werte stehen im ausgezeichneten Einklang mit den erwarteten Wert für zwei ungepaarte *d*-Elektronen ($2,83$ B. M.) und können auch gut mit den Ergebnissen, die bei anderen Manganaten(V) erhalten wurden²⁵, verglichen werden.

5. Differentialthermoanalyse

Um festzustellen, bei welcher Temperatur das Dihydrat das H_2O abgibt, wurde eine *DTA*-Untersuchung an der Luft zwischen $0\text{—}500^\circ\text{C}$ durchgeführt.

²⁴ W. Klemm, Neue sauerstoff- und fluorhaltige Komplexe, Forschungsber. des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 160, Köln/Opladen 1965.

²⁵ W. Klemm, C. Brendel und G. Wehrmeyer, Chem. Ber. **93**, 1506 (1960).

Die *DTA*-Kurve zeigt einen sehr starken und breiten endothermen Peak, der ungef. zwischen 100 und 225° C liegt und ein Minimum bei ca. 145° C aufweist. Neben diesen erscheint noch ein zweiter, kleinerer exothermer Peak bei ca. 275° C. Der erste Peak entspricht der Abgabe des Wassers, während der zweite etwas schwieriger zu deuten ist.

Um noch einen weiteren Einblick zu gewinnen, wurden Proben des Dihydrats in einem Trockenschrank auf 165° C erhitzt. Nach einer Stunde entsprach der Gewichtsverlust der Abgabe von einem Mol Wasser, und auch die Verlängerung der Erhitzungszeit brachte bei dieser Temperatur keine weiteren Veränderungen. Einige dieser Proben wurden auf 300° C in einem Muffelofen, in Luft, weitererhitzt. In diesem Falle konnte nur ein sehr kleiner Gewichtsverlust festgestellt werden, während die IR-Spektren der erhaltenen Produkte noch immer eine kleine Bande im Bereich der H—O—H-Deformationsschwingungen (1625 cm⁻¹) zeigten und auch noch einige neue Banden erschienen. Diese, die bei 1441—1380 cm⁻¹ (sehr stark und breit), bei 855 cm⁻¹ (schwach und gut definiert) und bei 665 cm⁻¹ (schwach) liegen, sind für das CO₃²⁻-Ion charakteristisch¹⁶. Daher kann man schließen, daß die Verbindung bei dieser Temperatur aus der Luft CO₂ anzieht; damit könnte wahrscheinlich das Auftreten des exothermen Peaks der *DTA*-Kurve erklärt werden. Die IR-Banden im Mn—O-Valenzschwingungsbereich bleiben unverändert.

Weiteres Erhitzen im Muffelofen (bis 500° C) brachte keine weitere Änderung, bis auf das völlige Verschwinden der H—O—H-Bande bei 1625 cm⁻¹.

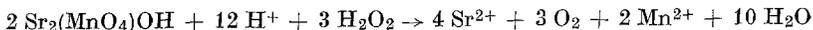
Die Prozesse, die mit der Abgabe des Wassers verbunden sind, sowie die Bildung des Carbonates werden wir nächstens noch näher untersuchen, wobei auch die Beständigkeit der Verbindung und die Wasserabgabe in kontrollierten Atmosphären überprüft werden sollen.

Experimenteller Teil

1. Analyse der Proben

Diese wurde nach Standard-Methoden durchgeführt²⁶. Der aktive Sauerstoff wurde jodometrisch bestimmt, das Strontium als Sulfat gefällt und gewogen; in dem entstehenden Filtrat wurde das Mangan mittels (NH₄)₂HPO₄ gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

Der OH-Gehalt wurde durch Titration, wie nachstehend beschrieben, bestimmt: Eine gewogene Probe wurde mit konz. H₂O₂, in Anwesenheit eines gemessenen Volumens 0,2*n*-H₂SO₄ zersetzt. Das überschüssige H₂O₂ wurde durch Erhitzen zerstört und dann der Säuregehalt durch Rücktitration mittels 0,1*n*-NaOH bestimmt. Nach der Gleichung:



müssen für jedes Formelgewicht Sr₂(MnO₄)OH je 6 Äquiv. H⁺ verbraucht werden.

2. Röntgenographische Untersuchungen

Bei diesen wurde mit einer Philips Apparatur (PW 1010) mit Cu-K_α-Strahlung (Ni-Filter) gearbeitet. Als Eichsubstanz wurde NaCl verwendet.

²⁶ A. I. Vogel, Quantitat. Inorg. Analysis. Longmans, Green & Co. 1945.

3. IR-Spektren

Diese wurden unter den üblichen Bedingungen mit einem Perkin-Elmer 221 IR-Spektralphotometer mit NaCl-Optik aufgenommen ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$). Es wurde mit normaler KBr-Preßtechnik gearbeitet, und alle Spektren wurden mittels Nujol-Suspensionsverfahren kontrolliert. Beide Methoden gaben übereinstimmende Ergebnisse.

4. Reflexionsmessungen

Diese wurden mit dem Reflexionszusatz (Color Analyzer Attachment) eines Bausch & Lomb Spectronic 20 gemacht. Die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen beträgt $\pm 5\ \mu$.

5. Magnetische Messungen

Diese wurden mit der Methode von Gouy²⁷ unter Benützung einer sehr einfachen, von McMillan²⁸ beschriebenen Apparatur durchgeführt. Es wurde mit der Relativ-Methode gearbeitet und als Standard das $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ²⁹ herangezogen. Die Einfachheit der benützten Apparatur sowie das nicht allzu starke vorhandene magnetische Feld erlaubten eine Genauigkeit von nur $\pm 0,1$ B.M. bei den gemessenen Effektiven Momenten. Diese Genauigkeit genügt durchaus zur Feststellung der Zahl der ungepaarten Elektronen.

6. DTA-Untersuchung

Es wurde eine DTA-Apparatur der Fa. Dupont, mit Al_2O_3 als Bezugssubstanz, benützt, bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 25° C/Min .

Herrn Prof. Dr. W. Klemm (Münster) danken wir herzlichst für die Überlassung des Strichdiagramms von $\text{Sr}_5(\text{MnO}_4)_3\text{OH}$. Herrn Prof. Dr. E. Hayek (Innsbruck) danken wir besonders für sein Interesse und wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Dr. H. J. Schumacher gilt unser Dank für die Überlassung des Perkin Elmer 221 Spektralphotometers und dem Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina für teilweise Unterstützung. Besonders danken wir auch Herrn Dr. J. A. Olabe für seine Mithilfe bei den magnetischen Messungen und Herrn Dr. A. G. Alvarez für die Aufnahme der DTA-Kurven.

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

²⁷ P. W. Selwood, „Magnetochemistry“. Interscience, London 1956.

²⁸ J. A. McMillan, Amer. J. Physics **27**, 352 (1959).

²⁹ B. N. Figgis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. **1958**, 4190.