

Darstellung, kristallographische Daten und IR-Spektrum von Mangan(II)-diarsenat

Von

Irma L. Botto, Enrique J. Baran und Pedro J. Aymonino

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

und

José C. Pedregosa und Gabino F. Puelles

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Fisicoquímico-
Matemáticas, Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentinien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Juni 1975)

Preparation, Crystallographic Data and Infrared Spectrum of Manganese(II) Diarsenate

$\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ has been obtained by solid state reaction between As_2O_5 and MnCO_3 at 600°C and also by thermal decomposition of $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The crystallographic study has shown that the substance crystallizes in the monoclinic thortveitite structure. Its i.r. spectrum was recorded and discussed in relation with their structural properties. The i.r. spectrum of the parent compound $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was also briefly discussed.

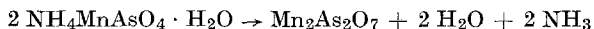
Über Diarsenate zweiwertiger Übergangsmetallkationen ist noch sehr wenig bekannt. Im Zusammenhang mit unseren strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen an verschiedenen Divanadaten (vgl. z. B. ¹⁻⁶) haben wir auch, zu Vergleichszwecken, einige solcher Diarsenate dargestellt und näher charakterisiert und berichten in der vorliegenden Arbeit über $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Darstellung von Mangan(II)-diarsenat

Die Darstellung der Substanz erfolgte durch Festkörperreaktion eines stöchiometrischen Gemisches von As_2O_5 und MnCO_3 . Die feingepulv. gut gemischten Reaktionspartner wurden in einem Platintiegel im Muffelofen an der Luft, nach langsamer Aufheizung, etwa 50 Stdn. bei 600°C

geglüht. Das Erhitzen wurde mehrmals unterbrochen, um die Proben zwischendurch zu verreiben.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit bot die thermische Zersetzung des nach Lit. ⁷ dargestellten Salzes $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hierbei genügt langsames Erhitzen auf 800 °C und 1stdg. Glühen bei dieser Temp.; die Umwandlung



erfolgt quantitativ. Alle erhaltenen Produkte wurden durch Analyse, sowie röntgenographisch und IR-spektroskopisch charakterisiert. Beide Darstellungsmethoden lieferten Proben, welche identische Pulverdiagramme und IR-Spektren aufwiesen. Im Falle der durch thermischer Zersetzung erhaltenen Substanzen waren manchmal kleine Mengen MnO_2 bzw. Mn_2O_3 als Verunreinigung festzustellen.

Röntgenographische Untersuchung

Von den erhaltenen Proben wurden Pulverdiagramme aufgenommen und ausgewertet. Das Diagramm von $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ zeigte eine Reflexfolge, die für Verbindungen, welche die Thortveititstruktur besitzen, charakteristisch ist.

Thortveitit ist ein natürliches Disilikat der Zusammensetzung $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, dessen Struktur von *Cruickshank* et al. ⁸ aufgeklärt wurde. Auch zahlreiche andere Verbindungen der allgemeinen Formel $M_2X_2O_7$ kristallisieren in diesem Strukturtyp, wie in jüngster Zeit öfters beobachtet wurde (vgl. z. B. ^{5, 9, 10}).

Die ausführliche Auswertung des Pulverdiagramms bestätigte die Annahme, daß auch $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ diesem Strukturtyp angehört (Tab. 1); das mit diesen Daten indizierte Pulverdiagramm ist Tab. 2 zu entnehmen. Die angegebenen Intensitäten beruhen lediglich auf einer Ausmessung der Höhen der Linien; der stärkste Reflex wurde = 100 angesetzt.

Alle indizierten Reflexe folgen den allgemeinen Auslöschungsbedingungen, welche die Raumgruppe C_{2h}^3 (C 2/m, Nr. 12) charakterisieren ¹¹.

$$hkl; h + k = 2n$$

$$h0l; (h = 2n)$$

$$0k0; (k = 2n)$$

Obwohl auch für die Raumgruppen Cm und C 2 die gleichen Bedingungen gültig sind ¹¹, nehmen wir an, daß $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ — wie die früher untersuchten strukturell verwandten Verbindungen $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ¹² und $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Hochtemperaturform) ³ — der vorgeschlagenen Raumgruppe C 2/m angehört.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von Mn₂As₂O₇*

System: Monoklin
Raumgruppe: C_{2h}³ (C 2/m, Nr. 12)
Gitterkonstanten: $a = 6,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $b = 3,78 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $c = 4,81 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $\beta = 102,86 \pm 0,05^\circ$
Volumen der Elementarzelle: $278,85 \text{ \AA}^3$
pykn. Dichte: $4,5 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$
röntg. Dichte: $4,43 \text{ g/cm}^3$
 $Z = 2$

Tabelle 2. *Pulverdiagramm von Mn₂As₂O₇*

h	k	l	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	I/I_0
1	1	0	5,30	5,28	6
0	2	0	4,40	4,39	16
2	0	0	3,30	3,30	8
0	2	1	3,212	3,204	100
2	0	1	3,038	3,035	59
1	3	0	2,674	2,675	12
2	2	0	2,639	2,637	34
2	2	1	2,498	2,496	5
2	0	1	2,455	2,453	5
1	3	1	2,425	2,420	4
0	0	2	2,343	2,344	3
1	1	2	2,299	2,299	8
1	3	1	2,240	2,238	5
0	4	0	2,194	2,195	7
2	0	2	2,150	2,150	4
3	1	1	2,124	2,122	15
1	1	2	2,015	2,013	4
0	4	1	1,989	1,988	9
2	2	2	1,929	1,930	17
3	1	1	1,799	1,800	4
2	4	1	1,776	1,778	8
2	0	2	1,735	1,737	4
1	3	2	1,688	1,689	20
2	2	2	1,615	1,615	3
0	0	3	1,564	1,563	17

und noch einige schwächere Linien

Infrarotspektrum von Mn₂As₂O₇

Da in den Verbindungen mit Thortveititstruktur lineare oder praktisch lineare X—O—X-Brücken vorliegen, ist die Symmetrie des „freien

Ions“ annähernd D_{3d} . Die 21 inneren Schwingungen des $As_2O_7^{4-}$ -Anions klassifizieren sich in diesem Fall, gemäß^{5, 13}:

$$\Gamma_{D_{3d}} = 3 A_{1g} + 1 A_{1u} + 3 A_{2u} + 3 E_g + 4 E_u.$$

Hierbei sind die Phononen gerader Parität Raman-aktiv, solche ungerader Parität IR-aktiv. Die Aufteilung der Schwingungen unter die verschiedenen Symmetrie-Klassen ist Tab. 3 zu entnehmen¹⁴.

Tabelle 3. Aufteilung der inneren Schwingungen von $Mn_2As_2O_7$

Symmetrische AsO_3 -Valenzschwingung:	$A_g + A_u$
Antisymmetrische AsO_3 -Valenzschwingung:	$E_g + E_u$
Symmetrische Brückenvalenzschwingung:	A_g
Antisymmetrische Brückenvalenzschwingung:	A_u
Symmetrische AsO_3 -Deformationsschwingung:	$A_g + A_u$
Antisymmetrische AsO_3 -Deformationsschwingung:	$E_g + E_u$
Brückendeformationen:	$E_g + E_u$
Torsionsschwingungen:	$A_u + E_u$

Im Kristallgitter, bei der Raumgruppe C_{2h}^3 , ist aber die Symmetrie der $As_2O_7^{4-}$ -Ione zu C_{2h} erniedrigt (vgl. z. B. ¹⁵), dies führt zu einer zusätzlichen Aufspaltung der E-Species ($E_u = A_u + B_u$; $E_g = A_g + B_g$)¹⁵. Somit erwartet man im IR-Spektrum folgende Schwingungsbanden:

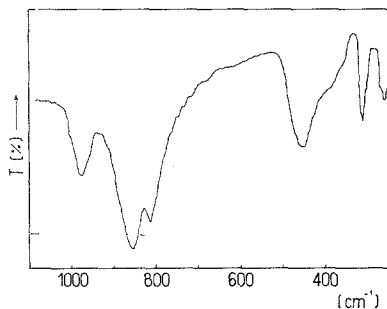
- a) Valenzschwingungsbereich:
 - 2 antisymmetrische AsO_3 -Schwingungen ($A_u + B_u$)
 - 1 symmetrische AsO_3 -Schwingung (A_u)
 - 1 antisymmetrische As—O—As-Brückenschwingung (A_u)
- b) Deformationsschwingungsbereich:
 - 2 antisymmetrische AsO_3 -Deformationen ($A_u + B_u$)
 - 1 symmetrische AsO_3 -Deformation (A_u)
 - 2 Brückendeformationen ($A_u + B_u$)
 - 3 Torsionsschwingungen ($2 A_u + B_u$).

Das gemessene IR-Spektrum ist in Abb. 1 wiedergegeben, die entsprechende Zuordnung aus Tab. 4 zu ersehen.

Das erhaltene Spektrum ist mit demjenigen von $Sc_2Si_2O_7$ (synthetischer Thortveitit) praktisch identisch (vgl. z. B. ¹⁵), was als weiterer Beweis für das Vorliegen ähnlicher Strukturen zu bewerten ist.

Die in Tab. 4 getroffene Zuordnung stimmt mit der von Lazarev für $Sc_2Si_2O_7$ gegebene¹⁵ überein, und auch mit derjenigen, die kürzlich von Tarte et al.¹⁴ für andere Disilikate und -germanate vorgeschlagen wurde. Das heißt, daß die Bande bei höchster Frequenz (978 cm^{-1}) der antisymmetrischen As—O—As-Brückenvalenzschwingung zuzuschreiben

ist. Die symmetrische Brückenvalenzschwingung ist IR-inaktiv (vgl. Tab. 3); die Tatsache, daß im Spektrum keine Bande auftritt, welche man dieser Schwingung zuordnen kann, ist ein deutlicher Beweis für das Vorhandensein einer linearen As—O—As-Brücke (vgl. auch ^{16, 17}). Leider lieferte die Substanz kein gutes Raman-Spektrum, so daß die Lage dieser Schwingung nicht festzustellen ist. Die Deformationsschwin-

Abb. 1. Infrarotspektrum von $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ Tabelle 4. Infrarotspektrum von $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ im Bereich $1200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
978	$\nu_{\text{as}}(\text{As—O—As})$
855	$\nu_{\text{as}}(\text{AsO}_3)$
816	$\nu_{\text{s}}(\text{AsO}_3)$
455	$\delta_{\text{as}}(\text{AsO}_3)$
390 Sch)	$\delta_{\text{s}}(\text{AsO}_3) + \tau\text{-Schw. (?)}$ (vgl. Text)
362 Sch)	
313	
307 Sch)	
260	

Sch = Schulter.

gungen der Brücke liegen wahrscheinlich, wie bereits früher vermutet¹⁸, unter 200 cm^{-1} .

Im Bereich der AsO_3 -Valenzschwingungen ist die erwartete Aufspaltung der $\nu_{\text{as}}(\text{AsO}_3)$ -Schwingung nicht zu sehen, obwohl die breitere Bande bei 855 cm^{-1} etwas asymmetrisch erscheint. Die zweite Bande, bei 816 cm^{-1} , wurde der symmetrischen Valenzschwingung zugeordnet.

Wie wir bereits früher (bei unserer Untersuchung von $\text{Sr}_2\text{As}_2\text{O}_7$ und $\text{Ba}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ¹⁸) vorgeschlagen haben, ist wahrscheinlich auch im Deformationsschwingungsbereich von $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$ $\delta_{\text{as}} > \delta_{\text{s}}$; die breite und intensivere Bande bei 455 cm^{-1} wäre somit die $\delta_{\text{as}}(\text{AsO}_3)$ -Schwingung, welche auch

nicht deutlich aufgespalten erscheint obwohl die Schulter bei 390 cm^{-1} vielleicht eine weitere δ_{as} -Komponente darstellt. Die symmetrische Deformationschwingung könnte somit die zweite Schulter bei 362 cm^{-1} oder die schärfere Linie bei 313 cm^{-1} sein.

Die letzte erfaßte Bande in unserem IR-Spektrum (260 cm^{-1}) sowie auch einige der zuletzt diskutierten, könnten wahrscheinlich einige der erwarteten Torsionsschwingungen sein. Inwieweit aber alle diese bei niedriger Frequenz auftretenden Banden wirklich noch als „reine“ innere Schwingungen zu betrachten sind, bleibt wenigstens fraglich. Es ist nämlich auch hier anzunehmen, daß relativ starke Wechselwirkungen zwischen den Kation- und den Sauerstoffatomen des Gitters, unter Ausbildung kovalenter Bindungsanteile, stattfinden (vgl. z. B. ^{3, 19}). Solche Wechselwirkungen würden hauptsächlich diesen Schwingungsbereich beeinflussen, da sie zu Kopplungen zwischen den „inneren“ und „äußeren“ Schwingungen führen.

Die allgemeine Form des Spektrums läßt aber dennoch vermuten, daß im vorliegenden Fall die Störung der $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ -Gruppen im Gitter geringer ist als z. B. bei dem $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ion der isostrukturellen Divanadate³.

IR-Spektrum von $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Im Zusammenhang mit der spektroskopischen Untersuchung des Diarsenats schien es auch interessant, das IR-Spektrum des verwandten $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu vermessen und zu deuten.

Das Salz gehört der Raumgruppe C_{2v}^7 (Pmn 2₁, Nr. 31) an⁷; somit kann man annehmen, daß sowohl die AsO_4^{3-} - wie auch die NH_4^+ -Ionen Punktlagen der Symmetrie C_3 besetzen (vgl. ^{7, 20-22}), so daß die totale Aufhebung aller Aktivitätsverbote erfolgt und auch die Entartung der E- und F_2 -Schwingungen verschwindet (vgl. z. B. ²²).

Aus Tab. 5 ist das gemessene Spektrum sowie die getroffene Zuordnung der Banden zu entnehmen. Dazu ist noch im Bereich zwischen 3500 und 2700 cm^{-1} eine sehr starke, breite und undefinierte Bande zu ersehen, unter welcher die N—H- und O—H-Valenzschwingungen liegen müssen. Die allgemeine Form des Spektrums in diesem Bereich läßt ziemlich starke Wasserstoffbrückenbindungen vermuten.

Die Bande bei 1630 cm^{-1} welche der $\delta(\text{HOH})$ zugeschrieben wurde, erscheint etwas verbreitert, was als Anzeichen für das Vorliegen der $\nu_2(\text{NH}_4^+)$ -Schwingung im gleichen Bereich zu bewerten ist.

Im Valenzschwingungsbereich der AsO_4^{3-} -Gruppen erscheint eine sehr starke Bande mit drei gut definierten Peaks und eine ganz schwache Schulter. Die von uns vorgenommene Zuordnung beruht auf diesem Intensitätsverhältnis (bei T_d -Species tritt im IR-Spektrum ν_1 immer viel schwächer als die möglichen ν_3 -Komponenten auf, vgl. z. B. ²³), obwohl in Lösung ν_1 und ν_3 zusammenfallen²² und bei anderen Orthoarsenaten ν_1 zwischen zwei der ν_3 -Komponenten auftritt [z. B. bei $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ und $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ ²⁴].

Im Deformationsschwingungsbereich ist eine ziemlich starke und

breite Bande mit drei gut ersichtlichen Peaks zu sehen. Diese könnten die erwarteten ν_4 -Komponenten sein, womit man annehmen müßte, daß ν_2 nicht genügend intensiv ist, um ersichtlich zu werden; aber es ist durchaus möglich, daß die beiden ersten Peaks der nicht total aufgespaltenen ν_4 -Schwingung zuzuordnen sind und der letzte der ν_2 -Schwingung angehört.

Tabelle 5. IR-Spektrum von $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bereich zwischen 2000 und 250 cm^{-1}

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
1630 m, br	δ (HOH)
1430 st	ν_4 (NH_4^+)
1390 Sch	
968 (?) sS, Sch	ν_1 (AsO_4^{3-})
843 st	ν_3 (AsO_4^{3-})
807 m	
772 st	
468 m	$\nu_4 + \nu_2$ (?) (AsO_4^{3-})
430 m	
370 m	

st = stark, m = mittelstark, sS = sehr schwach, br = breit, Sch = Schulter.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die Messung der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen der feingepulv. Festkörper mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer. Messungen an Nujolsuspensionen der Kristallpulver brachten übereinstimmende Ergebnisse.

Die Pulverdiagramme wurden mit einer Apparatur der Fa. Philips (PW 1010), mit Kupfer-K α -Strahlung (Ni-Filter), aufgenommen. Als Eichsubstanz diente NaCl. Die pyknometrischen Dichten wurden bei 25°C aus Benzol ermittelt.

Die Auswertung der Pulverdiagramme wurde an einem Computer IBM-360 (CESPI, UNLP), unter Benutzung einer modifizierten Form des Programms PIRUM von Werner²⁵, durchgeführt.

Literatur

- ¹ J. C. Pedregosa, E. J. Baran und P. J. Aymonino, An. Asoc. Quím. Argent. **60**, 397 (1972).
- ² J. C. Pedregosa, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. Kristallogr. **137**, 221 (1973).

- ³ *J. C. Pedregosa, E. J. Baran und P. J. Aymonino, Z. anorg. allgem. Chem.* **404**, 308 (1974).
- ⁴ *E. J. Baran, L. A. Gentil, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, Z. anorg. allgem. Chem.* **410**, 301 (1974).
- ⁵ *J. C. Pedregosa, Tesis Doctoral. Universidad Nac. de San Luis (1975).*
- ⁶ *E. J. Baran, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, Mh. Chem.* **106**, 1085 (1975).
- ⁷ *M. Th. Averbuch-Pouchot und A. Durif, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crystallogr.* **93**, 127 (1970).
- ⁸ *D. W. J. Cruickshank, H. Lynton und G. Barclay, Acta Cryst.* **15**, 491 (1962).
- ⁹ *J. A. Baglio und J. N. Dann, J. Solid State Chem.* **4**, 87 (1972).
- ¹⁰ *C. Calvo, Bull. Soc. Chim. France* **1968**, 1744.
- ¹¹ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. I. Birmingham: Kynoch Press. 1965.
- ¹² *E. Dorm und B. O. Marinder, Acta Chem. Scand.* **21**, 590 (1967).
- ¹³ *R. W. Mooney, S. Z. Toma und J. Brunvoll, Spectrochim. Acta* **23 A**, 1541 (1967).
- ¹⁴ *P. Tarte, M. J. Pottier und A. M. Procés, Spectrochim. Acta* **29 A**, 1017 (1973).
- ¹⁵ *A. N. Lazarev, Vibrational Spectra and Structure of Silicates. New York: Consultant Bureau. 1972.*
- ¹⁶ *F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem.* **4**, 867 (1965).
- ¹⁷ *B. Jezowska-Trzebiatowska, Pure Appl. Chem.* **27**, 89 (1971).
- ¹⁸ *E. J. Baran, J. C. Pedregosa und P. J. Aymonino, J. Molecular Struct.* **22**, 377 (1974).
- ¹⁹ *B. Krebs, Z. anorg. allgem. Chem.* **380**, 146 (1971).
- ²⁰ *A. Durif und M. Th. Averbuch-Pouchot, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crystallogr.* **91**, 495 (1968).
- ²¹ *D. Tranqui, Bull. Soc. Franc. Minéral. Crystallogr.* **91**, 10 (1968).
- ²² *S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra. London: McGraw-Hill. 1972.*
- ²³ *A. Müller, N. Weinstock und E. J. Baran, in Vorbereitung.*
- ²⁴ *P. Tarte und J. Thelen, Spectrochim. Acta* **28 A**, 5 (1972).
- ²⁵ *P. E. Werner, Arkiv Kemi* **31**, 513, (1969).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
La Plata
Argentinien*

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kändlgasse 19-21, A-1070 Wien.