

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-gefilterter 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 Bezugssubstanz, benützt, bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

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 $2,49 \text{ g/cm}^3$. 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 ($4000\text{—}600\text{ cm}^{-1}$) 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).