

Röntgenographische Untersuchung einiger Permanganate

Da bisher außer für $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^1)$, $\text{KMnO}_4^2)$, $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2^3)$ und $\text{AgMnO}_4^4)$ kaum Strukturdaten über Permanganate vorliegen, untersuchten wir die Salze $\text{Me}^{\text{II}}\text{MnO}_4$ mit $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ und $\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$ röntgenographisch mit Hilfe von Drehkristall- und Äquator-Weissenberg-Aufnahmen um [001] (Cu- K_α -Strahlung) sowie Precession-Aufnahmen parallel [100] und [010] (Mo- K_α -Strahlung). Die Salze wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der entsprechenden Sulfate mit Bariumpermanganat⁵⁾ in wäßriger Lösung dargestellt und durch vorsichtiges Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum in Form rhombischer prismen- bis nadelförmiger Kristalle (Achse||c) isoliert. Rb-, Cs- und NH_4 -permanganat wurden zweimal umkristallisiert, im Falle der Salze $\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ war das wegen ihrer extrem großen Löslichkeit in Wasser nicht möglich. Die unter Verwendung von Silber als Eichsubstanz ermittelten Gitterdimensionen, die Raumgruppen und Dichten sind in der Tabelle am Schluß zusammengefaßt. Alle Daten gelten für Zimmertemperatur.

Rubidium-, Cäsium- und Ammoniumpermanganat kristallisieren bekanntlich wie die Tieftemperaturmodifikation der entsprechenden Perchlorate im Baryt-Typ. Die für RbMnO_4 und CsMnO_4 ermittelten Achsenverhältnisse (vgl. Tabelle) stimmen gut mit den von MUTHMANN⁶⁾ goniometrisch bestimmten (umgerechneten) Werten überein: RbMnO_4 0,8016:1:0,6016, CsMnO_4 0,7892:1:0,5759.

Die sehr große Ähnlichkeit der Einkristallaufnahmen der untersuchten Salze $\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit denen des $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zeigt bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Streuvermögen, daß sie ebenfalls im gleichen Strukturtyp kristallisieren wie die entsprechenden Perchlorate. Der hier vorliegende rhombische $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ -Strukturtyp⁷⁾ (Raumgruppe $\text{Pmn}2_1 - C_{2v}^2$) leitet sich von der hexagonalen Struktur des $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab, wobei die hexagonale Symmetrie des ClO_4^- und H_2O -Gerüsts auch in der $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ -Struktur erhalten bleibt. Durch eine stets vorhandene Verzwilligung zeigen die „Einkristallaufnahmen“ aller Verbindungen des $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ -Typs eine hexagonale Pseudosymmetrie $6/mmm$.

Die Achsenverhältnisse der untersuchten Permanganate sind praktisch gleich denen der entsprechenden Perchlorate.

Die strukturchemische Volumenregel von GATTOW⁸⁾ ist für die im Baryt-Typ kristallisierenden Permanganate erfüllt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER für sein Interesse und großzügige Unterstützung. Herrn Priv.-Doz. Dr. G. GATTOW gilt unser Dank für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen
(Direktor: Prof. Dr. O. GLEMSER)

ACHIM MÜLLER und BERNT KREBS

Eingegangen am 6. Juli 1965

¹⁾ KETELAAR, J.A.A.: Z. Krist. A 92, 155 (1935); vgl. Strukturbericht 3, 447. — ²⁾ McCrone, W.C.: Analyt. Chem. 22, 1459 (1950); vgl. Strukturbericht 1, 344, 373; 2, 415. — ³⁾ HARDY, A., C. PEKARSKI u. P. HAGEN-MÜLLER: Compt. rend. 249, 2579 (1959). ⁴⁾ SASVÁRI, K.: Z. Krist. A 99, 9 (1938); vgl. Strukturbericht 6, 19, 94. — ⁵⁾ Das $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ wurde nach der Methode von MUTHMANN über BaMnO_4 hergestellt: MUTHMANN, W.: Ber. deut. chem. Ges. 26, 1017 (1893); vgl. auch GRIMM, H.G., C. PETERS u. H. WOLFF: Z. anorg. u. allgem. Chem. 236, 73 (1938). — ⁶⁾ MUTHMANN, W.: Z. Kryst. 22, 530 (1894). — ⁷⁾ WEST, C.D.: Z. Krist. A 91, 480 (1935); vgl. Strukturbericht 3, 103, 451. — ⁸⁾ GATTOW, G.: Naturwissenschaften 50, 152 (1963); — Z. anorg. u. allgem. Chem. 333, 134 (1964).

Tabelle. Strukturdaten einiger Permanganate

	Gitterkonstante Å	V Å ³	Achsenverhältnis	Z	$d_{\text{pyk}}^{25^\circ}$ g/cm ³	$d_{\text{rönt}}^{25^\circ}$ g/cm ³		
							a*)	b**)
RbMnO_4	D_{2h}^{16} 7,65	9,55	5,74	419,4	0,801:1:0,601	4	3,23	3,237
CsMnO_4	D_{2h}^{16} 7,96	10,06	5,80	464,5	0,791:1:0,577	4	3,60	3,601
NH_4MnO_4	D_{2h}^{16} 7,58	9,33	5,78	408,8	0,812:1:0,620	4	2,22	2,225
$\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_{2v}^{2v} 7,81	13,56	5,28	559,2	0,576:1:0,389	2	2,18	2,198
$\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_{2v}^{2v} 7,81	13,56	5,23	553,9	0,576:1:0,386	2	2,45	2,465
$\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C_{2v}^{2v} 7,75	13,45	5,20	542,0	0,576:1:0,387	2	2,46	2,479

*) $\pm 0,01$; **) $\pm 0,02$.

Über einige ternäre Verbindungen vom Typ des Arsenopyrits

Durch Umsetzung der entsprechenden Elementgemische im Vakuum bei Temperaturen von 400—450° C wurden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen dargestellt. Sie sind auf Grund der ausgewerteten Pulverdiagramme dem Arsenopyrit (FeAsS), EO7-Typ, isotop. Die Röntgendaten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. Röntgendaten

Verbindung	Gitterkonstanten in Å				d_R (Z=4)	$d_{45^\circ}^{25^\circ}$
	a	b	c	β		
$\text{FePS}_4^1)$	5,63	5,54	5,66	112,5°	4,84	4,55
FePSe_4	5,76	5,74	5,81	112,3°	6,20	6,05
FeAsSe_4	5,95	5,89	5,95	112,7°	7,24	7,10
FeAsTe_4	6,19	6,10	6,21	113,6°	7,98	7,76
FeSbSe_4	6,24	6,18	6,27	113,0°	7,65	7,52
FeSbTe_4	6,56	6,45	6,58	114,1°	7,97	7,93

¹⁾ Vgl. HULLIGER, F.: Helv. Phys. Acta 32, 615 (1959).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Abteilung für anorganische Chemie, und Stuttgart-Hohenheim, Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule

H. HAHN und W. KLINGEN

Eingegangen am 8. Juli 1965

Über Sulfid- und Selenidphosphide des Eisens, Kobalts und Nickels

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über ternäre Verbindungen vom Typ des Arsenopyrits¹⁾ wurde bei Temperaturen zwischen 650 und 700° C die Bildung chalkogener Phosphorverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung MPX_3 beobachtet. Die Verbindungen ließen sich auch aus einem Elementgemisch entsprechender Zusammensetzung unter den gleichen Bedingungen als dünne Blättchen mit großem Formenreichtum an Wachstumspiralen rein herstellen. Die bisher erhaltenen Verbindungen und ihre Röntgendaten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. Röntgendaten. Gitterkonstanten in Å

Verbindung	Symmetrie	Gitterkonstante			d_R Z=6	$d_{45^\circ}^{25^\circ}$
		a	c	a/c		
FePS_3	trigonal	5,95	19,2 ₆	3,2 ₄	3,09	3,08
FePSe_3	rhomboedrisch	6,28	19,8 ₀	3,1 ₅	4,77	4,74
CoPS_3	trigonal	5,91	19,1 ₅	3,2 ₄	3,20	3,19
NiPS_3	trigonal	5,83	19,0 ₀	3,2 ₆	3,31	3,29
NiPSe_3	trigonal	6,15	19,6 ₈	3,2 ₀	5,04	—

¹⁾ Vgl. HAHN, H., u. W. KLINGEN: Naturwissenschaften (vorstehende Arbeit).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Abteilung für Anorganische Chemie, und Stuttgart-Hohenheim, Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule

H. HAHN und W. KLINGEN

Eingegangen am 8. Juli 1965

Über einige bei der Reaktion von Quecksilber(I)-halogeniden mit Arsen entstehende Verbindungen¹⁾

Durch Umsetzung von Quecksilber(I)-halogeniden mit Arsen bei erhöhter Temperatur, in einigen Fällen unter Zusatz von elementarem Quecksilber oder Quecksilber(II)-halogeniden, haben wir eine Reihe ternärer Verbindungen dargestellt. Sie sind unlöslich in den üblichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln, relativ beständig gegen verd. Säuren, werden aber durch konz. Säuren sowie durch Laugen zersetzt.