NOTIZEN

**Ternäre Verbindungen
des Natriums und Kaliums mit Mangan
und Elementen der 5. Hauptgruppe**

Ternary Compounds of Sodium and Potassium
with Manganese and Elements of the 5. Main group

HANS-UWE SCHUSTER und GÜNTHER ACHENBACH

Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **33b**, 113–114 [1978];
eingegangen am 3. November 1977)

Ternary Alkali Compounds, Crystal Data

The compounds KMnSb , KMnBi , NaMnP ,
 NaMnAs , NaMnSb and NaMnBi crystallize
in a Cu_2Sb -type-structure, spacegroup
 P4/nmm-D_{2h}^7 . The preparation is described
and cell constants are given.

Nachdem LINOWSKI und BRONGER¹ die Verbindungen KMnP und KMnAs dargestellt und untersucht hatten, interessierte im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen ternärer Verbindungen der Alkalimetalle, ob auch mit dem Natrium vergleichbare Verbindungen möglich sind und ob auch die beiden schwersten Elemente der 5. Hauptgruppe sich wie ihre leichteren Homologen verhalten.

KMnP und KMnAs sind isotype Verbindungen, die in einer Cu_2Sb -Typ-Variante (RG.-Nr. 129) kristallisieren. Die Atomradien des Antimons und Wismuts unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen des Phosphors und Arsens, so daß die isotypen Verbindungen KMnSb und KMnBi zu vermuten waren. Auch das im Vergleich zum Kalium kleinere Natrium sollte nach unseren Erfahrungen mit anderen Elementkombinationen² (NaZnX , KZnX mit $\text{X} = \text{As, Sb}$) homologe Verbindungen bilden.

Bei 800 °C und 15 Stunden Reaktionsdauer konnten in Ar-Atmosphäre die Verbindungen NaMnP , NaMnAs , NaMnSb und KMnSb dargestellt werden. Die beiden Wismutverbindungen NaMnBi und KMnBi waren bei sonst gleichen Bedingungen und zusätzlichem zweistündigen Erhitzen auf 1100 °C röntgenhomogen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41.

Alle Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Während die Kaliumverbindungen einen hellen Metallglanz zeigen, sind die Natriumverbindungen glänzend schwarz. Nach unserer bisherigen Kenntnis haben die Verbindungen ein enges Homogenitätsgebiet.

Alle Verbindungen sind in konz. Salpetersäure bzw. einem Gemisch aus konz. HNO_3 und H_2SO_4 löslich. Zur Analyse wurde in Nitriersäure gelöst. Das Kalium wurde mit Kalignost gravimetrisch bestimmt. Die Natriumbestimmung erfolgte flammenphotometrisch, der Mangengehalt wurde entweder über das Manganat-(VII) photometrisch oder durch komplexometrische Titration (Titriplex-III, Eriochromschwarz T als Indikator³) ermittelt. Die Phosphor- bzw. Arsenanalyse wurde nach einem Verfahren von P. KLÜFFERS⁴ über die Heteropoly-säuren der Elemente mit Molybdän- oder Vanadinsäure kolorimetrisch ausgeführt, das Antimon wurde bromatometrisch nach S. GYÖRÝ bestimmt, das Wismut wurde mit Titriplex-III-Lösung titriert⁵.

Analysenergebnisse (Gew.-%):

KMnSb	Ber.	K 18,12	Mn 25,40	Sb 56,43
	Gef.	K 18,1	Mn 25,3	Sb 55,3
KMnBi	Ber.	K 12,94	Mn 18,20	Bi 69,80
	Gef.	K 12,4	Mn 18,1	Bi 69,6
NaMnP	Ber.	Na 24,11	Mn 50,44	P 28,45
	Gef.	Na 24,1	Mn 49,8	P 27,9
NaMnAs	Ber.	Na 15,04	Mn 35,94	As 49,02
	Gef.	Na 15,0	Mn 34,7	As 49,5
NaMnSb	Ber.	Na 11,5	Mn 27,51	Sb 60,97
	Gef.	Na 11,5	Mn 28,4	Sb 60,1
NaMnBi	Ber.	Na 8,02	Mn 19,16	Bi 72,86
	Gef.	Na 8,0	Mn 19,5	Bi 73,0

Nach den Röntgenaufnahmen beurteilt sind die sechs neuen Verbindungen untereinander und zum KMnP und KMnAs isotyp, sie kristallisieren also in einer Variante des tetragonalen Cu_2Sb -Typs. Die aus STRAUMANIS-Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten, die c/a -Verhältnisse, und die Zellbesetzung schließen sich denen des KMnP und KMnAs sinnvoll an (siehe Tab. I). Das kleinere c/a -Verhältnis der Natriumverbindungen ist durch den kleineren Radius der Na-Atome verursacht, die senkrecht zur c -Achse als „Deckschicht“ oberhalb und unterhalb der Mn-X-Schichten liegen.

Die Dichtezahl der Verbindungen (siehe Tab. I) wurden mit über LiAlH_4 absolutiertem Petroleum pyknometrisch bestimmt.

Tab. I. Röntgendaten

Ver- bindung	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>c/a</i>	<i>D</i> _{4h} ²⁵	<i>D</i> _{r6} g/cm ³	Zellbe- setzung
KMnP ¹	4,27 ₅	7,66 ₈	1,79			2
KMnAs ¹	4,39 ₁	7,79 ₁	1,77			2
KMnSb	4,65 ₉	8,18 ₅	1,74	4,05	4,03	2
KMnBi	4,74 ₁	8,31 ₀	1,75	5,50	5,39	2
NaMnP	4,14 ₂	7,03 ₂	1,70	3,13	3,03	2
NaMnAs	4,21 ₂	7,11 ₂	1,69	4,32	4,30	2
NaMnSb	4,46 ₂	7,53 ₇	1,69	4,39	4,42	2
NaMnBi	4,55 ₉	7,72 ₁	1,69	5,86	5,93	2

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

¹ L. LINOWSKI u. W. BRONGER, Z. Anorg. Allg. Chem. **409**, 221 [1974].

² H.-U. SCHUSTER u. H. KAHLERT, Z. Naturforsch. **32b**, 1538 [1976].

³ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Ti-triplex, E. Merck, Darmstadt.

⁴ P. KLÜFERS, Universität Köln, priv. Mitteilung.