

**Table of Contents**  
(Inhaltsverzeichnis s. S. IX)

	Page
<b>Coordination Compounds of Manganese (Continued)</b>	
<b>9 Complexes and Salts of Carboxylic Acids and Their Derivatives.</b>	1
Preliminary Remarks	1
<b>9.1 Compounds with Monocarboxylic Acids.</b>	1
9.1.1 With Formic Acid HCOOH	1
Review in English	1
Manganese(II) Formates	2
Complexes in Solution	2
Mn(HCOO) <sub>2</sub>	3
Formation. Preparation	3
Physical Properties	3
Chemical Reactions.	4
Mn(HCOO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	7
Formation. Preparation	7
Crystallographic Properties. Density	8
Heat Capacity. Debye Temperature.	10
Magnetic Properties	12
Review in English	12
Optical Properties	21
Chemical Reactions.	22
Mn(DCOO) <sub>2</sub> · 2 D <sub>2</sub> O	26
Mn <sup>II</sup> Compounds of the M <sub>2</sub> [Mn(HCOO) <sub>4</sub> ] · n H <sub>2</sub> O Type	26
Manganese(III) Formates	26
Complexes in Solution	26
Mn <sub>3</sub> (HCOO) <sub>9</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	27
K <sub>2</sub> {Mn <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [Mn <sup>III</sup> O(HCOO) <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> }	27
9.1.2 With Acetic Acid CH <sub>3</sub> COOH.	29
Review in English	29
Manganese(II) Acetates	30
Complexes in Solution	30
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .	31
Formation. Preparation	31
Physical Properties	32
Chemical Reactions.	33
The Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O System.	34
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O.	34
Preparation	34
Crystallographic, Thermal, Electrical Properties	35

	Page
Magnetic Properties . . . . .	37
Optical Properties . . . . .	44
Chemical Reactions. . . . .	46
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	47
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O . . . . .	47
Aqueous and Nonaqueous Solutions of Manganese(II) Acetate . . . . .	47
Physical Properties . . . . .	47
Electrochemical Behavior . . . . .	48
Chemical Reactions. . . . .	49
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> COOH-H <sub>2</sub> O System . . . . .	50
Other Mn <sup>II</sup> Compounds with Acetic Acid and Systems with Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . . . . .	52
Manganese(III) Acetates. . . . .	55
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> . . . . .	55
Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	58
Uses of Manganese(III) Acetate . . . . .	60
" Manganese Tetraacetate" . . . . .	61
9.1.3 With Monohalogenoacetic Acids. . . . .	61
9.1.4 With Dichloroacetic Acid . . . . .	62
9.1.5 With Trihalogenoacetic Acids . . . . .	63
9.1.6-9.1.8 With Other Derivatives of Acetic Acid . . . . .	64
9.1.9 With Propionic Acid and Its 3-Halogeno Derivatives . . . . .	65
9.1.10 With Pivalic Acid . . . . .	68
9.1.11 With Butyric Acid . . . . .	68
9.1.12 With Pentanoic Acid. . . . .	69
9.1.13 With Hexanoic Acid . . . . .	69
9.1.14 With Other Saturated Monocarboxylic Acids . . . . .	70
Mn(C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> COO) <sub>2</sub> . . . . .	70
General Preparation and Properties . . . . .	70
Mn(C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COO) <sub>2</sub> (= Palmitate) and Mn(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COO) <sub>2</sub> (= Stearate) . . . . .	76
9.1.15 With Unsaturated Aliphatic Monocarboxylic Acids . . . . .	82
9.1.16 With Cinnamic Acid and Its Derivatives . . . . .	83
9.1.17 With Benzoic Acid and Its Derivatives . . . . .	83
9.1.18 With 2-Furancarboxylic Acid . . . . .	85
<b>9.2 Compounds with Di- and Polycarboxylic Acids . . . . .</b>	<b>85</b>
9.2.1 With Oxalic Acid . . . . .	85
Mn <sup>II</sup> Compounds . . . . .	85
Review in English. . . . .	85
[Mn(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> ] <sup>2-2n</sup> Complexes in Solution . . . . .	86

	Page
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	89
Preparation. Formation . . . . .	89
Physical Properties . . . . .	90
Chemical Reactions. . . . .	91
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 3 H <sub>2</sub> O . . . . .	94
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O . . . . .	95
Formation and Preparation . . . . .	95
Crystallographic Properties . . . . .	97
Physical Properties . . . . .	98
Chemical Reactions. . . . .	99
Solubility and Enthalpy of Solution. . . . .	101
Aqueous Solutions of Manganese(II) Oxalate . . . . .	103
Oxalatomanganates(II) . . . . .	104
Mn <sup>III</sup> Compounds . . . . .	107
Review in English. . . . .	107
Trioxalatomanganates(III) . . . . .	108
[Mn(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> -Ion. Formation and Properties in Solution . . . . .	108
H <sub>3</sub> [Mn(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] . . . . .	111
Isolated Compounds . . . . .	112
Dioxalato-diaquomanganates(III). . . . .	116
Other Oxalato Manganese(III) Complexes. . . . .	120
Mn <sup>IV</sup> Compounds . . . . .	122
9.2.2 With Malonic Acid . . . . .	125
Mn <sup>II</sup> Compounds . . . . .	125
Mn <sup>III</sup> Complexes in Solution . . . . .	128
Isolated Mn <sup>III</sup> Complexes . . . . .	130
9.2.3 With Benzylmalonic Acid . . . . .	136
9.2.4 With Succinic Acid . . . . .	136
9.2.5 With Other Saturated Dicarboxylic Acids of HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COOH Type. . . . .	137
9.2.6 With 2,2'-Oxydiacetic Acid and Analogous Compounds . . . . .	138
9.2.7 With Unsaturated Dicarboxylic Acids . . . . .	139
9.2.8 With Phthalic Acid and Derivatives . . . . .	141
9.2.9 With Terephthalic Acid . . . . .	143
9.2.10 With 2,2'-Biphenyldicarboxylic Acid. . . . .	143
9.2.11 With Tricarboxylic Acids . . . . .	144
9.2.12 With Benzenehexacarboxylic Acid. . . . .	144
9.2.13 With Other Polycarboxylic Acids . . . . .	144

	Page
<b>9.3 Compounds with Hydroxy and Oxocarboxylic Acids</b> . . . . .	145
Review in English . . . . .	145
9.3.1 With Hydroxy and Oxo Derivatives of Monocarboxylic Acids . . . . .	146
With Glycolic Acid . . . . .	146
With Mandelic Acid . . . . .	149
With Benzilic Acid . . . . .	150
With Lactic Acid . . . . .	151
With Other Derivatives of Hydroxypropanoic Acid . . . . .	153
With Glyceric Acid . . . . .	153
With 2-Oxopropanoic Acid . . . . .	154
With 2,3-Dihydroxybutanoic Acid . . . . .	155
With D-Gluconic Acid . . . . .	155
With Salicylic Acid . . . . .	158
With Halogeno- and Nitrosalicylic Acids . . . . .	161
With Other Derivatives of 2-Hydroxybenzoic Acid . . . . .	164
With Dihydroxybenzoic Acids . . . . .	165
With Trihydroxybenzoic Acid . . . . .	166
9.3.2 With Hydroxy and Oxo Derivatives of Di- and Polycarboxylic Acids . . . . .	166
With Tartronic Acid . . . . .	166
With Malic Acid . . . . .	167
With Tartaric Acid . . . . .	169
Mn <sup>II</sup> Compounds . . . . .	169
Mn <sup>III</sup> and Mn <sup>IV</sup> Complexes in Solution . . . . .	174
Isolated Mn <sup>III</sup> Complexes . . . . .	175
With Oxobutanedioic Acid . . . . .	178
With 3-Oxopentanedioic Acid . . . . .	178
With D-Gluconic Acid . . . . .	179
With Citric Acid . . . . .	180
Mn <sup>II</sup> Complexes in Solution . . . . .	180
Isolated Mn <sup>II</sup> Complexes . . . . .	182
Mn <sup>III</sup> Complexes . . . . .	184
With Isocitric Acid . . . . .	185
With Polycarboxylic Acids of Dihydropyrane Derivatives . . . . .	186
<b>9.4 Compounds with Carboxylic Acid Esters</b> . . . . .	186
9.4.1 With Methyl Formate . . . . .	186
9.4.2 With Ethyl Acetate . . . . .	187
9.4.3 With Methyl 2-Formylpropionate . . . . .	189
9.4.4 With Ethyl Acetoacetate and Its Phenyl Derivatives . . . . .	189
9.4.5 With Isooctyl Acetoacetate . . . . .	190
9.4.6 With Diethyl Malonate . . . . .	190

	Page
9.4.7–9.4.8 With Esters of Oxobutanedioic and Oxopentanedioic Acids . . . . .	191
9.4.9 With 2-Oxocyclopentane 1,3-bis(oxoethylacetate) . . . . .	192
9.4.10 With Salicylic Acid Esters . . . . .	192
9.4.11 With Ethyl-2-Aryl-3-oxo-5-phenyl-4-pentynoates . . . . .	193
9.4.12 With Esters of Phthalic Acid . . . . .	194
9.4.13 With Polymers of Carboxylic Acid Esters . . . . .	194
With Poly- $\beta$ -keto Esters . . . . .	194
9.4.14 With Polymers of 2-Propinyl Acrylate and Methacrylate . . . . .	195
<b>9.5 Compounds with Carboxylic Acid Chlorides and Anhydrides . . . . .</b>	<b>196</b>
9.5.1 With Benzoyl Chloride . . . . .	196
9.5.2 With Acetic Anhydride . . . . .	196
<b>10 Cyanomanganate Complexes . . . . .</b>	<b>196</b>
Preliminary Remarks in English . . . . .	196
<b>10.1 Cyanomanganates(I) . . . . .</b>	<b>197</b>
Review in English . . . . .	197
10.1.1 The $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ Ion . . . . .	197
10.1.2 $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . . . . .	199
10.1.3 $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . . . . .	199
10.1.4 Other Hexacyanomanganates(I) . . . . .	202
<b>10.2 Cyanomanganates(II) . . . . .</b>	<b>202</b>
Review in English . . . . .	202
10.2.1 The $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ Ion . . . . .	203
Formation. General Data . . . . .	203
Physical Properties . . . . .	204
Electrochemical Behavior and Chemical Reactions . . . . .	206
10.2.2 $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . . . . .	208
10.2.3 $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	208
10.2.4 $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . . . . .	210
10.2.5 $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	210

	Page
10.2.6 Compounds of the $M_2Mn[Mn(CN)_6]$ Type . . . . .	215
10.2.7 Alkaline Earth Hexacyanomanganates(II) . . . . .	216
10.2.8 Other Cyanomanganates(II) . . . . .	216
<b>10.3 Cyanomanganates(II, III)?</b> . . . . .	<b>217</b>
<b>10.4 Cyanomanganates(III)</b> . . . . .	<b>218</b>
Review in English . . . . .	218
10.4.1 The $[Mn(CN)_6]^{3-}$ Ion . . . . .	219
General. Formation . . . . .	219
Structure. Electron Configuration . . . . .	219
Electronic Absorption Spectrum; Ligand Field Parameters . . . . .	221
Other Physical Properties . . . . .	223
Electrochemical Behavior . . . . .	223
Chemical Reactions . . . . .	225
10.4.2 $Na_3[Mn(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ . . . . .	228
10.4.3 $Na_6[(CN)_5MnOMn(CN)_5] \cdot 3 H_2O?$ . . . . .	229
10.4.4 $KMn^{II}[Mn^{III}(CN)_6]$ . . . . .	229
10.4.5 $K_3[Mn(CN)_6]$ . . . . .	229
Preliminary Remarks . . . . .	229
Formation. Preparation. . . . .	230
Crystallographic Properties. Density . . . . .	232
Magnetic Properties . . . . .	234
Optical Properties . . . . .	236
Chemical Reactions . . . . .	238
10.4.6 $K_3[Mn(CN)_5OH]_5$ (?) and $K_2[Mn(CN)_5H_2O] \cdot KCN$ (?) . . . . .	239
10.4.7 $K_6[(CN)_5MnOMn(CN)_5] \cdot KCN$ . . . . .	240
10.4.8 $Rb_3[Mn(CN)_6]$ . . . . .	243
10.4.9 $Cs_2Li[Mn(CN)_6]$ . . . . .	244
10.4.10 $M_3^{II}[Mn(CN)_6]_2$ . . . . .	245
10.4.11 $M_3^{II}[Mn(CN)_6]_2 \cdot \approx 6 H_2O$ . . . . .	246
10.4.12 $M_3^{II}[Mn(CN)_6]_2 \cdot 15 H_2O$ . . . . .	246
10.4.13 Other Hexacyanomanganates(III) . . . . .	247
<b>10.5 Cyanomanganate(IV)</b> . . . . .	<b>248</b>
Review in English . . . . .	248

	Page
<b>10.6 Cyanonitrosylmanganates</b> . . . . .	252
Review in English . . . . .	252
<b>10.6.1 Pentacyanonitrosyl Complexes</b> . . . . .	253
The $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ Ion . . . . .	253
Electronic Structure and Spectrum. Bonding. . . . .	253
Structure. Vibrations. Force Field . . . . .	256
Electrochemical Behavior of $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ Ion in Solution. . . . .	258
Chemical Reactions of $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ Ion in Solution . . . . .	259
$\text{H}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . . . . .	262
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . . . . .	263
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	265
$(\text{NH}_4)_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	267
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . . . . .	268
Organophosphonium Compounds . . . . .	268
$\text{Zn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	270
$\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]_2$ . . . . .	271
The $[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ Ion . . . . .	271
Structure and Bonding . . . . .	271
Electrochemical and Chemical Behavior . . . . .	275
$\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . . . . .	276
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . . . . .	276
$\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	277
Organoammonium- and Organophosphonium Compounds . . . . .	277
$\text{Zn}[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	278
$\text{Ag}_2[\text{Mn}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . . . . .	279
<b>10.6.2 Other Cyanonitrosyl Complexes</b> . . . . .	279
<b>11 Cyanato, Thiocyanato, and Selenocyanato Complexes</b> . . . . .	281
<b>11.1 Tetracyanatomanganate(II)</b> . . . . .	281
<b>11.2 Thiocyanato Complexes</b> . . . . .	282
11.2.1 $[\text{Mn}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(n-2)}$ Ions. . . . .	282
11.2.2 Hexathiocyanatomanganates(II) . . . . .	285
The $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ Ion . . . . .	285
Alkali and Ammonium Salts . . . . .	287
Tetraalkylammonium Salts . . . . .	287
Quinolinium Salt . . . . .	288
11.2.3 Tetrathiocyanatomanganates(II) . . . . .	289
11.2.4 Other Thiocyanato Complexes . . . . .	292

	Page
<b>11.3 Selenocyanato Complexes</b> . . . . .	293
11.3.1 $[\text{Mn}(\text{NCSe})_n]^{(n-2)-}$ -ions . . . . .	293
11.3.2 Hexaselenocyanatomanganates(II) . . . . .	293
11.3.3 Tetraselenocyanatomanganates(II) . . . . .	295
11.3.4 Thiocyanato-selenocyanatomanganates(II) . . . . .	296
<b>Formula Index</b> . . . . .	298
<b>Table of Conversion Factors</b> . . . . .	306

# Koordinationsverbindungen des Mangans

(Fortsetzung)

## 9 Komplexe und Salze mit Carbonsäuren und Carbonsäurederivaten

### Preliminary Remarks

Chapter 9 consists of five parts. Chapter 9.1 describes the complexes with monocarboxylic acids, and Chapter 9.2 describes the complexes with di- and polycarboxylic acids. In both, the acids substituted with halogens, nitro groups, or sulfonic acid groups are included. Chapter 9.3 treats the complexes with the usually chelating hydroxycarboxylic acids and oxocarboxylic acids. Chapter 9.4 and 9.5 describe the complexes with esters, acid chlorides and acid anhydrides, the functional derivatives of carboxylic acids.

Complexes  
and Salts  
with Carbo-  
xylic  
Acids and  
Their  
Derivatives

### Vorbemerkungen

Das Kapitel ist in fünf Abschnitte unterteilt. Unter der Kennziffer 9.1 werden Komplexe mit Monocarbonsäuren beschrieben. Hierbei sind auch substituierte Carbonsäuren berücksichtigt mit Halogen, Nitro- oder Sulfonsäuregruppen als Substituenten. Das gleiche gilt auch für Komplexe mit Di- und Polycarbonsäuren, die in Kapitel 9.2 beschrieben werden. Alle Verbindungen mit Hydroxycarbonsäuren, die bevorzugt Chelate bilden, sind in Kapitel 9.3 erfaßt zusammen mit Verbindungen von Oxocarbonsäuren. Kapitel 9.4 enthält Angaben über Komplexe mit Carbonsäureestern, Kapitel 9.5 behandelt Komplexe mit Carbonsäurechloriden und -anhydriden.

### 9.1 Verbindungen mit Monocarbonsäuren

Compounds  
with  
Mono-  
carboxylic  
Acids

#### 9.1.1 Mit Ameisensäure $\text{HCOOH} (= \text{CH}_2\text{O}_2)$

**Review.** Manganese(II) formate is readily obtained by the action of formic acid on  $\text{MnCO}_3$ . The dihydrate forms red monoclinic crystals. There are two different types of 6-coordinate  $\text{Mn}^{2+}$  in the crystal structure: the Mn(1) ions are octahedrally surrounded by six O atoms from six different carboxyl groups (the A sites) and the Mn(2) ions are surrounded by two carboxyl O atoms and four water molecules (the B sites). The thoroughly investigated magnetic properties are consistent with such a structure.

With  
Formic  
Acid

Anhydrous  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  is prepared by heating the dihydrate. In moist air it rehydrates to the dihydrate. Compounds of the type  $\text{M}_2\text{Mn}(\text{HCOO})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  with  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{and } \text{NH}_4^+$  are known but have not been studied very much.

Review  
in English

The manganese(III) formate is prepared from  $\text{MnO}_2$  and formic acid. It is formulated as a trinuclear complex,  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{HCOO})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . In addition, there is the polynuclear complex  $\text{K}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{HCOO})_9]_2\}$ . It has triclinic symmetry.

**Übersicht.**  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus einer Lösung von  $\text{MnCO}_3$  in wäßrigem  $\text{HCOOH}$  in Form roter monokliner Kristalle. Strukturuntersuchungen zeigen, daß in der Verbindung zwei verschiedene Typen von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen vorliegen: Mn(1)-Ionen sind oktaedrisch von sechs O-Atomen aus verschiedenen Carboxylgruppen umgeben (A-Plätze), Mn(2)-Ionen sind oktaedrisch von 2 Sauerstoffatomen aus Carboxylgruppen und 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen

Review  
in German

umgeben (B-Plätze). Im Einklang mit dieser Struktur stehen die sehr eingehend untersuchten magnetischen Eigenschaften.

Das wasserfreie Formiat  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  entsteht durch Entwässerung des Dihydrats, geht jedoch an feuchter Luft wieder in dieses über.  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplexe der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{Mn}(\text{HCOO})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$  sind bisher wenig untersucht.

Das weniger untersuchte Mangan(III)-formiat läßt sich aus  $\text{MnO}_2$  und Ameisensäure darstellen. Auf Grund seiner Zusammensetzung wird es als Dreikernkomplex  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  formuliert. Außerdem ist eine polynukleare Verbindung  $\text{K}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{HCOO})_9]_2\}$  mit trikliner Symmetrie bekannt.

### Man-ganese(II) Formates 9.1.1.1 Mangan(II)-formiate

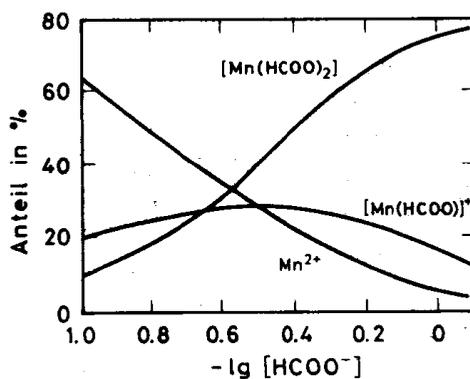
#### Complexes in Solution 9.1.1.1.1 Komplexe in Lösung

Nach polarographischen Messungen an  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Formiatlösungen mit 0.001 g-Ion/l  $\text{Mn}^{2+}$  und 0.1 bis 1.2 g-Ion/l  $\text{HCOO}^-$  bei 30 °C und einer Ionenstärke von  $I = 2.0$  ( $\text{NaClO}_4$ ) liegen die Spezies  $[\text{Mn}(\text{HCOO})]^+$  und  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2]$  vor mit den Stabilitätskonstanten  $K_1 = 3 \pm 0.2$  l/mol bzw.  $\beta_2 = 15 \pm 0.2$  l<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup> [1].

Nach einer Ionenaustauschmethode wird bei 25 °C und  $I = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) für  $K_1$  der Wert  $6.3 \pm 0.7$  l/mol bestimmt [2]. Abweichende Angaben nach Leitfähigkeitsmessungen s. [3]. – Die prozentuale Verteilung von  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $[\text{Mn}(\text{HCOO})]^+$  und  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2]$  in der wäßrigen Lösung als Funktion der Formiatkonzentration ist in Fig. 1 wiedergegeben nach [1]. Potentiometrische Titrations in 50%igem wäßrigem Dioxan in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 25 °C ( $\text{Mn}^{2+}$ -Überschuß) und Ionenstärke  $I = 0.1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) ergeben für den 1:1-Komplex  $\lg K_1 = 1.82$  ( $K_1 = 66.07$  l/mol) [5].

Für die Bildung von  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2]$  in wäßriger Lösung unter Standardbedingungen wird aus Literaturdaten  $\Delta H_{298}^\circ = -254.2$  kcal/mol neu berechnet [6].

Fig. 1



Prozentuale Verteilung der verschiedenen Spezies in  $10^{-3}$  M  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösung als Funktion der  $\text{HCOO}^-$ -Konzentration in g-Ion/l.

In 0.01 g-Ion/l  $Mn^{2+}$  enthaltender Ameisensäure werden die Relaxationszeiten der Protonen H und H' (an O bzw. C gebunden) der HCOOH-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre des  $Mn^{2+}$ -Ions bei 5 bis 85 °C und 4, 16, 24 und 36 MHz und die Elektronenspinrelaxationszeit des  $Mn^{2+}$ -Ions gemessen. Die Messungen ergeben für das solvatisierte  $Mn^{2+}$ -Ion bei Annahme einer Koordinationszahl von sechs die mittleren Abstände  $r = 2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$  und  $r' = 3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$  zwischen dem Zentrum des  $Mn^{2+}$ -Ions und den Protonen H und H' sowie die Korrelationszeit  $\tau = \tau' = (5.1 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ s}$ . Die Übereinstimmung von  $\tau$  und  $\tau'$  für die Protonen H und H' spricht für eine Rotationsbewegung des gesamten Komplexes. Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten wird für die skalare Kopplungskonstante  $A/h = 6.7 \times 10^5 \text{ Hz}$ , für die Verweilzeit der Protonen H im Komplex  $\tau_h = 3.0 \times 10^{-9} \text{ s}$  bei Raumtemperatur und für die Energieschwelle der Abspaltung des HCOOH-Moleküls vom Komplex  $E = 10.2 \text{ kcal/mol}$  ermittelt. Nach den Messungen erfolgt die Bindung der HCOOH-Moleküle an  $Mn^{2+}$  über das O-Atom der OH-Gruppe; die direkt gebundenen HCOOH-Moleküle sind nicht deformiert [4].

## Literatur:

- [1] D. S. Jain, N. K. Goswami, J. N. Gaur (Electrochim. Acta **13** [1968] 1757/63). – [2] H. Tsubota (Bull. Chem. Soc. Japan **35** [1962] 640/4). – [3] M. S. Kachhawaha, A. K. Bhattacharya (Current Sci. [India] **30** [1961] 14/5). – [4] D. Geshke, H. Pfeifer (Zh. Strukt. Khim. **5** [1964] 201/6; J. Struct. Chem. [USSR] **5** [1964] 184/8). – [5] H. Sigel, R. Griesser, B. Prijs (Arch. Biochem. Biophys. **130** [1969] 514/20).  
[6] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. P. Parker u. a. (NBS-TN-270-4 [1969] 113).

9.1.1.1.2  $Mn(HCOO)_2$  $Mn^{II}$ 

Formate

Formation.

Prepara-

tion

**Bildung und Darstellung.**  $Mn(HCOO)_2$  wird durch Entwässern des Dihydrats bei 100 bis 120 °C [1], 127 °C [23] bis zur Gewichtskonstanz erhalten [1]. Durch Dehydratation von  $Mn(HCOO)_2 \cdot 2 H_2O$  hergestelltes amorphes  $Mn(HCOO)_2$  wandelt sich durch Erhitzen in einer  $H_2O$ -Dampf-atmosphäre unterhalb 250 °C in eine kristalline Phase um [24]. Bei der katalytischen Zersetzung von HCOOH (Partialdruck 10 bis 70 Torr, Trägergas He) an MnO bei 250 bis 300 °C bildet sich  $Mn(HCOO)_2$  an der Oberfläche des MnO [2], ebenso an  $Mn_3O_4$  [10, 12], wobei Reduktion zu MnO erfolgt [12]. Zur Darstellung einer dünnen  $Mn(HCOO)_2$ -Schicht auf MnO wird HCOOH-Dampf (0.7 g/min) bei 450 °C [12], 400 °C [25] über  $Mn_3O_4$  geleitet (8 h) und das Reaktionsprodukt dann ohne Unterbrechung des HCOOH-Dampfstroms auf 100 °C abgekühlt [12], s. auch [6, 25].

Die Bildungsenthalpie von  $Mn(HCOO)_2$  unter Standardbedingungen ist  $\Delta H_{298}^\circ = -249.7 \text{ kcal/mol}$  [3], ältere Werte s. [4]. Von [24] wird  $\Delta H_{298}^\circ = -253 \pm 13 \text{ kcal/mol}$  berechnet.

**Physikalische Eigenschaften.** Die berechnete Gitterenergie beträgt nach Yatsimirskii [11] 639 kcal/mol. – Die spezifische magnetische Suszeptibilität (in  $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) wird bei 32, 70 und 122 °C zu  $\chi = 92.18, 82.32$  bzw. 70.61 bestimmt. Für das magnetische Moment ergeben sich die Werte 5.70, 5.73 bzw. 5.71  $\mu_B$ , in guter Übereinstimmung mit den für das  $Mn^{2+}$ -Ion berechneten Werten; das Curie-Weiss-Gesetz wird befolgt mit  $\Theta_p = 0 \text{ K}$  [5]. IR-Absorptionsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von festem  $Mn(HCOO)_2$  in Vaselineöl oder Hexachlorbutadien und ihre Zuordnung: 2915, 2900,  $\nu(\text{CH})$ ; 1590  $\nu(\text{CO})$ ; 1370, 1340,  $\nu(\text{CO})$ ; 1400, 1390,  $\delta(\text{HCO})$ ; 795, 765,  $\delta(\text{OCO})$ ; 310, 260,  $\nu(\text{MnO})$ . Aus einem Vergleich mit den Spektren von  $Sc(HCOO)_3$  (Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$  (Nr. 14) und anderen Verbindungen wird auf folgende Struktur der wasserfreien Formiate von Mn und Mg, Ni, Co, Fe geschlossen. Die

Physical

Propertie

**Mn<sup>II</sup>**  
**Formate** Formiatgruppen sind zweizählig. Es gibt zwei Arten von Formiatgruppen. Sauerstoffoktaeder mit dem Metallatom im Zentrum sind äquatorial über die Ecken durch die C-Atome der einen Art von Formiatgruppen mit 4 benachbarten Oktaedern verknüpft. Die so gebildeten Schichten sind durch die Formiatgruppen der anderen Art verknüpft [24, S. 295].

**Chemical Reactions** **Chemisches Verhalten.** Beim Erhitzen verfärbt sich Mn(HCOO)<sub>2</sub> bräunlich (bei ≈ 170 °C) bis schwarz (bei 215 bis 220 °C) [13]. Die thermische Zersetzung von Mn(HCOO)<sub>2</sub> ist von Interesse wegen der Entstehung katalytisch aktiver Zersetzungsprodukte, s. hierzu [14, 24, 25], sowie zur Klärung des Zersetzungsmechanismus von HCOOH an Manganoxiden, s. hierzu [12]. Es werden thermogravimetrische Analysen (TGA), Differentialthermoanalysen (DTA) und Gasanalysen durchgeführt. Bei stetigem Erhitzen an Luft zersetzt es sich bei 250 bis 300 °C unter Bildung von Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und in N<sub>2</sub> bei 345 bis 410 °C unter Bildung von MnO (DTA im N<sub>2</sub>-Strom, Aufheizgeschwindigkeit 5 grd/min; TGA, 4 grd/min) [1]. Temperaturintervall der Zersetzung in N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Luft, in Klammern Temperatur der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit (TGA, 6 grd/min): 315 bis 400 °C (380) in N<sub>2</sub>, 260 bis 360 °C (300) in CO<sub>2</sub> und 245 bis 285 °C (275) in Luft [24]. Weitere Untersuchungen durch DTA, 10 grd/min, und TGA, 6 grd/min, an Luft ergeben eine Zersetzungstemperatur von 300 bis 390 °C und als Hauptprodukt der Zersetzung MnO [14]. Die thermische Zersetzung beginnt in strömendem O<sub>2</sub> bei etwa 205 °C, in strömendem N<sub>2</sub> bei etwa 295 °C; TGA, 1 grd/min, Dorémieux [15]. (Bei [14] und [15] wurde vom Dihydrat, s. S. 7, ausgegangen.) In He liegt das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit nach DTA je nach Aufheizgeschwindigkeit (4, 8 und 16 grd/min) bei 378, 382 bzw. 400 °C [6], vgl. auch [12, 25]. In CO<sub>2</sub>-Atmosphäre zeigt die DTA-Kurve von Mn(HCOO)<sub>2</sub> (hergestellt durch Entwässern des Dihydrats bei 127 °C) einen kleinen endothermen Peak bei 315 °C, der einer Abgabe von Restwasser entspricht, und einen großen Peak bei 375 °C für die thermische Zersetzung. Durch Aufnahme von DTA-Diagrammen bei verschiedenen Drücken wird die Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur vom Druck untersucht, s. hierzu graphische Darstellung und Diskussion im Original [23]. – Zur Herstellung und Vorbehandlung der bei der Zersetzung verwendeten Proben s. S. 3.

Nach gasanalytischen [1, 16, 21] und gaschromatographischen Untersuchungen enthalten die Zersetzungsgase CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCHO [24] und eine kleine Menge Kohlenwasserstoff [1], insbesondere CH<sub>4</sub> [16, 21]. HCHO ist primär vermutlich das Hauptprodukt, das an MnO in CO und H<sub>2</sub> katalytisch zersetzt wird. Intermediär tritt MnCO<sub>3</sub> auf [24]. Die Zusammensetzung des Gases ändert sich im Laufe der thermischen Zersetzung; graphische Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Zersetzungszeit s. Original. Die Zersetzung verläuft vermutlich nach den beiden Reaktionen Mn(HCOO)<sub>2</sub> → MnO + 2 CO + H<sub>2</sub>O (I) und Mn(HCOO)<sub>2</sub> → MnO + CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (II); möglicherweise spielt die Autokatalyse eine Rolle [1], vgl. auch [7]. Bei einer Zersetzungstemperatur von 300 °C hat das entstehende Gas die Zusammensetzung (in Vol.-%): 34 CO<sub>2</sub>, 36 CO, 4 CH<sub>4</sub> und 24 H<sub>2</sub>. Das feste Zersetzungsprodukt ist MnO, das etwas C enthält [16]. Bei 338 °C enthält das Gasmisch (in mol): 0.85 CO<sub>2</sub>, 0.78 CO, 0.65 H<sub>2</sub> und 0.02 CH<sub>4</sub>, bezogen auf 1 mol Mn(HCOO)<sub>2</sub>. Der Zersetzungsrückstand soll neben etwa 90% MnO und etwas C metallisches Mn enthalten. Diskussion hierzu s. im Original [21]. Graphische Darstellung der freigesetzten Mengen CO und CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur nach gaschromatographischen Untersuchungen s. bei [24].

Die thermogravimetrisch bestimmte Geschwindigkeit der Zersetzung an Luft bei verschiedenen Temperaturen ist aus Fig. 2 zu ersehen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 23 kcal/mol bis zu einem Zersetzungsgrad α = 20%. Aus den kinetischen und gasanalytischen Untersuchungen wird geschlossen, daß zu Beginn der Zersetzung vorwiegend Reaktion I (s. oben), danach zunehmend Reaktion II abläuft [1], vgl. auch [7]. Der durch TGA in N<sub>2</sub> (150 Torr) bestimmte Zersetzungsgrad α von Mn(HCOO)<sub>2</sub> (in dünner Schicht auf MnO) als Funktion der Zeit t bei

Fig. 2

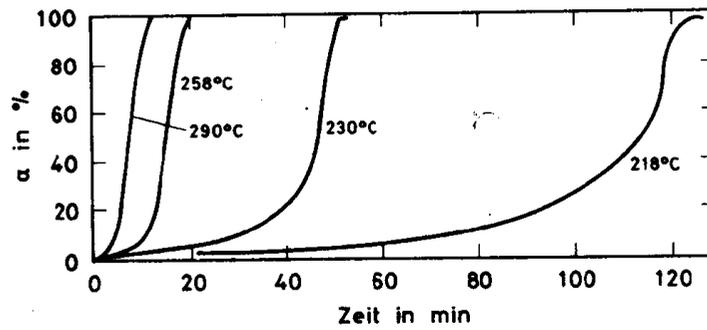
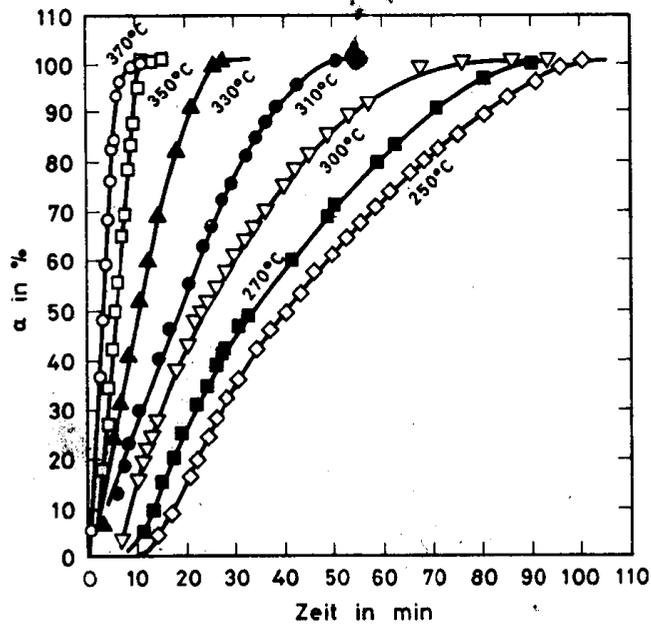


Fig. 3



Zersetzungsgrad  $\alpha$  von  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen:  
Fig. 2 an Luft, Fig. 3 in  $\text{N}_2$  (150 Torr).

verschiedenen Temperaturen ist in Fig. 3 wiedergegeben. Oberhalb etwa 300°C ist die Geschwindigkeit der Zersetzung gegeben durch  $\alpha = kt$ . Aus der Auftragung nach Arrhenius ergibt sich für diesen Bereich eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 33 \text{ kcal/mol}$  und ein Frequenzfaktor von  $A = 1.2 \times 10^{24} \text{ Molekül} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Aus DTA-Messungen ergibt sich  $E_A = 33 \text{ kcal/mol}$  und  $A = 3.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  [12], vgl. auch [6].

Die Kinetik der isothermen Zersetzung von  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2$  unter dem atmosphärischen Druck der Zersetzungsgase wird durch volumetrische Messung des entstehenden Gases bei 338 bis 402°C untersucht. Graphische Darstellungen hierzu s. im

Mn<sup>II</sup>  
Formate  
Chemical Reactions

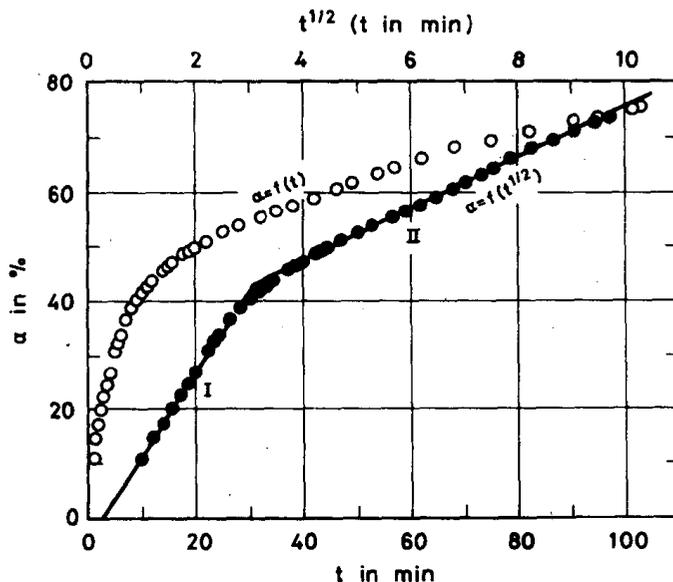
Original [21, S. 113/22], im Vergleich mit den Formiaten von Fe, Co, Ni, Cu, Zn auch in den Originalen [21, S. 123/33] und [22]. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß sich beispielsweise bei 595 K (322 °C) 1 mmol Mn-Formiat in 100 min vollständig zersetzt. Vergleich mit den entsprechenden Temperaturen für die oben angegebenen Formiate s. im Original [22], s. auch [18], für alle Oxalate s. im Original [18], vgl. auch [19, 20]. Die Zersetzung erfolgt in dem untersuchten Temperaturbereich in zwei Stufen. In der 1. Stufe (Bildung der Mn(HCOO)<sub>2</sub>/MnCO<sub>3</sub>-Grenzfläche) folgt sie dem linearen Zeitgesetz, in der 2. Stufe (Bildung der MnCO<sub>3</sub>/MnO-Grenzfläche) dem kubischen Zeitgesetz. Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 32.3 kcal/mol. Diskussion des Reaktionsmechanismus s. im Original [21], vgl. auch [22]. Aus thermogravimetrischen Untersuchungen in Luft, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> ergibt sich die Aktivierungsenergie zu 28 ± 3, 28 ± 3 bzw. 21 ± 2 kcal/mol [24].

TGA- und gaschromatographische Untersuchung der thermischen Zersetzung s. auch Shishido, Masuda [9]. – Die Enthalpie der Zersetzungsreaktion Mn(HCOO)<sub>2</sub> → MnO + CO<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub> wird mikrokolorimetrisch zu 18.6 ± 0.5 kcal/mol bestimmt [24].

Als Lösungsenthalpie für Mn(HCOO)<sub>2</sub> (vermutlich in H<sub>2</sub>O) wird ΔH<sub>s</sub> = -4.585 kcal/mol kalorimetrisch bestimmt (keine näheren Angaben) [8].

Rehydratation. Durch Entwässerung des Dihydrats im Vakuum frisch hergestelltes Pulver von Mn(HCOO)<sub>2</sub> wird bei einem H<sub>2</sub>O-Dampfdruck, der den Sättigungsdampfdruck des Dihydrats ( $\ln p = 21.718 - 6599/T$  mit  $p$  in Torr) um das 10fache übersteigt, wieder vollständig zum Dihydrat rehydratisiert, bei  $p(\text{H}_2\text{O}) = 12.88$  Torr und 22.5 °C z. B. in 13.3 h (mikrogravimetrische Bestimmung); ein intermediäres Hydrat tritt nicht auf. Die Abhängigkeit des Rehydratationsgrades  $\alpha$  (in %) von  $t$  und  $t^{1/2}$  (mit  $t$  in min) bei 30 °C und  $p(\text{H}_2\text{O}) = 15.9$  Torr ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die lineare Abhängigkeit von  $t^{1/2}$  in den beiden Bereichen I

Fig. 4



Rehydratationsgrad  $\alpha$  von polykristallinem Mn(HCOO)<sub>2</sub> bei 30 °C und  $p(\text{H}_2\text{O}) = 15.9$  Torr als Funktion von  $t$  (obere Kurve) und  $t^{1/2}$  (untere Kurve).

und II zeigt, daß für die Rehydratation Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind; Diskussion zum Reaktionsmechanismus s. im Original. Dehydratisierte Einkristalle rehydratisieren mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie kristalline Pulver. Bei kleineren  $H_2O$ -Partialdrücken als dem 10fachen Sättigungsdampfdruck des Dihydrates erfolgt keine Rehydratation, sondern Sorption. Auch für die Sorption sind Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend mit einer Aktivierungsenergie für die Diffusion von  $E_A = 12.0$  kcal/mol. Sorptionsisothermen s. im Original [17]. Rehydratation durch langes Lagern an Luft beobachtet auch [26].

## Literatur:

- [1] D. Dollimore, K. H. Tonge (J. Inorg. Nucl. Chem. **29** [1967] 621/7). – [2] B. W. Krupay, R. A. Ross (J. Catalysis **39** [1975] 369/74; Proc. 1st Eur. Symp. Therm. Anal., Salford, Engl., 1976, S. 125/7; C.A. **87** [1977] Nr. 44 689). – [3] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. P. Parker u. a. (NBS-TN-270-4 [1969] 113). – [4] F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans u. a. (NBS-Circ.-500 [1952] 282). – [5] S. S. Bhatnagar, M. B. Nevgi, R. L. Sharma (Phil. Mag. [7] **22** [1936] 409/14).
- [6] J. M. Criado, F. González, J. Mimones Trillo (Anales Quim. **65** [1969] 905/13; C.A. **72** [1970] Nr. 104 361). – [7] D. Dollimore, K. H. Tonge (5th Intern. Symp. Reactivity Solids, Munich 1964 [1965], S. 497/507, 501; C.A. **65** [1966] 14 824). – [8] R. C. Eckhardt, T. B. Flanagan (Trans. Faraday Soc. **60** [1964] 1289/98, 1295). – [9] S. Shishido, Y. Masuda (Nippon Kagaku Zasshi **92** [1971] 309/12 nach C.A. **75** [1971] Nr. 62 894). – [10] V. A. Komarov, E. A. Chernikova, G. V. Komarov, Z. I. Leonchik (Zh. Fiz. Khim. **36** [1962] 2577/81; Russ. J. Phys. Chem. **36** [1962] 1405/7).
- [11] K. B. Yatsimirskii (Zh. Neorgan. Khim. **3** [1958] 2244/52; Russ. J. Inorg. Chem. **3** Nr. 10 [1958] 26/36, 29). – [12] J. M. Criado, F. González, J. M. Trillo (Rev. Chim. Minerale **7** [1970] 1041/52). – [13] M. Matsui (J. Sci. Res. Inst. [Tokyo] **51** [1957] 164/7; C.A. **1958** 4889). – [14] V. Zapletal, J. Jedlička, V. Růžička (Collection Czech. Chem. Commun. **22** [1957] 171/4; Chem. Listy **50** [1956] 1406/9; C.A. **1957** 2438). – [15] J.-L. Dorémieux, A. Boullé (Compt. Rend. **250** [1960] 3184/6).
- [16] F. Lihl (Metall **5** [1951] 183/7). – [17] R. C. Eckhardt, P. M. Fichte, T. B. Flanagan (Trans. Faraday Soc. **67** [1971] 1143/54). – [18] V. P. Kornienko (Uch. Zap. Khar'kovsk. Gos. Univ. Tr. Khim. Fak. Nauchn. Issled. Inst. Khim. **110** Nr. 17 [1961] 97/9; C.A. **57** [1962] 13399). – [19] V. P. Kornienko (Uch. Zap. Khar'kovsk. Gos. Univ. Tr. Khim. Fak. Nauchn. Issled. Inst. Khim. **95** Nr. 18 [1957] 63/74; C.A. **1960** 7308). – [20] V. P. Kornienko (Sb. Nauchn. Rabot Akad. Nauk Belorussk. SSR Inst. Khim. **1956** Nr. 5, S. 92/9; C.A. **1958** 6906).
- [21] V. P. Kornienko (Uch. Zap. Khar'kovsk. Univ. Tr. Nauchn. Issled. Inst. Khim. **47** Nr. 10 [1953] 113/33; C.A. **1959** 957). – [22] V. P. Kornienko (Ukr. Khim. Zh. **18** [1952] 579/88; C.A. **1954** 4945). – [23] K. A. Buzdov, L. P. Shetova (Sb. Nauchn. Rab. Aspir. Kabardino-Balkarsk. Univ. **1973** Nr. 3, S. 151/5; C.A. **83** [1975] Nr. 70 874). – [24] I. V. Arkhangel'skii, L. N. Komissarova, V. R. Falikman (Koord. Khim. **3** [1977] 385/94; Soviet J. Coord. Chem. **3** [1977] 292/300). – [25] J. Cornejo, J. M. Criado, J. M. Trillo (Anales Quim. **67** [1971] 967/72; C.A. **77** [1972] Nr. 66 591).
- [26] I. Guareschi (Gazz. Chim. Ital. **49** [1949] 134/40, 137).

9.1.1.1.3  $Mn(HCOO)_2 \cdot 2 H_2O$ 

## Bildung und Darstellung

$Mn(HCOO)_2 \cdot 2 H_2O$  wurde bereits von Heußer [1] durch Kristallisation aus der wäßrigen Lösung erhalten. Aus einer Lösung von  $MnCO_3$  in wäßriger  $HCOOH$ -Lösung (Auflösung bei

Mn<sup>II</sup>

Formate

Formation.  
Preparation

Mn<sup>II</sup>  
Formate

Raumtemperatur [16] oder, in der Wärme [6]) kristallisiert die Verbindung nach langsamem Verdampfen aus [2, 6, 16]. Darstellung unter Verwendung von 75%igem HCOOH, wobei sich  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallin abscheidet, s. [7], von überschüssigem 50%igem HCOOH s. [5]. Darstellung durch Eindampfen einer Lösung von sehr reinem Mangan in Ameisensäure nach Entfernen des  $\text{MnO}_2$  durch Filtrieren s. [8]. Zur Darstellung aus  $\text{MnO}_2$ -Erz werden 4 kg  $\text{MnO}_2$  langsam unter Rühren zu einer Lösung von 100 kg 4.44%iger Ameisensäure und 4 kg 33%igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  gegeben. Nach 1 h bei 20°C ist die  $\text{O}_2$ -Entwicklung beendet ( $\text{MnO}_2 + 2\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{HCOO})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Aus der filtrierten eingeeengten Lösung werden Kristalle mit 95 bis 99.9% Reinheit erhalten [9]. Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren [2 bis 5], von [5] unter Zusatz von 2% HCOOH. Trocknung über  $\text{CaCl}_2$  [6].

Einkristalle entstehen beim langsamen Verdampfen der gesättigten Lösung bei Raumtemperatur [8, 10, 11], s. auch [6]. Kristalle mit Dimensionen größer als 16 mm werden unter Verwendung eines Keims (hängend an einem Nylonfaden) durch langsame Verdampfung innerhalb von 6 Monaten erhalten [3]. Die Kristalle sind farblos nach [6], schwach rosa nach [3, 10].

Die Darstellung des deuterierten Manganformiats  $\text{Mn}(\text{DCOO})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  erfolgt durch Umsetzung von  $\text{MnCO}_3$  mit deuterierter Ameisensäure in schwerem Wasser. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum eingedampft [12].

Die Bildungsenthalpie von  $\text{Mn}(\text{CHOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unter Standardbedingungen ist  $\Delta H_{298}^\circ = -393.2 \text{ kcal/mol}$  [13], ältere Werte s. [14]. Von Zharkova, Nissenbaum [15] wird  $\Delta H_{298}^\circ = -383.6 \text{ kcal/mol}$  berechnet.

#### Literatur:

- [1] J. C. Heußer (Ann. Physik Chem. [2] **83** [1851] 37/77, 52). — [2] M. Matsuura, H. W. Blöte, W. J. Huiskamp (Physica **50** [1970] 444/56, 447). — [3] H. Abe, M. Matsuura (J. Phys. Soc. Japan **19** [1964] 1867/80, 1868). — [4] P. S. Nolan, H. E. Lemay (Thermochimica Acta **6** [1973] 179/86). — [5] V. Zapletal, J. Jedlička, V. Růžička (Collection Czech. Chem. Commun. **22** [1957] 171/4).  
[6] R. C. Eckhardt, T. B. Flanagan (Trans. Faraday Soc. **60** [1964] 1289/98, 1289). — [7] V. P. Kornienko (Uch. Zap. Khar'kovsk. Univ. Tr. Nauchn. Issled. Inst. Khim. **47** Nr. 10 [1953] 113/33, 113). — [8] J. W. Schutter, J. W. Metselaar, D. de Klerk (Physica **61** [1972] 250/8, 252). — [9] E. Paltin, L. Grosu, D. Selegeanu (Rumän. P. 51 886 [1965/69]; C.A. **72** [1970] Nr. 31 231). — [10] Y. Mascarenhas (Anais Acad. Brasil. Cienc. **36** [1964] 267/73; C.A. **63** [1965] 6406).  
[11] K. Yamagata (J. Phys. Soc. Japan **22** [1967] 582/9, 583). — [12] P. Buriel, P. Buriel, J. Rossat-Mignod u. a. (Phys. Status Solidi B **71** [1975] 675/85, 677). — [13] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker u. a. (NBS-TN-270-4 [1969] 113). — [14] F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans u. a. (NBS-Circ.-500 [1952] 282). — [15] L. A. Zharkova, V. D. Nissenbaum (Uch. Zap. Mosk. Gos. Ped. Inst. **1971** Nr. 464, S. 137/44; C.A. **77** [1972] Nr. 80246).  
[16] R. B. Flippen, S. A. Friedberg (J. Chem. Phys. **38** [1963] 2652/7).

Crystallo-  
graphic  
Properties.  
Density

#### Kristallographische Eigenschaften. Dichte

$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert aus wässriger Lösung in hexagonalen Plättchen [3, 5]. Graphische Darstellungen der Morphologie s. [8]. Kristallsystem: monoklin-prismatisch, Achsenverhältnis  $a:b:c = 1.3173:1:1.2134$ ;  $\beta = 97^\circ 38'$  (goniometrisch bestimmt) [10] (a und c sind gegenüber den kristallographisch bestimmten Werten, s. unten, vertauscht). Formen und Flächenwinkel s. Original [10], s. auch [7]; ältere Angaben s. [11]. Die Angaben [10, 11]

werden von [6] übernommen. Röntgen-Einkristallaufnahmen ergeben die Raumgruppe  $P2_1/c-C_{2h}^5$  (Nr. 14);  $Z = 4$  [1 bis 3]. Gitterkonstanten in Å, Röntgendichte  $D_r$ , und gemessene Dichte  $D_p$  in g/cm<sup>3</sup>:

a	b	c	$\beta$	$D_r$	$D_p$	Lit.
8.86(2)	7.29(2)	9.60(2)	97.7(5)°	1.95	1.96	[1]
8.88(1)	7.32(1)	9.61(1)	97°32'	1.938	1.953	[3]

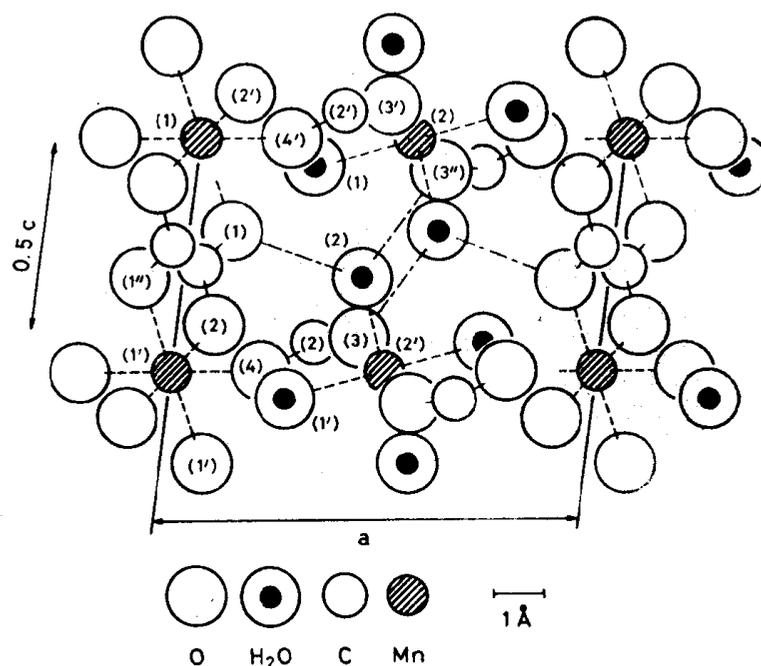
$D_p = 1.953$ , gemessen in Benzol [13].

Die Verbindungen  $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $M = \text{Mg, Zn, Cd, Mn, Cu}$  [1, 2] sowie  $M = \text{Fe, Co, Ni}$  [4] sind isostrukturell. Atomlagen ( $R_{\text{okl}} = 11.4\%$ ,  $R_{\text{hol}} = 9.4\%$ ) nach [1]:

	Mn(1)	Mn(2)	C(1)	C(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	H <sub>2</sub> O(1)	H <sub>2</sub> O(2)
x . .	0	0.5	0.038	0.328	0.096	0.084	0.439	0.213	0.267	0.410
y . .	0	0.5	0.220	0.621	0.102	0.266	0.723	0.656	0.485	0.107
z . .	0	0	0.274	0.433	0.204	0.398	0.420	0.494	0.066	0.296

Die Projektion der Struktur auf (010) ist in Fig. 5 wiedergegeben. In der Struktur liegen 2 Typen von Mn-Ionen vor: Mn(1) ist oktaedrisch von sechs O-Atomen aus verschiedenen Carboxylgruppen umgeben, Mn(2) ist oktaedrisch von zwei O-Atomen aus Carboxylgruppen und 4 H<sub>2</sub>O-Molekülen umgeben [1]. (Die Plätze von Mn(1) und Mn(2) werden auch als A- bzw. B-Plätze bezeichnet, s. beispielsweise [12].) Es gibt zwei Arten kristallographisch nicht

Fig. 5



Projektion der Struktur von  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf (010).