

PhD értekezés tézisei

**A PERMANGÁNSAV EGYSZERŰ ÉS KOMPLEX  
SÓINAK SZINTÉZISE ÉS  
TULAJDONSÁGAI**

Kótai László

MTA Kémiai Kutatóközpont, Anyag és Környezetkémiai Intézet,

Budapest

2006

## 1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A permanganát sók alkalmazásának terjedése, valamint a fokozott minőségi követelmények szükségessé tették jó hozamú és nagy tisztaságú permanganát vegyületek előállítására alkalmas módszerek kidolgozását. Az átmenetifémek egyszerű és komplex permanganátjainak bomlástermékei számos katalitikus aktivitással bíró vegyes fém-mangán-oxid kiindulási anyagai. Következésképpen, a vegyületek termikus bomlásának pontos ismerete, illetve a célzott tulajdonságokkal bíró anyagok előállítása érdekében szerkezeti viszonyaik és reaktivitásuk ismerete is rendkívül fontos.

Doktori munkám fő célkitűzése a permangánsav egyszerű és komplex sóinak szintézisére irányuló módszerek kifejlesztése, valamint az ammónium-permanganát és egyes átmenetifém-permanganátok ammónia komplexeinek (Cu, Zn, Ag, Cd, Ni) szerkezetének, spektroszkópiái és termikus tulajdonságainak vizsgálata.

## 2. AZ ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A szintetikus szervetlen kémia és a klasszikus titrimetriás analízis eszköztára mellett IR és Raman spektroszkópiás módszereket, a termikus vizsgálati módszerek közül TG-gáztitrimetriát, a TG-MS és DSC módszereket, valamint ESR-spektroszkópiát, UV-VIS spektroszkópiát, por és egykristály röntgendiffrakciós valamint neutron-diffrakciós és GC-MS módszereket alkalmaztam.

## 3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

### 3.1. SZINTÉZISEK

#### 3.1.1. A mangán-heptaoxid alapú szintézisek

Eljárást dolgoztam ki a bárium-permanganát előállítására a kálium-permanganát és kénsav monohidrát kölcsönhatásában kapott mangán-heptaoxid szén-tetrakloridos extrakciójával, majd katalitikus mennyiségű víz jelenlétében bárium-karbonáttal történő reagáltatásával. A báriumsó mellett a megfelelő oxidok, -hidroxidok vagy -karbonátok reakciójában nagy tisztaságú Mg, Ca, Ni, Zn, Cd, Cu(II), Al, Fe(III), Y, Ce(IV), Sm, Pr és Gd-permanganátokat állítottam elő.

#### 3.1.2. A kálium-permanganát metatézisreakcióin alapuló szintézisek

Felismertem, hogy az ammónium-klorid és kálium-permanganát melegben telített oldatainak reakciója, amely az ammónium-permanganát legelterjedtebb „előállítási” módja, a várt ammóniumsó helyett annak a kálium-permanganáttal alkotott  $K_x(NH_4)_{1-x}MnO_4$  összetételű

( $x=0.2-0.4$ ) szilárd oldatát eredményezi. Megállapítottam, hogy az így kapott szilárd oldat összetétele az átkristályosítások során alig változik, és a tiszta ammónium-permanganát előállításához az egyes átkristályosítási lépéseket ammónium-klorid jelenlétében kell elvégezni.

A tiszta bárium-permanganát előállítására az alábbi módszert dolgoztam ki. Melegen telített kálium-permanganát és nagy fölöslegben vett alumínium-szulfát oldat reagáltatásakor az oldat lehűtésekor a hideg vízben nehezen oldódó timsó válik ki, és alumínium-szulfátot tartalmazó alumínium-permanganát oldat maradt vissza. A kapott oldatot bárium-hidroxiddal reagáltatva, a képződött bárium-szulfát az oldatban levő káliumot a  $(K,Ba)(SO_4,MnO_4)$  összetételű kettősső formájában csapadékba viszi. A reakció során a bárium-szulfát illetve az alumínium-hidroxid csapadékok mellett tiszta bárium-permanganát oldat keletkezik.

### 3.1.3. A komplex permanganátok hidrolízise

Kimutattam, hogy a [tetraamminréz(II)]-permanganát vizes oldatából  $+5\text{ }^\circ\text{C}$  alatti hőmérsékleten a [tetraamminréz(II)]-permanganát, míg  $5\text{ }^\circ\text{C}$  fölött a komplex kation disszociációja és a képződő bázikus ligandum protonálódása miatti réz-hidroxid csapadék képződés mellett ammónium-permanganát kristályosítható ki. Hasonló reakciót mutattam ki a [diamminezüst(I)]- és a [tetraammincink(II)]-kationok esetében is. A módszer alkalmas az ónium-típusú permanganátok előállítására.

### 3.1.4. A bárium-manganát(VI) diszproporcionálódásán alapuló szintézisek

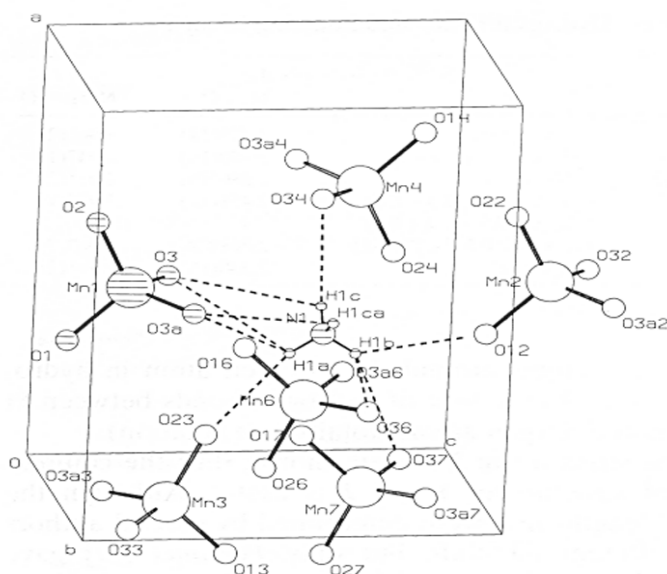
Megállapítottam, hogy a kálium-permanganát kálium-jodiddal és bárium-kloriddal NaOH jelenlétében redukálva a melléktermékként képződő  $Na_3MnO_4$  diszproporcionálódásának következtében  $MnO_2$ -ot is tartalmazó bárium-manganátot ad. Ugyanez a folyamat KOH jelenlétében, szennyezőként  $K_3MnO_4$  és  $MnO_2$  tartalmú terméket ad. A bárium-manganát szuszpenzió pH-ja a hidrolízis-diszproporcionálódás egyensúlyának kialakulása következtében, 24 óra állás után 8.8-ról 9.3-ra emelkedik. Ennek során a bárium-manganátnak kevesebb mint 1 %-a bomlik el, bárium-permanganát és mangán-dioxid képződése mellett. A keletkező hidroxid-ionok lekötésével a hidrolízis egyensúly eltolható, és bárium-permanganát állítható elő. A mangánsavat parciális töltéseinek kiszámítása után meghatároztam a mangánsav relatív savassági tényezőjét a  $\varphi = [-(\delta_H)/(\delta_{O1})](1 + \delta_M)^{0.5}$  összefüggés alapján, amely eredményeképp megállapítottam, hogy a mangánsav ( $\varphi=1.106$ ) a kénsavnál ( $\varphi=1.125$ ) és a permangánsavnál ( $\varphi=1.114$ ) gyengébb, de a szénsavnál jóval erősebb ( $\varphi=0.965$ ) sav. Ezért a szénsav a bárium-manganátból közvetlenül nem tudja felszabadítani a mangánsavat, de a hidroxid-ionok lekötésével és a pH eltolásával a bárium-manganát szén-dioxiddal egy rendkívül lassú reakcióban átalakítható bárium-

permanganáttá. A  $\text{BaMnO}_4:\text{CO}_2=1:<2$  molaránynál a  $\text{BaMnO}_4$  konverziója nem teljes, mivel a reakció egyik hajtóereje a bárium-hidrogén-karbonát képződése. A  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$  képződés elősegítése érdekében hidrotermális körülmények között, bárium-manganátból, jégből, és főlegben vett szárazjégből, 100 °C-on, autogén nyomáson, 1.5 h óra alatt 93.8 %-os kitermeléssel kaptam tiszta bárium-permanganátot.

### 3.2. A PERMANGANÁTSÓK SZERKEZETE ÉS TULAJDONSÁGAI

#### 3.2.1. Az ammónium-permanganát

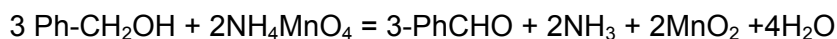
Az ammónium-permanganát kristályrácsában egykristály röntgenszerkezet vizsgálatokkal meghatároztam az ammónium-ion hidrogénpozícióit és megállapítottam az N-H...O-Mn hidrogénkötések jelenlétét is. Az ammónium-permanganát az  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ -tal izomorf ortorombos rácsban (Pnma, No.61) kristályosodik, szerkezete az alábbi ábrán látható:



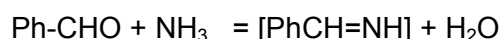
Az ammónium-permanganát hőérzékenysége és a lila színe miatt a távoli infravörös tartományba eső gerjesztő sugárzással és a helyi túlhevülés érdekében a minták pörgetésével készített Raman valamint különböző mérés technikákkal infravörös vizsgálatokat végeztem. Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok során tapasztalt sávfelhasadások oka az ammónium-ion és a mátrix közötti N-H...A<sup>-</sup> (A=bromid (KBr) vagy szulfát-ion ( $\text{BaSO}_4$ )) hidrogénkötések kialakulásának következményei. Az ammónium-permanganát bomlása során 85 °C-on a klasszikus permanganát bomlási reakció mellett a

hidrogénkötések mint reaktív centrumok jelenlétének következtében az anion és kation is redoxreakcióba lép, és  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  mellett  $\text{N}_2$  és nitrogén-oxidok is képződnek.

A benzil-alkohol ammónium-permanganátos heterogén oxidációja 20-80 °C-on a



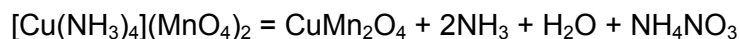
reakciónak megfelelően benzaldehydet, majd a keletkezett ammónia és kolloid mangán-dioxid részvételével lejátszódó másodlagos reakcióban benzonitrilt ad.



A benzonitril:benzaldehyd 2:1 molarányban képződik, amely megfelel a képződött benzaldehyd és ammónia molarányának.

### 3.2.2. A [tetraamminrész(II)]-permanganát, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ .

Az IR és a Raman spektroszkópiai adatok alapján a két kristallográfiai szempontból nem ekvivalens permanganát-ion 9-9, a komplex kation ( $\text{C}_{4v}$ ) pedig 45-45 IR és Raman aktív sávot adhat, amelyek közül 9-9 tartozik a  $\text{CuN}_4$  ( $\text{D}_{4h}$ ) váz rezgéseire. Termikus bomlása során kétféle ammóniavesztést feltételeztek, a [diamminrész(II)]-permanganát és a vízmentes rész(II)-permanganát intermedierek, majd végül oxigén és  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  képződésével. Ezzel szemben a tiszta vegyület egy lépésben robbanásszerű hevességgel bomlik, 75 °C-on, 308.6 kJ/mol hő felszabadulásával. A bomlástermékek redoxreakció termékei, Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , MnO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NH}_3$  és  $\text{O}_2$  mellett  $\text{N}_2$ , NO és  $\text{NO}_2$  is képződik. A reakcióhő elvezetése érdekében alumínium-oxiddal hígított minta termikus bomlása során két exoterm lépcső észlelhető, az első lépcsőben 2 mól ammónia szabadul fel, oxigén egyáltalán nem, míg víz mind a két bomlási lépcső során képződik. A bomlás első lépcsője a

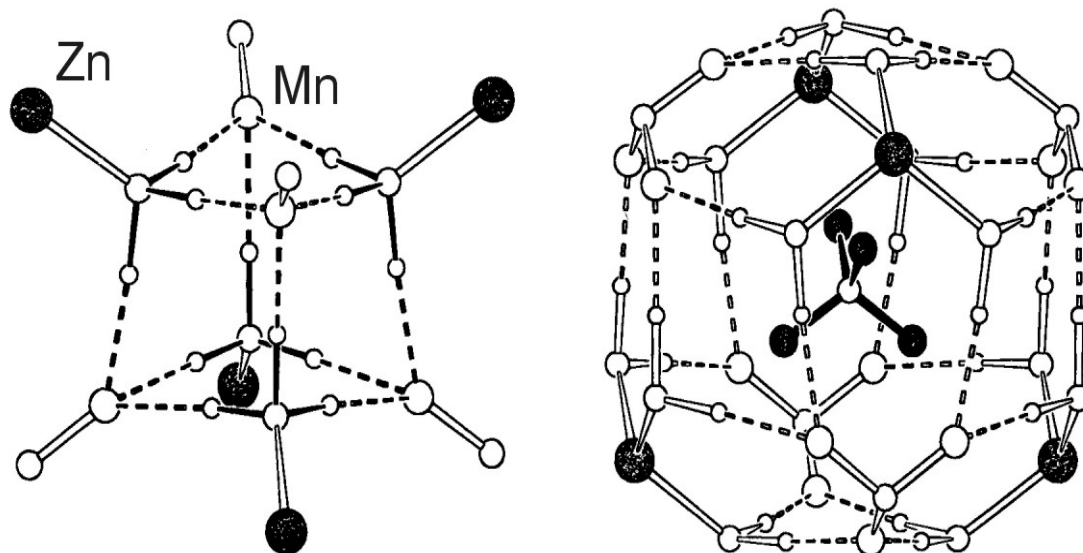


egyenlettel írható le. A második lépcső az ammónium-nitrát bomlása, víz és  $\text{N}_2\text{O}$  képződésével. A redoxreakció kiváltó oka az N-H...O-Mn hidrogénkötés jelenléte. A redoxreakció során a komplexnek csak az egyik ammóniája oxidálódik, de az teljes

mértékben, ami a hidrogénkötés közvetítette molekuláris ammónia megkülönböztetés első példája a redox-aktív ionokat tartalmazó szilárd komplexekben.

### 3.2.3. A [tetraammincink(II)]-permanganát, $[Zn(NH_3)_4](MnO_4)_2$ .

Az előállított [tetraammincink(II)]-permanganát szerkezetét a megfelelő perklorát-komplex adatainak felhasználásával Rietveld módszerrel határoztam meg. A komplex köbös rácsban kristályosodik (tércsoport:  $F4-3m$ , No.216,  $a=10.335$ ,  $Z=4$ ,  $D_x=2.251$ ). A DSC vizsgálat alapján egy polimorf átalakulás észlelhető  $4.1\text{ }^\circ\text{C}$ -on. A szobahőmérsékletű módosulat szerkezeti elemei a következő ábrán láthatók.



A komplexben két nem-ekvivalens permanganát-ion foglal helyet, az egyik egy merev háromdimenziós hidrogénkötéses szerkezetben ( $N-H...O=3.086$ ), míg a másik egy az előző elemek háromdimenziós kapcsolódásakor létrejövő 56 atom által körbezárt üreg belsejében foglal helyet.

A [tetraammincink(II)]-permanganát szerkezetében levő nem-ekvivalens permanganát-ion jelenlétének megfelelően az IR és Raman spektrumban két sávsortaláltam. Az IR-inaktív sávok megjelenése, illetve egyes Raman sávok felhasadása alapján a szerkezetben dinamikus rácsstorzulás lép fel.

A [tetraammincink(II)]-permanganát termikus bomlása során a komplex tetraammincink(II)-kation illetve a permanganát-anion termikus bomlási hőmérséklete alatti hőmérsékleten ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), exoterm reakcióban,  $ZnMn_2O_4$ , ammónia, víz és ammónium-nitrát képződik. Oxigén nem fejlődik a reakció során.

### 3.2.4. A $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$ , a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_2$ és az $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{MnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Előállítottam a [tetraamminkadmium(II)]- és [hexaamminnikkel(II)]-permanganátot valamint a [diamminezüst(I)]-permanganát-monohidrátot. Megvizsgáltam a vegyületek spektroszkópiái és a kémiai tulajdonságait. A kadmium-komplex szerkezete azonos a cink-komplex szerkezetével. A nikkell-komplex oktaéderez kationt, az ezüst-komplex viszont olyan végtelen tetraéderekből álló láncot tartalmaz, amelyben az Ag-Ag lánc egyes atomjain két-két ammónialigandum foglal helyet. A vegyületek termikus bomlása során redoxfolyamatok játszódnak le, a kadmium és a nikkellvegyület esetében két-két, míg az ezüst-vegyület esetében egy mól ammónia szabadul fel. Mindhárom esetben ammónium-nitrát és víz is képződik.

### 3.2.5. Az $\text{MMn}_2\text{O}_4$ (M=Cu, Zn) vegyületek

A [tetraamminréz(II)]- és a [tetraammincink(II)]-permanganátok termikus bomlási folyamatát szerves oldószerekben végrehajtva, amorf  $\text{MMn}_2\text{O}_4$  (M=Zn, Cu) vegyületek képződnek. A reakcióhő elvezetése érdekében a réz-komplex esetében szén-tetrakloridos (80 °C) illetve a cink-komplex esetében toluolos (100 °C) közegben végeztem a termikus bontást. A reakció során az  $\text{MMn}_2\text{O}_4$  (M=Cu Zn) vegyületek amorf, erősen defektes állapotban képződnek. A defektes szerkezetű bomlástermékeket 500 °-ra hevítve, a hőmozgás következtében a rácsalkotó atomok átrendeződése útján kristályos spinellfázisok képződnek.

## 4. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSÍTHATÓSÁGA

Az új szintézismódszerek kidolgozása lehetővé tette eddig még ismeretlen permanganátsók előállítását, illetve ismert vegyületek megjavított szintézisét. Ezen vegyületek potenciális szerveskémiai oxidálószerke, például az ammónium-permanganát a benzil-alkoholt one-spot reakcióban benzonitrillé oxidálja.

Az átmenetifém (Cu, Zn) permanganátok ammin-komplexeinek jellemző szerkezeti sajátossága a hidrogénkötések jelenléte, amely következménye, hogy a komplexek alacsony hőmérsékleten (80-100 °C) egy szilárdfázisú redoxreakcióban  $\text{MMn}_2\text{O}_4$  (M=Zn, Cu) típusú amorf defektes szerkezetű spinellvegyületekké alakulnak, amelyek potenciális katalizátorok illetve katalizátor alapanyagok.

## 5. AZ ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁBAN MEGJELENT FONTOSABB PUBLIKÁCIÓK

- [1] Kótai, L., Szabó, P., Keszler, Á., **Thermochim. Acta**, 1999, 338, 129.
- [2] Kótai, L., Argay, Gy., Holly, S., Keszler, Á., Pukánszky, B., Banerji, K. K., **Z. Anorg. Allgem. Chem.**, 2001, 627, 114.
- [3] Kótai, L., Kazinczy, B., Keszler, Á., Holly, S., Gács, I., Banerji, K. K., **Z. Naturforsch.**, 2001, 56B, 823.
- [4] Kótai, L., Banerji, K. K., Sajó, I., Kristóf, J., Sreedhar, B., Holly, S., Keresztury, G., Rockenbauer, A., **Helv. Chim. Acta**, 2002, 85, 2316.
- [5] Kótai, L., Keszler, Á., Pató, J., Holly, S., Banerji, K. K., **Ind. J. Chem.**, 1999, 38A, 966.
- [6] Kótai, L., Banerji, K. K., **Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.**, 2001, 31, 491.
- [7] Kótai, L., Horváth, T., Szentmihályi, K., Keszler, Á., **Transit. Met. Chem.**, 2000, 25, 293.
- [8] Kótai, L., Gács, I., Kazinczy, B., Sajó, I. E., **Transit. Met. Chem.**, 2003, 28, 292.