

Received: February 1, 1983; accepted: April 15, 1983

ZUR KENNTNIS VON $K_2 [MnF_6]$, $Rb_2 [MnF_6]$ und $Cs_2 [MnF_6]$ [1]

R.HOPPE und K.-H. WANDNER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Justus-Liebig- Universität
Heinrich-Buff- Ring 58, 63 Gießen (B.R.D.)

INHALTSÜBERSICHT

Erstmals wurden luftbeständige Pulverpräparate der leuchtend gelben Fluoride $K_2 [MnF_6]$ (hexagonal, $a = 5,721(1) \text{ \AA}$, $c = 9,327(2) \text{ \AA}$), $Rb_2 [MnF_6]$ und $Cs_2 [MnF_6]$ (beide kubisch, $a = 8,528(1) \text{ \AA}$ bzw. $a = 8,969(1) \text{ \AA}$) durch direkte Fluorierung von $A_2Mn(SO_4)_2$ dargestellt.

Die schnelle Zersetzung der vorher beschriebenen Präparate dieser lange bekannten Fluoride wurde somit durch spurenweise vorhandene Verunreinigungen hervorgerufen.

SUMMARY

The bright yellow fluorides $K_2 [MnF_6]$ (hexagonal, $a = 5.721(1) \text{ \AA}$, $c = 9.327(2) \text{ \AA}$), $Rb_2 [MnF_6]$ (cubic, $a = 8.528(1) \text{ \AA}$) and $Cs_2 [MnF_6]$ ($a = 8.969(1) \text{ \AA}$) have been obtained for the first time as air stable powders by fluorination of $A_2Mn(SO_4)_2$.

Obviously traces of impurities were responsible for the previously reported decomposition of these well-known fluorides.

EINLEITUNG

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Einkristalle von $[K_2MnF_6]$ sind luftbeständig, in bemerkenswertem Gegensatz zu den Pulverpräparaten, die man durch Fluorierung von Gemengen, z.B. $NH_4MnF_3 + 2 KCl$, erhält. Damit entsteht die Frage, warum die Pulverproben durch Luftfeuchtigkeit zersetzt werden. Ist es die größere spezifische Oberfläche, welche die Reaktionsfreudigkeit so stark gegenüber den Einkristallen erhöht? Oder entstehen bei der Fluorierung der Gemenge Präparate, die - röntgenographisch nicht mehr nachweisbar - Beimengungen enthalten, welche die Hydrolyse initiieren? An vielen Beispielen wurde ja gezeigt, daß bei der Fluorierung geeignet zusammengesetzter Ausgangsverbindungen neue, vorher vergeblich gesuchte Fluoride erhalten werden können, z.B. $Cs_2 [CoF_6]$ [2] aus Cs_2CoCl_4 bzw. $Cs_2Co(SO_4)_2$. Es erschien uns wichtig, an diesem Beispiel zu überprüfen, ob man $K_2 [MnF_6]$, aber auch $Rb_2 [MnF_6]$ und $Cs_2 [MnF_6]$ aus geeigneten Verbindungen darstellen kann. Möglicherweise könnten derartige Präparate wie die Einkristalle von $K_2 [MnF_6]$ sehr viel beständiger gegenüber der Luftfeuchtigkeit sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgegangen wurde von K_2SO_4 , Cs_2SO_4 , $MnSO_4$ (alle p.a. Merck) bzw. Rb_2SO_4 (Suprapur, Merck). In Gramm-Ansätzen wurden eingewogene Anteile von z.B. K_2SO_4 und $MnSO_4 \cdot 1H_2O$ (K : Mn = 2,000 : 1) in Wasser gelöst und bei Raumtemperatur eingedunstet. Dabei schieden sich gut gewachsene, große (zentimeterlange), schwach rosafarbene Kristalle von $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ bzw. $Rb_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $Cs_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ab. Sie wurden abgetrennt, kurz mit dest. Wasser abgespült und im Exsiccator getrocknet. Sie blieben dabei transparent. Die Hydrate wurden fein zerrieben und dann anschließend entwässert [$300^\circ C$, 24 h, Vacuum]. Die praktisch farblosen Pulver wurden unter Glas verschlossen aufbewahrt.

Die Fluorierung [typischer Ansatz: 300 - 500 mg] erfolgte mit verdünntem Fluor [$F_2 : N_2 = 1:5$] bei erhöhter Temperatur [350°C, 48 h] .

Man heizte langsam [50°C/ h] auf und kühlte analog ab.

Eigenschaften der Präparate

$K_2 [MnF_6]$, $Rb_2 [MnF_6]$ bzw. $Cs_2 [MnF_6]$ entsteht so in Form von leuchtend gelbem Pulver. Mit dem Auge war eine Farbvertiefung in der angegebenen Reihenfolge nicht erkennbar. Alle Präparate erwiesen sich als luftbeständig.

Auch nach wochenlangem Stehen an der Luft war keine Braunfärbung eingetreten.

Diese Präparate von $K_2 [MnF_6]$ unterscheiden sich jedoch von denen der beiden anderen Fluoride darin, daß sie sich beim Lagern in Glasgefäßen an den Stellen, an denen das Glas berührt wird, innerhalb weniger Minuten unter Braunfärbung zersetzen.

Bei den Präparaten von $Rb_2 [MnF_6]$ und $Cs_2 [MnF_6]$ trat diese Zersetzung auch nach Tagen nicht auf.

Die in früheren Arbeiten beschriebene Luftempfindlichkeit der Pulverpräparate von $K_2 MnF_6$, $Rb_2 MnF_6$ und $Cs_2 MnF_6$ wird unserer Meinung nach durch kleine Anteile von Fremdschubstanz (z.B. Alkalifluorid bzw. MnF_3) hervorgerufen.

Charakterisierung der Präparate

Die Proben wurden bezüglich des F- Gehaltes analysiert [3].

Danach kommt den Präparaten die Zusammensetzung

$K_2 [MnF_{5,996}]$ bzw. $Rb_2 [MnF_{6,011}]$ bzw. $Cs_2 [MnF_{5,977}]$

zu, also innerhalb der bekanntermaßen nur bescheidenen Meßgenauigkeit dieser Methode die Formel $A_2 MnF_6$.

Es wurden ferner Pulveraufnahmen nach Guinier- de Wolff (Cu K_1) angefertigt [Eichsubstanz T- Quarz, $a = 4,913 \text{ \AA}$, $c = 5,405 \text{ \AA}$] .

Die so bestimmten Gitterkonstanten, vergl. Tab. 1 stimmen mit den in der vorstehenden Arbeit angegebenen Gitterkonstanten überein.

TABELLE 1

Gitterkonstanten der Präparate $A_2 [MnF_6]$

Formel	Gitterkonstanten
$K_2 MnF_6$ (hexagonal)	$a = 5,721(1) \text{ \AA}, \quad c = 9,327(2) \text{ \AA}$
$Rb_2 MnF_6$ (kubisch)	$a = 8,528(1) \text{ \AA}$
$Cs_2 MnF_6$	$a = 8,969(1) \text{ \AA}$

Auch bezüglich $Rb_2 [MnF_6]$ und $Cs_2 [MnF_6]$ ist die Übereinstimmung mit unseren vorher erhaltenen Werten sehr gut. [4]

DANKSAGUNG

Wir danken dem Fonds der Chemie für die lebenswürdige Unterstützung mit Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 Teil der Diplomarbeit K.-H. Wandner (Gießen 1982)
- 2 R. Hoppe, Rec. trav. chim. (1956) 569
- 3 H.J. Danner und M.T. Kramer GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium 10, (1970) 1133
- 4 R. Hoppe und B. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 436, (1977) 65