

Zur Kenntnis von Natrium-hexafluoromanganat(III)

Untersuchungen über Fluoro-metallate(III), 9. Mitt.*

Von

Peter Bukovec und Jože Šiftar

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und dem Institut
„Jožef Stefan“, Universität Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 30. Mai 1975)

Fluoro Metallates (III), IX.: Sodium Hexafluoromanganate (III)

Sodium hexafluoromanganate(III) has been synthesized by heating equimolecular quantities of Na_2MnF_5 and NaF in argon atmosphere. The compound is monoclinic with $a = 5.56$ (1) Å, $b = 5.84$ (1) Å, $c = 8.10$ (2) Å, $\beta = 90.7$ (2)° and $Z = 2$. It is a high spin complex with $\mu_{\text{eff}} = 4.92 \mu_{\text{B}}$ and the deformation of the octahedra is evident from its IR-spectra. Two enantiotropic transitions (at 562 and 653 °C) and the melting point at 800 °C have been observed.

Hexafluoromanganate(III) des Typs $M_3\text{MnF}_6$ mit $M =$ Alkalimetall sind wenig untersucht. K_3MnF_6 stellte Peacock¹ durch Schmelzen von $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit KHF_2 dar. Die Verbindung ist tetragonal mit magnetischer high-spin-Konfiguration. Über die Synthese von Na_3MnF_6 , Rb_3MnF_6 und Cs_3MnF_6 gibt es nur eine Bemerkung² ohne weitere Angaben. Nur die Isotypie von Na_3MnF_6 und Na_3InF_6 ist erwähnt.

Die schon bekannten Verbindungen der Reihe $\text{Na}_3M^{\text{III}}\text{F}_6$ wurden durch Erhitzen eines Gemenges der entsprechenden binären Fluoride hergestellt, wie z. B. Na_3ScF_6 ³, Na_3TiF_6 ⁴ oder Na_3CrF_6 ⁵. In unseren Versuchen haben wir statt des Mangan(III)-fluorids das schon bekannte Na_2MnF_5 ⁶ als Ausgangssubstanz verwendet. Diese Verbindung ist leichter darstellbar als Mangantrifluorid, an der Luft vollkommen beständig. Dadurch ist die Synthese vereinfacht.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten NaF (Merck, Darmstadt) und Na_2MnF_5 , das nach bekannten Verfahren gewonnen wurde⁶. Die beiden Verbindungen wurden getrocknet und im Molverhältnis 1 : 1 vermengt.

* 8. Mitt.: Mh. Chem. **106**, 483 (1975).

Die Reaktion wurde in unserem Falle am besten mit dem *Mettler*-Thermoanalyser in einem Makro-Platintiegel durchgeführt. Versuchsbedingungen: Einwaage 1—1,5 g, trockene Argonatmosphäre mit einer

Tabelle 1. Röntgen-Pulveraufnahme des Na_3MnF_6

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> , (Å)		<i>I</i> _{beob.}
			gef.	ber.	
0	0	1	4,684	4,739	8
— 1	0	1	4,606	4,611	5
1	0	1	4,534	4,561	5
0	0	2	4,064	4,050	4
1	1	0	3,972	4,024	8
— 1	1	2	2,866	2,869	10
1	1	2	2,821	2,844	8
0	2	1	2,754	2,749	4
— 1	2	1	2,481	2,468	4
0	1	3	2,448	2,451	5
— 1	0	3		2,441	
1	0	3	2,414	2,418	4
— 2	1	1		2,406	
0	2	2	2,356	2,369	3
— 1	1	3	2,247	2,252	3
1	1	3		2,234	
— 2	1	2	2,142	2,145	2
0	0	4	2,028	2,025	2
0	2	3	1,981	1,983	6
1	3	0	1,840	1,839	8
— 1	1	4	1,814	1,816	3
— 3	0	1		1,812	
3	0	1		1,803	
2	2	2	1,797	1,798	4
— 1	3	1		1,794	
3	1	0	1,767	1,768	3
0	3	2	1,754	1,756	3
— 2	0	4	1,647	1,646	4
3	1	2		1,613	
2	2	3	1,610	1,608	4
2	3	0	1,593	1,595	5

Strömungsgeschwindigkeit 5 l/Stde., Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/Min. Die Einwaagen wurden auf Temperaturen zwischen 650 und 800 °C erhitzt.

In den erhaltenen Produkten wurde Natrium spektrophotometrisch, Mangan als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Fluor, wie früher erwähnt⁷, bestimmt. *TG*- und *DTA*-Kurven des Na_3MnF_6 wurden mit einem kombinierten *TG—DTA*-Meßkopf (TD 1) mit Einwaagen von 100 mg und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Vergleichssubstanz, Aufheizgeschwindigkeit 6°/Min., sonst aber unter gleichen Bedingungen wie bei der Synthese durchgeführt.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde eine *Guinier—De Wolff*-Kammer mit Cu-K α -Strahlung angewandt. Die Dichte wurde mit der Auftriebsmethode mit Methylenjodid und Bromoform bei 23 °C bestimmt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000—250 cm⁻¹ mit einem Perkin-Elmer-Modell 521-Gerät in Nujol aufgenommen. Magnetische Messungen wurden mit einer Waage nach *Gouy* durchgeführt.

Resultate und Diskussion

Die zwischen 650 und 800 °C erhaltenen violetten Reaktionsprodukte sind nach Röntgenpulveraufnahmen untereinander gleich. Die Analyse ergab: 28,9% Na, 23,25% Mn, 47,4% F, berechnet für Na₃MnF₆: 29,00% Na, 23,08% Mn, 47,92% F.

Die *Guinier*-Aufnahmen des so hergestellten Na₃MnF₆ sind mit denen von Kryolith fast identisch und lassen sich monoklin indizieren. Die Gitterparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate⁸ mit einer CDC-Cyber-70-Rechenmaschine berechnet:

$$\begin{array}{ll} a = 5,56(1) \text{ \AA} & V = 295,83 \text{ \AA}^3 \\ b = 5,84(1) \text{ \AA} & d_{\text{exper.}} = 3,13(1) \text{ g cm}^{-3} \\ c = 8,10(2) \text{ \AA} & d_{\text{rönt.}} = 3,00 \text{ g cm}^{-3} \\ \beta = 90,7(2)^\circ & Z = 2 \end{array}$$

Experimentelle und berechnete Gitterabstände sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ($\mu_{\text{eff}} = 4,92 \mu_B$) weist auf eine Komplexverbindung mit hohem Spin hin. In diesem Fall erwartet man wegen des *Jahn—Teller*-Effektes eine größere Deformation des MnF₆-Oktaeders. Beim Vergleich der IR-Spektren von Na₃MF₆⁹ (*M* = Al, Ga, In) und von Na₃MnF₆ sieht man tatsächlich einen großen Unterschied. Im ersten Fall treten immer zwei *M—F*-Schwingungen auf (keine Aufspaltung). Im Fall von Na₃MnF₆ findet man drei starke Mn—F-Schwingungen (bei 570, 400 und 300 cm⁻¹), die auf ziemlich große Deformation des MnF₆³⁻-Oktaeders hinweisen.

Die *DTA*-Kurve von Na₃MnF₆ hat drei endotherme Effekte bei 562, 653 und 800 °C. Bei der Kühlung erscheinen ähnlich verlaufende exotherme Effekte. Wir müssen betonen, daß die simultan aufgenommenen *TG*-Kurven keinen Gewichtsverlust zeigen. Die ersten zwei Effekte kann man so den enantiotropen Umwandlungen und den dritten dem Schmelzpunkt (nach Aussehen der Probe) zuschreiben.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds „Boris Kidrič“.

Literatur

- ¹ R. D. Peacock, J. Chem. Soc. **1954**, 4684.
- ² G. Siebert und R. Hoppe, Z. anorg. allgem. Chem. **391**, 117 (1972).
- ³ R. E. Thoma und R. H. Karraker, Inorg. Chem. **5**, 1933 (1966).
- ⁴ C. Barbalat und A. Vadrine, Rev. Chim. minér. **11**, 388 (1974).
- ⁵ A. de Kozak, Rev. Chim. minér. **8**, 301 (1971).
- ⁶ R. Hoppe, W. Liebe und W. Dähne, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 278 (1961).
- ⁷ J. Šiftar und P. Bukovec, Mh. Chem. **101**, 1184 (1970).
- ⁸ Program „Pirum“ von P. E. Werner, Stockholm, 1967.
- ⁹ P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar, Mh. Chem. **102**, 885 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. P. Bukovec
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Ljubljana
Murnikova 6
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien*