

**Zur Kenntnis der Ammonium-fluoromanganate(III)**

Untersuchungen über Fluoro-metallate(III), 10. Mitt.\*

Von

**Peter Bukovec und Jože Šiftar**Laboratorium für anorganische Chemie und Institut „Jožef Stefan“,  
Universität Ljubljana, Jugoslawien*(Eingegangen am 29. Juli 1976)**Fluoro Metallates(III), X: Ammonium Fluoromanganates(III)*

Investigation of the system  $\text{MnF}_3\text{—NH}_4\text{F—HF—H}_2\text{O}$  revealed considerable hydrolysis even in highly acidic media.  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  with a tetragonal unit cell,  $a = 7.752$  (6),  $c = 6.153$  (12) Å and  $Z = 4$ , was isolated together with the already known  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$ . No splittings of the valence modes were observed with hexa- and penta-fluoromanganates, although the deformation of the octahedra was evident. Splitting was characteristic of the tetrafluoro compound. The spectrum of ammonium ion indicated increasing hydrogen-bonding in the sequence hexa-, penta-, tetra-fluoromanganate.

$\text{Mn}^{3+}$  bildet erwartungsgemäß eine Reihe Fluorokomplexe<sup>1</sup> mit Anionen  $\text{MnF}_6^{3-}$ ,  $\text{MnF}_5^{2-}$  und  $\text{MnF}_4^-$ . Mit Ammonium-Ion ist  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  beschrieben, das aus  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  und  $\text{MnO}(\text{OH})$  in 20proz. HF hergestellt wurde. Die Verbindung ist auch röntgenstrukturanalytisch<sup>2</sup> und durch magnetische Messungen<sup>3</sup> charakterisiert. *Ryss* und Mitarb.<sup>4</sup> berichten über einen Versuch  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$  herzustellen, aber die erhaltene Verbindung war der Hydrolyse wegen nicht rein. Vor kurzem hat *Massa*<sup>5</sup> neue Verbindungen der Elpasolithgruppe synthetisiert, darunter auch  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$ , das wahrscheinlich monoklin kristallisiert. Wir haben das System  $\text{MnF}_3\text{—NH}_4\text{F—HF—H}_2\text{O}$  näher untersucht, um alle möglichen Ammonium-fluoromanganate(III) zu isolieren und charakterisieren.

**Experimenteller Teil**

Als Ausgangsstoffe dienten  $\text{NH}_4\text{F}$  (Merck, Darmstadt), HF (40% z. A., Riedel de Haën, Seelze bei Hannover) und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , das nach *Palmer*<sup>6</sup> aus

\* 9. Mitt.: Mh. Chem. **106**, 1333 (1975).

analytisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt wurde.  $Mn_2O_3$  haben wir in wäßr. HF verschiedener Konzentrationen (maximal 40%) gelöst.  $NH_4F$ -Lösungen mit der gleichen HF-Konzentration wurden zugegeben und die Kristallisationen, wie schon beschrieben, durchgeführt. Um Hydrolyse zu verhindern, wurden die ausgefallenen Stoffe mit wasserfr. Formamid und Methanol gewaschen.

In den erhaltenen Produkten wurden Mangan, Ammonium und Fluor nach Standardmethoden bestimmt.

Für röntgenographische Untersuchungen wurde eine Guinier-de Wolff- und eine Weissenberg-Kamera mit  $CuK\alpha$ -Strahlung angewandt. Die Dichte der Kristalle wurde mit der Auftriebsmethode mit  $CHBr_3$  und  $CCl_4$  bei 22 °C, die Dichte der pulverförmigen Präparate pyknometrisch mit Xylol bei der gleichen Temperatur bestimmt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 521 in Nujol aufgenommen.

### Resultate und Diskussion

Das schon bekannte  $(NH_4)_2MnF_5$  kann man aus Lösungen herstellen, die 0–10% HF und ein Molverhältnis  $1 < NH_4F : MnF_3 < 10$ , oder 20% HF und  $NH_4F : MnF_3 > 1$ , oder 40% HF und  $NH_4F : MnF_3 > 5$ , haben. Diese Molverhältnisse zeigen die Grenzen, bei denen zwei andere Phasen auftreten. Bei größeren  $NH_4F$ -Mengen fällt  $(NH_4)_3MnF_6$  aus 0–10% HF-hältigen Lösungen sofort aus. Die gleiche Verbindung kann man auch beim Mischen und Verreiben des festen  $Mn_2O_3$  mit festem überschüssigen  $NH_4F$  und nachherigem Auswaschen des Überschusses an  $NH_4F$  mit Formamid oder Eisessig erhalten.

Die ersten analytischen Daten für das  $NH_4MnF_4$  zeigten keine stöchiometrisch gut definierte Verbindung. Weil diese Phase in 40proz. HF den größten Existenzbereich hat, wurden zusätzliche Kristallisationen bei dieser HF-Konzentration durchgeführt. Das Molverhältnis  $MnF_3 : NH_4F$  haben wir dabei von 4 : 1 bis 1 : 5 variiert.

Die analytischen Ergebnisse der fünfzehn isolierten Präparate zeigten eine Änderung des Molverhältnisses  $Mn/NH_4$  von 1,0 : 0,66 bis 1,0 : 0,79. Die Summe der Bestimmungen von Mn,  $NH_4$  und F variierten dabei zwischen 95,0 und 97,6%. Die analytische Zusammensetzung der Bodenkörper weist auf keine Regelmäßigkeit hinsichtlich des  $Mn/NH_4$ -Molverhältnisses im Ansatz hin.

Die Röntgenogramme aller Phasen waren untereinander gleich. In fast allen Pulveraufnahmen konnte man die stärksten Linien von  $MnF_2$  nachweisen, die aber nur mit einer schwachen Intensität auftraten. Versuche, Einkristalle zu erhalten, blieben erfolglos. Nur bei einem Versuch ist es gelungen, außer einem feinen Niederschlag Kristalle zu bekommen. Die Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen zeigten aber, daß diese polykristallin waren. Es konnten auf diese Weise nur annähernde Gitterparameter bestimmt werden. Die Röntgenpulverauf-

nahme, die frei von  $\text{MnF}_2$  war, wurde tetragonal indiziert; nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Gitterparameter berechnet:

$$\begin{array}{ll} a = 7,752 (6) \text{ \AA} & d_{\text{exp.}} = 2,66 (1) \text{ g cm}^{-3} \\ c = 6,153 (12) \text{ \AA} & d_{\text{röntg.}} = 2,67 \text{ g cm}^{-3} \\ V = 369,76 \text{ \AA}^3 & Z = 4 \end{array}$$

Diese Werte stimmen mit der Formel  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  gut überein. Exper. und ber. Gitterabstände sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Röntgen-Pulveraufnahme des  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$

<i>hkl</i>	<i>d</i> , \AA		<i>I</i> <sub>beob.</sub>
	gef.	ber.	
901	6,127	6,153	10
200	3,877	3,876	10
201	3,287	3,280	7
002	3,056	3,077	4
220	2,751	2,741	5
112	2,674	2,683	2
310	2,451	2,451	2
301	2,380	2,382	5
311	2,285	2,277	2
212		2,301	
321	2,032	2,030	3
222		2,046	
400	1,937	1,938	5
401	1,841	1,848	1
411	1,795	1,798	2
420	1,735	1,733	1
421	1,671	1,668	3
223	1,637	1,642	1
402		1,640	

Die Beobachtungen bei der Synthese von  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  sind durch die bekannten Eigenschaften des dreiwertigen Mangans erklärbar<sup>7</sup>.  $\text{Mn}^{3+}$  disproportioniert nämlich nach der vereinfachten Gleichung:



$\text{Mn}^{3+}$  kann man durch die Komplexbildung oder durch die Vergrößerung der Acidität stabilisieren. Einige Autoren haben die Spektren von  $\text{Mn}^{3+}$  bei verschiedenen Aciditäten untersucht<sup>8, 9, 10</sup>. Es hat sich gezeigt, daß die Hydrolyse auch in stark sauren Lösungen ziemlich groß ist. Im Fall von Flußsäure wirkt die vergrößerte Acidität sogar destabilisierend. In konzentrierter HF tritt Dissoziation zu  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HF}_2^-$  und verschiedenen komplexeren Gebilden ein, was die Bildung der Fluoromanganate verhindert.

Die Fällung des schwer löslichen  $\text{MnF}_2$  (0,72 g in 100 g 36,42% HF bei 20 °C<sup>11</sup>) wurde röntgenographisch nachgewiesen, dagegen erscheint  $\text{MnO}_2$  in feinkristalliner Form. Es sei noch erwähnt, daß die Dichten der aus 40proz. HF erhaltenen Präparate (2,85—3,30 g cm<sup>-3</sup>) höher als die von reinem  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  sind. Die Dichten von  $\text{MnF}_2$  und  $\text{MnO}_2$  sind 3,922 und 5,026<sup>12</sup> g cm<sup>-3</sup>.

Tabelle 2. Gemessene Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>), Intensitäten und Zuordnung der Banden für Ammoniumfluoromanganate

	$(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$	$\text{NH}_4\text{MnF}_4$
$\nu_1 + \nu_5$			3300 vs
$\nu_3$	3230 vs, b	3225 vs	3220 vs
$\nu_2 + \nu_4$	3070 s, sh	3100 s, sh	3090 s
2 $\nu_4$	2855 m	2870 m	2845 w
$\nu_4 + \nu_6$		1680 vw	1670 vw
$\nu_4$	1422 vs	1430 vs	1462 m
		1410 vs	1410 vs
$(\text{MnF}_6^{3-})_s$	565 vs	565 vs	650 vs
			600 vs
			550 vs
$(\text{MnF}_6^{3-})_d$	370 m, sh	360 m, sh	370 vs, sh

s = stark, m = mäßig, w = schwach, v = sehr, b = breit, sh = Schulter.

$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle<sup>2</sup>. Die Struktur baut sich aus  $\text{MnF}_6^{3-}$ -Oktaedern auf, die durch gemeinsame Ecken zu Ketten verknüpft sind. Mangan besitzt eine C<sub>1</sub>-Lagesymmetrie mit vier äquatorialen Mn—F-Bindungsabständen von 1,84 Å und zwei axialen von 2,06 Å. Die Kristallstrukturen der zwei restlichen Verbindungen sind unbekannt. Wenn man aber noch die strukturell bekannten Verbindungen,  $\text{K}_2\text{NaMnF}_6$ <sup>13</sup> und die  $\text{NH}_4\text{MF}_4$  (M = Al, Ga, Sc)-Reihe<sup>14</sup>, berücksichtigt, dann ist wahrscheinlich das  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$  aus isolierten  $\text{MnF}_6^{3-}$ -Oktaeder zusammengesetzt, die sich in  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  zu Ketten und bei  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  zu Schichten verknüpfen.

Die IR-Spektren der Ammoniumfluoromanganate sind in der Tab. 2 wiedergegeben. Die wahrscheinliche Zuordnung der Banden wurde durch Vergleich mit bekannten Spektren ähnlicher Verbindungen festgestellt<sup>15-19</sup>. Im Fall von  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  wurde die Verzerrung der Oktaeder wegen der Abstoßung von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in der Kette zwar nicht ausgeschlossen, gleichwohl wurde der *Jahn—Teller*-Effekt als die Ursache angenommen<sup>2</sup>. Da Hexa- und Pentafluoromanganate auch hoch-Spin Verbindungen sind<sup>5</sup>, erwartet man in beiden Fällen die gleiche Symmetrie

der Oktaeder. Man sieht, daß die Mn—F-Schwingungen dieser zwei Komplexe tatsächlich identisch sind. Nach den Korrelationsschemata in Tab. 3 sollte die Mn—F-Valenzschwingung in zwei bzw. drei IR-aktive Banden aufspalten. Demgegenüber erscheint nur ein einziges Band, was schon bei einer Reihe der Hexafluorometallate(III) beobachtet wurde<sup>18</sup>.

Tabelle 3. Korrelationsschemata der  $(\text{MnF}_6^{3-})$ -Valenzschwingungen

$O_h$	$D_{4h}$	$C_i$
$A_{1g}$	$A_{1g}$	$A_g$
$E_g$	$A_{1g} + B_{1g}$	$2 A_g$
$F_{1u} (a)$	$A_{2u} (a) + E_u (a)$	$3 A_u (a)$

Das Gebiet der Mn—F-Valenzschwingung von  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  unterscheidet sich wesentlich von den zwei erstgenannten Verbindungen. Die totale Aufspaltung weist auf eine  $C_i$ -Lagesymmetrie hin. Die weitere Verknüpfung der Oktaeder zu Schichten hat offenbar viel größeren Einfluß auf das Spektrum als bei dem vorherigen zu Ketten.

Die Zahl der  $\text{NH}_4^+$ -Schwingungen nimmt von Hexafluoro- bis Tetrafluoro-manganat zu. Wie bekannt, hat  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  zwei kristallographisch verschiedene  $\text{NH}_4^+$ -Kationen, was sich durch zwei  $\nu_4$ -Schwingungen zeigt. Auf Grund der *Waddington*-Kriterien<sup>15</sup> — die Anwesenheit von  $(\nu_4 + \nu_6)$ -Torsionsschwingungen und die Multiplizität der Banden im  $3000 \text{ cm}^{-1}$ -Bereich — kann man auf die Bildung der Wasserstoffbindung schließen. Das ist im Einklang mit fünf N—F-Abständen von 2,81 bis 2,92 Å. Eine der  $\nu_4$ -Banden des  $\text{NH}_4\text{MnF}_4$  hat im Vergleich zu  $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$  und  $(\text{NH}_4)_3\text{MnF}_6$  (und auch im Vergleich zu Literaturangaben<sup>15–17</sup>) eine relativ hohe Frequenz. Mit Rücksicht auf die Zahl der  $\text{NH}_4^+$ -Banden kann man auf die zunehmende Stärke der Wasserstoffbindung bei Zusammenfügen der Oktaeder schließen.

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

### Literatur

- <sup>1</sup> *W. Levason* und *C. A. McAuliffe*, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 353 (1972).
- <sup>2</sup> *D. R. Sears* und *J. L. Hoard*, *J. Chem. Phys.* **50**, 1066 (1969).
- <sup>3</sup> *S. Emori*, *M. Inoue*, *M. Kishita* und *M. Kubo*, *Inorg. Chem.* **8**, 1385 (1969).
- <sup>4</sup> *I. G. Ryss* und *B. S. Vitukhovskaja*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **97**, 471 (1954); *Chem. Abstr.* **48**, 13506 (1954).
- <sup>5</sup> *W. Massa*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **415**, 254 (1975).
- <sup>6</sup> *W. G. Palmer*, *Experimental Inorganic Chemistry*, S. 479. Cambridge: Univ. Press. 1954.

- <sup>7</sup> *G. Davies*, *Coord. Chem. Rev.* **4**, 199 (1969).  
<sup>8</sup> *H. Diebler* und *N. Sutin*, *J. Phys. Chem.* **68**, 174 (1964).  
<sup>9</sup> *C. F. Wels* und *G. Davies*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1858.  
<sup>10</sup> *J. P. Fackler, Jr.*, und *I. D. Chavla*, *Inorg. Chem.* **3**, 1130 (1964).  
<sup>11</sup> *W. F. Linke*, *Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds*, 4. Aufl., Vol. 2, S. 554. Washington: Amer. Chem. Soc. 1965.  
<sup>12</sup> *I. Náray-Szabó*, *Anorganische Chemie*, Band 2, S. 712, 719. Budapest: Akadémiai Kiadó. 1962.  
<sup>13</sup> *K. Knox*, *Acta Cryst. A* **16**, 45 (1963).  
<sup>14</sup> *R. W. G. Wyckoff*, *Crystal Structures*, 2. Aufl., Vol. 3, S. 2. New York: Interscience. 1965.  
<sup>15</sup> *T. D. Waddington*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4340.  
<sup>16</sup> *P. W. Smith*, *R. Stoessiger* und *A. G. Turnbull*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3013.  
<sup>17</sup> *E. L. Wagner* und *D. F. Horning*, *J. Chem. Phys.* **18**, 269 (1950).  
<sup>18</sup> *P. Bukovec*, *B. Orel* und *J. Šiftar*, *Mh. Chem.* **102**, 885 (1971).  
<sup>19</sup> *P. Bukovec*, *B. Orel* und *J. Šiftar*, *Mh. Chem.* **105**, 1299 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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