

И. Г. РЫСС и Б. С. ВИТУХНОВСКАЯ

ГЕКСАФТОРОМАНГАНИАТЫ КАЛИЯ И АММОНИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 III 1954)

В литературе описаны гексафторокомплексы трехвалентных переходных элементов четвертого периода периодической системы Д. И. Менделеева от скандия до кобальта включительно, за исключением марганца. Для последнего описаны Na_2MnF_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$ ⁽¹⁾; $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^(1, 2); $\text{AgMnF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾.

Христенсен ⁽¹⁾ упоминал, что предварительные исследования обнаружили образование гептагидратов фтороманганиатов кобальта, никеля и цинка, но отношение F/Mn в этих соединениях не было указано. В ⁽³⁾ описаны многочисленные тетрафторо- и пентафтороманганиаты органических оснований; большая часть тетрафтороманганиатов гидратирована, пентафтороманганиаты безводны. Структура всех упомянутых веществ осталась неисследованной.

Известна попытка ⁽⁴⁾ определения состава находящихся в растворе ионов фтороманганиата путем комбинирования спектрофотометрических и электрохимических измерений. Однако ряд допущенных авторами погрешностей постановки эксперимента* и обработки его результатов не позволяет считать их вывод об образовании MnF_6''' убедительным.

Как известно, растворы трехфтористого марганца устойчивы только в избытке плавиковой кислоты (это вызвано как малой устойчивостью трехвалентного состояния марганца, так и относительно малой устойчивостью фторидных комплексов марганца и очень малой растворимостью гидроокиси трехвалентного марганца). В результате при обычном методе получения фтороманганиатов концентрация ионов F' низка.

Проведенные нами попытки получения гексафтороманганиатов калия и аммония введением раствора трехфтористого марганца в концентрированные растворы фторидов с последующим отфильтрованием и промыванием осадков не привели к успеху: образовывавшийся гексафтороманганиат загрязнялся бифторидом, а при промывании водой или разбавленным раствором плавиковой кислоты полностью разлагался.

Образование гексафтороманганиатов наблюдается при длительном взбалтывании пентафтороманганиатов с концентрированными растворами фторидов. Изменение состава твердой фазы доказывается изменением цвета и формы кристаллов. Состав их установлен методом остатков. Так как гексафтороманганиаты разлагаются при промывании водой, то выделить их в чистом виде не удалось.

Открытие гексафтороманганиатов заполняет существовавший до сих пор разрыв в ряду гексафторокомплексов трехвалентных переходных элементов четвертого периода.

По определениям Гольдшмидта, ионный радиус Mn^{+3} аномально

* В частности, не устанавливалось, какие твердые фазы оставались в осадке. Указанное авторами одновременное насыщение плавиковой кислоты осадками MnF_2 и MnO_2 не может быть реализовано, по крайней мере при высоких концентрациях HF.

велик и больше ионных радиусов соседних с марганцем трехвалентных металлов. Как видно из результатов настоящей работы, это все же не препятствует существованию гексафтороманганиатов.

Опытная часть

Получение трехфтористого марганца. Фтористый марганец нагревался с небольшим избытком MnO_2 в 40% плавиковой кислоте на водяной бане в платиновой чашке. Растворение осадков, соответственно уравнению



заканчивалось в течение 2 час. Раствор приобретал красно-бурю окраску. Этот простой метод позволяет получить растворы, свободные от примеси посторонних ионов, без трудоемкого получения Mn_2O_3 . Раствор отделялся от незначительного избытка MnO_2 отстаиванием.

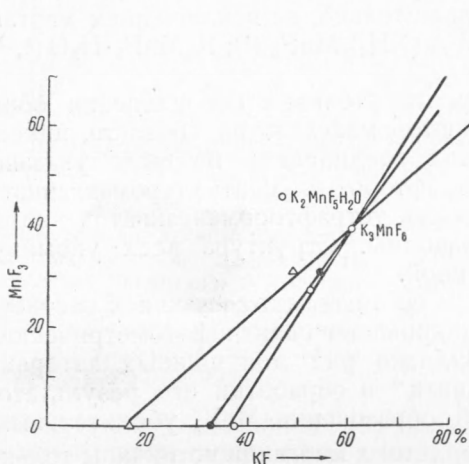


Рис. 1

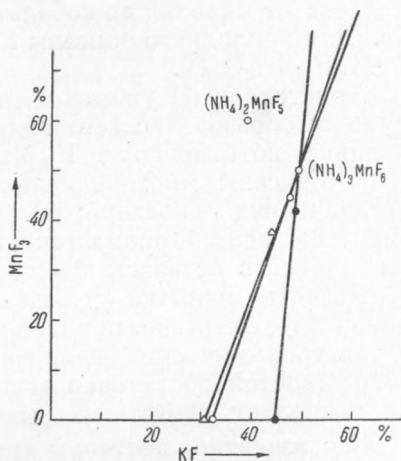


Рис. 2

Получение пентафтороманганиатов. Полученный раствор трехфтористого марганца осаждался на холоду двойным избытком 2М раствора фтористого калия или, соответственно, фтористого аммония. Выпавшие кристаллы промывались на воронке раствором HF (1:10) и просушивались при 85° . Осадок $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ окрашен в розовый цвет; осадок $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$ розовый с сиреневым оттенком.

Марганец в полученных солях определялся висмутатным методом (после прибавления борной кислоты для связывания фтора). В калиевой соли определялось общее содержание фтора отгонкой по И. В. Тананаеву ⁽⁵⁾, в аммониевой соли определялся аммиак.

Найдено %: Mn 22,17; 11,13; F 38,65; 38,82
 $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Mn 22,32; F 38,60

Найдено %: Mn 29,45; 29,48; NH_4 18,28; 18,12
 $(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$. Вычислено %: Mn 29,55; NH_3 18,29

Образование гексафтороманганиатов. Для получения гексафтороманганиатов калия и аммония соответствующие пентафтороманганиаты 2,5 мес. периодически взбалтывались с концентрированными растворами фтористого калия и фтористого аммония при комнатной температуре. Анализы растворов и донных фаз представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2. Как видно из графиков, состав донной фазы в обоих случаях соответствует образованию гексафтороманганиа-

тов калия и аммония. Осадки гексафтороманганиатов окрашены в малиновый цвет.

Резкое изменение пентафтороманганиатов при выдерживании их в растворах фторидов подтверждается и микроскопически.

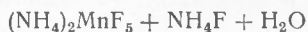
Розовый $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ кристаллизуется в удлинённых тонких призмах, обладающих прямым погасанием и оптически отрицательных по удлинению. Малиновый K_3MnF_6 образует мелкие анизотропные тетрагональные дипирамиды.

Таблица 1



№№ проб	Т-ра в °C	Состав влажного осадка		Состав раствора	
		MnF ₃ , %	KF, %	MnF ₃ , %	KF, %
1	27	30,50	48,90	Не обнаруж.	16,58
2	25	30,40	54,67	" "	33,58
3	12	27,21	52,70	" "	37,44

Таблица 2



№№ проб	Т-ра в °C	Состав влажного осадка		Состав раствора	
		MnF ₃ , %	NH ₄ F, %	MnF ₃ , %	NH ₄ F, %
1	28,5	37,35	44,42	0,06	30,40
2	27,0	41,60	48,20	0,03	44,53
3	28,0	44,60	46,77	0,04	32,25

$(NH_4)_2MnF_5$ образует несколько более крупные, чем другие соединения, кристаллы, обладающие яркой интерференционной окраской в скрещенных николях, прямым погасанием и отрицательным знаком главной зоны. Их грани являются комбинацией прямоугольного пинакоида (наиболее развитая грань) и двух ромбических призм. Кристаллы относятся к ромбической сингонии, но вследствие малого размера кристаллов трудно установить, обладают ли они симметрией $3L^23PC$ или L^22P .

$(NH_4)_3MnF_6$ образует агрегаты мельчайших анизотропных кристаллов.

Днепропетровский металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
19 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. T. Christensen, J. prakt. Chem., **35**, 57, 161, 541 (1887). ² F. Fichter, E. Brunner, J. Chem. Soc., 1928, 1862; E. Müller, P. Koppe, Zs. anorg. Chem., **68**, 160 (1910). ³ F. Olsson, ibid., 187, 313 (1930). ⁴ E. R. Scheffer, E. M. Hamaker, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2575 (1950). ⁵ И. В. Тананаев, ЖПХ, **5**, 84 (1932).