

Pentafluoridomanganat(III)

Mn(III)

Elektronska konfiguracija

Mn [Ar] 4s² 3d⁵
Mn(III) [Ar] 3d⁴

Za strukturo fluoridomanganatov(III) so značilni [MnF₆]³⁻ oktaedri.

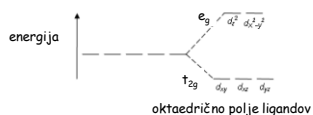
Jakost polja ligandov in razlika v energiji narašča v vrsti:

I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < F⁻ < OH⁻ < <NCS⁻ < py ≈ NH₃ < CN⁻

Električno polje ligandov v fluoridomanganatih(III) je šibko, zato je razcep d-nivojev manjši, porazdelitev elektronov je visokospinska.

Fluoridomanganat(III)

Mn(III) [Ar] 3d⁴



fluoridi - šibko električno polje ligandov,
manjši razcep d-nivojev,
visokospinska porazdelitev elektronov

Orbitali e_g sta zasedeni nesimetrično, kar se odraža v Jahn - Tellerjevem efektu.

Oddaljenost fluoridov od mangana v središču oktaedra je različna, in sicer so štiri ekvatorialni fluoridi bližje manganu kot dva aksialna v smeri osi z.

Mn(III)

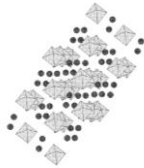
Mn(III) v vodni raztopini disproporcionacija
v Mn(II) in Mn(IV)

V kislih raztopinah pa je obstojen

Heksa in pentafluoridomanganati(III)

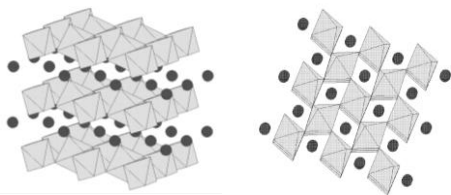
Oktaedri $[\text{MnF}_6]^{3-}$ so v:

- heksafluoridomanganatih(III) A_3MnF_6 izolirani
($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, oz. $\text{A}_3 = \text{NaK}_2, \text{NaRb}_2, \text{NaCs}_2, \text{KRb}_2, \text{KCs}_2$)
- pentafluoridomanganatih(III) A_2MnF_5 povezani v verige prek skupnih fluoridov
v trans položajih ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$, oz. $\text{A}_2 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$)



Tetrafluoridomanganati(III)

Oktaedri $[\text{MnF}_6]^{3-}$ so v tetrafluoridomanganatih(III) AMnF_4
povezani prek štirih oglišč v plasti ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$).



Fluoridomanganati(III)

Pentafluoridomanganate(III) sestavljajo $[\text{MnF}_6]^{3-}$ oktaedri povezani v verige, so modelne substance za študij enodimenzionalnih magnetnih sistemov.

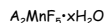
Dva fluorida v $[\text{MnF}_6]^{3-}$ oktaedru lahko nadomestita dve molekuli vode, $A[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($A = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Ag}$), z izoliranimi $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ oktaedri, ki so povezani z vodikovimi vezmi.

V spojinah $A[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) so v verige povezani izmenično $[\text{MnF}_6]^{3-}$ in $[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ oktaedri.

Fluoridomanganati(III)

Fluoridomanganate(III) so sintetizirali na tri načine:

iz raztopine Mn^{3+} in alkalijskih oz. zemeljskoalkalijskih ionov v HF (sobna T)



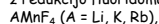
($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$, $A_2 = \text{Ba}, \text{Sr}$; $x = 0$ ali 1),

$A[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($A = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) in $A\text{MnF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Ni}, \text{Cu}$),

med segrevanjem MnF_3 in alkalijskih fluoridov (500 °C v Ag cevi):



z redukcijo fluoridomanganatov(IV) (150 do 250 °C, H_2)



z redukcijo fluoridomanganatov(IV) (400 do 650 °C, H_2) $A\text{MnF}_5$ ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$),

Sinteza $A\text{MnF}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$)

Reagenti

HF,

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

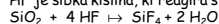
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Poskuse izvajamo v digestoriju.

HF je šibka kislina, ki reagira s SiO_2 , ker nastane hlapen SiF_4 :



SiO_2 je ena glavnih sestavin stekla, zato ga plinasti ali raztopljen HF razjedajo.

Vse poskuse s HF je potrebno izvesti v plastičnih posodah.

HF prehaja skozi kožo in poškoduje pokostnico, zato vedno delamo z rokavicami in zaščitnimi očali.

Učinek HF na človeka

HF je jedka in toksična.

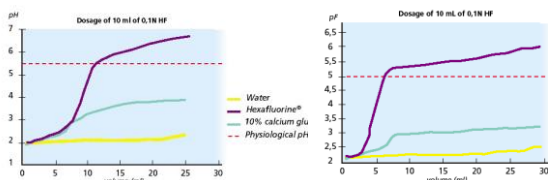
H_3O^+ ioni ob stiku s kožo ali očmi delujejo jedko, povzročijo kemično poškodbo povrhnjice kože in roženice zrkla ter s tem omogočijo prodor F^- v tkiva.

V tkivih F^- zavirajo delovanje celičnih encimov, vežejo Ca^{2+} in Mg^{2+} ter tako še posredno vplivajo na presnovne procese in uničujejo celice in tkiva.

Prva pomoč pri politju s HF

Hexafluorin je hipertonična raztopina amfoternih soli s kelatnim učinkom.

Hexafluorin preprečuje prehajanje HF v tkivo, nevtralizira oksonijske ione veže fluoridne ione.



Hexafluorin učinkovito zmanjšuje koncentracijo oksonijskih in fluoridnih ionov na koži zaradi politja s HF.

Sinteza $AMnF_5 \cdot xH_2O$ (A = Ni, Co, Zn)

Ločeno pripravimo dve raztopini,

raztopino soli prehodne kovine v 40% HF in

raztopino $Mn(CH_3COO)_3$ v 40% HF (je v prebitku).

Raztopini združimo in pustimo v digestoriju, da izpade produkt.

Karakterizacija produkta

Termična analiza

Rentgenska praškovna analiza

Spojine so izostrukturne, v bazi so podatki le za nikljevo spojino

IR spektroskopija

nihanja Mn-F ($\approx 570 \text{ cm}^{-1}$) in vode (≈ 3600 in 1600 cm^{-1})
