Die Kristallstruktur von Manganetrafluorid

The Crystal Structure of Manganese Tetrafluoride

Bernd G. Müller* und Michael Serafin

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **42b**, 1102–1106 (1987); eingegangen am 14. März/11. Mai 1987

Manganese Tetrafluoride, Preparation, Crystal Structure, Magnetism, MAPLE

Single crystals of dark blue MnF_4 have been obtained by high pressure fluorination ($p_{\text{F}_2} \approx 3$ kbar) of MnF_2 . There exist two modifications: α - MnF_4 crystallizes tetragonally body centered with $a = 12.63(1)$, $c = 6.049(5)$ Å, space group $\text{I}4_1/a-\text{C}_{4h}^6$ (No. 88), $Z = 16$; the structure of β - MnF_4 , (probably) rhombohedral with $a = 19.56(2)$, $c = 13.00(1)$ Å, $Z = 72$, is yet unknown in detail. MnF_4 is paramagnetic with μ_{eff} (301.2 K) = 3.87 B. M.. The Curie-Weiss law is obeyed down to 22.4 K; the Madelung Part of lattice energy (MAPLE) is calculated to be 2475 kcal/mol.

Einleitung

Vor nunmehr rund fünfundzwanzig Jahren wurde MnF_4 erstmals von R. Hoppe, W. Dähne und W. Klemm in Form eines blaß blaugrauen, röntgenamorphen Pulvers durch Umsetzung von z. B. MnCl_2 mit elementarem Fluor und anschließende Sublimation erhalten [1, 2]. Es ist bemerkenswert, daß es nicht gelang, MnF_4 – im Gegensatz zu SnF_4 oder PbF_4 [3] – auf diesem Wege als Einkristall oder auch nur kristallin zu erhalten und damit letztlich auch Aufschluß über dessen Struktur. Das mag zum einen mit der thermischen Empfindlichkeit von MnF_4 zusammenhängen – man muß, um Zersetzung zu vermeiden, bei der Darstellung MnF_4 mittels Kühlfinger abschrecken –, zum anderen könnte hierfür auch der wesentlich kompliziertere Aufbau (verglichen mit SnF_4) sowie die ausgeprägte Neigung zur Zwillingsbildung verantwortlich sein.

Darstellung der Proben und Einkristalle

MnF_4 wurde in Form sowohl von Einkristallen als auch (mikro-)kristallinen Pulvern durch Umsetzung von MnF_2 (aus MnCO_3 [p.a., Merck], durch mehrmaliges Abrauchen mit 40-proz. HF [p.a., Merck] und unter Zusatz von H_2O_2 , 30-proz. [p.a., Merck]) mit elementarem Fluor in Monel-ausgekleideten Edelstahlautoklaven bei $p_{\text{F}_2} \approx 3$ kbar, $T \approx 380\text{--}400$ °C, $t \approx 25\text{--}35$ d, erhalten. Es stellte sich im Verlauf der Untersuchungen heraus, daß

Spuren von Sauerstoff zur Bildung der Einkristalle notwendig waren (arbeitet man unter Sauerstoffausschluß, so erhält man lediglich schwarzblaue, röntgenamorphe Schmelzbrocken). Möglicherweise spielt die intermediäre Bildung von stets in geringen Mengen vorhandenem, tiefrotem $\text{O}_2^+\text{Mn}_2\text{F}_9^-$ eine entscheidende Rolle [4]. MnF_4 ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Die Kristalle müssen unter sorgfältig getrocknetem Schutzgas (Ar) ausgesucht werden.

Strukturbestimmung

Es liegen Kristalle von unterschiedlichem Habitus vor: einmal mehr nadelförmige mit trigonal-rhomboedrischer Metrik, daneben mehr unregelmäßige, bisweilen plättchenförmige Kristalle mit tetragonaler Metrik, beide Sorten transparent und von tief ultramarinblauer Farbe.

α - MnF_4

Nach Präzessionsaufnahmen ($hk0$), ($hk1$), ($h0l$), ($h1l$) kristallisiert α - MnF_4 tetragonal mit $a = 12.63(1)$, $c = 6.049(5)$ Å (Vierkreisdiffraktometer Siemens AED2), die Auslöschungen für hkl mit $h+k+l = 2n$, $hk0$ mit $h(k) = 2n$ sowie $00l$ mit $l = 4n$ verweisen auf die Raumgruppe $\text{I}4_1/a-\text{C}_{4h}^6$ (Nr. 88). Hiermit war allerdings die auf Filmaufnahmen ($hk0$), ($hk1$) beobachtete (und später auch aus den Vierkreisdiffraktometerdaten zu ersehende) hohe Laue-Symmetrie $4/mmm$ nicht vereinbar. Es gelang dennoch (mittels direkter Methoden, Programm MULTAN-80 [5]) die Struktur in der aufgrund der systematischen Auslöschungen vermutete

* Sonderdruckanforderungen an Dr. B. G. Müller.

ten Raumgruppe $I4_1/a$ zu ermitteln, allerdings endete die Verfeinerung bei dem nur mäßigen R -Wert von $R = 0,121$ bzw. $R_w = 0,110$. Die entsprechenden Parameter (zentrische Aufstellung) sind zusammen mit den Meßdaten sowie den übrigen Ergebnissen der Strukturrechnungen in Tab. I zusammengefaßt. Die Vermutung lag nahe, daß es sich bei dem „Einkristall“ in Wahrheit um einen meroedrischen Zwillings handelt und hierdurch die Laue-Symmetrie $4/mmm$ vorgetäuscht wird. Es gelang in der Tat mit Hilfe des Programms SFLS [6] und unter Zugrundelegen des Zwillingsgesetzes $(010, 100, 00\bar{1})$ die Struktur jetzt – ohne merkliche Änderung der jeweiligen Lageparameter – bis zu $R = 0,042$ bzw. $R_w = 0,028$ zu verfeinern und dabei gleichzeitig das Verhältnis der beiden an der Zwillingsbildung beteiligten Komponenten zu 1:0,89 zu bestimmen. In Tab. II sind aus Vergleichsgründen die neuen Parameter aufgeführt, Tab. III enthält die interatomaren Abstände, Koordinationszahlen sowie die Motive der gegenseitigen Zuordnung [7]*.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52433, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. Interatomare Abstände, Koordinationszahlen und Motive der gegenseitigen Zuordnung für α - MnF_4 .

	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	C. N.
Mn	2/2 1,845(2) 1,948(1)	2/2 1,845(2) 1,944(1)	1/1 1,697(1)	1/1 1,704(1)	6 (2+2+2)
C. N.	2	2	1	1	

Der kürzeste Fluor–Fluor-Abstand beträgt $d(F(3)–F(4)) = 2,495(3)$ Å.

β - MnF_4

Nach Präzessionsaufnahmen $(hk0)$, $(hk1)$, $(h0l)$, $(h1l)$ kristallisiert β - MnF_4 trigonal-rhomboedrisch mit $a = 19,56$, $c = 13,00$ Å (Vierkreisdiffraktometer Philips PW1100), die beobachteten Auslöschungen $-h+k+l = 3n$, $hh\bar{2}hl$ mit $l = 2n$ sowie $h\bar{h}0l$ mit $l = 2n$ verweisen auf die Raumgruppen $R\bar{3}c–D_{3d}^6$ (Nr. 167) oder $R3c–C_{3v}^6$ (Nr. 161). Es war bislang nicht möglich, die Struktur zu lösen, allerdings gelang es, sie zumindest teilweise unter Annahme einer Subzelle mit $a' = a/4 = 4,892$, $c = 13,00$ Å zu bestimmen. Offensichtlich besteht – wie die Metrik nahelegt – enge Verwandtschaft zum VF_3 -Typ, z. B. findet man für AlF_3 $a = 4,925$, $c = 12,48$ Å, $Z = 3$, $R. G. R\bar{3}–C_{3i}^2$ [8]. Möglicherweise liegt eine Über-

Tab. I. Kristallographische Daten für α - MnF_4 ; $a = 12,63(1)$, $c = 6,049(5)$ Å, $Z = 16$, R. G. $I4_1/a–C_{4h}^6$ (Nr. 88), zentrische Aufstellung, $\omega/2\theta$ -scan, scan-Breite $1,56–1,68^\circ$, Theta-Bereich $3^\circ \leq 30^\circ$, $F(000) = 912$, $\mu = 51,15$ cm $^{-1}$, 699 symmetrie-unabhängige Reflexe, $R = 0,121$, $R_w = 0,110$ ($w = K/\sigma^2(F_o)$, $K = 0,9941$). Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (ψ -scan, 10 Reflexe, $\Delta\psi = 10^\circ$).

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	16f	0,1300(1)	0,3726(1)	0,4845(3)	75(8)	92(8)	124(8)	23(6)	63(6)	11(6)
F(1)	16f	0,1311(5)	0,2264(5)	0,5335(12)	153(32)	123(30)	197(34)	– 25(27)	15(28)	7(25)
F(2)	16f	0,1309(6)	0,0168(5)	0,5299(12)	198(33)	48(26)	185(34)	– 28(26)	25(28)	55(23)
F(3)	16f	0,0306(5)	0,3638(6)	0,2939(13)	130(32)	291(39)	256(36)	111(33)	– 85(30)	– 23(29)
F(4)	16f	0,2280(6)	0,3632(6)	0,2899(14)	236(36)	268(39)	230(38)	132(32)	50(33)	45(31)

Tab. II. Lageparameter und Temperaturfaktoren für α - MnF_4 unter Berücksichtigung der Verzwilligung ($R = 0,042$, $R_w = 0,028$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$).

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	16f	0,13017(2)	0,36980(3)	0,48466(3)	76(1)	72(1)	118(1)	11(1)	– 2(1)	2(2)
F(1)	16f	0,1337(2)	0,2256(1)	0,5328(2)	162(6)	86(6)	169(5)	4(5)	– 65(8)	19(6)
F(2)	16f	0,1294(2)	0,0157(1)	0,5296(2)	162(6)	91(6)	163(5)	– 24(2)	70(8)	– 1(6)
F(3)	16f	0,0309(1)	0,3608(2)	0,2966(2)	162(7)	195(11)	189(5)	– 25(7)	– 77(7)	– 49(6)
F(4)	16f	0,2282(1)	0,3608(2)	0,2921(2)	156(7)	216(11)	177(5)	59(7)	43(7)	10(6)

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$; U_{ij} in $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$.

Tab. IV. Kristallographische Daten für β - MnF_4 (Subzelle); $a = 4,892(6)$, $c = 13,00(1)$ Å. R. G. $R\bar{3}c-D_{3d}^6$ (Nr. 167). ω -scan, scan-Breite $1,08$ – $1,61^\circ$, Theta-Bereich $3^\circ \leq 45^\circ$, $F(000) = 342$, $\mu = 68,65 \text{ cm}^{-3}$, 250 symmetrieunabhängige Reflexe, $R = 0,029$, $R_w = 0,021$ ($w = K/\sigma^2(F_o)$, $K = 0,5405$). Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt (ψ -scan, 5 Reflexe, $\Delta\psi = 10^\circ$).

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungs- faktor	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	6b	0	0	0	0,1714(5)	110(1)	$=U_{11}$	108(1)	0	0	$=\frac{1}{2}U_{11}$
F	18c	0,6171(2)	0	$\frac{1}{4}$	0,675(2)	173(2)	184(3)	187(3)	$-3(2)$	$=\frac{1}{2}U_{23}$	$=\frac{1}{2}U_{22}$

Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$; U_{ij} in $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$.

struktur der VF_3 -Struktur vor, wobei $\frac{1}{6}$ der durch V^{3+} belegten Positionen (entsprechend 24 Mn^{4+}) unbesetzt bleiben. Tab. IV faßt die entsprechenden Daten zusammen*. Danach findet man für Mn^{4+} auf 6b bzw. für F^- auf 18e aufgrund der freigegebenen Besetzungsfaktoren ($K(\text{Mn}^{4+}) = 0,1714$ und $K(\text{F}^-) = 0,6749$) das Verhältnis $\text{Mn}:\text{F} = 1:3,97$, entsprechend der Formelzusammensetzung MnF_4 . Die interatomaren Abstände sind mit $d(\text{Mn}^{4+}-\text{F}) = 1,870(2)$ Å (C.N. $\text{Mn}^{4+} = 6$) ebenfalls in der Größenordnung, wie sie auch bei anderen Fluoromanganaten(IV) beobachtet werden [13]. Der kürzeste Abstand Fluor–Fluor beträgt $d(\text{F}-\text{F}) = 2,640(3)$ Å.

Strukturbeschreibung

Die Struktur von α - MnF_4 erscheint auf den ersten Blick – im Gegensatz zu dem sehr einfach aufgebauten SnF_4 [3] – außerordentlich kompliziert. Der auffälligste Unterschied besteht darin, daß in SnF_4 die terminalen F^- *trans*-ständig, in α - MnF_4 hingegen *cis*-ständig sind – vgl. auch Abb. 2. Darin gleicht letzteres (orthorhombischem) PdF_4 , dessen Struktur durch Neutronenbeugung (an Pulvern) bestimmt wurde [9].

Kleinste erkennbare Baueinheiten sind (nahezu) ebene Vierringe $[\text{Mn}_4\text{F}_{20}]^{4-}$, wie sie auch in $\text{O}_2^+\text{Mn}_2\text{F}_9^-$ oder letztlich in $\text{RhF}_5(\text{Rh}_4\text{F}_{20})$ [10] vorliegen, vgl. Abb. 1. Diese sind zu verdrehten, deutlich gewellten Bändern verknüpft – vgl. Abb. 2 – , die parallel [100] bzw. [010] angeordnet sind.

Die dreidimensionale Verknüpfung der einzelnen Bänder untereinander ist nicht einfach zu übersehen: In Abb. 3 ist schematisch die Anordnung bzw. der Verlauf der durch nahezu planare Mn_4F_{20} -Ringe gebildeten Bänder (schraffiert gezeichnet) wiedergegeben (ohne Kennzeichnung von F^- ; Mn^{4+} befindet

Abb. 1. $[\text{Mn}_4\text{F}_{20}]$ -Ring.

Abb. 2. Verknüpfung der $[\text{Mn}_4\text{F}_{20}]$ -Ringe zum Band.

Abb. 3. Dreidimensionale Verknüpfung der Bänder.

sich jeweils an den Eckpunkten der schraffierten Rechtecke). Das in Abb. 3 durch dick gezeichnete Linien besonders hervorgehobene Band in $z=1$ (längs [010]) ist mit zwei senkrecht dazu angeordneten Bändern in $z=0,75$ (längs [100]) verknüpft. Diese wiederum werden ihrerseits mit jeweils zwei weiteren Bändern in $z=0,5$ (längs [010]) miteinander verbrückt, die jedoch gegenüber dem ersten Band um eine halbe Translationsperiode verschoben sind. Längs [001] wiederholt sich dieses Motiv.

MAPLE-Berechnungen

Es hat sich – dies belegen zahlreiche Beispiele – als nützlich erwiesen, die Zuverlässigkeit einer Strukturbestimmung mittels des MAPLE-Konzepts zu überprüfen [11]. Häufig ergeben sich dabei insofern Schwierigkeiten, als die MAPLE-Werte der zugrundeliegenden, binären Verbindungen unbekannt sind. In solchen Fällen ist man gezwungen, diese durch vergleichende Betrachtungen geeigneter komplexer Verbindungen abzuschätzen. Im Zusammenhang mit allgemeineren Untersuchungen wurde dies auch für Verbindungen MF_4 [12] durchgeführt. Für MnF_4 speziell wurde seinerzeit ein Mittelwert von 2470 kcal/mol extrapoliert bzw. abgeschätzt. Entsprechende Rechnungen für $\alpha\text{-MnF}_4$ ergeben in aus-

gezeichneter Übereinstimmung einen Wert von 2475 kcal/mol.

Magnetische Messung

MnF_4 ist paramagnetisch und, wie der Verlauf von $1/\chi$ gegen T zeigt (vgl. Abb. 4 bzw. Tab. V), wird das Curie- bzw. Curie-Weiss-Gesetz bis zu 22 K befolgt.

Tab. V. Ergebnisse der magnetischen Messung an MnF_4 .

T (K)	μ_{eff} (Curie-Gesetz)	μ_{eff} (Curie-Weiss-Gesetz)
301,1	3,87(2)	4,15(2)
251,3	3,77(1)	4,10(2)
236,0	3,76(1)	4,11(1)
218,8	3,73(1)	4,10(2)
201,1	3,70(1)	4,10(1)
179,8	3,66(1)	4,10(1)
161,3	3,62(1)	4,10(2)
140,2	3,57(1)	4,11(2)
121,4	3,50(2)	4,10(2)
100,4	3,42(1)	4,12(2)
81,4	3,29(1)	4,11(2)
59,0	3,11(1)	4,15(2)
39,3	2,82(1)	4,14(2)
22,4	2,37(1)	4,13(2)
4,1	1,41(3)	

$$\theta_{\text{cal}} (301,2\text{--}22,4 \text{ K}) = -45,8 \pm 0,4 \text{ K.}$$

Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität von MnF_4 .

- [1] R. Hoppe, W. Dähne und W. Klemm, *Naturwissenschaften* **48**, 429 (1961).
- [2] R. Hoppe, W. Dähne und W. Klemm, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 1 (1962).
- [3] R. Hoppe und W. Dähne, *Naturwissenschaften* **49**, 254 (1962).
- [4] B. G. Müller, *J. Fluor. Chem.* **17**, 409 (1981).
- [5] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson. *MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*. University of York, England (1980).
- [6] M. Eitel und H. Bärnighausen, *SFLS: Eine modifizierte Fassung von ORFLS nach W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy. Version zur Verfeinerung von Datensätzen verzwilligter oder verdrillinger Kristalle nach der Methode der kleinsten Quadrate*. Universität Karlsruhe (1986); vgl. auch H. Bärnighausen, *Z. Kristallogr.* **170**, 5 (1985).
- [7] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **92**, 106 (1980).
- [8] R. Hoppe und D. Kissel, *J. Fluor. Chem.* **24**, 327 (1984).
- [9] A. F. Wright, B. E. F. Fender, N. Bartlett und K. Leary, *Inorg. Chem.* **17**, 748 (1978).
- [10] B. K. Morrell, A. Zalkin, A. Tressaud und N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **12**, 2640 (1978).
- [11] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1970).
- [12] R. Hoppe und B. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436**, 65 (1977).
- [13] P. Bukovec und R. Hoppe, *J. Fluor. Chem.* **23**, 579 (1983).