

## 160. Synthese, Kristallstruktur und thermische Entwässerung von $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

von Erich Dubler, Lothar Linowsky, Jean-Pierre Matthieu und Hans-Rudolf Oswald

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Zum ehrenden Andenken an Prof. Dr. Dr. h.c. *Hans Schmid*

(18. III. 77)

Synthesis, crystal structure and thermal dehydration of  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### Summary

The preparation of a new fluoromanganate(III)-complex  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is reported. It crystallizes in the monoclinic space group  $C2$  with  $a = 11.891(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.589(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.558(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 131.46(1)^\circ$  and  $Z = 4$ . The crystal structure has been solved from diffractometer data by heavy-atom methods and refined to a conventional R-value of 1.8% (including the contributions of three hydrogen atoms in measured and one in calculated positions). The structure is characterized by isolated, tetragonally distorted  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]$ -octahedra with Mn-F-distances from 1.801(8)  $\text{ \AA}$  to 1.870(7)  $\text{ \AA}$  and Mn-O-distances of 2.146(6)  $\text{ \AA}$  and 2.268(6)  $\text{ \AA}$ . Cesium exhibits an irregular 10-coordination by 8 F-atoms and 2 O-atoms (mean values for the two independent cesium ions: Cs-F = 3.17  $\text{ \AA}$  and 3.21  $\text{ \AA}$ , Cs-O = 3.32  $\text{ \AA}$  and 3.29  $\text{ \AA}$ ). The  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]$ -octahedra are connected to six neighbouring octahedra by hydrogen bonding.

The dehydration of the complex has been studied by thermoanalytical methods and powder x-ray-diffractometry. The unit cell of the dehydrated compound,  $\text{CsMnF}_4$ , is tetragonal with  $a = 7.936(1) \text{ \AA}$  and  $c = 6.341(1) \text{ \AA}$ . A close relationship to the structure of  $\text{CsFeF}_4$ , which is a superstructure variant of the  $\text{TlAlF}_4$ -type [6], is indicated by the similarity of the corresponding unit cells and preliminary structure factor calculations. A proposition for the crystal structure of  $\text{CsMnF}_4$  is developed on the basis of  $(2 + 2 + 2)$ -orthorhombic distorted  $\text{MnF}_6$ -octahedra.

**Einleitung.** - Neben den Verbindungen des  $d^9$ -Ions Cu(II) stellen die *high spin* Komplexe von Mn(III) ( $d^4$ ) häufig zitierte Beispiele von *Jahn-Teller*-verzerrten Strukturen dar. Die einzigen beschriebenen *low-spin* Mn(III)-Komplexe sind die Salze des  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions. Alle übrigen Mn(III)-Verbindungen besitzen *high-spin* Konfiguration, weisen in regulär-oktaedrischer Umgebung einen entarteten  ${}^5E_g(t_{2g}^3 e_g)$ -Grundzustand auf und sollten eine merkliche *Jahn-Teller*-Verzerrung zeigen [1].

In wässriger Lösung ist das Mn(III)-Ion recht unbeständig, da es leicht zu Mn(II) reduziert wird. Zudem erfolgt häufig eine Disproportionierung von Mn(III)-

Verbindungen zu Mn(II) und Mn(IV). Diese beiden Oxydationsstufen des Mangans treten in kristallinen Substanzen auch nebeneinander auf, wie das Beispiel der mit  $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  isotypen Verbindung  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  zeigt, welche als  $\text{Mn(II)}_2\text{-Mn(IV)}_3\text{O}_8$  zu formulieren ist [2]. Zur Disproportionierung neigende einfache Mn(III)-Salze können durch Komplexbildung mit Chelatliganden oder mit stark elektronegativen Liganden wie Fluorid, Chlorid oder Sauerstoff stabilisiert werden [3]. So sind eine ganze Reihe von Mn(III)-Fluorid-Komplexen bekannt (vgl. z. B. [4]), doch fehlen fast durchwegs genaue Kristallstrukturbestimmungen.

Im Rahmen einer allgemeinen, vor allem thermoanalytischen Untersuchung von *Jahn-Teller*-Phasentübergängen (statische *Jahn-Teller*-Verzerrung  $\rightleftharpoons$  dynamische *Jahn-Teller*-Verzerrung) in Verbindungen mit Cu(II) ( $d^9$ ), Co(II) ( $d^7$ , *low-spin*) und Mn(III) ( $d^4$ , *high-spin*) [5] haben wir den Komplex  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erstmals synthetisiert und dessen Kristallstruktur bestimmt.

**Lösung und Diskussion der Struktur von  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .** - Die resultierenden kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

Kristallsystem:	Monoklin	Raumgruppe:	$C2$
Gitterkonstanten <sup>a)</sup> :	$a = 11,891(2) \text{ \AA}$	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle:	4
	$b = 6,589(1) \text{ \AA}$	Dichte $\rho_{\text{exp}}$ (pyknometrisch in Decalin):	$3,20 \text{ gcm}^{-3}$
	$c = 10,558(1) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{röntg}}$ :	$3,21 \text{ gcm}^{-3}$
	$\beta = 131,46 (1)^\circ$	Linearer Absorptionskoeffizient ( $\text{MoK}\alpha$ ):	$\mu = 81,1 \text{ cm}^{-1}$
Volumen der Elementarzelle:	$619,9 \text{ \AA}^3$		
Systematische Auslöschung:	$hkl: h+k=2n+1$		

<sup>a)</sup> Die hier und in den folgenden Tabellen in Klammern beigefügten Ziffern bedeuten die aus Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen resultierenden Standardabweichungen  $\sigma$  in Einheiten der letzten angegebenen Stelle.

Aufgrund der systematischen Auslöschung  $hkl$  mit  $h+k=2n+1$  ergeben sich als mögliche Raumgruppen  $C2/m$  (zentrisch),  $Cm$  (azentrisch) oder  $C2$  (azentrisch). Versuche zur Strukturbestimmung in den Raumgruppen  $C2/m$  und  $Cm$  zeigten, dass in der Struktur geringfügige Abweichungen von der durch eine Spiegelebene geforderten Symmetrie vorliegen müssen. Dies zwingt zur Annahme einer azentrischen Struktur mit der Raumgruppensymmetrie  $C2$ . Der schliesslich erreichte R-Wert der Strukturverfeinerung von 1,8% in der Raumgruppe  $C2$  stellt eine Bestätigung dieser Annahme dar. Aus einer dreidimensionalen *Patterson*-Synthese konnten die Cs- und Mn-Atome lokalisiert werden. Die Lagen der Fluor- und Sauerstoffatome sowie von drei der in *Tabelle 2* aufgeführten vier Wasserstoffatome wurden aus Differenz-*Fouriersynthesen* ermittelt. Die Parameter des vierten H-Atoms mussten mit Hilfe stereochemischer Annahmen berechnet werden. Die anschliessende Kleinst-Quadrate-Verfeinerung, bei der die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren eingesetzt und nicht variiert wurden, führte zu den Endwerten  $R=0,018$  und  $R_w=0,019$  unter Einbezug aller beob-

achteten Reflexe<sup>1)</sup>. Es wurde die Funktion  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$  minimalisiert, wobei w das aus der Zählstatistik der Reflexe resultierende Gewicht  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  darstellt. Beim letzten Zyklus der Verfeinerung lagen die Verschiebungen aller variierten Parameter unter  $0,3\sigma$ . Die Lageparameter der Atome mit ihren isotropen Temperaturfaktoren sind in *Tabelle 2* angegeben, während in *Tabelle 3* die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt sind.

Tabelle 2. *Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren U in CsMnF<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (U-Werte vor anisotroper Verfeinerung)*

Atom	Lage	x	y	z	U (Å <sup>2</sup> × 10 <sup>2</sup> )
Cs(1)	2(a)	0	0,0278(6)	0	2,47(5)
Cs(2)	2(b)	0	0,9709(6)	0,50	2,92(6)
Mn	4(c)	0,5001(2)	0,00	0,2502(2)	1,39(3)
F(1)	4(c)	0,3557(5)	0,0785(11)	0,2613(5)	2,3(3)
F(2)	4(c)	0,0782(6)	0,7548(12)	0,3074(7)	3,1(4)
F(3)	4(c)	0,4249(5)	0,7381(11)	0,1910(6)	2,9(4)
F(4)	4(c)	0,1350(5)	0,4226(13)	0,2333(6)	2,7(3)
O(1)	4(c)	0,3447(5)	0,8988(16)	0,4759(6)	2,8(3)
O(2)	4(c)	0,1456(6)	0,5911(17)	0,0100(6)	2,5(3)
H(11)	4(c)	0,358	0,970	0,402	6,3
H(12)	4(c)	0,244	0,838	0,420	6,3
H(21)	4(c)	0,247	0,654	0,068	5,1
H(22)	4(c)	0,131	0,528	0,085	5,1

Tabelle 3. *Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (U<sub>ij</sub> in Å<sup>2</sup> × 10<sup>2</sup>) in CsMnF<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Die verwendeten anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$*

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cs(1)	3,59(5)	2,81(7)	3,03(4)	0	2,41(4)	0
Cs(2)	3,54(5)	2,45(7)	2,98(4)	0	2,21(4)	0
Mn	1,77(2)	2,23(2)	1,90(2)	-0,32(1)	1,34(2)	-0,24(1)
F(1)	2,1(2)	2,9(3)	2,7(2)	0,5(2)	2,0(2)	0,1(2)
F(2)	3,9(3)	3,5(3)	4,6(3)	-0,3(3)	2,9(3)	-0,3(3)
F(3)	3,1(2)	2,1(2)	3,8(3)	-1,6(2)	2,5(2)	-1,3(2)
F(4)	3,1(3)	5,2(5)	3,6(3)	0,0(3)	2,6(2)	0,3(3)
O(1)	1,9(2)	4,7(3)	1,7(2)	-0,6(2)	1,0(2)	-0,4(2)
O(2)	3,7(3)	6,5(5)	2,2(2)	-3,1(3)	1,9(2)	-1,2(3)

Die Kristallstruktur von CsMnF<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O ist charakterisiert durch isolierte, tetragonal-verzerrt oktaedrische Gruppen [MnF<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Diese Gruppen sind untereinander lediglich über Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Die beiden kristallographisch verschiedenen Cs<sup>+</sup>-Ionen besetzen innerhalb dieser Anordnung Lagen mit einer irregulären 10er-Koordination durch je acht F-Atome und zwei O-Atome. Die Cs-F- und Cs-O-Abstände innerhalb dieser Polyeder betragen 3,03-3,26 Å resp. 3,32 Å für Cs(1) und 3,09-3,27 Å resp. 3,29 Å für Cs(2) (vgl. *Tab. 4*). Die nächstgrösseren Abstände liegen mit

<sup>1)</sup> Eine Tabelle mit den gemessenen und berechneten Strukturfaktoren ist auf Anfrage bei den Autoren erhältlich.

3,94 Å für Cs(1)–O(1) und 4,04 Å für Cs(2)–O(2) weit ausserhalb einer sinnvollen Bindungslänge; dies ergibt eine klar abgegrenzte 10er-Koordination für jedes der beiden kristallographisch unabhängigen Cs-Atome in  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die Struktur des  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Oktaeders mit den entsprechenden Bindungsabständen ist in *Figur 1* wiedergegeben. In erster Näherung kann diese als (4+2)-tetragonal elongiertes Oktaeder beschrieben werden. Eine genauere Betrachtung unter Berücksichtigung der  $\sigma$ -Werte der ermittelten Abstände (vgl. *Tab. 4*) ergibt jedoch eine (2+2+1+1)-tetragonal verzerrt oktaedrische Konfiguration. Obwohl alle vier an Mn(III) koordinierenden, kristallographisch nichtäquivalenten F-Atome die gleiche Anzahl weiterer Bindungspartner besitzen – je zwei  $\text{Cs}^+$  in Abständen zwischen 3,03 und 3,27 Å und je ein H-Atom (Wasserstoffbrücke) in einem Abstand zwischen 1,58 und 1,69 Å – sind also die resultierenden Mn-F-Abstände signifikant verschieden. Die Anordnung der vier isolierten  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Einheiten in der monoklinen Elementarzelle ist aus *Figur 2* ersichtlich.

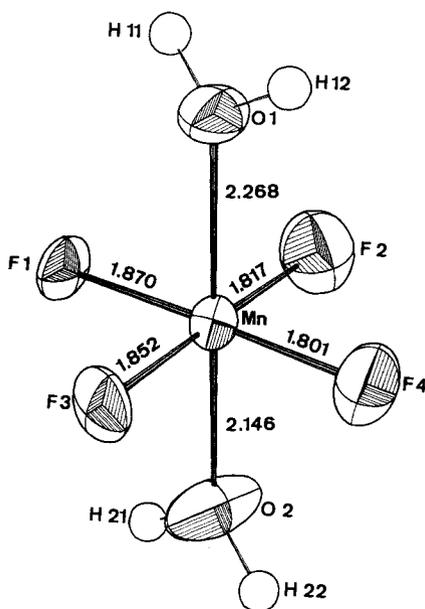


Fig. 1. Struktur des isolierten  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Oktaeders in  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und entsprechende Bindungsabstände (Å).

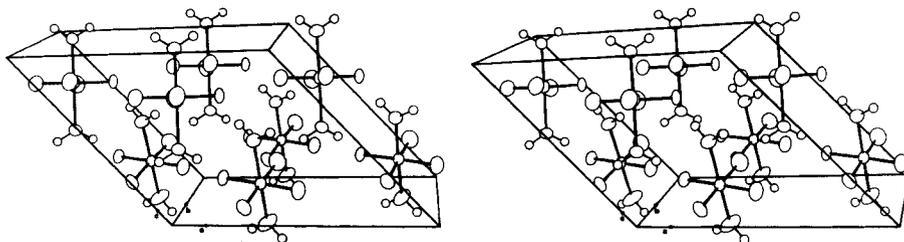


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Anordnung von verzerrt-oktaedrischen  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Gruppen in der Elementarzelle von  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 4. Bindungsabstände und Bindungswinkel benachbarter Atome in  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

a) $\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2$ -Oktaeder			
Mn-F(1)	1,870(7) Å	F(1)-Mn-F(2)	90,7(4)°
Mn-F(2)	1,817(8)	F(1)-Mn-F(3)	91,2(3)
Mn-F(3)	1,852(7)	F(1)-Mn-O(1)	90,4(3)
Mn-F(4)	1,801(8)	F(1)-Mn-O(2)	90,4(3)
Mn-O(1)	2,268(6)	F(2)-Mn-F(4)	90,1(4)
Mn-O(2)	2,146(6)	F(2)-Mn-O(1)	92,4(3)
		F(2)-Mn-O(2)	88,2(3)
		F(3)-Mn-F(4)	88,0(4)
		F(3)-Mn-O(1)	87,7(3)
F(1)-Mn-F(4)	178,4(2)°	F(3)-Mn-O(2)	91,6(3)
F(2)-Mn-F(3)	178,1(4)	F(4)-Mn-O(1)	90,9(3)
O(1)-Mn-O(2)	179,0(4)	F(4)-Mn-O(2)	88,3(3)
b) Cs(1)-Koordinat ion		c) Cs(2)-Koordinat ion	
Cs(1)-F(1)	3,187(4) (2×) Å	Cs(2)-F(1)	3,202(7) (2×) Å
Cs(1)-F(2)	3,262(8) (2×)	Cs(2)-F(2)	3,087(9) (2×)
Cs(1)-F(3)	3,029(8) (2×)	Cs(2)-F(3)	3,268(7) (2×)
Cs(1)-F(4)	3,190(8) (2×)	Cs(2)-F(4)	3,268(5) (2×)
Cs(1)-O(2)	3,324(11) (2×)	Cs(2)-O(1)	3,287(10) (2×)
d) Koordinat ion der Sauerstoffatome O(1) und O(2)			
O(1)-Mn	2,268(6) Å	O(2)-Mn	2,146(6) Å
O(1)-Cs(2)	3,287(10)	O(2)-Cs(1)	3,324(11)
O(1)-H(11)	1,01	O(2)-H(21)	1,01
O(1)-H(12)	1,00	O(2)-H(22)	1,00
Mn -O(1)-Cs(2)	102,3(2)°	Mn -O(2)-Cs(1)	103,8(3)°
Mn -O(1)-H(11)	115,8	Mn -O(2)-H(21)	121,1
Mn -O(1)-H(12)	120,9	Mn -O(2)-H(22)	118,6
Cs(2)-O(1)-H(11)	95,3	Cs(1)-O(2)-H(21)	93,1
Cs(2)-O(1)-H(12)	95,2	Cs(1)-O(2)-H(22)	91,6
H(11)-O(1)-H(12)	118,1	H(21)-O(2)-H(22)	116,8
e) Wasserstoffbrücken			
O(1)-H(11)···F(1)	2,636(11) Å	O(2)-H(21)···F(3)	2,686(9)
H(11)···F(1)	1,64	H(21)···F(3)	1,69
O(1)-H(12)···F(2)	2,577(9)	O(2)-H(22)···F(4)	2,684(12)
H(12)···F(2)	1,58	H(22)···F(4)	1,69

In Tabelle 4 sind die interatomaren Bindungsabstände und Bindungswinkel in  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengefasst.

Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, fügen sich Struktur und Abstände des  $[\text{MnF}_4(\text{OH}_2)_2]^-$ -Polyeders gut in das Bild ein, das durch die bis heute durchgeführten Strukturbestimmungen von Mn(III)-Fluorokomplexen gewonnen wurde.

Die von Wiegardt & Weiss [15] bestimmte Struktur von  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{MnF}_6$  und der analogen Co- bzw. Rh-Verbindung stellt das einzige Beispiel eines Mn(III)-Komplexes mit unverzerrt-oktaedrischer  $\text{MnX}_6$ -Koordinat ion dar. (Der häufig zitierte und diskutierte Fall der 'unverzerrt-oktaedrischen' Mn(III)-Koordinat ion in Mn-acetylacetonat, 'Mn(acac)<sub>3</sub>' (Morosin & Brathovde [16]) ist auf eine Verwechs-

Tabelle 5. Beispiele experimentell gesicherter Koordinationssphären von Mn(III)-Fluorokomplexen mit Koordinationszahl 6

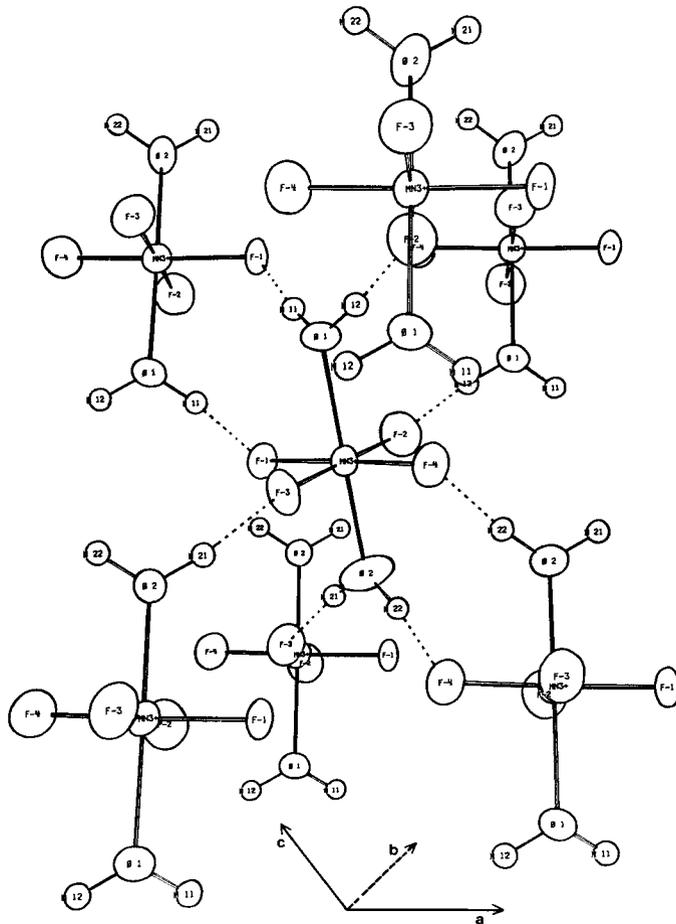
Koordinationssphäre	Abstände (Å)	Beispiele	
(4+2)-tetragonal elongiert	Mn-F: 1,853(4×)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MnF <sub>5</sub>	[3]
	2,101(2×)		
	Mn-F: 1,86 (4×)	K <sub>2</sub> NaMnF <sub>6</sub>	[10]
	2,06 (2×)		
	Mn-F: 1,821(2×)	K <sub>2</sub> MnF <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	[11]
(2+2+2)-orthorhombisch verzerrt	1,842(2×)		
	2,072(2×)		
	Mn-F: 1,92 (4×)	Cs <sub>2</sub> KMnF <sub>6</sub>	[12]
	2,07 (2×)		
(2+2+2)-orthorhombisch verzerrt	Mn-F: 1,79 (2×)	MnF <sub>3</sub>	[13]
	1,91 (2×)		
	2,09 (2×)		
(2+2+1+1)-orthorhombisch verzerrt	Mn-F: 1,801	CsMnF <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	
	1,817	[diese Mitteilung]	
	1,852		
	1,870		
	Mn-O: 2,146		
(2+4)-tetragonal gestaucht	2,268		
	Mn-F: 1,815(2×)	K <sub>2</sub> MnF <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	[14]
	2,037(2×)		
unverzerrt-oktaedrisch	Mn-O: 2,006(2×)		
	Mn-F: 1,922(6×)	[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]MnF <sub>6</sub>	[15]
«dynamischer Jahn-Teller-Effekt»)			

lung mit der analogen Co-Verbindung zurückzuführen [17]). Das Auftreten eines unverzerrt-oktaedrischen Mn(III)-Koordinationspolyeders wird durch eine Oszillation zwischen drei äquivalenten, z. B. tetragonal-elongierten Verzerrungen erklärt, welche im zeitlichen Mittel ein höher symmetrisches reguläres Polyeder mit Punktsymmetrie  $O_h$  oder  $D_3$  erzeugt und als dynamischer *Jahn-Teller*-Effekt bezeichnet wird.

Die für CsMnF<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O ermittelten Abstände innerhalb des [Mn(III)-F<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-Oktaeders können als Beispiel einer statischen *Jahn-Teller*-Verzerrung interpretiert werden. Wie in einer ausführlicheren Arbeit über die Tetragonalität von Cu(II)- und Mn(III)-Komplexen [18] jedoch diskutiert wird, ist es auch für Mn(III)-Verbindungen sehr schwierig abzugrenzen, wie weit experimentell beobachtete Verzerrungen als Folge des *Jahn-Teller*-Theorems zu betrachten sind, und wie gross der Einfluss anderer Faktoren wie z. B. sterische Wechselwirkungen zwischen Liganden oder geometrische Erfordernisse mehrzähliger Chelatliganden ist. Auch der verbrückende bzw. endständige Charakter der einzelnen Liganden ist bei der Diskussion von Bindungslängen zu berücksichtigen. So wird z. B. der kurze Mn-F-Abstand von 1,815 Å in der in *Tabelle 5* erwähnten Verbindung K<sub>2</sub>MnF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, welche ein (2+4)-tetragonal gestauchtes MnF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Oktaeder enthält, durch ein endständiges F-Atom gebildet, während der lange Abstand von 2,037 Å zu einem F-Atom mit verbrückender Funktion gehört. Die schwach tetragonal

verzerrt oktaedrische Koordination von Mn(III) in der *low-spin* Verbindung  $K_3[Mn(CN)_6]$  [19] ist ein weiteres Beispiel dafür, dass auch andere als *Jahn-Teller*-Einflüsse die Ausbildung verzerrter Strukturen begünstigen können.

Die  $[MnF_4(OH_2)_2]$ -Oktaeder in  $CsMnF_4 \cdot 2H_2O$  werden untereinander durch O-H...F Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft. Die O-F-Abstände von 2,58 Å bis 2,69 Å zeigen eine mittlere Stärke dieser Wasserstoffbrücken an und stehen in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden, aus Neutronenbeugungsdaten ermittelten Abständen von 2,65 Å in  $CuF_2 \cdot 2H_2O$  [20] und 2,68 Å bzw. 2,72 Å in  $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$  [21]. *Figur 3* und *Figur 4* zeigen die Verknüpfung der  $[MnF_4(OH_2)_2]$ -Oktaeder durch Wasserstoffbrücken in den Ebenen (ac) und (bc).



*Fig. 3. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von  $[MnF_4(OH_2)_2]$ -Oktaedern in  $CsMnF_4 \cdot 2H_2O$  durch Wasserstoffbrücken (Zeichenebene: ac).*

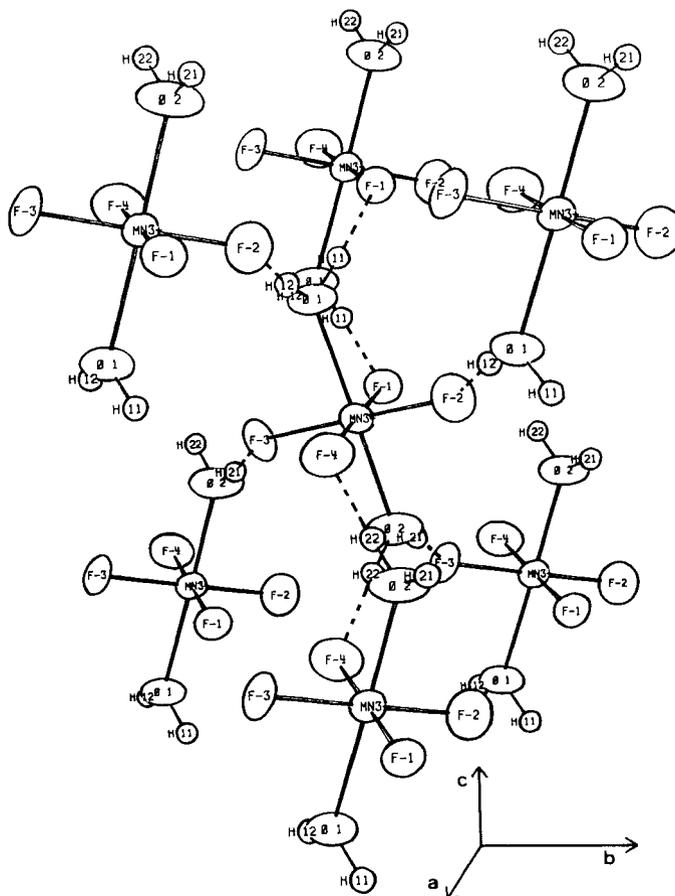
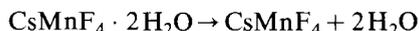


Fig. 4. Perspektivische Darstellung der Verknüpfung von  $MnF_4(OH)_2$ -Oktaedern in  $CsMnF_4 \cdot 2H_2O$  durch Wasserstoffbrücken (Zeichenebene: bc).

**Thermische Entwässerung von  $CsMnF_4 \cdot 2H_2O$ .** – Die Entwässerung von  $CsMnF_4 \cdot 2H_2O$  wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG), Differential-Thermogravimetrie (DTG) und Differentialthermoanalyse (DTA) auf einem *Mettler*-Vakuum-Thermoanalyser TA-1 untersucht. Die Reaktion



erfolgt im Temperaturbereich zwischen  $65^\circ$  und  $100^\circ$  (Einwaage 120 mg, Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ/\text{Min.}$ , strömende Argon-Atmosphäre) ohne erkennbare Ausbildung einer Zwischenstufe. Der aus der TG-Kurve ermittelte Gewichtsverlust von 11,6% stimmt gut mit dem aus der angegebenen Reaktionsgleichung berechneten Wert von 12,0% überein.

Der aus *Differentialscanning-Calorimetry*-Messungen (DSC) bestimmte Wert für die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  beträgt  $90 \pm 7$  cal/g oder  $27 \pm 2$  kcal/mol (Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen mit Einwaagen von 2–6 mg und Aufheizgeschwindigkeiten von  $5^\circ/\text{Min.}$  in strömendem  $\text{N}_2$ ,  $\Delta H$ -Eichung anhand der Schmelzwärme von In). Ebenfalls aus DSC-Messungen konnte in  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ein eindeutig reversibler Phasenübergang bei tieferer Temperatur nachgewiesen werden, dessen strukturelle Deutung vorläufig noch aussteht. Beim Aufheizen erfolgt der Übergang ( $T_{\text{onset}}$ ) bei  $+1^\circ$  mit einer Reaktionsenthalpie von ca. 0,7 cal/g, während er beim Abkühlen mit einer deutlichen Hysterese erst bei  $-35^\circ$  auftritt.

Die durch Entwässerung von  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hergestellte Verbindung  $\text{CsMnF}_4$  wurde mit Hilfe von röntgenographischen Pulveraufnahmen weiter untersucht (Nonius-Guinier-Kamera mit Johansson-Monochromator,  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, KCl-Eichung). Das Diagramm kann durch die Wahl einer tetragonalen Elementarzelle vollständig indiziert werden (vgl. Tab. 6). Die angegebenen relativen Intensitäten  $I/I_1$  der Reflexe wurden auf einem Joyce-Loebl-Mikrodensitometer bestimmt. Kleinst-Quadrate-Verfeinerungen des Pulverdiagramms ergaben für  $\text{CsMnF}_4$  folgende Elementarzelle:

$$a = 7,936 \pm 0,003 \text{ \AA}; \quad c = 6,341 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Die aus dem Pulverdiagramm ermittelte Auslöschung  $hk0$  mit  $h+k=2n+1$  führt auf  $P4/n$  oder  $P4/nmm$  als mögliche Raumgruppen.

 Tabelle 6. Indizierung des Röntgenpulverdiagrammes von  $\text{CsMnF}_4$ 

$d_{\text{OBS}}(\text{\AA})$	h k l	$d_{\text{CALC}}(\text{\AA})$	$I/I_1$	$d_{\text{OBS}}(\text{\AA})$	h k l	$d_{\text{CALC}}(\text{\AA})$	$I/I_1$
6,343	0 0 1	6,341	4	2,102	2 2 2	2,102	12
4,951	1 0 1	4,955	2	2,045	1 0 3	2,043	5
3,966	2 0 0	3,970	2	1,985	4 0 0	1,985	28
3,367	2 0 1	3,365	100	1,865	2 0 3	1,866	23
3,167	0 0 2	3,171	30	1,710	4 2 1	1,710	34
3,100	2 1 1	3,097	2	1,682	4 0 2	1,682	16
2,807	2 2 0	2,807	40	1,585	0 0 4	1,585	3
2,569	2 2 1	2,567	28	1,549	4 2 2	1,549	7
2,476	2 0 2	2,477	18	1,526	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \ 1 \ 4 \\ 3 \ 2 \ 3 \end{array} \right\}$	1,526	6
2,440	3 0 1	2,442	2	1,403			
2,366	2 1 2	2,365	8				

Symmetrie und Gitterkonstanten der Elementarzelle von  $\text{CsMnF}_4$  sind denjenigen der kürzlich untersuchten analogen Fe-Verbindung  $\text{CsFeF}_4$  sehr ähnlich.  $\text{CsFeF}_4$  kristallisiert ebenfalls tetragonal mit  $a=7,79_4 \text{ \AA}$  und  $c=6,55_3 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $P4/nmm$  [6]. Die Struktur von  $\text{CsFeF}_4$  ist als Überstruktur des  $\text{TlAlF}_4$ -Typs beschreibbar und wird durch die in *Figur 5* gezeigte ORTEP-Zeichnung veranschaulicht.

In  $\text{CsFeF}_4$  sind alle  $\text{FeF}_6$ -Oktaeder zweidimensional unendlich über vier Ecken miteinander verknüpft. Zwischen den dadurch gebildeten gewellten Schichten  $\infty [\text{FeF}_{4/2}\text{F}_2]$ - liegen die Cs-Atome, welche eine unregelmässige Koordination durch jeweils 12 F-Atome besitzen. Da in  $\text{CsFeF}_4$  im Gegensatz zum  $\text{TlAlF}_4$ -Strukturtyp

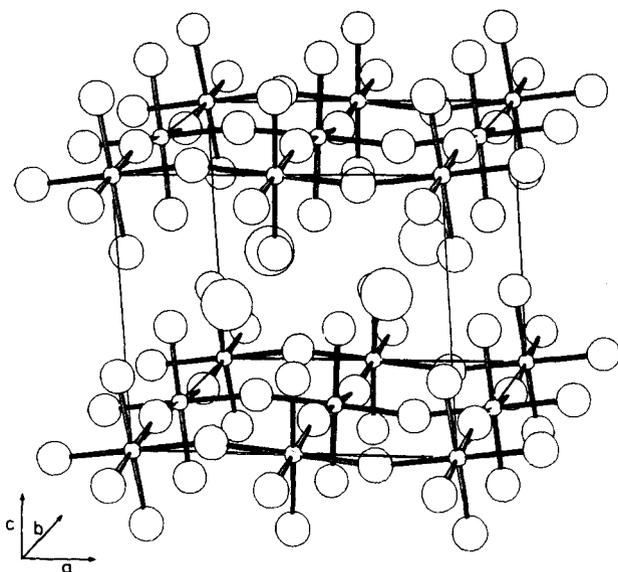


Fig. 5. ORTEP-Zeichnung der Struktur von  $\text{CsFeF}_4$  (Atomkoordinaten aus der Strukturbestimmung von Babel et al. [6]).

benachbarte, über Ecken verknüpfte Oktaeder in Richtung  $[110]$  alternierend entgegengesetzt gekippt sind, kommt es zu der Verdoppelung der tetragonalen  $a$ -Achse von  $3,61 \text{ \AA}$  in  $\text{TlAlF}_4$  auf  $7,79 \text{ \AA}$  in  $\text{CsFeF}_4$  [6]. Die  $\text{FeF}_6$ -Oktaeder in  $\text{CsFeF}_4$  sind leicht  $(2+4)$ -tetragonal verzerrt mit Fe-F-Abständen von  $1,96 \text{ \AA}$  ( $4\times$ ) und  $1,86 \text{ \AA}$  ( $2\times$ ).

Ein Vergleich der aus den Pulverintensitäten abgeschätzten Strukturformfaktoren  $F_{hkl}$  für die in *Tabelle 6* zusammengestellten Reflexe von  $\text{CsMnF}_4$  ergibt eine weitgehende Übereinstimmung mit den für  $\text{CsFeF}_4$  veröffentlichten Daten. Aufgrund dieser Tatsache und unter Annahme eines als Folge des *Jahn-Teller*-Effektes verzerrten  $\text{Mn(III)F}_6$ -Oktaeders lässt sich für  $\text{CsMnF}_4$  der in *Figur 6* dargestellte Strukturvorschlag ableiten.

Zur Abschätzung der Lagen der beiden kristallographisch unabhängigen F-Atome in  $\text{CsMnF}_4$  wurde angenommen, dass die beiden längsten Mn-F-Abstände des  $(4+2)$ - oder  $(2+2+2)$ -verzerrten  $\text{MnF}_6$ -Oktaeders durch zwei der vier verbrückenden F-Atome in der tetragonalen  $xy$ -Ebene gebildet werden (vgl. *Fig. 5* und *Fig. 6*). Für die Mn-F-Abstände der verbrückenden F-Atome wurden  $2,08 \text{ \AA}$  und  $1,92 \text{ \AA}$  gewählt; dies führt auf die in *Figur 6* enthaltenen Parameter für die F-Atome. Die Werte von  $2,08 \text{ \AA}$  und  $1,92 \text{ \AA}$  wurden dabei aus dem Mittelwert von *ca.*  $2,00 \text{ \AA}$  für den Mn-F-Abstand verbrückender F-Atome aus bekannten Strukturen abgeleitet. Als mittlerer Mn-F-Abstand zum endständigen Fluorid in  $z$ -Richtung wurde wiederum in Übereinstimmung mit Literaturwerten  $1,83 \text{ \AA}$  angenommen. Damit ergibt sich ein  $(2+2+2)$ -orthorhombisch verzerrtes  $\text{MnF}_6$ -Oktaeder in  $\text{CsMnF}_4$  mit Mn-F-Abständen von  $2\times 2,08 \text{ \AA}$ ,  $2\times 1,92 \text{ \AA}$  und  $2\times 1,83 \text{ \AA}$ .

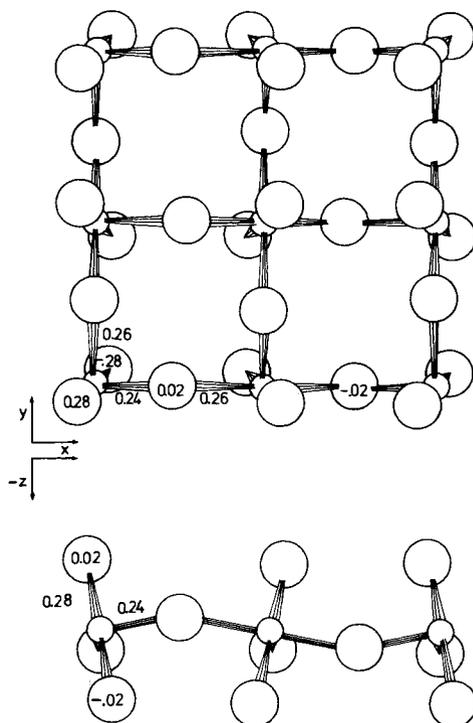


Fig. 6. Strukturvorschlag für die durch thermische Entwässerung von  $\text{CsMnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hergestellte Verbindung  $\text{CsMnF}_4$ . Für die beiden kristallographisch unabhängigen F-Atome sind die  $x$ - und  $z$ -Parameter angegeben.

In dem mit Hilfe dieser hypothetischen Mn-F-Abstände gewonnenen Strukturvorschlag für  $\text{CsMnF}_4$  sind die eckenverknüpften  $\text{MnF}_6$ -Oktaeder um *ca.*  $1\text{--}2^\circ$  stärker gegeneinander verkippt als in  $\text{CsFeF}_4$ , so dass trotz der in  $\text{CsMnF}_4$  gegenüber  $\text{CsFeF}_4$  um  $0,21 \text{ \AA}$  kürzeren  $c$ -Achse kristallographisch sinnvolle F-F-Abstände realisiert werden können. Die um  $0,15 \text{ \AA}$  längere  $a$ -Achse in  $\text{CsMnF}_4$  hingegen ist durch den im Vergleich zum mittleren Fe-F-Abstand von  $1,96 \text{ \AA}$  in der tetragonalen  $xy$ -Ebene vergrößerten analogen mittleren Mn-F-Abstand von  $2,00 \text{ \AA}$  erklärbar.

Für den aus diesen Überlegungen resultierenden Strukturvorschlag von  $\text{CsMnF}_4$  kann die Raumgruppe  $P4/nmm$  nicht verwendet werden, da der  $x$ -Parameter des verbrückenden Fluorids von dem in dieser Raumgruppe geforderten speziellen Wert  $x = \frac{1}{4}$  abweicht. Als mögliche Raumgruppe bleibt somit nur noch  $P4/n$ .

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wird für finanzielle Unterstützung bestens gedankt.

## Experimenteller Teil

*Herstellung von Caesium-tetrafluoromanganat(III)-Dihydrat, CsMnF<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.* Festes Mn(III)-acetat-Dihydrat wurde in einer Polyäthylenflasche mit 10proz. Flußsäure versetzt. Zur rotbraunen Lösung wurde Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in kleinen Portionen und unter stetigem Rühren gegeben bis sich eine braune Fällung zu bilden begann. Die überstehende gesättigte Lösung wurde langsam auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen konnten bis zu 2 mm grosse rotbraune Kristalle isoliert werden, welche mehrmals mit Äthanol und anschliessend mit Methanol gewaschen wurden.

CsMnF<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (299,88) Ber. Cs 44,3% Mn 18,3% F 25,3% Gef. Cs 44,4% Mn 18,4% F 25,2%

*Röntgenographische Untersuchungen.* Bestimmung der möglichen Raumgruppen aus *Weissenberg*- und Präzessions-Einkristallaufnahmen; übrige Messungen mit *Picker* FACS-I 4-Kreis-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator; Gitterkonstanten aus 12 Reflexen mit der Kleinst-Quadrat-Methode ermittelt. Dimensionen des Kristalls 0,14 × 0,22 × 0,28 mm<sup>3</sup>; Intensitätsmessung: ω-2θ-Scan Methode; 3 Standardreflexe nach jeweils 20 Reflexen gemessen. Untergrundmessungen auf beiden Seiten jedes Reflexes mit stationärem Zählrohr während jeweils 40 Sek.; Scan-Breite 2,0°, korrigiert für a<sub>1</sub> – a<sub>2</sub> Dispersions bei höheren 2θ-Werten; Scan-Geschwindigkeit 1°/Min.; 2400 Reflexe mit 2θ ≤ 65° vermessen, davon 1205 unabhängig und 1073 mit I<sub>OBS</sub> ≥ 3σ(I<sub>OBS</sub>) als beobachtet gewertet; übliche *Lorentz*- und *Polarisations*-korrekturen; Absorptionskorrektur, μ = 81,1 cm<sup>-1</sup>; Atomformfaktoren nach *Cromer & Mann* [8] für Cs<sup>+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, F<sup>-</sup>, 0° und H°. Sämtliche kristallographische Berechnungen wurden auf der CDC-6400/6500 Rechenanlage der ETH Zürich mit dem Programmsystem XRAY [7] durchgeführt. Perspektivische Strukturzeichnungen wurden mit Hilfe des Zeichenprogrammes ORTEP [9] ausgeführt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. A. Jahn & E. Teller*, Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937).
- [2] *H. R. Oswald & M. J. Wampetich*, Helv. 50, 2023 (1967).
- [3] *D. R. Sears & J. L. Hoard*, J. chem. Physics. 50, 1066 (1969).
- [4] *W. Levason & C. A. McAuliffe*, Coord. chem. Rev. 7, 353 (1972).
- [5] *J. P. Mathieu*, Diss. Univ. Zürich 1977.
- [6] *D. Babel, F. Wall & G. Heger*, Z. Naturforsch. 29b, 139 (1974).
- [7] *J. M. Stewart, F. A. Kundell & J. C. Baldwin*, 'XRAY SYSTEM', Computer Science Center, Univ. of Maryland 1970.
- [8] *D. Cromer & J. Mann*, Acta crystallogr. A 24, 321 (1968).
- [9] *ORTEP*, C. K. Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory 1965.
- [10] *K. Knox*, Acta crystallogr. 16 (Suppl.) A 45 (1963).
- [11] *A. J. Edwards*, J. chem. Soc. 1971, 2653.
- [12] *S. Schneider & R. Hoppe*, Z. anorg. allg. Chem. 376, 268 (1970).
- [13] *M. A. Hepworth & K. H. Jack*, Acta crystallogr. 10, 345 (1957).
- [14] *A. J. Edwards*, J. chem. Soc. 1971, 3074.
- [15] *K. Wieghardt & J. Weiss*, Acta crystallogr. B 28, 529 (1972).
- [16] *B. Morosin & J. R. Brathovde*, Acta crystallogr. 17, 705 (1964).
- [17] *J. P. Fackler & A. Avdeef*, Inorg. Chemistry 13, 1864 (1974).
- [18] *E. Dubler*, Habilitationsschrift Univ. Zürich 1976.
- [19] *M. P. Gupta, H. J. Milledge & A. E. McCarthy*, Acta crystallogr. B 30, 656 (1974).
- [20] *S. C. Abrahams & E. Prince*, J. chem. Physics. 36, 50 (1962).
- [21] *W. C. Hamilton*, Acta crystallogr. 15, 353 (1962).