

ZUR KENNTNIS VON  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$

BERND G. MÜLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen (Bundesrepublik Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

$[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  wurde erstmals durch Umsetzung von  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{MnF}_x$  ( $x = 2, 3, 4$ ) mit einem Fluor-Sauerstoff-Gemisch ( $p_{\text{F}_2/\text{O}_2} \approx 300-3500$  atm.,  $t \approx 350-550^\circ\text{C}$ ) entweder als dunkelrotes Pulver oder in Form nadel- bzw. plattenförmiger rubinroter Kristalle erhalten. Einkristalluntersuchungen (Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen) ergaben die Raumgruppe  $C2/c - C_{2h}^6$  (Nr. 15) mit  $a = 17.55_2$ ,  $b = 8.37_3$ ,  $c = 9.10_1$  Å,  $\beta = 102.3^\circ$ ,  $Z = 8$  (Vierkreisdiffraktometerdaten [Syntex P 21], Tieftemperaturmessung bei  $t = -150^\circ\text{C}$ ). Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe 1619 symmetrieunabhängiger Reflexe bis zu  $R = 0.053$  verfeinert. Danach liegen längs  $[001]$  zu mäanderartigen Bändern verknüpfte Doppelketten merklich verzerrter  $[\text{MnF}_6]$ -Oktaeder vor, die parallel  $(100)$  zu Schichten gestapelt sind. Zwischen diesen Schichten sind  $\text{O}_2^+$ -Kationen (mit  $d_{\text{O-O}} = 1.10_0$  Å) eingelagert. Die für Dioxygenyl-Verbindungen charakteristische  $\text{O}_2^+$ -Streckschwingung erscheint bei  $\nu_{\text{O}_2^+} = 1838$   $\text{cm}^{-1}$ , das magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5.63$  B.M. liegt in der für den 'spin-only'-Fall (Abwesenheit kollektiver Wechselwirkung) erwarteten Größe von  $\mu_{\text{eff}}(\text{ber.}) = 5.69$  B.M.

SUMMARY

$[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  has been prepared for the first time by reaction of  $\text{MnO}_2$  or  $\text{MnF}_x$  ( $x = 2, 3, 4$ ) with a mixture of fluorine and oxygen ( $p_{\text{F}_2/\text{O}_2} \approx 300-3500$  atm.,  $t \approx 350-550^\circ\text{C}$ ) either as a

dark red powder or as ruby red needles or plates. From single crystal studies the space group is  $C2/c - C_{2h}^6$  (No. 15) with  $a = 17.55_2$ ,  $b = 8.37_3$ ,  $c = 9.10_1$  Å,  $\beta = 102.3^\circ$ ,  $Z = 8$  (at  $-150^\circ\text{C}$ ). The crystal structure has been refined to  $R = 0.053$  (1619 unique reflections). From the structure determination  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  has 'mäander' like bands of double chains of  $[\text{MnF}_6]$  octahedra, which are stacked up in layers parallel to (100) with  $\text{O}_2^+$ -cations ( $d_{\text{O-O}} = 1.10_0$  Å) located between the layers.  $\nu_{\text{O}_2^+}$  is at  $1838$   $\text{cm}^{-1}$  and the magnetic moment  $\mu_{\text{eff}} = 5.63$  B.M. is as expected for a 'spin only' case without spin-spin interaction.

## EINLEITUNG

Seit der Darstellung der ersten Dioxygenylverbindung  $[\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$  durch N. Bartlett und Mitarbeiter [1] vor nunmehr rund zwanzig Jahren sind zahlreiche weitere Dioxygenylverbindungen dieser und anderer Zusammensetzung (z.B.  $[\text{O}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ,  $[\text{O}_2]^+[\text{BF}_4]^-$  etc.) dargestellt und untersucht worden. Man ist über ihre spektroskopischen [2] und magnetischen [3] Eigenschaften recht eingehend unterrichtet, die Kenntnisse über ihre Strukturen jedoch sind auffallenderweise bis heute - sieht man von einigen Untersuchungen an Pulvern ab - recht lückenhaft. Dies mag vor allem an den beträchtlichen Schwierigkeiten liegen, die mit der Züchtung geeigneter Einkristalle derartig empfindlicher Substanzen verbunden sind. Hinzu kommt, daß die Röntgenstrukturanalyse mittels bei Raumtemperatur gesammelter  $I_0$ -Daten aufgrund von Fehlordnungsphänomenen (beginnende Rotation der  $\text{O}_2^+$ -Hantel) und daraus resultierenden Gitterstörungen erschwert wird; im Fall von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  führte erst eine Tieftemperaturmessung bei  $t = -150^\circ\text{C}$  zu akzeptablen Ergebnissen. Bei Versuchen zur Züchtung von Einkristallen von  $\text{MnF}_4$  unter verschiedenen Bedingungen wurden gelegentlich (neben den gewünschten, stahlblauen  $\text{MnF}_4$ -Einkristallen [4]) tiefrote, häufig asbestartige Nadeln zunächst unbekannter Zusammensetzung erhalten, die dann aufgrund gezielt durchgeführter Versuche als  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  identifiziert wurden.

## ERGEBNISSE

Darstellung der Proben und Einkristalle, Ausgangsstoffe, Analysen und Eigenschaften.

Als Ausgangsmaterial diente entweder  $\text{MnO}_2$  (p.a. Merck),  $\text{MnF}_2$  (durch Abbrauchen von  $\text{MnCO}_3$  [p.a. Riedel de Haën] mit  $\text{HF}$  (40%ig)/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%ig) [beides p.a. Merck],  $\text{MnF}_3$  oder  $\text{MnF}_4$  [durch Reaktion von  $\text{MnCO}_3$  oder  $\text{MnF}_2$  mit  $\text{F}_2$  im geschlossenen System;  $p_{\text{F}_2} \approx 5-30$  atm.]). Zur Umsetzung der Ausgangssubstanzen mit einem  $\text{F}_2/\text{O}_2$ -Gemisch wurden - je nach Druck- bzw. Temperaturbereichen - unterschiedliche Autoklaventypen eingesetzt:

1. Im Bereich relativ niedriger Drucke ( $p_{\text{F}_2} \approx 10-500$  atm.) und hoher Temperaturen ( $t_{\text{max.}} \approx 600^\circ\text{C}$ ) wurden Monelzylinder (Wandstärke = 11 mm, max. Länge = 400 mm) verwendet, die über Stahlflaschen mit dem Autoklavenkopf (Ventilaufsatz) verbunden waren. Sie dienten bevorzugt zur Sublimation pulverförmiger Proben.
2. Die Züchtung der für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erfolgt am besten durch zwei- bis dreiwöchiges Tempern von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  bei Temperaturen von  $t \approx 380-420^\circ\text{C}$  und Drucken von  $p_{\text{F}_2/\text{O}_2} > 3500$  atm. (Die Drucke wurden anhand der Meßergebnisse entsprechender Versuche mit Sauerstoff abgeschätzt.) Anschließend wird langsam auf Raumtemperatur (ca.  $10^\circ/\text{d}$ ) abgekühlt. Die hierzu benötigten Hochdruckautoklaven wurden in Anlehnung an  $\text{NH}_3$ - [5] bzw.  $\text{O}_2$ - [6] Autoklaven konstruiert, allerdings mit einigen wesentlichen, auf den Einsatz von elementarem Fluor zugeschnittenen Änderungen (Monel- bzw. Nickelauskleidung, Ventilaufsatz etc.). Unter ähnlichen Bedingungen konnten ferner Einkristalle von  $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$  sowie  $[\text{O}_2]_2^{2+}[\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  erhalten werden [7].

Analysen:    Mn: gef. 35,10%    ber. 35,11%  
               F:    gef. 54,42%    ber. 54,65%

$[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  ist extrem hydrolyseempfindlich. An der Luft beginnt es augenblicklich unter Braunfärbung und  $\text{HF}$ -Entwicklung zu 'rauchen', mit Wasser oder Säuren erfolgt heftige Reaktion unter Bildung violetter Nebel. Die vorsichtige, thermische Zersetzung im Hochvakuum führt zur Abscheidung von hellblauem, amorphem  $\text{MnF}_4$  an einem mit flüssigem  $\text{N}_2$  gefüllten Kühlfinger.

Strukturaufklärung

In der folgenden Zusammenstellung sind die Meßdaten bzw. Ergebnisse sowohl der Tieftemperatur- als auch der Raumtemperaturmessung wiedergegeben.

TABELLE 1

$[O_2]^+ [Mn_2F_9]^-$  : Messdaten und -ergebnisse

<u>Messgröße</u>	<u>Tieftemperatur-</u>	<u>Raumtemperaturmessung</u>	
Gerät	Syntex P 21	Philips PW 1100	
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	
Monochromator	Graphit	Graphit	
Temperatur	-150°C	+20°C	
$\theta$ -Bereich	4° < $\theta$ < 30°	4° < $\theta$ < 30°	
Scan	$\omega$	$\omega$	
Scanbreite	1 0°	1 5°	
Scangeschwindigkeit	0 5-29 3°/min	0 07°/sec	
$\mu$	37 97 cm <sup>-1</sup>	37 27 cm <sup>-1</sup>	
Zahlsymm unabh. hang Reflexe (N)	1619	1853	
<u>Gitterkonstanten</u>	<u>Vierkreis-</u>	<u>Film(Präz)-</u>	<u>Vierkreisdaten</u>
a [Å]	17 552	17 565	17 567
b [Å]	8 373	8 446	8 425
c [Å]	9 101	9 105	9 107
$\beta$	102 3	101 8	102 1
<u>Ausloschungen</u>	$\left[ \begin{array}{l} \text{Weissenbergaufnahmen} \quad (hk0), (hk1), (hk2), \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad (h0l), (h1l), (h2l) \\ \text{Präzessionsaufnahmen} \quad (h0l), (h1l), (hk0), (hk1) \end{array} \right]$		
mit $hkl \quad h+k=2n, \quad h0l \quad l=2n \quad (h=2n), \quad 0k0 \quad (k=2n)$ ergaben			
<u>RG 15 (C2/c, C<sub>2h</sub><sup>6</sup>)</u>			
Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage 8f (Z=8):			
(8f) $x, y, z, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}, y, 1/2-z, x, \bar{y}, 1/2+z, (0,0,0), (1/2, 1/2, 0) +$			
$\left[ \begin{array}{l} \text{Die ebenfalls mögliche Raumgruppe RG 9 (Cc, C}_2^2) \text{ konnte bei der Tief-} \\ \text{temperaturmessung durch Strukturrechnung ausgeschlossen werden} \end{array} \right]$			

Zunächst wurde versucht, die Strukturaufklärung anhand der bei Raumtemperatur gesammelten  $I_0$ -Daten mittels Deutung der dreidimensionalen Pattersonsynthese durch Festlegung der Manganlagen und anschließend durch Differenzfouriersynthese der Sauerstoff- bzw. Fluorlagen durchzuführen. Obwohl die Struktur auf diesem Wege im Prinzip richtig bestimmt werden konnte, waren die resultierenden Ergebnisse sowohl hinsichtlich R-Wert ( $R = 0.26$ ), der Temperaturfaktoren (alle Atome konnten nur isotrop verfeinert werden) als auch einiger interatomarer Abstände unbefriedigend. Völlig analog (mäßiger R-Wert:  $R = 0.15$ , teilweise zu kurze Abstände, hohe B-Werte) verhält sich  $[\text{O}_2]_2^{2+} [\text{Ti}_7\text{F}_{30}]^{2-}$  [R.G. 147,  $P\bar{3} - C_{3i}^1$ ;  $a = 10.245$ ,  $c = 6.508 \text{ \AA}$ ;  $Z = 1$ ]. Erst eine Tieftemperaturmessung bei  $t = -150^\circ\text{C}$  (die Datensammlung erfolgte durch Dr. H.J. Deiseroth, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart) brachte (unter Verwendung der aus der Raumtemperaturmessung ermittelten Parameter als Startwerte) annehmbare Ergebnisse. Diese sind in den folgenden Tabellen gemeinsam mit denen der Raumtemperaturmessung aufgeführt.

TABELLE 2

Tieftemperaturmessung:  $[\text{O}_2]^+ [\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$ ; Lageparameter

[RG 15 (C2/c); 1619 symm unabhängige Reflexe]

$R = 0.053$ ;  $R_w = 0.031$  [ $w = K/\sigma^2(F_o)$ ;  $K = 0.7412$ ]

Atom	Pkt.lage	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O(1)	(8f)	0.1948(2)	0.4507(3)	0.7291(3)	192(15)	258(14)	228(13)	100(12)	106(12)	103(12)
O(2)	(8f)	0.2004(2)	0.3830(4)	0.8335(3)	187(14)	311(15)	223(13)	54(12)	99(12)	118(12)
Mn(1)	(8f)	0.0739(1)	0.2537(1)	0.0549(1)	63(3)	62(2)	80(2)	5(2)	27(2)	-2(2)
Mn(2)	(8f)	0.1240(1)	0.1376(1)	0.4416(1)	60(3)	77(2)	71(2)	7(2)	22(2)	-7(2)
F(1)	(8f)	0.0360(1)	0.2468(2)	0.4828(2)	65(10)	108(8)	125(8)	-16(8)	25(8)	3(9)
F(2)	(8f)	0.0744(1)	0.1380(2)	0.2345(2)	93(10)	106(8)	91(8)	14(8)	11(8)	-12(9)
F(3)	(8f)	0.1763(1)	0.2494(3)	0.0953(2)	58(10)	161(9)	141(9)	10(9)	19(8)	9(9)
F(4)	(8f)	0.2015(1)	0.0285(3)	0.4003(2)	87(11)	173(10)	164(10)	-26(9)	51(9)	20(9)
F(5)	(8f)	0.1640(1)	0.1319(3)	0.6335(2)	141(11)	136(9)	84(8)	-2(8)	6(9)	-17(9)
F(6)	(8f)	0.0688(1)	0.0540(2)	0.9547(2)	91(10)	94(9)	111(9)	-22(8)	24(9)	2(8)
F(7)	(8f)	0.0713(1)	0.3474(2)	0.8840(2)	168(11)	126(9)	115(9)	63(8)	63(9)	0.0(9)
F(8)	(8f)	0.0721(1)	0.4340(2)	0.1486(2)	128(11)	91(9)	172(10)	-36(8)	15(10)	-15(9)
F(9)	(8f)	0.1669(1)	0.3209(2)	0.4213(2)	125(11)	114(9)	145(9)	18(8)	24(9)	-48(8)

Der anisotrope Temperaturfaktor  $T_{hkl}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ ) (Standardabweichungen in Klammern) lautet:

$$T_{hkl} = \exp[-2\pi^2(U_1 h^2 a^*{}^2 + U_{22} k^2 b^*{}^2 + U_{33} l^2 c^*{}^2 + 2U_{23} kl b^* c^* + 2U_{13} hk a^* c^* + 2U_{12} hk a^* b^*)]$$

TABELLE 3

Raumtemperaturmessung:  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ ; Lageparameter  
 IRG. 15 ( $C_{2h} - C_{2h}^6$ ), 1853 symm.unabhängige Reflexe  
 $R = 0.268$ ;  $R_w = 0.190$  ( $w = K/\sigma^2(F_o)$ ;  $K = 0.7412$ )

Atom	Pkt.lage	x	y	z	$B[\text{\AA}]^2 \cdot 10^4$
O(1)	(8f)	0.1994(17)	0.4503(35)	0.7351(34)	834 (89)
O(2)	(8f)	0.1973(18)	0.3885(34)	0.8236(34)	806 (85)
Mn(1)	(8f)	0.0738(2)	0.2526(5)	0.0553(4)	122 (8)
Mn(2)	(8f)	0.1246(2)	0.1366(5)	0.4402(4)	74 (8)
F(1)	(8f)	0.0343(7)	0.2439(15)	0.4834(13)	98 (25)
F(2)	(8f)	0.0734(7)	0.1340(15)	0.2350(14)	123 (27)
F(3)	(8f)	0.1768(9)	0.2546(19)	0.0919(17)	343 (39)
F(4)	(8f)	0.2017(8)	0.0346(16)	0.3978(15)	211 (33)
F(5)	(8f)	0.1640(9)	0.1310(19)	0.6281(17)	332 (39)
F(6)	(8f)	0.0711(8)	0.0564(16)	0.9517(15)	208(32)
F(7)	(8f)	0.0702(9)	0.3367(18)	0.8869(16)	286 (37)
F(8)	(8f)	0.0687(8)	0.4289(17)	0.1516(15)	211 (33)
F(9)	(8f)	0.1633(8)	0.3172(17)	0.4218(16)	219 (33)

TABELLE 4

Tiefemperaturmessung:  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ ; Abstände, Koordinationszahlen <sup>1</sup>

	Mn(1)	Mn(2)	O(1)	O(2)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	C.N.
Mn(1)					111	111	111			111	111	111		6
d[Å]	4.82 <sub>2</sub>	3.57 <sub>6</sub>	3.41 <sub>7</sub>	3.47 <sub>1</sub>	1.88 <sub>5</sub>	1.89 <sub>5</sub>	1.76 <sub>0</sub>			1.90 <sub>3</sub>	1.73 <sub>2</sub>	1.73 <sub>1</sub>		
Mn(2)					111	111		111	111				111	6
d[Å]	3.57 <sub>6</sub>	4.71 <sub>6</sub>	3.72 <sub>4</sub>	3.94 <sub>5</sub>	1.89 <sub>9</sub>	1.90 <sub>3</sub>		1.74 <sub>3</sub>	1.73 <sub>8</sub>	1.88 <sub>7</sub>			1.73 <sub>8</sub>	
O(1)								111				111		2
d[Å]	3.41 <sub>7</sub>	3.72 <sub>4</sub>	4.59 <sub>5</sub>	1.10 <sub>0</sub>				2.37 <sub>5</sub>				2.33 <sub>3</sub>		+
O(2)								111+111	111+111		111		111+111	7
d[Å]				3.87 <sub>4</sub>				2.77 <sub>5</sub>	2.82 <sub>5</sub>		2.95 <sub>8</sub>		2.70 <sub>7</sub>	7
								2.99 <sub>0</sub>	2.94 <sub>3</sub>				2.94 <sub>4</sub>	
O(2)								111			111			2
d[Å]	3.47 <sub>1</sub>	3.94 <sub>5</sub>	1.10 <sub>0</sub>	3.86 <sub>4</sub>				2.39 <sub>3</sub>			2.41 <sub>7</sub>			+
								111	111+111	111+111		111	111	7
				3.87 <sub>4</sub>				2.74 <sub>5</sub>	2.92 <sub>1</sub>	2.76 <sub>4</sub>		2.94 <sub>2</sub>	2.70 <sub>8</sub>	
								3.10 <sub>6</sub>	3.12 <sub>9</sub>					
kürzester					F(8)	F(3)	F(7)	F(5)	F(4)	F(7)	F(3)	F(7)	F(5)	-
d <sub>F-F</sub> [Å]	-	-	-	-	2.55 <sub>0</sub>	2.57 <sub>6</sub>	2.50 <sub>0</sub>	2.49 <sub>8</sub>	2.49 <sub>8</sub>	2.54 <sub>5</sub>	2.50 <sub>0</sub>	2.50 <sub>8</sub>	2.50 <sub>4</sub>	-
C.N. [F <sup>-</sup> ]	-	-	-	-	2	2	2	2	1	2	2	2	1	-
									+	+	+	+	+	
							3	2	4	1	1	1	3	

(Die Fluoratome F(1), F(2), F(6) gehören hierbei zu jeweils unterschiedlichen  $[MnF_6]$ -Oktaedern der jeweils anderen Mangansorte)

<sup>1</sup> Die Motive der gegenseitigen Zuordnung erfolgt nach R. Hoppe [8]; 1/1 bedeutet z.B., daß F(6) zu einem Mn(1) und ein Mn(1) zu einem F(6) usw. gehört.

TABELLE 5

Raumtemperaturmessung:  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ ; Abstände, Koordinationszahlen

	Mn(1)	Mn(2)	O(1)	O(2)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	F(9)	C.N.
Mn(1)					111	111	111			111	111	111		6
d [Å]		3.57 <sub>1</sub>	3.51 <sub>2</sub>	3.52 <sub>0</sub>	1.86 <sub>0</sub>	1.91 <sub>8</sub>	1.77 <sub>2</sub>			1.89 <sub>9</sub>	1.67 <sub>9</sub>	1.73 <sub>6</sub>		
Mn(2)					111	111		111	111	111			111	6
d [Å]	3.57 <sub>1</sub>		3.80 <sub>7</sub>	4.00 <sub>2</sub>	1.93 <sub>0</sub>	1.90 <sub>0</sub>		1.71 <sub>8</sub>	1.71 <sub>2</sub>	1.88 <sub>8</sub>			1.69 <sub>2</sub>	
d [Å]								111				111		2
O(1)	3.51 <sub>2</sub>	3.80 <sub>7</sub>		0.96 <sub>5</sub>				2.31 <sub>6</sub>					2.48 <sub>4</sub>	+
d [Å]				3.98 <sub>1</sub>			111+111		111+111		111		111+111	7
							2.79 <sub>8</sub>		2.88 <sub>6</sub>		3.04 <sub>3</sub>		2.75 <sub>1</sub>	
							2.96 <sub>5</sub>		2.89 <sub>9</sub>				3.01 <sub>0</sub>	
d [Å]							111				111			2
O(2)	3.52 <sub>0</sub>	4.00 <sub>2</sub>	0.96 <sub>5</sub>				2.49 <sub>1</sub>				2.46 <sub>5</sub>			+
d [Å]			3.98 <sub>1</sub>				111	111+111	111+111			111	111	7
							2.78 <sub>4</sub>	3.01 <sub>0</sub>	2.79 <sub>2</sub>	3.13 <sub>4</sub>		2.91 <sub>8</sub>	2.74 <sub>5</sub>	
								3.04 <sub>0</sub>	3.13 <sub>4</sub>					
kürzester d <sub>F-F</sub> [Å]	-	-	-	-	F(7)	F(6)	F(7)	F(5)	F(9)	F(7)	F(6)	F(1)	F(5)	-
					2.50 <sub>3</sub>	2.55 <sub>0</sub>	2.45 <sub>7</sub>	2.46 <sub>2</sub>	2.44 <sub>6</sub>	2.43 <sub>3</sub>	2.43 <sub>3</sub>	2.51 <sub>0</sub>	2.44 <sub>6</sub>	
C.N [F]	-	-	-	-	2	2	2	2	1	2	2	2	1	-
							+	+	+	+	+	+	+	
							3	2	4	2	1	1	3	

TABELLE 6

Tiefemperaturmessung:  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ ; Winkel F-Mn-F, F-O-F, Mn-F-Mn

Zentralteilchen: Mn(1)

Mn(1)	F(2)	F(3)	F(6)	F(7)	F(8)
F(1)	87.53	176.46	86.62	91.37	89.60
F(2)		89.52	87.45	176.12	90.90
F(3)			91.30	91.44	92.41
F(6)				88.78	175.93
F(7)					92.81

Zentralteilchen: Mn(2)

Mn(2)	F(2)	F(4)	F(5)	F(6)	F(9)
F(1)	88.51	176.79	89.40	86.78	89.43
F(2)		90.20	176.61	86.09	90.50
F(4)			91.75	90.20	93.52
F(5)				91.13	92.15
F(6)					174.97

Zentralteilchen: O(1); O(2)

F(8)-O(1)-F(4)	124.78
F(3)-O(2)-F(7)	136.00

Zentralteilchen: F(1); F(2); F(6)

Mn(1)-F(1)-Mn(2)	145.48
Mn(1)-F(2)-Mn(2)	140.63
Mn(1)-F(6)-Mn(2)	143.57

TABELLE 7

Raumtemperaturmessung:  $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ ; Winkel F-Mn-F, F-O-F, Mn-F-Mn

Zentralteilchen : Mn(1)

Mn(1)	F(2)	F(3)	F(6)	F(7)	F(8)
F(1)	87.41	178.28	87.33	90.12	88.22
F(2)		91.76	88.06	173.20	90.29
F(3)			91.14	90.53	93.19
F(6)				85.49	175.41
F(7)					95.98

Zentralteilchen : Mn(2)

Mn(2)	F(2)	F(4)	F(5)	F(6)	F(9)
F(1)	83.05	177.28	69.23	87.27	87.91
F(2)		90.36	175.19	84.61	91.74
F(4)			92.20	90.36	94.34
F(5)				91.29	92.13
F(9)					174.05

Zentralteilchen : O(1); O(2)

F(8)-O(1)-F(4)	126.63
F(3)-O(2)-F(7)	129.10

Zentralteilchen : F(1); F(2); F(6)

Mn(1)-F(1)-Mn(2)	145.87
Mn(1)-F(2)-Mn(2)	138.46
Mn(1)-F(6)-Mn(2)	144.56

Die Ursache für die teilweise erheblichen Unterschiede zwischen Raum- und Tieftemperaturmessung könnte möglicherweise in einer aus Filmdaten nicht abzuleitenden Symmetrierniedrigung liegen, die sich durch starke Temperaturbewegung der  $O_2^+$ -Ionen ( $\rightarrow$  beginnende Rotation) und einer daraus resultierenden Fehlordnung (hohe B-Werte, die, anisotrop verfeinert, zu nicht definierten 'Schwingungsellipsoiden' führen) erklären ließe. Dies kann, wie wir bei  $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$  feststellten, soweit gehen, daß die einzelnen Sauerstoffatome der  $O_2^+$ -Hantel nicht mehr getrennt zu lokalisieren sind, sondern an deren Stelle lediglich ein parallel (001) orientierter, scheibenförmiger 'Aufenthaltsraum' für beide Sauerstoffatome erhalten wird (bei anisotroper Verfeinerung: hohe Auslenkung in x- und y-Richtung, keine in z-Richtung). Weitere Einzelheiten könnte eine Raumtemperaturmessung unter Annahme trikliner Symmetrie ( $[O_2]^+[Mn_2F_9]^-$ ) bzw. eine Tieftemperaturmessung bei ca.  $t \approx -150^\circ C$  ( $[O_2]_2^{2+}[Ti_7F_{30}]^{2-}$ , z.Z. in Arbeit) bringen.



## Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  wird im wesentlichen von längs  $[001]$  verlaufenden, zu mäanderartigen Bändern gefalteten Doppelketten von  $[\text{MnF}_6]$ -Oktaedern bestimmt, die untereinander durch jeweils drei cis-ständige Fluoratome verknüpft

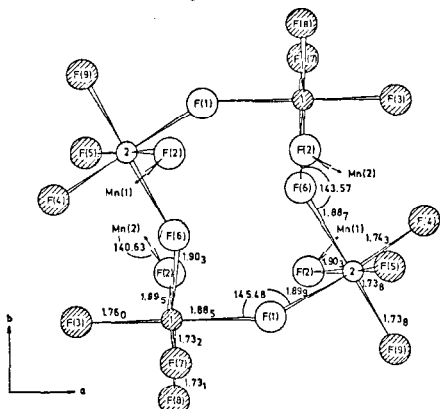


Abb. 1. Anordnung der Fluor- und Manganatome in einer Pentafluorid Struktur

heblich aus der linearen Mangan-Fluor-Mangan Bindungsrichtung ausgelenkt sind. Die (idealisierten) Ringe werden senkrecht zu  $[001]$  gestapelt und alternierend über Ober- bzw. Unterkante

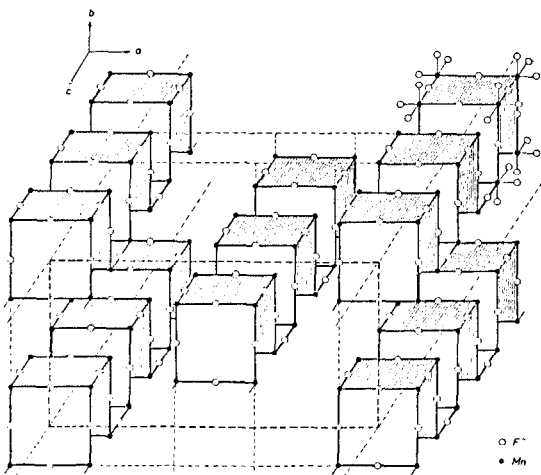


Abb. 2. Relative Lagen der Fluor- und Manganatome auf den quadratischen Bänder

werden. Innerhalb der Bänder treten als charakteristische Baugruppen zunächst Ringe aus vier merklich verzerrten  $[\text{MnF}_6]$ -Oktaedern auf - vgl. Abb. 1 -, bei welchen, im Gegensatz etwa zu den annähernd quadratisch gebauten Pentafluoriden  $(\text{MeF}_5)_4$  ( $\text{Me} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}$ ) die vier Manganatome einerseits nicht in einer Ebene liegen und andererseits die verbrückenden Fluoratome (hier mit F(1) und F(6) bezeichnet) erheb-

lich aus der linearen Mangan-Fluor-Mangan Bindungsrichtung ausgelenkt sind. Die (idealisierten) Ringe werden senkrecht zu  $[001]$  gestapelt und alternierend über Ober- bzw. Unterkante des durch die vier Manganatome aufgespannten Quadrates - also transständig - über Fluoratom F(2) zu (Mäander-) Bändern verknüpft, siehe Abb. 2. Die einzelnen Bänder sind ihrerseits locker zu Schichten parallel  $(100)$  - vgl. Abb. 2 bzw. 3 - gestapelt, die untereinander nur über jeweils beide Sauerstoffatome eines  $\text{O}_2^+$ -Ions

gemäß  $\text{Mn}(1)\text{-F}(7)\text{-}[\text{O}(2)\text{-O}(1)]\text{-F}(8)\text{-Mn}(1)$  verbrückt werden. Die Verknüpfung benachbarter Schichten erfolgt hingegen direkt über jeweils nur ein Sauerstoffatom einer  $\text{O}_2^+$ -Hantel entsprechend  $\text{Mn}(1)\text{-F}(7)\text{-O}(2)\text{-F}(3)\text{-Mn}(1)$  oder  $\text{Mn}(2)\text{-F}(4)\text{-O}(1)\text{-F}(8)\text{-Mn}(1)$ .

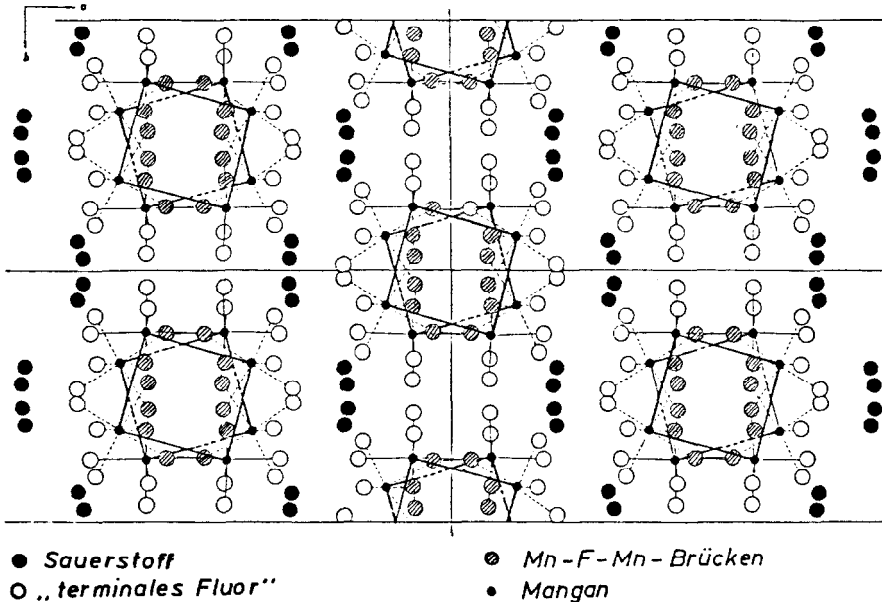


Abb. 3. Anblick auf den Bänder, zeigend die Relative Lagen von den Komponente der Struktur

Vergleicht man die Ergebnisse der Raum- und der Tieftemperaturmessung vor allem hinsichtlich der interatomaren Abstände, so fällt auf, daß im allgemeinen bei Raumtemperatur die terminalen Mangan-Fluorabstände (die, wie erwartet, um ca. 10% kürzer sind als die zu den Brückenatomen) mehr oder weniger stark verkürzt werden, während die drei übrigen Abstände Mn-F etwa gleich bleiben oder nur geringfügig verlängert werden. Die Abstände Sauerstoff-Fluor bzw. ( $\text{O}_2^+$ )-Fluor schließlich sind, sieht man von  $d[\text{O}(1)\text{-F}(4)]$  ab, bei Raumtemperatur meist merklich länger. Zusammen mit der auffälligen Vergrößerung der b-Achse von  $b = 8,373 \text{ \AA}$  ( $t = -150^\circ\text{C}$ ) auf  $b = 8,446 \text{ \AA}$  ( $t = +20^\circ\text{C}$ ) dürfte dies ebenfalls ein Hinweis auf eine bereits bei Raumtemperatur senkrecht zu  $[100]$  einsetzende Rotation der  $\text{O}_2^+$ -Hantel sein.

## Ramanspektren

In Abb. 4 ist das Ramanspektrum (vereinfacht) von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  wiedergegeben. Infolge der außerordentlichen thermischen Labilität von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$  mußte die Probe

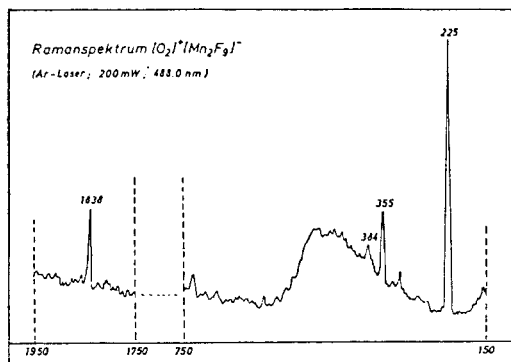


Abb. 4. Vereinfachtes Ramanspektrum von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$ . Ar - Laser; 200 mW; 488,0 nm

rotierend gemessen werden. Starke Absorption ( $\rightarrow$  Fluoreszenz) erschwerte die Messung zusätzlich. Die für Dioxygenylverbindungen charakteristische Linie der  $\text{O}_2^+$ -Streckschwingung erscheint bei  $\nu_{\text{O}_2^+} = 1838 \text{ cm}^{-1}$ . Eine detaillierte Interpretation des Spektrums ist im Anschluß an Tieftemperaturmessungen geplant.

## Magnetische Messungen

Die Messungen erfolgten im Bereich von 4–300 K nach der Faraday-Methode. Bei jeder Temperatur wurden bei jeweils 10 verschiedenen Feldstärken (0–17 KOe) die Kraftänderungen gemessen und die daraus resultierenden  $\chi_M$ -Werte, da praktisch keine Feldstärkenabhängigkeit vorlag, gemittelt. Tab. 8 gibt die Meßdaten dreier unabhängig voneinander und unter jeweils

TABELLE 8 Ergebnisse der magnetischen Messungen von  $[\text{O}_2]^+[\text{Mn}_2\text{F}_9]^-$

T (K)	$\chi_M [\text{mol}^{-1}\text{cm}^3] \cdot 10^4$ (gemittelt)			$1/\chi_M [\text{mol}^{-1}\text{cm}^3] \cdot 10^3$ (gemittelt)			$\mu_{\text{eff}} [\text{B.M.}]$ (Curie-)			$\mu_{\text{eff}} [\text{B.M.}]$ (Curie-Weiss Gesetz)		
	1. Messung	2. Messung	3. Messung	1. Messung	2. Messung	3. Messung	1. Messung	2. Messung	3. Messung	1. Messung	2. Messung	3. Messung
295.2	13392.8	13433.5	13554.6	0.07467	0.07444	0.07378	5.62	5.63	5.65	5.75	5.81	5.79
251.3	15999.6	16225.4	16164.5	0.06250	0.06163	0.06186	5.67	5.71	5.70	5.82	5.92	5.85
236.0	16894.0	17187.2	17239.0	0.05919	0.05818	0.05801	5.65	5.70	5.70	5.81	5.92	5.87
218.8	-	18337.1	18332.0	-	0.05453	0.05455	-	5.66	5.66	-	5.90	5.84
201.1	19489.2	19795.0	19894.3	0.05131	0.05052	0.05027	5.60	5.64	5.66	5.79	5.90	5.84
179.8	-	21949.6	21946.0	-	0.04556	0.04557	-	5.62	5.62	-	5.90	5.83
161.3	23648.0	24277.8	24237.3	0.04229	0.04119	0.04126	5.52	5.60	5.59	5.75	5.91	5.82
140.2	-	27110.2	27408.0	-	0.03688	0.03649	-	5.51	5.54	-	5.87	5.80
121.4	30843.7	31152.3	31400.0	0.03242	0.03210	0.03185	5.47	5.50	5.52	5.77	5.90	5.82
100.4	-	36256.4	37101.8	-	0.02758	0.02695	-	5.40	5.46	-	5.87	5.81
81.4	44373.7	44803.8	45591.3	0.02254	0.02232	0.02193	5.38	5.40	5.45	5.81	5.98	5.88
59.0	-	57242.2	59555.5	-	0.01747	0.01679	-	5.20	5.30	-	5.96	5.88
39.3	78491.9	73229.5	80147.3	0.01274	0.01366	0.01248	4.97	4.80	5.02	5.77	5.82	5.82
22.4	-	92256.7	111503.5	-	0.01084	0.00897	-	4.07	4.47	-	5.50	5.66
4.1	-	109687.5	131485.6	-	0.00912	0.00761	-	1.88	2.08	-	-	-

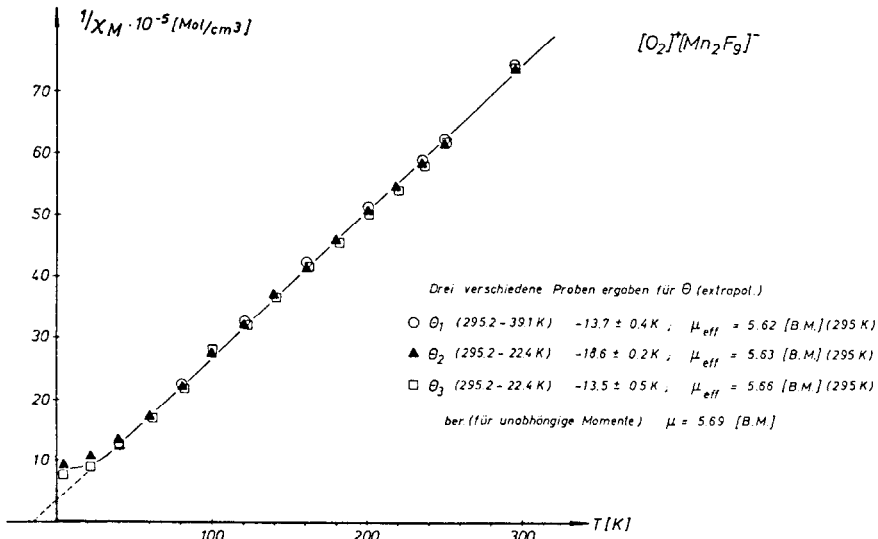


Abb. 5. Beziehung zwischen  $\chi$  - Werte und Temperatur

verschiedenen Bedingungen dargestellter Proben wieder, Abb. 5 den Verlauf der  $1/\chi_M$  gegen T-Kurve wieder. Im untersuchten Temperaturbereich wird bis zu  $T \approx 10$  K praktisch das Curie-Weiss-Gesetz befolgt. Der relativ niedrige  $\theta$ -Wert von  $\theta \approx 13$  K zeigt, daß magnetische Kollektiv-Phänomene über Mn-F-Mn-Brücken innerhalb der Bänder erst bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 10$  K) auftreten. Die für den Gültigkeitsbereich des Curie-Weiss-Gesetzes berechneten  $\mu$ -Werte liegen mit  $\mu \approx 5.65$  B.M. in der für den 'spin-only'-Fall erwarteten Größe von  $\mu_{eff}$  (ber. für unabhängige Momente) = 5.69 B.M.

#### SCHLUSSBEMERKUNGEN

Versuche, weitere Dioxygenylverbindungen im System Mangan-Sauerstoff-Fluor, etwa das ursprünglich postulierte  $[O_2]^+[MnF_5]^-$  [4] (in Analogie zu  $[O_2]^+[GeF_5]^-$  [9] bzw. auch  $CsMnF_5$  [10]),  $[O_2]^+[MnF_6]^-$ , oder auch das der Titanverbindung entsprechende  $[O_2]_2^+[Mn_7F_{30}]^{2-}$  zu synthetisieren, blieben bislang erfolglos. Die unterschiedliche und ungewöhnliche Zusammensetzung beider Verbindungen legt jedoch die Vermutung nahe, daß neben den bereits seit längerem bekannten Dioxygenylverbindungen (z.B.  $[O_2]^+[SbF_6]^-$ ,  $[O_2]^+[Sb_2F_{11}]^-$  etc.) weitere Phasen existieren. Systematische Untersuchungen, die zu ihrer Darstellung (sowie zur Bestimmung ihrer Struktur) führen sollen, sind im Gange.

## DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. R. Hoppe sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich an dieser Stelle für Sach- und Personalmittel danken. Ferner danke ich den Herren Dr. H.J. Deiseroth (MPI Stuttgart) und Dr. M. Jansen (Uni. Gießen) für die Tief- bzw. Raumtemperaturmessungen sowie den Herren H. Happel, G. Klinnert und A. Wagner für ihre Unterstützung bei der Durchführung der nicht ungefährlichen Hochdruckversuche.

## LITERATURNACHWEIS

- 1 N. Bartlett und D.H. Lohmann, Proc. Chem. Soc. London, 115 (1962)
- 2 J.E. Griffith, W.A. Sunder and W.E. Falconer, Spectrochim. acta, Part A, 31, 1207 (1975)
- 3 F.J. DiSalvo, W.E. Falconer, R.S. Hutton, A. Rodriguez and J.V. Waszczak, J. Chem. Phys., 62, 2575 (1975)
- 4 B.G. Müller, 6th European Symposium on Fluorine Chemistry, Dortmund, 1977
- 5 R. Juza, H. Jacobs und H. Gerke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1103 (1966)
- 6 K.H. Müller-Buschbaum und L. Keller, Univ. Kiel, private Mitteilung
- 7 B.G. Müller, unveröffentlicht (1978)
- 8 R. Hoppe, Angew. Chem. 92, 106 (1980)
- 9 K.O. Christe, Richard D. Wilson and Ira B. Goldberg, Inorg. Chem. 15, 1271 (1976)
- 10 R. Hoppe, W. Liebe und W. Dähne, Z. Anorg. Allg. Chem. 307, 276 (1961)