

Received: February 1, 1983; accepted: April 15, 1983

ZUR KENNNTNIS VON HEXAGONALEM $K_2[MnF_6]$ [1]

P. BUKOVEC UND R. HOPPE

Institut f. Anorganische und Analytische Chemie
der Justus Liebig-Universität, Giessen (B.R.D.)

INHALTSUBERSICHT

Erstmals werden hellgelbe, luftbeständige, oktaederförmige Einkristalle von hexagonalem K_2MnF_6 ($P6_3mc$) mit $a = 5,719(1)$ und $c = 9,330(3)$ Å dargestellt. Die Struktur wird mittels Vierkreisdiffraktometerdaten [PW 1100; Mo-K α ; 248 I (hkl); $R=2,7$ bzw. $3,0$ und $R_w=2,4\%$ (vgl. Text)] mit 'anisotropen' Temperaturfaktoren an 2 Einkristallen unterschiedlicher Art verfeinert. $d(Mn-F)$ ist mit $1,79$ Å (6x) erheblich kürzer als bislang angenommen. Parameter siehe Text. Der Madelungfaktor der Gitterenergie, MAPLE, sowie Effektive Koordinationszahlen, ECoN, werden berechnet und diskutiert.

SUMMARY

Single crystals of hexagonal K_2MnF_6 ($P6_3mc$) have been obtained for the first time as crystals which are stable when exposed to air. The transparent octahedral crystals have $a = 5.719(1)$ and $c = 9.330(3)$ Å. The distance $d(Mn-F) = 1.79$ Å (6x) is much shorter than previously estimated. The Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, and Effective Coordination Numbers, ECoN, have been calculated and are discussed.

EINLEITUNG

$K_2[MnF_6]$, 1899 erstmals aus wässriger Flussäure [2] dargestellt, ist ebenso wie $Rb_2[MnF_6]$ und $Cs_2[MnF_6]$ mehrfach [3-7] untersucht worden. Die Angaben zeigen Widersprüche: Einerseits wird behauptet, man könne $K_2[MnF_6]$ nicht nur aus flusssäurer, sondern auch aus wässriger Lösung [6] darstellen. Andererseits sind alle durch Fluorierung geeigneter Gemenge dargestellten Proben, wie wir aus vielfältiger Erfahrung bestätigen können, gegen Luftfeuchtigkeit so empfindlich, dass sehr schnell unter Zersetzung Braunfärbung eintritt.

Auch die Angaben über die Gitterkonstanten, vgl. Tab. 1, schwanken stärker als zu erwarten.

Bei keinem dieser Fluoride wurde der Abstand $d(Mn-F)$ röntgenographisch an Einkristallen zuverlässig bestimmt. Schätzungen [8] dieses für vergleichende Betrachtungen wichtigen Abstandes bedürfen dringend der Überprüfung. Die entsprechenden Abstände bei $[O_2^+]_2[Mn_4F_{18}]$ [9] differieren sehr ($1,73_1 - 1,89_5 \text{ \AA}$) und können wegen der komplizierten Strukturverhältnisse nicht einfach übernommen werden.

Wir haben daher Einkristalle aus 40%iger, wässriger Flussäure dargestellt. Statt $K_2[MnF_6]$ könnten hier möglicherweise Präparate von $K_2[MnF_{6-x}(OH)_x]$ vorliegen. Diese Komplikation wurde früher nicht berücksichtigt. Man musste also belegen, dass $K_2[MnF_6]$ vorliegt. Die Analytische Bestimmung des F-Gehaltes erschien hierzu nicht ausreichend.

Tabelle 1
Gitterkonstanten vom hexagonalen K_2MnF_6

| | | a [Å] | c [Å] |
|-------------------------|-----|-------------------|-----------------------|
| E.Huss, W.Klemm, 1950 | [4] | 5,70 | 9,35 |
| H.Bode, W.Wendt, 1952 | [6] | 5,67 | 9,35 |
| B.Cox, A.G.Sharpe, 1954 | [7] | 5,70 | 9,33 |
| R.Hoppe, B.Hofman, 1977 | [8] | 5,72 ₂ | 9,33 ₁ |
| diese Arbeit | | 5,719(1) | 9,330(3) ^a |

^a Eichsubstanz T-Quarz mit $a=4,91304 \text{ \AA}$ $c=5,40463 \text{ \AA}$

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Präparate und Einkristalle

Hier wurde $K_2[MnF_6]$, wie beschrieben [8], aus innigen Gemengen von $NH_4MnF_6 + 2KCl$ [verd. Fluor, $N_2:F_2$ 3:1; $350^\circ C$, 5d] dargestellt.

Zur Züchtung der Einkristalle löste man verschiedene Proben (200-300 mg) in je 10 ml 40%iger HF bei Zimmertemperatur. Nach etwa 10tägigem Stehen an der Luft (Kunststoffbecher) schieden sich hellgelbe, durchsichtige Einkristalle ab. Die wohlgeformten 'oktaedrischen' Kristalle wurden abfiltriert und im Exsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Wir nennen diese Präparate im folgenden A.

Um sicher zu sein, dass es sich um $K_2[MnF_6]$ handelt, wurden einzelne Proben solcher Einkristalle unzerrieben unter Fluor bei $320^\circ C$ getempert (2d). (Präparate B).

Auffällig ist, dass alle Einkristalle (A), auch bei Nachfluorierung (B), selbst nach tagelangem Stehen an der Luft keine Zersetzung zeigen. Auch unter dem Mikroskop konnte man an beiden Sorten der hellgelben, glänzenden, transparenten Kristalle keinerlei Veränderungen feststellen.

Bezüglich der möglichen Ursachen für dieses andersartige Verhalten vgl. die anschliessende Mitteilung.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulveraufnahmen fein zerriebener Einkristalle der Sorte A) und B) nach Guinier-Simon (Cu-K_{α}) wie auch nach Guinier-Jagodzinski ($\text{Cu-K}_{\alpha 1}$) sind völlig identisch, zeigen keine Fremdreﬂexe und können lückenlos indiziert werden [10]. Präzessionsaufnahmen (Mo-K_{α}), $hk0$, hkl sowie $0kl$ und lkl) eines grösseren (\varnothing etwa 0,5 mm) und eines kleineren (\varnothing etwa 0,2 mm) Einkristalles der Sorte A waren völlig identisch mit jenen eines Kristalles B.

Zur Strukturaufklärung wurden Vierkreisdiffraktometerdaten (PW 1100, Fa. Philips, Mo-K_{α} , ω - 2θ -scan, $0,04^{\circ}/\text{sec}$, $3^{\circ} < \theta < 36^{\circ}$) gesammelt, und zwar je von einem Kristall A und einem Kristall B. Es sei sogleich betont, dass die beiden Verfeinerungen innerhalb der Fehlergrenzen zu gleichen Parameterwerten führten.

Für 348 symmetrieunabhängige $I_0(hkl)$ mit $F < 2\sigma(F_0)$ endete unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie der Extinktion unter Vernachlässigung von Absorption die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit $R=3,0$ (A) bzw. $2,7$ (B) und $R_w=2,4\%$ (A;B).

Tabelle 2

Lageparameter und 'anisotrope' Temperaturfaktoren^a für K_2MnF_6 (Standardabweichungen in Klammern)

| Atom | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|
| K 1 | 0,0000 | 0,0000 | 0,6601(2) | | | | | | |
| K 2 | 0,3333 | 0,6667 | 0,8834(2) | | | | | | |
| Mn | 0,3333 | 0,6667 | 0,5000 | | | | | | |
| F 1 | 0,1825(3) | 0,8175(3) | 0,3939(3) | | | | | | |
| F 2 | 0,5206(2) | 0,4794(2) | 0,1121(3) | | | | | | |
| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} | | | |
| K 1 | 0,0221(4) | 0,0221(4) | 0,0225(6) | 0,0111(2) | 0,0000 | 0,0000 | | | |
| K 2 | 0,0201(5) | 0,0201(5) | 0,0202(6) | 0,0100(2) | 0,0000 | 0,0000 | | | |
| Mn | 0,0147(3) | 0,0147(3) | 0,0141(4) | 0,0074(1) | 0,0000 | 0,0000 | | | |
| F 1 | 0,0255(9) | 0,0255(9) | 0,0253(11) | 0,0161(10) | -0,0041(5) | 0,0041(5) | | | |
| F 2 | 0,0282(10) | 0,0282(10) | 0,0239(10) | 0,0179(11) | 0,0039(5) | -0,0039(5) | | | |

^a Der Temperaturfaktor besitzt die Form:

$$T_{hkl} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Tab. 3

Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände sowie Effektive Koordinationszahlen, ECoN, und Mittlere Fiktive Ionenradien MEFIR. (Abstände und MEFIR in Å)

| | 3 F^- | 3 F^- | \bar{d}_{gew}^a | ECoN ^b | MEFIR ^{b,c} | ECoN ^c |
|--------------------|--|--|--------------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| 1 K ⁺ | 3/1 + 3/1 (2.83 ₃) (3.07 ₂) | 6/2 (2.90 ₂) | 2.90 ₆ | 11.6 | 1.57 | 12.1 |
| 1 K ²⁺ | 6/2 (2.86 ₅) | 3/1 + 3/1 (2.82 ₇) (2.91 ₅) | 2.86 ₅ | 11.9 | 1.55 | 12.3 |
| 1 Mn ⁴⁺ | 3/1 (1.79 ₂) | 3/1 (1.78 ₆) | 1.79 ₉ | 6.0 | 0.46 | 6.0 |
| ECoN ^d | 4.9 | 5.0 | | | | |
| MEFIR ^d | 1.33 | 1.33 | | | | |
| ECoN ^e | 9.6 | 9.4 | | | | |
| MEFIR ^e | 1.31 | 1.29 | | | | |

$$a \quad \bar{d}_{\text{gew}} = \frac{\sum_{j=1}^{j=\infty} d(k \rightarrow F)_j \times \exp\left[1 - \left(\frac{d_j}{d_1}\right)^6\right]}{\sum_{j=1}^{j=\infty} \exp\left[1 - \left(\frac{d_j}{d_1}\right)^6\right]}$$

Bei der Berechnung wurden berücksichtigt: ^b nur F⁻ ^c alle Partner ^d nur Kationen ^e alle Partner

Die Streufaktoren für K^+ , Mn^{4+} und F^- wurden der Literatur [12] entnommen. Bzgl. der Parameter erte und der Temperaturfaktoren vgl. Tab. 2.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Der Strukturvorschlag [10] ist qualitativ richtig. Tab. 3 gibt die Motive der gegenseitigen Zuordnung mit den wichtigsten Abständen.

Sie zeigt:

1) Der Abstand $d(Mn-f)$ ist mit $1,79 \text{ \AA}$ um $0,06 \text{ \AA}$ kürzer, als man bisher annahm. Das hat weitreichende Konsequenzen, vgl. V.

2) Die Effektiven Koordinationszahlen, $ECoN$ [13] entsprechen dann den naiv abgezählten Koordinationszahlen, C.N., wenn bei ihrer Berechnung nur entgegengesetzte Ionen berücksichtigt werden. Berücksichtigt man alle Gegenpartner, so ändert sich nur $ECoN$ für F^- : hier kommen 4 weitere F^- aus der gleichen Baugruppe $[MnF_6]$ hinzu. Die Mittleren Fiktiven Ionenradien entsprechen den Startwerten, die aus den Mittleren Abständen $\bar{d}(K-F)$ und $\bar{d}(Mn-F)$ mit $R(F^-) = 1,33 \text{ \AA}$ erhalten wurden. Daß die Werte für $MEFIR(F^-)$ bei Berücksichtigung der Abstände $d(F-F)$ zu etwas kleineren Werten abwandern, ist verständlich.

3) Die nur geringen Unterschiede bzgl. $\overset{1}{F}$ bzw. $\overset{2}{F}$ bei den Abständen $d(Mn-F)$ liegen innerhalb der Fehlergrenzen, die sicher grösser als die Standardabweichungen sind.

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [14-17]

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tab. 4 zusammengestellt. Entscheidend ist, dass $\text{MAPLE}(\text{Mn}^{4+})$ wegen der recht kurzen Abstände $d(\text{Mn-F})$ höher als zuvor geschätzt [10] liegt. Durch Differenzbildung gemäss $\text{MAPLE}(\text{MnF}_4) = \text{MAPLE}(\text{K}_2\text{MnF}_6) - 2x\text{MAPLE}(\text{KF}) = 2563 \text{ kcal/Mol}$ erhält man einen Wert, der um rund 100 kcal/Mol höher liegt, als zuvor aus den geschätzten Abständen $d(\text{Mn-F})$ für K_2MnF_6 abgeleitet wurde. Daraus folgt, vergl. [11], dass für MnF_4 nicht eine Molekülstruktur wie bei SiF_4 [11], sondern eine zumindest ein- oder zweidimensional versetzte zu erwarten ist.

Tabelle 4

MAPLE von hexagonalem K_2MnF_6 (kcal/Mol)

| | | |
|-----|--------|----|
| K 1 | 117,1 | 1x |
| K 2 | 109,2 | 1x |
| Mn | 1820,2 | 1x |
| F 1 | 157,4 | 3x |
| F 2 | 159,3 | 3x |

| | | |
|----------|------|--|
| Σ | 2996 | |
|----------|------|--|

$[\text{MAPLE}(\text{K}_2\text{MnF}_6)]$

$$\begin{aligned} \text{MAPLE}(\text{MnF}_4) &= \text{MAPLE}(\text{K}_2\text{MnF}_6) - 2x\text{MAPLE}(\text{KF}) \\ &= 2997 - 434 = 2563 \end{aligned}$$

LITERATUR

- 1 Teil der Arbeit P.Bukovec, Giessen 1980/1981,
Stipendiat der Alexander von Humboldt Stiftung
- 2 R.F.Weinland u. O.Lauenstein, Z.anorg.Chem. 20, 40 (1899)
- 3 Atti R.Bellucci, Acad.Lincei 1913, 22(ii), 579
- 4 E.Huss u. W.Klemm, Z.anorg.Chem. 262, 25 (1950)
- 5 A.G.Sharpe u. A.A.Woolf, J.Chem.Soc. 1951, 798
- 6 H.Bode u. W.Wendt, Z.anorg.allg.Chem. 269, 165 (1952)
- 7 B.Cox u. A.G.Sharpe, J.Chem.Soc. 1954, 1798
- 8 R.Hoppe u. B.Hofmann, Z.anorg.allg.Chem. 436, 65-74 (1977)
- 9 B.Müller, J.Fluorine Chem. 17, 409 (1981)
- 10 R.Hoppe u. B.Hofmann, vergl. Diplomarbeit B.Hofmann,
Giessen 1975
- 11 B.Hofmann u. R.Hoppe, vergl. Dissertation B.Hofmann,
Giessen 1979
- 12 D.T.Cromer, J.Mann, Acta Cryst. A24, 321 (1968)
- 13 R.Hoppe, Z.Kristallogr. 150, 23-52 (1979)
- 14 R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 370, 144 (1969)
- 15 R.Hoppe, Angew.Chem. Int.Ed. 9, 25 (1970);
Angew.Chem. 82, 7 (1970)
- 16 R.Hoppe, Madelung Constants as a New Guide in Crystal
Chemistry, Advances of Fluorine Chemistry 6, 387,
Butterworth, London 1970
- 17 R.Hoppe in: C.J.M.Rooymans and A.Rabenau, Crystal
Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry,
S. 127, Amsterdam - Oxford