

Lumineszenz von Mn^{4+} -substituierten Fluoridometallaten(IV) und Untersuchungen zur Chemie mit Brom(III)-fluorid

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

des Fachbereichs Chemie
der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180)

vorgelegt von

M. Sc. Jascha Bandemehr

aus Singen (Hohentwiel)

Marburg (Lahn) 2021

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom Mai 2017 bis August 2021 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Florian Kraus an der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 01.11.2021.

Erstgutachter: Prof. Dr. Florian Kraus

Zweitgutachter: Dr. Frank Tambornino

Tag der Disputation: 17.11.2021

"Das alte Sinnbild der sich in den eignen Schwanz beißenden Schlange gilt besonders für die Wissenschaft. Der Geist des Forschenden wird immer unersättlicher, immer hungriger sieht er nach neuer Nahrung aus."

(Victor Hugo, Der Glöckner von Notre Dame)

Lebenslauf

Lebenslauf

-aus Datenschutzgründen wurde der Inhalt dieser Seite in der elektronischen Version entfernt-

Publikationsliste

- 1) J. Bandemehr, M. Conrad, F. Kraus, Redetermination of the crystal structure of NbF₄, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, **2016**, 72, 1211–1213.
- 2) J. Bandemehr, M. Conrad, F. Kraus, Redetermination of the crystal structure of K₂Hg(SCN)₄, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, **2017**, 73, 1073–1075.
- 3) S. Mitzinger, J. Bandemehr, K. Reiter, S. J. McIndoe, X. Xie, F. Weigend, J. F. Corrigan, S. Dehnen, (Ge₂P₂)²⁻: A Binary Analogue of P₄ as a Precursor to the Ternary Cluster Anion [Cd₃(Ge₃P)₃]³⁻, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 1421–1424 (inkl. *inside back cover*).
- 4) J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus, Li₂PbF₆ and SrPbF₆ revisited, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1721–1726.
- 5) C. Stoll, J. Bandemehr, F. Kraus, M. Seibald, D. Baumann, M. J. Schmidberger, H. Huppertz, HF-Free Synthesis of Li₂SiF₆:Mn⁴⁺ – A Red Emitting Phosphor, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5518–5523 (inkl. *Cover*).
- 6) H. L. Deubner, M. Sachs, J. Bandemehr, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, J. Herritsch, J. M. Gottfried, J. N. M. Aman, J. Schmedt auf der Günne, F. Kraus, The binary lead fluoride Pb₃F₈, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15656–15661.
- 7) J. Bandemehr, M. Sachs, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus, PbF[Br₂F₇], a Fluoridobromate(III) of a p-Block Metal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 64–70 (inkl. *Cover*).
- 8) J. Bandemehr, J. Klippstein, S. I. Ivlev, M. Sachs, F. Kraus, Laboratory synthesis and characterization of Knasibfite K₃Na₄[SiF₆]₃[BF₄] and the homologous Ge compound K₃Na₄[GeF₆]₃[BF₄], *Z. Kristallogr. - Crystl. Mater.* **2020**, 235, 247–254.
- 9) F. Kraus, S. I. Ivlev, J. Bandemehr, M. Sachs, C. Pietzonka, M. Conrad, M. Serafin, B. G. Müller, Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride β-MnF₄, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 1481–1489.
- 10) J. Bandemehr, C. Stoll, G. Heymann, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, M. Conrad, H. Huppertz, F. Kraus, The Crystal Structure of MnF₃ Revisited, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 882–888.
- 11) H. L. Deubner, J. Bandemehr, A. J. Karttunen, F. Kraus, A brief visit to the BeCl₂/ZnCl₂ system and the prediction of a new polymorph of ZnCl₂, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2020**, 75, 491–496.

- 12) J. Bandemehr, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus, Preparation of Two Quantum Chemically Predicted, Isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ Anions in the Solid State, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 4568–4576.
- 13) C. Stoll, M. Seibald, D. Baumann, J. Bandemehr, F. Kraus, H. Huppertz, KLiSiF_6 and CsLiSiF_6 – A Structure Investigation, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 62–70.
- 14) J. Rienmüller, J. Bandemehr, F. Kraus, Single Crystal Structures of A_2SiF_6 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$), a better structure model for $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$, and its novel tetragonal polymorph, *Z. Naturforsch. B., Manuskript akzeptiert* **2021**, DOI: 10.1515/znb-2021-0024.
- 15) C. Stoll, M. Atanasov, J. Bandemehr, F. Neese, C. Pietzonka, F. Kraus, A. J. Karttunen, M. Seibald, G. Heymann, H. Huppertz, Coexistence of Two Different Distorted Octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ Sites in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$: Manifestation in Spectroscopy and Magnetism, *Chem. - Eur. J.* **2021**, 27, 9801–9813.
- 16) J. Bandemehr, F. Zimmerhofer, S. I. Ivlev, C. Pietzonka, A. J. Karttunen, H. Huppertz, F. Kraus, Syntheses and Characterization of the Mixed-Valent Mn(II/III) Fluorides Mn_2F_5 and Mn_3F_8 , *Inorg. Chem., Manuskript eingereicht* **2021**.
- 17) J. Bandemehr, D. Baumann, M. Seibald, K. Eklund, A. J. Karttunen, F. Kraus, Mn(IV)-Substituted Metal(II) Hexafluorido Metallates(IV): Synthesis, Crystal Structures and Luminescence Properties, *Eur. J. Inorg. Chem., Manuskript eingereicht* **2021**.
- 18) J. Bandemehr, D. Baumann, M. Seibald, F. Kraus, Alkali Metal Hexafluorido Plumbates(IV) A_2PbF_6 ($\text{A} = \text{Na}-\text{Cs}$) and Luminescence of the Mn^{4+} -substituted Compounds $\text{A}_2\text{PbF}_6:\text{Mn}$ ($\text{A} = \text{Li}-\text{Cs}$) and $\text{Li}_2\text{MF}_6:\text{Mn}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$), *Eur. J. Inorg. Chem., Manuskript eingereicht* **2021**.

Patentanmeldungen:

Die nachstehenden Patentanmeldungen wurden in Kooperation mit der Firma OSRAM Opto Semiconductors GmbH verfasst und sind aufgrund der Arbeiten aus Kapitel 1 entstanden.

- 1) DE Patentanmeldungsnummer/DE Patent Application No. 102020203329.3
(Anmeldedatum/filing date 16.03.2020) PCT EP 2021/056526
- 2) DE Patentanmeldungsnummer/DE Patent Application No. 102021107017.1
(Anmeldedatum/filing date 22.03.2021)
- 3) DE Patentanmeldungsnummer/DE Patent Application No. 102021107550.5
(Anmeldedatum/filing date 25.03.2021)

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. Florian Kraus für die Möglichkeit diese Arbeit selbstständig und mit vielen Freiheiten in seinem Arbeitskreis anzufertigen, für die stete Unterstützung und für das gute Arbeitsverhältnis.

Des Weiteren möchte ich Dr. Frank Tambornino für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Besonderer Dank geht an die ehemaligen Kollegen Dr. Stefan S. Rudel und Dr. Sergei I. Ivlev, welche mir einen Großteil der Arbeitsmethoden zeigten, ohne welche diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Weiterhin danke ich sämtlichen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitskreise Kraus und Buchner für die angenehme Arbeitsatmosphäre, freundschaftliche Zusammenarbeit und den unzähligen fachlichen- und nicht fachlichen Gesprächen. Meinen Forschungspraktikanten Josefin Klippstein, Martin Möbs, Julia Rienmüller, Clemens Trost und Tobias Wassermann danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei den praktischen Arbeiten.

Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Christiane Stoll, M. Sc. Fabian Zimmerhofer und Prof. Dr. H. Huppertz (Leopold-Franzens-Universität Innsbruck), Dr. Dominik Baumann, Dr. Markus Seibald (beide OSRAM, Schwabmünchen) und Prof. Dr. Antti Karttunen (Aalto University, Finnland) für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit bedanken.

Ohne die Glastechnische Werkstatt, Feinmechanische Werkstatt sowie der Elektronik und Informationstechnik wären einige Projekte nicht möglich gewesen, daher möchte ich mich hier für die vielen, nicht immer einfachen, Anfertigungen von Bauelementen und Geräten bedanken. Der Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse gilt mein Dank da ohne diese die strukturellen Untersuchungen in dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären. Der Abteilung für Elementaranalytik gilt mein Dank, sowohl für die Messungen zahlreicher Proben als auch für die Möglichkeit selbst zu messen und das stets offene Ohr bei Fragen, Anregungen und Problemen.

Meinen Freunden, sowohl aus der Heimat, aus dem Studium in Konstanz als auch aus Marburg möchte ich für die schöne Zeit und Unterstützung danken. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern für die Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken, ohne die dieses nie möglich gewesen wäre, sowie bei meiner Frau für ihre grenzenlose Unterstützung.

Erklärung zur eigenständigen Arbeit

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

"Lumineszenz von Mn^{4+} -substituierten Fluoridometallaten(IV) und Untersuchungen zur Chemie mit Brom(III)-fluorid"

selbst und ohne unerlaubte Hilfe Dritter verfasst und keine andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel angefertigt wurde. Alle vollständigen oder sinngemäß übernommenen Zitate wurden gekennzeichnet. Die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form wurde noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den __. __. 2021

Jascha Bandemehr

Erklärung zur kumulativen Dissertation

Ich versichere dass, die im kumulativen Teil der Dissertation mit dem Titel

"Lumineszenz von Mn^{4+} -substituierten Fluoridmetallaten(IV) und Untersuchungen zur Chemie mit Brom(III)-fluorid"

aufgeführten Anteile der Autoren an den verfassten Publikationen und Manuskripten korrekt und vollständig dargelegt sind.

Der kumulative Teil umfasst die Kapitel:

4.2 und 5.2

Marburg, den __. __. 2021

Unterschrift Doktorand:

Unterschrift Betreuer:

Jascha Bandemehr

Florian Kraus

Kurzzusammenfassung

Eine weiße LED (*light emitting diode*) kann durch die Kombination eines farbigen LED-Chips mit einem Phosphor, welcher aufgrund der Emission des Chips angeregt wird und dabei selbst Licht emittiert, erzeugt werden. Insbesondere im roten Bereich des erhaltenen Lichtspektrums, fehlt es hierbei an Intensität und bisher verwendete Rotemitter liegen weit oberhalb der optimalen Wellenlänge für die Wahrnehmung des menschlichen Auges.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die bisher nicht beschriebenen partiell Mn^{4+} -substituierten Verbindungen $Li_2MF_6:Mn$ ($M = Si, Ge, Ti, Sn, Pb$), $A_2PbF_6:Mn$ ($A = Na, K, Rb, Cs$), $MgGeF_6:Mn$, $MgPbF_6:Mn$, $CaMF_6:Mn$ ($M = Ge, Sn, Pb, Zr, Hf$), $SrSnF_6:Mn$, $SrTiF_6:Mn$, $BaPbF_6:Mn$, $ZnMF_6:Mn$ ($M = Sn, Pb, Zr, Hf$) und $CdMF_6:Mn$ ($M = Pb, Hf$) durch direkte Fluorierung dargestellt, welche alle eine rote Lumineszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge aufweisen und somit potentiell als rote Phosphore in weißen LEDs eingesetzt werden können. Im Vergleich zu der bisher üblichen Synthesemethode von Mn^{4+} -dotierten Leuchtstoffen wurde bei dieser keine Flusssäure benötigt und der Mn-Gehalt der Probe lässt sich über die Einwaage einfach beeinflussen. $SrSnF_6:Mn$, $CdHfF_6:Mn$ und $Na_2PbF_6:Mn$ weisen alle ein Lumineszenzmaximum von etwa 627 nm auf. Dieses sind die am weitesten hypsochrom verschobenen Maxima unter den hier untersuchten Verbindungen und sind verglichen mit dem kommerziell eingesetzten Phosphor $K_2SiF_6:Mn$ (KSF) um etwa 4 nm blauverschoben. Dadurch, dass die Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit steigender Wellenlänge des einfallenden Lichts stark abnimmt, hat bereits diese kleine Verschiebung des Maximums eine große Auswirkung auf die wahrgenommene Farbe. Daher könnten besonders diese drei Verbindungen gut geeignete rote Phosphore für den Einsatz in weißen LEDs sein.

Bei der Synthese geeigneter Wirtsstrukturen, in welche die Mn^{4+} -Ionen eingebaut werden können, wurden die Kristallstrukturen von $MgHfF_6$, $CdHfF_6$, $CdZrF_6$, $CaPbF_6$, $CaZrF_6$ und $CaHfF_6$ bestimmt, wobei alle im $NaSbF_6$ -Typ kristallisieren. Ebenso wurde $SrPbF_6$ dargestellt und dessen Kristallstruktur korrigiert, wonach dieses nun in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132) beschrieben wird. Hierdurch sind die Pb–F-Abstände signifikant kürzer und nun vergleichbar zu denen anderer Hexafluoridoplumbate(IV). Ebenfalls wurden die Kristallstrukturen der Alkalimetallhexafluoridoplumbate(IV) bestimmt, bei welchen ein Teil der Pb^{4+} -Ionen im Verlauf der Arbeit durch Mn^{4+} -Ionen ersetzt wurden. Li_2PbF_6 kristallisiert im $PbSb_2O_6$ -Typ, Na_2PbF_6 im Trirutil-Typ und K_2PbF_6 , Rb_2PbF_6 und Cs_2PbF_6 im K_2GeF_6 -Typ. Bei der Strukturbestimmung von K_3MnF_6 , A_2SiF_6

X

($A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), Tl_3SiF_7 , KLiSiF_6 und CsLiSiF_6 konnten durch zusätzliche Messungen und Darstellung von Edukten wichtige Beiträge zur Charakterisierung dieser Verbindungen geleistet werden. Die Kristallstruktur von K_3MnF_6 enthält sowohl gestauchte als auch gestreckte *Jahn-Teller* verzerrte Oktaeder, welche bisher nicht innerhalb einer Verbindung beschrieben wurden. Die Verbindungen A_2SiF_6 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) kristallisieren alle im K_2PtCl_6 -Strukturtyp und für Tl_3SiF_7 wurde die bekannte Kristallstruktur in die Raumgruppe $P6_3mc$ korrigiert, in welcher diese ohne, die bisher nötige, Teilbesetzung von F-Atomen beschrieben werden kann. Außerdem wurde eine zweite Modifikation festgestellt, wonach Tl_3SiF_7 ebenfalls im $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ -Strukturtyp kristallisiert.

Die Si^{4+} -Ionen in dem Mineral Knasibfit $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ sind wie im $\text{K}_2\text{SiF}_6\cdot\text{Mn}$ oktaedrisch von Fluoridionen umgeben. Die Laborsynthese für dieses Mineral wurde daher erstmals durchgeführt und dessen Kristallstruktur bestimmt, wobei sich die Verbindung als dimorph herausstellte. Ebenso wurde das dimorphe $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ dargestellt, dessen Kristallstrukturen isotyp zu denen von Knasibfit sind. Anschließend wurde versucht einen Teil der Si^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen, wobei jedoch keine unter UV-Licht lumineszierende Verbindung erhalten werden konnte.

Da für die Substitution von M^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen geeignete Manganverbindungen benötigt werden, wurde unter anderem das "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" dargestellt. Dieses wurde anschließend durch Zugabe von Essigsäureanhydrid entwässert, wobei Kristalle einer Verbindung erhalten wurden, in dessen Kristallstruktur ein Molekülrad aus 18 über Acetatliganden verbündeten Manganatomen vorkommt. Als weitere potentiell einsetzbare Manganverbindungen wurden die binären Manganfluoride dargestellt und die Kristallstruktur von MnF_3 berichtigt, wodurch sich diese nun mit einer kleineren Elementarzelle und weniger symmetrieunabhängigen Atomen beschreiben lässt. Durch die Darstellung von MnF_4 konnten ergänzend zu den Kristallstrukturdaten Schwingungsspektren zur Charakterisierung von $\beta\text{-MnF}_4$ beigetragen werden. Außerdem wurden die Kristallstrukturen der beiden gemischtvalenten binären Fluoride Mn_2F_5 und Mn_3F_8 bestimmt, wobei Mn_2F_5 im CaCrF_5 -Typ und Mn_3F_8 in einem bisher nicht beschriebenen Strukturtyp kristallisiert.

Kurzzusammenfassung

In einem zweiten Thema wurden die Produkte der Umsetzungen von Metallen und Metallhalogeniden mit BrF_3 untersucht. Hierbei konnten Kristalle, welche das Fluoridobrom(III)-Kation enthalten, von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) und $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$, deren Kristallstrukturen isotyp zu $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$, beziehungsweise $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ sind, erhalten werden. Verbindungen welche ein Fluoridobromat(III)-Anion enthalten konnten ebenfalls durch Reaktionen von Metallen oder Metallhalogeniden mit BrF_3 erhalten werden. Hierbei wurde $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$, dessen Kristallstruktur isotyp zu $\text{K}[\text{BrF}_4]$ ist, $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$, welches das erste Fluoridobromat(III)-Anion mit einem Element des p-Blocks darstellt und $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{14}]_2$ erhalten. In der Kristallstruktur der zuletzt genannten Verbindung kommen zwei bisher lediglich quantenchemisch vorhergesagte, isomere $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ -Anionen vor. Bei der Umsetzung von PbF_2 mit BrF_3 wurde außerdem Pb_3F_8 erhalten, dessen Kristallstruktur bisher nicht bekannt war und somit konnte zur Aufklärung dieser beigetragen werden. Die Bulk-Zusammensetzungen der erhaltenen Proben wurden durch Pulverröntgendiffraktometrie und IR-Spektroskopie bestimmt.

Durch Säure-Base Reaktionen in BrF_3 wurden außerdem $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$, Ag_2SnF_6 , $\text{Ag}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ag}_2\text{GeF}_6 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, AgNbF_6 und AgTaF_6 erhalten. Wobei von allen, mit Ausnahme von $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$, die Kristallstrukturen anhand von Röntgenbeugung an Zwillingskristallen bestimmt wurden. Von $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$, welches im kubischen Kristallsystem kristallisiert, kann bisher lediglich der Gitterparameter anhand von Pulverröntgenaufnahmen zu $a = 9,9164(5) \text{ \AA}$ ($V = 975,1 \text{ \AA}^3$) bestimmt, jedoch kein plausibler Strukturvorschlag gemacht werden. Ag_2SnF_6 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147) isotyp zu $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (sofern die CN^- -Ionen als ein Atom betrachtet werden). $\text{Ag}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{BrF}_3$ und $\text{Ag}_2\text{GeF}_6 \cdot \text{BrF}_3$ kristallisieren beide monoklin, wobei aufgrund der Kristallqualität nicht abschließend gesagt werden kann ob isotyp und in welcher Raumgruppe. In $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ kommt das molekulare $[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Anion vor, welches bisher nicht beschrieben wurde und aus *cis*-verbrückten $[\text{TiF}_6]$ -Baueinheiten besteht. AgNbF_6 und AgTaF_6 kristallisieren bei 100 K isotyp zueinander in der Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60), wobei eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zu der bei Raumtemperatur vorhandenen 1/4 so großen Kristallstruktur in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132) hergestellt werden kann. Von allen Proben wurden neben den Kristallstrukturbestimmungen Pulverröntgendiffraktogramme und IR-Spektren aufgenommen um die Reinheit der erhaltenen Produkte zu bestimmen.

In einem weiteren Themenblock dieser Arbeit sollte die bisher bekannten Fluoridoargentate(III) erneut untersucht werden. Die Synthese von Tetrafluoridoargentaten(III) durch direkte Fluorierung konnte für die Verbindungen $A[\text{AgF}_4]$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) reproduziert werden, wobei für NaAgF_4 und KAgF_4 die in der Literatur beschriebenen Kristallstrukturen im KBrF_4 -Typ bestätigt werden konnten. Für RbAgF_4 wird aufgrund der Aufspaltung mehrere Reflexe im Pulverröntgendiffraktogramm angenommen, dass dieses nicht isotyp zu KAgF_4 kristallisiert, jedoch konnte kein Strukturvorschlag gegeben werden. Ebenso war es nicht möglich die Kristallstruktur von CsAgF_4 zu bestimmen. Desweiteren wurde versucht analog zu CsAu_2F_7 die Verbindung CsAgAuF_7 zu erhalten, wobei hier keine abschließenden Aussagen über die entstandene Verbindung gemacht werden konnten. Der Versuch eine dieser Proben in einer Platinampulle zu tempern führte zu roten Kristallen welche durch Reaktion mit der Platinampulle entstanden. Hierbei handelte es sich um $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, wobei die $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anionen aufgrund der Pt—F-Abstände und anhand von IR- und *Raman*-Spektren klar identifiziert und die Anwesenheit von Pt-Atomen anhand einer Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt wurde. Als Kation ist das bisher nicht beschriebene $[\text{AgF}_2]^+$ -Kation vorhanden, welches in Form eines verknüpften Strangs in der Kristallstruktur vorliegt.

Abstract

A white LED (*light emitting diode*) can be built by a combination of a LED chip with a phosphor, which then emits light when excited by the emission of the chip. So far the emitted spectra shows a relative small intensity in the red light region and additional red phosphors show a maximum of luminescence significantly above the maximum of the red light sensitivity of the human eye.

This is why new partially Mn^{4+} -substituted compounds were synthesized in this work. These are $\text{Li}_2\text{MF}_6:\text{Mn}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti, Sn, Pb}$), $\text{A}_2\text{PbF}_6:\text{Mn}$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$), $\text{MgGeF}_6:\text{Mn}$, $\text{MgPbF}_6:\text{Mn}$, $\text{CaMF}_6:\text{Mn}$ ($M = \text{Ge, Sn, Pb, Zr, Hf}$), $\text{SrSnF}_6:\text{Mn}$, $\text{SrTiF}_6:\text{Mn}$, $\text{BaPbF}_6:\text{Mn}$, $\text{ZnMF}_6:\text{Mn}$ ($M = \text{Sn, Pb, Zr, Hf}$), and $\text{CdMF}_6:\text{Mn}$ ($M = \text{Pb, Hf}$) which all show a red emission under UV-irradiation. Due to this red luminescence these Mn^{4+} -containing compounds can be potentially used as red phosphors in white light emitting diodes (LEDs). In comparison to the common synthesis route, these red phosphors were synthesized via direct fluorination, which avoids the use of hydrofluoric acid. A second advantage is that the concentration of the Mn^{4+} ions can be regulated easily by varying the mass of the initial compounds. The most blue shifted emission maxima are shown for $\text{SrSnF}_6:\text{Mn}$, $\text{CdHfF}_6:\text{Mn}$, and $\text{Na}_2\text{PbF}_6:\text{Mn}$ with 627 nm, which is shifted circa 4 nm hypsochromic compared with the maximum of the commercially used $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$. The sensitivity of the human eye towards red light decreases rapidly with increasing wavelength, which is why even this small shift in the emission maximum yields to a significant increase of the perceived red color. Considering only this, these three compounds are favorable red phosphors for white LEDs.

Dome host structures, in which some Mn^{4+} ions should be inserted, were also synthesized. Thereby the crystal structures of the compounds MgHfF_6 , CdHfF_6 , CdZrF_6 , CaPbF_6 , CaZrF_6 , and CaHfF_6 were determined by powder X-ray diffraction in the NaSbF_6 structure type. The crystal structure of SrPbF_6 was corrected to crystallize in the space group $P4_2/mcm$ (Nr. 132), which now corresponds in significantly smaller Pb–F distances, which are comparable with other hexafluorido metallates(IV). Furthermore the crystal structures of the alkali hexafluorido metallates(IV) were determined by powder X-ray diffraction data and also some Pb^{4+} ions were substituted by Mn^{4+} ions. Li_2PbF_6 crystallizes in the PbSb_2O_6 structure type, Na_2PbF_6 in the trirutile type, and K_2PbF_6 , Rb_2PbF_6 , and Cs_2PbF_6 in the K_2GeF_6 type. Contributions to the crystal structure determination of $\beta\text{-MnF}_4$, K_3MnF_6 , Pb_3F_8 , A_2SiF_6 ($A = \text{Rb, Cs, Tl}$), Tl_3SiF_7 , KLiSiF_6 , and CsLiSiF_6 were made by performing additional analyses and synthesis of starting materials.

The crystal structure of K_3MnF_6 contains both elongated and compressed *Jahn-Teller* distorted octahedra, which were not reported inside the same compound. The compounds A_2SiF_6 ($A = Rb, Cs, Tl$) crystallize in the K_2PtCl_6 structure type and Tl_3SiF_7 was corrected to crystallize in the space group $P6_3mc$. In the previously known structure, partially occupied fluorine atoms were present, which can be avoided by the new description. Additionally a second modification of Tl_3SiF_7 was obtained in the $(NH_4)_3[SiF_6]F$ structure type.

The Si^{4+} ions in the mineral Knasibfite are also octahedrally coordinated by fluorine atoms, as it is in $K_2SiF_6:Mn$. It was possible to synthesize the mineral Knasibfite $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ for the first time and the crystal structure was determined. The compound turns out to show dimorphism. $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ was also prepared, which is also dimorph and isotypic to Knasibfite. Trying to substitute some Si^{4+} ions with Mn^{4+} ions does not result in a compound which shows luminescence by UV irradiation.

To perform the substitution of M^{4+} ions by Mn^{4+} ions some proper manganese compounds are needed. Therefore "Manganese(III) acetate dihydrate" was synthesized and treated with acetic anhydride. The obtained crystals show a crystal structure with huge molecular wheels, which consist of 18 Mn atoms, linked by acetic acid anions. Other potentially applicable manganese compounds are the binary manganese fluorides, which were also synthesized. The crystal structure of MnF_3 was corrected and can be described now with an even smaller unit cell and less symmetry independent atoms. Additionally to the crystal structure data, vibration spectra were contributed to the characterization of β - MnF_4 , for which MnF_4 was synthesized. Furthermore the crystal structures of the mixed valence binary fluorides Mn_2F_5 and Mn_3F_8 could be determined. Mn_2F_5 crystallizes in the $CaCrF_5$ structure type whereas Mn_3F_8 crystallize in a novel structure type.

Abstract

In a second subject the reactions of metals or metal halides with BrF_3 were examined. This resulted in crystals of the compounds $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) and $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$, which contain the fluoridobrom(III) cation. These compounds crystallize isotopic to $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ or $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$, respectively. Compounds containing a fluoridobromate(III) anion could also be obtained by the reaction of metals or metal halides with BrF_3 . These were $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$, of which the crystal structure is isotopic to $\text{K}[\text{BrF}_4]$, $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ which is the first fluoridobromate(III) anion containing a p-block element and $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{14}]_2$. The crystal structure of the last named compound contains two isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions which were previously only quantum chemically calculated but no compound containing them was reported in the past. The reaction of PbF_2 with BrF_3 made a contribution to the crystal structure determination of Pb_3F_8 . The bulk compositions of the received samples were analyzed by powder X-ray diffraction and IR spectroscopy.

Through acid base reactions in BrF_3 the compounds $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$, Ag_2SnF_6 , $\text{Ag}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ag}_2\text{GeF}_6 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, AgNbF_6 , and AgTaF_6 were obtained as twinned crystals, except of $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$. From all these compounds the crystal structures could be determined using X-ray diffraction data. $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$ crystallizes in the cubic crystal system and the lattice parameter was determined to $a = 9.9164(5) \text{ \AA}$ ($V = 975.1 \text{ \AA}^3$), but no plausible structure model could be predicted. Ag_2SnF_6 crystallizes isotopic to $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (if the CN^- ions are considered as one atom) in the space group $P\bar{3}$ (Nr. 147). Both $\text{Ag}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{BrF}_3$ and $\text{Ag}_2\text{GeF}_6 \cdot \text{BrF}_3$ crystallize in the monoclinic crystal system. Due to the low quality of the crystals, the space group could not be determined reliably, which is why it is not safe if both crystallize isotopic. $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ contains the unknown molecular $[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ anion. The $[\text{TiF}_6]$ building units are connected via the fluorine atoms which are *cis* arranged to each other. AgNbF_6 and AgTaF_6 crystallize isotopic in the space group $Pbcn$ (Nr. 60) at 100 K and show a group-subgroup relation to the room temperature modification. The volume of the room temperature modification is four times smaller than those of the low temperature modification. To analyze the purity of the obtained samples all samples were characterized by powder X-ray diffraction and IR spectroscopy.

In an additional project the known fluoroargentate(III) compounds were re-examined. The synthesis of the tetrafluoroargentates(III) $A[\text{AgF}_4]$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) were reproduced by direct fluorination. For NaAgF_4 and KAgF_4 the previously described crystal structures in the KBrF_4 structure type could be confirmed. The powder X-ray diffraction pattern of RbAgF_4 shows some split reflections, which is why it is unlikely that it crystallizes isotypic to KAgF_4 . But according to the received data it was not possible to propose a proper structure model. It was also not possible to identify the crystal structure of CsAgF_4 . In analogy to Cs_2AgF_7 , it was tried to synthesize $\text{Cs}_2\text{AgAuF}_7$, but the received compound could not be identified, yet. Attempts to crystallize it inside a Pt ampoule, led to red crystals, which were formed by the reaction with the ampoule. These crystals were $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$ and the $[\text{PtF}_6]^{2-}$ anions were analyzed by IR- and Raman spectroscopy. The presence of Pt atoms was confirmed by X-ray fluorescence spectroscopy. The $[\text{AgF}_2]^+$ cations were not described previously and form an infinite chain.

Inhaltsverzeichnis

Lebenslauf.....	IV
Publikationsliste.....	V
Danksagung.....	VII
Erklärung zur eigenständigen Arbeit.....	VIII
Erklärung zur kumulativen Dissertation.....	IX
Kurzzusammenfassung.....	X
Abstract.....	XIV
Inhaltsverzeichnis.....	XVIII
1. Einleitung.....	1
1.1 Mn(IV)-substituierte Hexafluoridometallate(IV).....	1
1.1.1 Lumineszenz von Mn(IV)-dotierten Verbindungen.....	5
1.1.2 Synthese von Mn(IV)-dotierten Phosphoren.....	8
1.1.3 Synthese von Hexafluoridomanganaten(IV).....	9
1.2 Vorkommen und Darstellung von Fluor.....	10
1.3 Halogenfluoride.....	12
2. Arbeitstechniken.....	14
2.1 Arbeiten unter Luftausschluss.....	14
2.1.1 Reinigung des Schutzgases.....	14
2.1.2 Schutzgasanlage.....	16
2.1.3 Handschuhkasten.....	18
2.1.4 Reaktionsgefäße aus Glas.....	19
2.1.5 Reaktionsgefäße aus perfluorierten Kunststoffen.....	21
2.2 Arbeiten bei hohen Temperaturen.....	24
2.2.1 Rohröfen.....	24

2.2.2 Reaktionen in Glasampullen.....	24
2.2.3 Festkörperreaktionen in Metallampullen.....	25
2.3 Arbeiten mit elementarem Fluor	26
2.3.1 Fluorierungsöfen.....	28
2.3.2 Transferapparaturen für die Fluorierungsöfen.....	32
2.3.3 Kühlfinger für die Fluorierungsöfen	35
2.3.4 Anlage zum Arbeiten mit Fluor.....	36
2.4 Arbeiten mit Brom(III)-fluorid.....	38
2.5 Arbeiten mit Fluorwasserstoff.....	40
2.6 Hydrofluorothermalsynthesen	42
2.7 Wägung.....	42
2.8 Synthese wichtiger Edukte	43
2.8.1 Synthese von Kaliumhexafluoridonickelat(IV).....	43
2.8.2 Synthese von Brom(III)-fluorid.....	43
3. Analysenmethoden	45
3.1 Einkristall-Röntgendiffraktometrie	45
3.2 Pulverröntgendiffraktometrie	47
3.3 Infrarotspektroskopie.....	50
3.4 Raman-Spektroskopie.....	51
3.5 Thermogravimetrie	51
3.6 Elementaranalytik.....	52
3.7 Heliumpyknometrie	52
3.8 Wärmekapazitätsmessungen.....	53
3.9 Magnetische Messungen.....	53
3.10 Emissionsspektroskopie	53
3.11 UV/Vis-Spektroskopie	53

Inhaltsverzeichnis

3.12 Quantenchemische Rechnungen	54
3.13 CHARDI-Rechnungen	54
3.14 MAPLE-Rechnungen	54
4. Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)	55
4.1 Motivation und Zielsetzung	55
4.1.1 Kristallstrukturen mit oktaedrischen Hexafluoridometallat(IV)-Anionen	55
4.1.2 Quaternäre Fluoridozirkonate(IV)	60
4.2 Kumulativer Teil	61
4.2.1 Li_2PbF_6 and SrPbF_6 revisited	61
4.2.2 HF-Free Synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ – A Red Emitting Phosphor	62
4.2.3 Laboratory Synthesis and Characterization of Knasibfite $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ and the homologous Ge compound $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$	63
4.2.4 Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride $\beta\text{-MnF}_4$	64
4.2.5 The crystal structure of MnF_3 revisited	65
4.2.6 KLiSiF_6 and CsLiSiF_6 – A Structure Investigation	66
4.2.7 Coexistence of Two Different Distorted Octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ Sites in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$: Manifestation in Spectroscopy and Magnetism	67
4.2.8 Syntheses and Characterization of the Mixed-Valent Mn(II/III) Fluorides Mn_2F_5 and Mn_3F_8	68
4.2.9 Single-crystal structures of A_2SiF_6 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$), a better structure model for $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$, and its novel tetragonal polymorph	69
4.2.10 Mn(IV)-Substituted Metal(II) Hexafluorido Metallates(IV): Synthesis, Crystal Structures and Luminescence Properties	70
4.2.11 Alkali Metal Hexafluorido Plumbates(IV) A_2PbF_6 ($\text{A} = \text{Na}-\text{Cs}$) and Luminescence of the Mn^{4+} -substituted Compounds $\text{A}_2\text{PbF}_6:\text{Mn}$ ($\text{A} = \text{Li}-\text{Cs}$) and $\text{Li}_2\text{MF}_6:\text{Mn}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$)	71
4.3 Nicht veröffentlichte Ergebnisse	72

4.3.1 Synthese von Hexafluoridomanganaten(IV)	72
4.3.2 Synthese von möglichen Wirtsstrukturen für Mn^{4+} haltige rote Phosphore.....	82
4.3.3 Synthesen von manganhaltigen Edukten.....	136
4.3.4 Teilweise Substitution der Metallatome von Fluoridometallaten(IV) mit $Mn(IV)$ -Ionen	159
4.4 Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge	211
4.5 Zusammenfassung und Ausblick.....	220
5. Chemie mit Brom(III)-fluorid	226
5.1 Motivation und Zielsetzung.....	226
5.2 Kumulativer Teil	229
5.2.1 The binary lead fluoride Pb_3F_8	229
5.2.2 $PbF[Br_2F_7]$, a Fluoridobromate(III) of a p-Block Metal.....	230
5.2.3 Preparation of Two Quantum-Chemically Predicted, Isomeric $[Br_4F_{13}]^-$ Anions in the Solid State.....	231
5.3 Nicht veröffentlichte Ergebnisse	232
5.3.1 Experimentalteil.....	232
5.3.2 Diskussion	234
5.4 Zusammenfassung	280
5.5 Ausblick.....	284
6. Chemie der Edelmetalle.....	285
6.1 Motivation und Zielsetzung.....	285
6.2 Ergebnisse.....	287
6.2.1 Synthese von Silber(II)-fluorid.....	287
6.2.2 Synthese von Gold(III)-fluorid.....	289
6.2.3 Tetrafluoridoargentate(III).....	290
6.2.4 Syntheseversuche zu Tetrafluoridoargentaten(III)-auraten(III)	301

Inhaltsverzeichnis

6.2.5 Die Verbindung $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$	311
6.3 Zusammenfassung und Ausblick	318
7. Literaturangaben	320
8. Anhang.....	I
8.1 Verwendete Symbole für das Fließschema.....	I
8.2 Literaturangaben zum Strukturfelddiagramm	II
8.3 Temperaturprofile der direkten Fluorierungen	VII
8.4 Pulverröntgendiffraktogramme	XXVIII
8.5 Thermogravimetrie.....	XXXIII
8.6 Kristallographische Daten und Atomkoordinaten.....	XXXIV
8.7 Abdruck der Publikationen	LXIV

1. Einleitung

1.1 Mn(IV)-substituierte Hexafluoridometallate(IV)

Bereits zu Beginn der 1990er Jahre entwickelten *Nakamura* und Mitarbeiter einen LED-Chip, bestehend aus InGaN, welcher blaues Licht mit einer hohen Leuchtkraft emittierte.^[1] Hierfür wurde *Nakamura* 2014 mit dem *Nobel*-Preis für Physik ausgezeichnet. Seither wurde immer mehr an LEDs als Alternative zu den herkömmlichen Wolframdrahtlampen geforscht, wobei eine Erhöhung der Effizienz der weißen LEDs (*light emitting diodes*) und eine Energieeinsparung im Vergleich zu Glühlampen mit Wolframdraht erzielt wurden.^[2] Zur Herstellung einer weißen LED kann ein Phosphor wie beispielsweise $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ eingesetzt werden, welcher durch Anregung mit blauem Licht, gelbes Licht emittiert.^[2] Als Quelle für dieses blaue Licht kann ein InGaN LED-Chip dienen, wie er von *Nakamura* und Mitarbeitern entwickelt wurde.^[1,2] Das kombinierte Licht mehrerer Quellen (LED-Chip + Phosphor) erscheint dann für den Betrachter als weißes Licht.^[2] Anschaulich ist dieser Prozess in Abbildung 1 dargestellt, an welcher auch ersichtlich wird, dass eine Kombination aus einem blauen Chip und einem gelben Phosphor, eine relativ schwache Intensität im Bereich des roten Lichts aufweist.

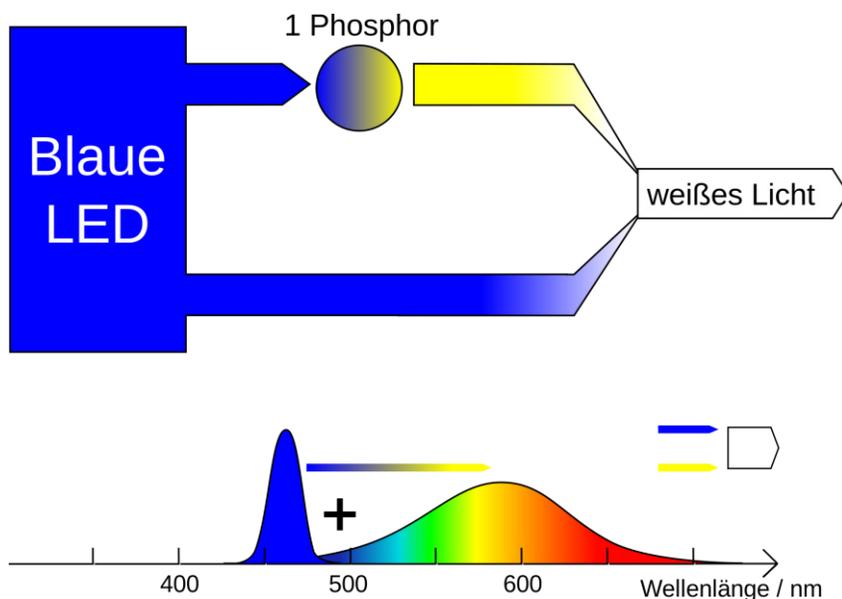


Abbildung 1. Skizze des Funktionsprinzips einer weißen LED, am Beispiel eines blauen LED-Chips und eines gelben Phosphors.^[3]

Einleitung–Mn(IV)-substituierte Hexafluoridometallate(IV)

Daher ist es nötig auch eine rote Komponente dem System beizumischen um ein als natürlich empfundenen Farbspektrum zu erhalten. Hierbei kommen Bandemitter wie Eu^{2+} oder Ce^{3+} dotierte Oxidnitride oder Nitride zum Einsatz,^[4] zu deren Herstellung jedoch hohe Temperaturen und Drücke benötigt werden ($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$: 1600–1800 °C).^[5] Als Alternative können Mn^{4+} -dotierte Verbindungen verwendet werden, welche im Vergleich zu den Nitriden ein stark blauverschobenes Maximum der Lumineszenz aufweisen ($\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$: $\approx 650\text{ nm}$,^[6] $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+} \approx 634\text{ nm}$ ^[7]). Hierbei bieten sich besonders Fluoride als Wirtsstrukturen an, da bei diesen im Vergleich zu Oxiden, welche meist ein Maximum der Rotemission oberhalb von 652 nm aufweisen, das Lumineszenzmaximum weiter blauverschoben ist.^[4] Diese Verschiebung des Maximums hat einen großen Einfluss auf die wahrgenommene Farbe, da die Empfindlichkeit des menschlichen Auges, oberhalb von 564 nm, zu höheren Wellenlängen hin abnimmt (siehe Abbildung 2) und daher bereits eine kleine Verschiebung des Maximums große Auswirkungen auf die wahrgenommene Farbe hat.^[8,9]

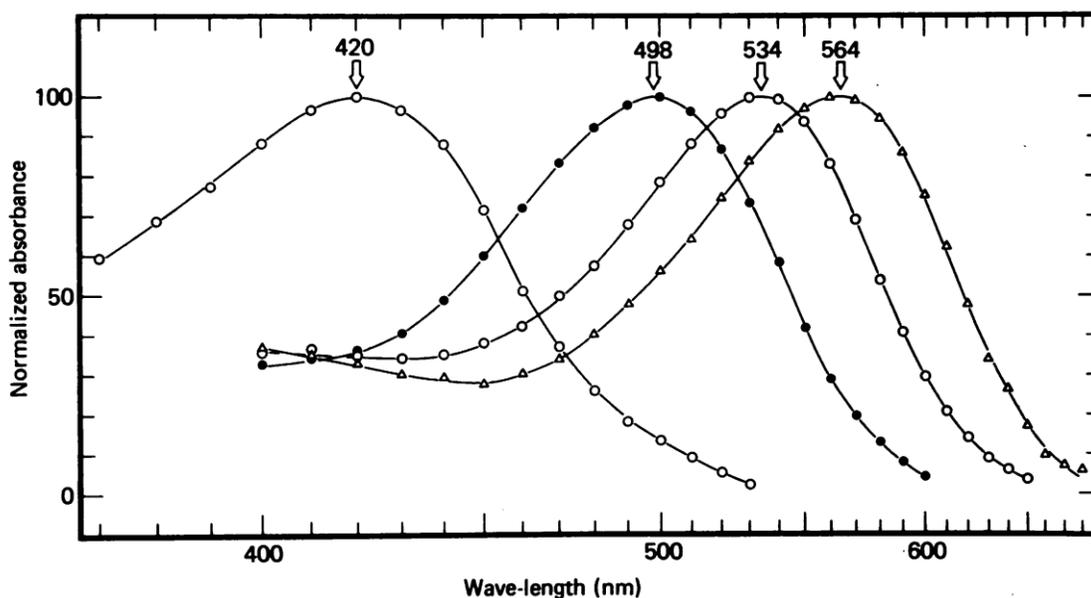


Abbildung 2. Absorptionsspektren (normiert zueinander) der Zapfentypen S (○, 420 nm), M (○, 534 nm) und L (△, 564 nm) sowie der Stäbchen (●, 498 nm), gemessen an einem amputierten menschlichen Auge.^[10]

Das Tagsehen (fotopisches Sehen) verläuft primär über die S-, M- und L-Zapfen des menschlichen Auges.^[11] Hierbei sind die S-Zapfen für blaues, kurzwelliges Licht ($s = short$), die M-Zapfen für grünes Licht ($m = medium$) und die L-Zapfen für langwelliges, rotes Licht ($l = long$) zuständig, was in Abbildung 2 dargestellt ist.^[11] Neben diesen drei Zapfen besitzt das menschliche Auge Stäbchen, welche eine wesentlich höhere Lichtempfindlichkeit als die Zapfen aufweisen und daher primär für das Sehen bei Nacht zuständig sind.^[11] Diese Stäbchen sind jedoch nur in der Lage hell und dunkel zu unterscheiden.^[11]

Der Farbeindruck den eine Verbindung hinterlässt kann in verschiedenen Formaten angegeben werden.^[11] Zum Einen ist das RGB-Farbschema (*red, green, blue*) gebräuchlich, wobei hier die Angabe von rot und grün ausreicht, da die Summe der drei Zahlen so definiert ist, dass diese stets 1 ergibt.^[11] Ein anderes übliches Format ist das CIE-Farbschema (CIE = *Commission Internationale de l'Eclairage*, Internationale Beleuchtungskommission), was nach einem ähnlichen System aufgebaut ist (Abbildung 3).^[11] Die Regenbogenfarben befinden sich auf einer parabelförmigen Kurve in einem xy -Koordinatensystem in dessen Mitte sich die Farbe Weiß befindet.^[11] Auch hier wird die dritte Koordinate (z) rechnerisch erzeugt, wobei die Addition aller drei Koordinaten 1 ergibt.^[11]

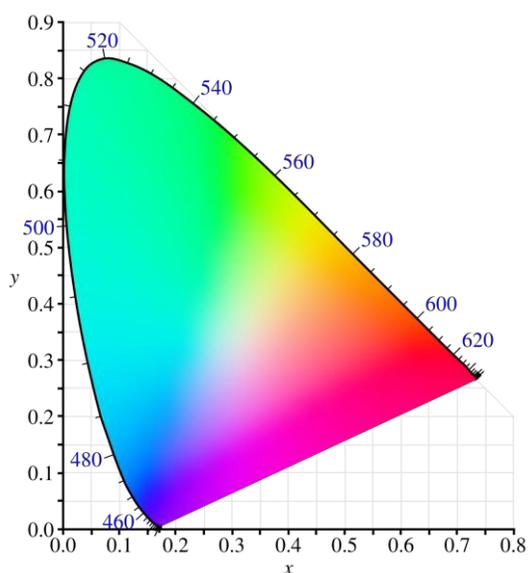


Abbildung 3. CIE-Farbraum dargestellt mit zwei Koordinaten (x und y). Die dritte Koordinate (z) ergibt sich aus $x + y + z = 1$, so können in einem zweidimensionalen Bild alle Farben durch lediglich zwei Koordinaten anschaulich dargestellt werden.^[12]

Einleitung–Mn(IV)-substituierte Hexafluoridometallate(IV)

Aufgrund der relativ starken Blauverschiebung, wurden in den letzten Jahren besonders Hexafluoridometallate(IV) mit Mn^{4+} dotiert.^[9] Die meisten bisher veröffentlichten Phosphore sind hierbei Alkalimetallhexafluoridometallate(IV), welche in Tabelle 1 aufgeführt sind. Hierbei ist festzustellen, dass nahezu alle Verbindungen mit der Zusammensetzung A_2MF_6 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs, M = Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf$), unabhängig der Raumgruppe in welcher sie kristallisieren, durch teilweise Substitution der M^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen Lumineszenz aufweisen.

Tabelle 1. Raumgruppen der bekannten, durch Mn^{4+} -Substitution erhaltene lumineszierende Verbindungen der Zusammensetzung $A_2M^{IV}F_6$. Die angegebenen Literatur bezieht sich auf die phosphoreszierende Verbindung.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Si	$P321 (150)^{[13]*}$	$P321 (150)^{[14,15]}$	$Fm\bar{3}m (225)^{[16]}$	$Fm\bar{3}m (225)^{[17]}$	$Fm\bar{3}m (225)^{[18]}$
Ge	$P321 (150)^*$	$P321 (150)^{[14,15]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[19,20]}$	$P6_3mc(186)^{[21]}$	$Fm\bar{3}m (225)^{[18,20]}$
Sn	$P\bar{3}1m (162)^*$	$P4_2/mnm (136)^{[22]}$		$P\bar{3}m1 (164)^{[23]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[22,24]}$
Pb	$P\bar{3}1m (162)^*$	$P4_2/mnm (136)^*$	$P\bar{3}m1 (164)^*$	$P\bar{3}m1 (164)^*$	$P\bar{3}m1 (164)^*$
Ti	$P4_2/mnm (136)^*$	$P321 (150)^{[15,25]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[25]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[17]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[25]}$
Zr	$P\bar{3}1m (162)^{[2]}$	$P2_1/c (14)^{[26]}$	$C2/c (15)^{[26]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[27]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[28]}$
Hf				$P\bar{3}m1 (164)^{[29]}$	$P\bar{3}m1 (164)^{[29]}$

* $Li_2SiF_6:Mn$ wurde durch C. Stoll im AK Huppertz erstmals synthetisiert und durch Beiträge zu der Veröffentlichung von unserer Seite, ist diese im kumulativen Teil dieser Arbeit zu finden. $A_2PbF_6:Mn$, $Li_2GeF_6:Mn$, $Li_2SnF_6:Mn$ sowie $Li_2TiF_6:Mn$ sind aus dieser Arbeit entstanden und das Manuskript zur Veröffentlichung befindet sich ebenfalls im kumulativen Teil dieser Arbeit.

Auch lumineszierende Verbindungen mit Kombinationen zweier Alkalimetallen wie $KNa[M^{IV}F_6]:Mn^{4+}$ ($M^{IV} = Si,^{[30]} Sn^{[31]}$), $(Na_{1.5}Li_{0.5})[SiF_6]:Mn^{4+}$ ^[32] oder zwei M^{4+} -Kationen wie $Na_2[Ge_{0.5}Si_{0.5}F_6]:Mn^{4+}$,^[33] $Na_2[Ti_{0.5}Ge_{0.5}F_6]:Mn^{4+}$ ^[33] oder $K_2[Ge_{0.5}Si_{0.5}F_6]:Mn^{4+}$ ^[34] sind bekannt. Desweiteren wurden auch Phosphore wie $K_3M^{IV}F_7:Mn^{4+}$ ($M = Si,^{[35]} Zr,^{[36]} Hf^{[37]}$), $Na_3ZrF_7:Mn^{4+}$,^[38] $A_3SiF_7:Mn^{4+}$ ($A = Rb, Cs$ und Kombinationen daraus),^[39] $Na_5Zr_2F_{13}:Mn^{4+}$ ^[40] und $KTeF_5:Mn^{4+}$ ^[41] beschrieben, bei welchen ebenfalls Alkalimetalle als Kationen zum Einsatz kommen. Unter den Erdalkalimetallen, sind bisher nur $BaM^{IV}F_6:Mn^{4+}$ ($M^{IV} = Si,^{[42]} Ge,^{[43]} Sn,^{[44]} Ti^{[45]}$), $Ba_5AlF_{13}:Mn^{4+}$ ^[46] und $Ba_2ZrF_8:Mn^{4+}$ ^[47] beschrieben. Mit anderen Metall(II)-Kationen wurden für die Hydrate $ZnMF_6 \cdot 6H_2O:Mn^{4+}$ ($M = Si,^{[48]} Ge,^{[49]} Sn,^{[50]} Ti^{[51]}$) lumineszierende Verbindungen erhalten. Es sind jedoch nicht nur Metall(IV)-Kationen durch Mn^{4+} substituierbar, denn auch einige Beispiele für Fluoridometallate(III) und Fluoridometallate(V), welche durch teilweisen Einbau von Mn^{4+} -Ionen rote Lumineszenz aufweisen und deren Koordinationszahl am Metall(III)-, bzw. Metall(V)-Atom von sechs abweicht, sind berichtet.^[9]

1.1.1 Lumineszenz von Mn(IV)-dotierten Verbindungen

Der Begriff Lumineszenz beschreibt die Emission von wahrnehmbarem Licht, als Folge einer Energiezufuhr.^[52] Hierbei wird zwischen Fluoreszenz, welche nur wenige Nanosekunden nachdem die Quelle erlischt ebenfalls abklingt, und Phosphoreszenz, welche bis hin zu einigen Stunden anhalten kann, unterschieden.^[52] Bei beiden Prozessen wird das Molekül durch Energiezufuhr in einen angeregten Zustand überführt, aus welchem es erst durch strahlungslose Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie, in den Schwingungsgrundzustand eines angeregten Zustands übergeht.^[52] Anschließend folgt bei der Fluoreszenz der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands in den elektronischen Grundzustand des Moleküls, welcher durch Lichtabgabe beobachtet werden kann.^[52] Bei der Phosphoreszenz findet zuvor ein *intersystem crossing* (ISC) statt, wobei eine Spinumkehr durch einen strahlungslosen Übergang zwischen elektronisch angeregten Zuständen stattfindet.^[52] Dadurch findet der Übergang in den Grundzustand des Moleküls von einem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands mit anderer Multiplizität als die des Grundzustands statt.^[52] Dieser Übergang ist spinverboten, weshalb dieser Übergang sehr langsam stattfindet und die wesentlich längere Lebensdauer der Phosphoreszenz erklärt.^[52]

Die Lumineszenz bei mit Mn^{4+} -substituierten Fluoriden, und von Hexafluoridomanganaten(IV) an sich,^[53] kann anhand des *Tanabe-Sugano*-Diagramms in Abbildung 4 gezeigt werden.

Einleitung–Mn(IV)-substituierte Hexafluoridometallate(IV)

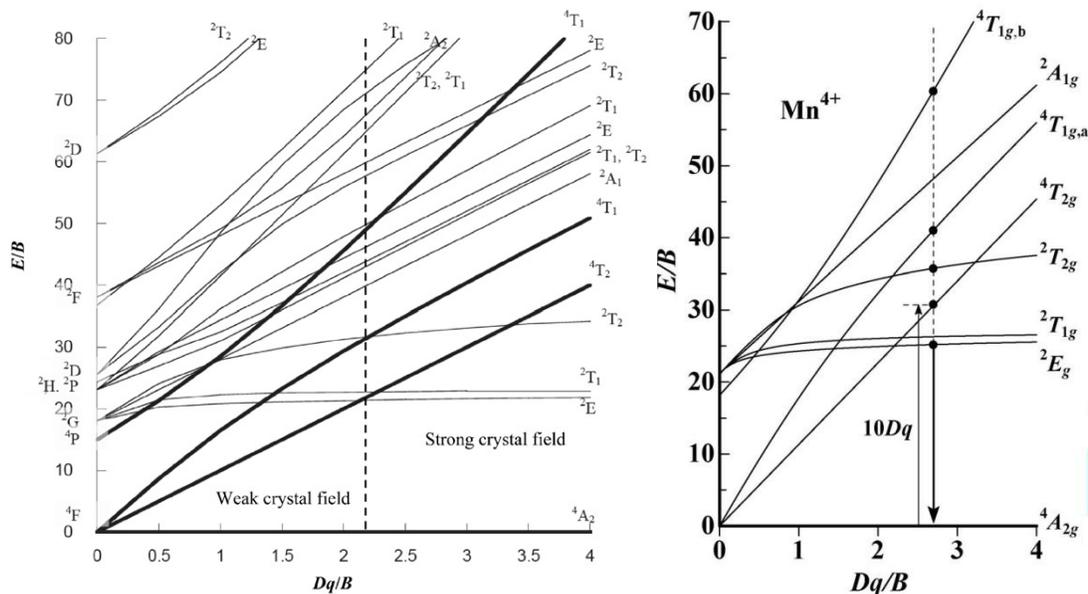


Abbildung 4. Tanabe-Sugano Diagramm für ein oktaedrisches Ligandenfeld eines d^3 -Systems.^[54] Auf der rechten Seite ist ein Ausschnitt gezeigt, in welchem die Anregung und der für die Lumineszenz von mit Mn^{4+} -substituierten Leuchtstoffen verantwortliche Übergang eingezeichnet sind.^[9]

Auf der linken Seite des Diagramms sind die acht Energieniveaus, welche sich aus der LS-Kopplung für ein d^3 -System ergeben, unabhängig von der Umgebung der Liganden aufgeführt. Diese Energieniveaus spalten durch ein angenommenes Oktaederfeld, abhängig von dessen Stärke ($10Dq$), unterschiedlich stark auf, was anhand des Kurvenverlaufs zu sehen ist. Auf der rechten Seite der Abbildung 4 ist ein kleiner Ausschnitt aus diesem Diagramm gezeigt, in welchem die Übergänge für Mn^{4+} -dotierte Fluoride eingezeichnet sind. Wie zu erkennen ist, findet die Anregung durch UV-Strahlung ($\approx 360\text{nm}$) oder blaues-Licht ($\approx 460\text{nm}$) in das ${}^4T_{1g}$ - oder ${}^4T_{2g}$ -Niveau statt.^[55] Die zu beobachtende Lumineszenz erfolgt dann aus dem 2E_g -Niveau, womit zuvor ein ISC stattfinden muss und durch den sowohl paritäts- als auch spinverbotenen Übergang von ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ eine Phosphoreszenz beobachtet wird.^[9,24] Hierbei sind im Fall von $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (KSF) sieben Emissionslinien bei ≈ 598 , ≈ 609 , ≈ 612 , ≈ 620 , ≈ 631 , ≈ 635 und $\approx 648\text{nm}$ zu beobachten, welche den $\nu_3(t_{1u})$, $\nu_4(t_{1u})$, $\nu_6(t_{2u})$, *zero-phonon-line* (ZPL), $\nu_6(t_{2u})$, $\nu_4(t_{1u})$ und $\nu_3(t_{1u})$ Schwingungszuständen zugeordnet werden können.^[7,9] Je höher die Symmetrie des Komplexions ist, desto weniger intensiv ist die ZPL ausgeprägt und daher bei KSF kaum zu beobachten.^[9]

Die beobachteten Banden sind sowohl temperatur- als auch druckabhängig.^[9] So verschiebt sich die ZPL bei tiefen Temperaturen etwas ins Rote und wird intensiver, wohingegen die Intensität der anderen Banden zurückgeht und insgesamt daher ein Intensitätsverlust bei sinkender Temperatur zu beobachten ist.^[9] Jedoch auch bei einer Temperaturerhöhung tritt aufgrund von thermischem Quenching ebenfalls eine Verringerung der Intensität aller Banden auf, wodurch jede Verbindung ein Intensitätsmaximum in Abhängigkeit der Temperatur aufweist.^[9] Dieses thermische Quenching kann durch die höhere Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs durch Erhöhung der Temperatur erklärt werden.^[9] Zudem nimmt die Intensität mit steigendem Druck ab, da sich der Abstand zwischen dem Angeregten- und dem Grundzustand verringert und so die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang zwischen diesen beiden Niveaus erhöht wird.^[9] Eine Druckerhöhung führt zudem zu einer Verschiebung der Emission zu höheren Wellenlängen.^[9] Ein weiterer Einfluss auf die Intensität der Phosphoreszenz ist durch die Konzentration der Lumineszenzzentren gegeben.^[9] Sind hier zu wenige Mn^{4+} -Ionen vorhanden, ist die Intensität gering. Zu viele Lumineszenzzentren hingegen können zu einem strahlungslosen Energieübertrag von einem Zentrum auf ein anderes führen, wodurch eine Verringerung der Intensität der Emission eintritt.^[9]

Die Stärke des Ligandenfelds und Struktur des Koordinationspolyeders verändern ebenfalls das zu beobachtende Lumineszenzspektrum,^[9] wobei die Stärke die Lage der Banden, und die Struktur die Anzahl der möglichen Banden ändert.^[9] Hierbei sind bei einer weniger symmetrischen Koordination der Lumineszenzzentren mehr Banden zu erwarten, als bei hochsymmetrischen, wie beispielsweise der Oktaedersymmetrie ($m\bar{3}m$) in KSF, welches im K_2PtCl_6 -Typ kristallisiert.^[9]

1.1.2 Synthese von Mn(IV)-dotierten Phosphoren

Der, auch bereits in technischen Produkten eingesetzte,^[56] Mn⁴⁺-dotierte Phosphor K₂SiF₆:Mn⁴⁺, kann durch Umsetzung von elementarem Silizium mit Kaliumpermanganat in Flusssäure erhalten werden.^[7,16,57] Eine weitere Möglichkeit, bei welcher die Dotierungskonzentration beeinflusst werden kann, ist, zuerst die Wirtsverbindung, wie beispielweise K₂SiF₆ herzustellen, und diese anschließend gemeinsam mit K₂MnF₆ als Manganquelle, aus Flusssäure umzukristallisieren. Hierbei kann K₂SiF₆ nach Gleichung (1.1) und K₂MnF₆ nach Gleichung (1.2) dargestellt werden.^[20,24,58,59]



Es ist jedoch auch möglich beide Verbindungen direkt in Flusssäure zu erzeugen, indem SiO₂, KF und KMnO₄ gemeinsam in Flusssäure gelöst werden und H₂O₂ zugegeben wird, wodurch das Permanganat zum [MnF₆]²⁻-Anion reduziert wird und gemeinsam mit den [SiF₆]²⁻-Ionen und dem Überschuss an gelöstem KF als K₂SiF₆:Mn⁴⁺ ausfällt.^[60–64] Synthesen ohne den Einsatz von Flusssäure verwenden H₃PO₄ und KHF₂^[65] oder NH₄F und HCl^[66] und erzeugen so HF während der Reaktion. Auf festkörperchemischen Routen kann beispielsweise K₃SiF₇:Mn⁴⁺ durch Mörsern von KHF₂, K₂SiF₆ und K₂MnF₆ und anschließendem Erhitzen des Gemenges in einem H₂/N₂-Strom,^[35] oder K₂TiF₆:Mn⁴⁺ durch Erhitzen eines Gemenges aus KHF₂, K₂TiF₆ und K₂MnF₆ in einem Teflongefäß, hergestellt werden.^[67] Eine Verwendung von elementarem Fluor zur Synthese von Leuchtstoffen wurde bei der Synthese von Cs₂SnF₆:Mn⁴⁺ bereits 1978 von *Paulusz* beschrieben, welcher ein Gemenge aus CsCl, Cs₂SnCl₆ und MnCl₂·4H₂O bei 350 °C in einem Fluorstrom umsetzte und dadurch eine lumineszierende Verbindung erhielt.^[24]

1.1.3 Synthese von Hexafluoridomanganaten(IV)

Sollen Hexafluoridomanganate(IV) als Edukte eingesetzt werden, so gibt es außer der in Gleichung (1.2) beschriebenen Synthese noch einige weitere Möglichkeiten diese zu erhalten. In reiner Form sind die Alkalimetallhexafluoridomanganate(IV) gelbe Pulver welche luftstabil sind, sich jedoch bereits durch "geringe Verunreinigungen" an feuchter Luft unter Braunfärbung zersetzen sollen.^[68] K_2MnF_6 wurde erstmals 1899 beschrieben,^[69] welches ausgehend von Kaliumpermanganat durch Reduktion mit Wasserstoffperoxid aus Flusssäure hergestellt wurde. Alternativ lässt sich auch MnO_2 in 60–80%iger Flusssäure unter Zugabe von KF zum K_2MnF_6 umsetzen.^[70] Ebenfalls eine Synthese in wässriger Lösung ist die elektrolytische Oxidation von Mn^{X+} -Ionen in Flusssäure, wobei durch Zugabe von KF das K_2MnF_6 ausgefällt werden kann.^[70,71] Eine Synthese im heißen Fluorstrom ist ebenfalls möglich, hierzu wird ein Gemenge einer Alkalimetallverbindung, häufig ein Halogenid, mit einer Manganverbindung, unabhängig deren Oxidationsstufe, umgesetzt.^[68,72–76] Hierbei eignen sich sämtliche Verbindungen, welche im Fluorstrom nur gasförmige Nebenprodukte ergeben, wie beispielsweise Ammoniumverbindungen, Halogenide oder Sulfate. Da die stabilste Oxidationsstufe des Mangans bei den erhöhten Temperaturen der Fluorierung +IV ist, können sogar Permanganate verwendet werden, welche sich während der Synthese zersetzen.

Bei Raumtemperatur lässt sich K_2MnF_6 durch eine Umsetzung von MnF_2 oder MnF_3 und KF in wasserfreiem HF und einem F_2 -Überdruck unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe erzeugen, so wie auch MnF_4 auf diesem Weg dargestellt werden kann.^[77] Alternativ zu elementarem Fluor kann auch Krypton(II)-fluorid als Oxidationsmittel in wasserfreiem HF verwendet werden.^[78] Als weiteres Lösungs- und Oxidationsmittel zur Synthese von Hexafluoridomanganaten(IV) ist Brom(III)-fluorid beschrieben, so wurde beispielsweise $Mn(IO_3)_2$ mit Kaliumfluorid sowie $KMnO_4$ mit KCl in BrF_3 umgesetzt und bei beiden Reaktionen K_2MnF_6 erhalten.^[71]

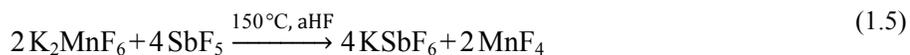
1.2 Vorkommen und Darstellung von Fluor

Der Name des Elements Fluor (*lat.* = Fluss) leitet sich von dem, seit dem Mittelalter als Flussmittel für die Eisengewinnung verwendeten, Mineral Flussspat (CaF_2) ab.^[79,80] In der Natur kommt Fluor überwiegend gebunden in Form des Fluoridanions in Mineralen vor, wobei der Flussspat, das am häufigsten anzutreffende Mineral ist.^[79] Neben diesem kommt das Fluoridanion ebenfalls in Kryolith (Na_3AlF_6), Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), Sellait (MgF_2), Villiaumit (NaF) und Bastnäsit ($((\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F})$) vor.^[79] Dass Fluor auch elementar in der Natur vorkommt war lange umstritten, jedoch konnte es in einer violett-schwarzen Variation des Flussspats, welcher in Wölsendorf gefunden wurde, sowie im Villiaumit, nachgewiesen werden.^[81] Dieses entsteht bei der Bestrahlung der Minerale durch in der Lagerstätte vorkommende Uran- und Thoriumerze wobei neben F_2 auch metallisches Ca entsteht, welches für die dunkle Farbe des Flussspats verantwortlich ist.^[81]

Für die Synthese von elementarem Fluor wurde *Henri Moissan* 1906 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet, womit seit dieser erfolgreichen Synthese 1886 das letzte der nicht radioaktiven Halogene in elementarer Form dargestellt wurde.^[79,82] Die Synthese wurde durch eine Elektrolyse einer Mischung aus HF und Kaliumfluorid in einem U-Rohr aus Platin unter Verwendung zweier Platin-Iridiumelektroden durchgeführt. Auch heute wird Fluor noch über diese Syntheseroute dargestellt, wobei die Apparatur, welche zugleich die Kathode darstellt, aus Stahl oder Monel und die Anode aus graphitfreiem Kohlenstoff besteht.^[83] Durch Schmelzen von KHF_2 kann die Elektrolyse bei 200–280 °C durchgeführt werden und eine Kühlung, wie bei Moissan auf –23 °C, ist nicht nötig.^[83–85] Dies führt jedoch zu stärkerer Korrosion an allen Bauteilen, so dass häufig ein KF:HF Verhältnis von etwa 1:2 und eine Temperatur von 70 °C verwendet wird.^[83–85] Vorarbeiten zu dieser elektrolytischen Darstellung von Fluor wurden durch *Edmond Frémy* 1855 geleistet, welcher die Schmelzflusselektrolyse von CaF_2 in einer Platinapparatur durchführte.^[86] Hierbei beobachtete er die Abscheidung von metallischem Calcium und eine Gasentwicklung, wobei das entstandene Gas nicht isolieren werden konnte, da es durch die für die Elektrolyse benötigten hohen Temperaturen rasch mit der Apparatur reagierte.^[86]

Es dauerte weitere 100 Jahre bis *Karl Otto Christe* Fluor erstmals auf chemischem Weg isolieren konnte.^[87] *Christe* nutze die Eigenschaft einiger Fluoride bei erhöhten Temperaturen F_2 abzuspalten, wobei bis dahin meist so hohe Temperaturen nötig waren, dass das Fluor direkt mit den Reaktionsgefäßen reagierte.^[88–90] Durch die Umsetzung von K_2MnF_6 mit SbF_5 erhielt er das thermisch instabile MnF_4 , welches sich bereits bei 150 °C unter Fluorabspaltung zersetzt.^[87]

Dieses K_2MnF_6 lässt sich durch die Reduktion von $KMnO_4$ mit H_2O_2 aus KF-haltiger Flusssäure erhalten,^[70] wobei das SbF_5 durch die Umsetzung von $SbCl_5$ mit Fluorwasserstoff dargestellt werden kann.^[87] Somit ist für keines der benötigten Edukte der Einsatz von elementarem Fluor nötig und alle ablaufenden Reaktionen sind in den Gleichungen (1.3)–(1.6) aufgeführt. Jedoch ist diese Synthese auch äußerst aufwendig und elementares Fluor wird technisch weiterhin über die von *Moissan* beschriebene Elektrolyse hergestellt.^[84]



Erst vor kurzen zeigten *Matsumoto* und Mitarbeiter, dass Fluor auch durch eine Elektrolyse bei Raumtemperatur ausgehend von einer gesättigten Lösung von CuF_2 in $\text{Cs}[(\text{HF})_{2,45}\text{F}]$ dargestellt werden kann. Hierbei wurde an der Nickel-Anode F_2 mit einer Reinheit von etwa 99 % erhalten und das CuF_2 an der Kupfer-Kathode als elementares Kupfer abgeschieden.^[91]

1.3 Halogenfluoride

Fluor ist das reaktionsfähigste aller Elemente und kann unter geeigneten Bedingungen mit allen anderen Elementen außer den Edelgasen Helium, Neon und Argon reagieren.^[79,82] So reagiert es auch mit den anderen Halogenen und wie aufgrund der höheren Elektronegativität von Fluor im Vergleich zu den anderen Halogenen zu erwarten, bilden sich Halogenfluoride aus. Hierbei wurde bisher von zehn Verbindungen berichtet worin das Zentralatom ungerade Oxidationsstufen zwischen +I und +VII aufweist. Für die Oxidationsstufen +I, +III und +V sind XF ,^[92–96] XF_3 ^[97–100] und XF_5 ^[101–103] für $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I , bekannt. Wohingegen mit der höchsten Oxidationsstufe lediglich das IF_7 berichtet wurde.^[104] Der räumliche Bau dieser Moleküle lässt sich, wie auch der derer Anionen und Kationen, welche formal durch Abstraktion beziehungsweise Addition eines Fluoridions gebildet werden können, besonders gut mit dem VSEPR-Modell beschreiben.^[105–107] In einigen Fällen sind außerdem mehrkernige Ionen beschrieben, welche formal durch Addition eines Halogenfluorids an ein Anion oder Kation des gleichen Halogenfluorids gebildet werden. Eine Übersicht aller bisher beschriebenen Halogenfluoride und derer Anionen sowie Kationen ist in Tabelle 2 gegeben.

Zur Synthese der Halogenfluoride können die Elemente miteinander umgesetzt werden, wobei durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann, welches Fluorid erhalten wird. Beispielsweise führt die Umsetzung von Brom mit Fluor bei Raumtemperatur zu BrF_3 und bei hohen Temperaturen zu BrF_5 .^[100,102] Jedoch wurde reines BrF so wie auch das IF bisher nicht isoliert.^[93,108] Außerdem sind zwar die $[\text{XF}_6]^+$ -Kationen für $X = \text{Cl}$ ^[109,110] und Br ^[110–112] bekannt, jedoch konnte bisher kein ClF_7 oder BrF_7 dargestellt werden.

Alle Halogenfluoride sind starke Oxidationsmittel wobei mit steigender Oxidationsstufe die Oxidationskraft zunimmt und die Chloride tendenziell stärkere Oxidationsmittel als die Bromide und diese stärkere Oxidationsmittel als die Iodide sind.^[108] Obwohl daher zu erwarten wäre dass ClF_5 das stärkste Oxidationsmittel unter den Halogenfluoriden ist, ist es jedoch, aufgrund der räumlichen Abschirmung des Cl-Atoms durch die F-Atome, das ClF_3 .^[79] Aufgrund dieser starken Oxidationskraft dieser Verbindungen wurden insbesondere ClF_3 , ClF_5 und BrF_5 als Oxidationsmittel in Raketenreibstoffen untersucht.^[113,114]

Tabelle 2. Übersicht über die bisher berichteten Halogenfluoride und derer Anionen und Kationen, welche formal durch Addition oder Subtraktion eines Fluoridions gebildet werden. Ebenso sind die, durch formale Addition eines Halogenfluorids an ein bestehendes Anion oder Kation gebildete, mehrkernige Halogenfluoride aufgeführt.

	ClF _x			BrF _x			IF _x		
	Kation	Anion		Kation	Anion	Kation	Anion		
+ I	ClF ^[92]	[Cl ₂ F] ^{+[115,116]}	[ClF ₂] ^{-[117,118]}	BrF ^[93,94]		BrF ₂ ^{-[119,120]}	IF ^[95,96]	[IF ₂] ^{-[121,122]}	
+ III	ClF ₃ ^[98]	[ClF ₂] ^{+[123,124]}	[ClF ₄] ^{-[121,125,126]} [Cl ₃ F ₁₀] ^{-[127]}	BrF ₃ ^[100]	[BrF ₂] ^{+[128,129]} [Br ₂ F ₅] ^{+[130]} [Br ₃ F ₈] ^{+[130]}	[BrF ₄] ^{-[131,132]} [Br ₂ F ₇] ^{-[133,134]} [Br ₃ F ₁₀] ^{-[134]} [Br ₄ F ₁₃] ^{-[135]}	IF ₃ ^[97]	[IF ₂] ^{+[96,97]} [IF ₄] ^{-[97,121]} [IF ₅] ^{2-[136]}	
+ V	ClF ₅ ^[101]	[ClF ₄] ^{+[137-139]}	[ClF ₆] ^{-[140]}	BrF ₅ ^[102]	[BrF ₄] ^{+[141,142]}	[BrF ₆] ^{-[143]}	IF ₅ ^[103]	[IF ₄] ^{+[142,144]} [IF ₆] ^{-[145-147]} [I ₂ F ₁₂] ^{-[148,149]} [I ₃ F ₁₆] ^{-[143,147]}	
+ VII		[ClF ₆] ^{+[109,110]}			[BrF ₆] ^{+[110-112]}		IF ₇ ^[104]	[IF ₆] ^{+[110,150,151]} [I ₄ F ₂₄] ^{-[148]} [IF ₈] ^{-[152,153]}	

2. Arbeitstechniken

Einige der in dieser Arbeit hergestellten Fluoride sind hydrolyseempfindlich was deren Handhabung unter weitestgehendem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit erfordert. Daher werden in diesem Kapitel die verwendeten Arbeitstechniken zur Handhabung von luftempfindlichen Substanzen genauer erläutert.

Aufgrund der hohen Reaktivität von elementarem Fluor, wasserfreiem Fluorwasserstoff und Brom(III)-fluorid muss deren Handhabung in speziellen Apparaturen aus Metall oder Kunststoff durchgeführt werden. Der Aufbau und die Bedienung dieser Apparaturen sind ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben.

2.1 Arbeiten unter Luftausschluss

2.1.1 Reinigung des Schutzgases

Für die Arbeiten unter Schutzgas wird bevorzugt Argon verwendet, da es im Gegensatz zu Stickstoff oder anderen Schutzgasen unter den hier verwendeten Bedingungen völlig inert ist. Ein weiterer Vorteil von Argon ist seine spezifische Dichte. Diese ist höher als die von Stickstoff und Luft,^[11] wodurch sich ein Schutzgaspolster in den Reaktionsapparaturen bildet. Ein Nachteil besteht darin, dass Argon durch seinen Schmelzpunkt von 83,95 K bei 1 bar^[11] mit flüssigem Stickstoff einkondensiert werden kann, was beim anschließenden Erwärmen zu einem Überdruck in den Reaktionsgefäßen führen kann. Daher ist darauf zu achten, dass mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsgefäße nicht zugleich mit Argon gespült werden.

Um die Reinheit des Argon 5.0 (*Praxair*) zu erhöhen wird dieses vor Eintritt in entsprechende Schutzgasanlagen gereinigt. Hierbei durchläuft das Argon zuerst einen Blasenähler, welcher mit Paraffinöl gefüllt ist und zur Überprüfung der Flussrate dient. Anschließend passiert es eine Reihe von vier Trockensäulen, welche nach absteigendem Wasserpartialdruck des jeweiligen Trockenmittels (Silikagel, KOH-Schuppen, 4 Å Molsieb, SICAPENT[®]) angeordnet sind.^[154] Im Anschluss an die Trockensäulen befindet sich ein Quecksilberüberdruckventil, welches zum einen zur Überprüfung des in der Anlage üblichen Überdrucks dient, und zum anderen die Zerstörung der Anlage bei unerwarteter Druckerhöhung verhindert. Kurz vor dem Eintritt in die Schutzgasanlagen wird das Argon durch ein Kieselglasrohr, welches auf 800 °C erhitzt und mit einem Ti-

tanschwamm gefüllt ist, geleitet, wobei die verbleibenden Verunreinigungen wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenwasserstoffe mit dem Titan reagieren.^[155] Das so gereinigte Argon wird über Glasrohre, welche mit Normschliffen (*Ramsay-Fett*, *Oerlikon Leybold-Vacuum*, max. Arbeitstemperatur 30 °C) aneinander gesetzt, oder miteinander verschmolzen sind, in die Schutzgasanlage geleitet. Eine Skizze der kompletten Trocknungsanlage ist in Abbildung 5 gezeigt.

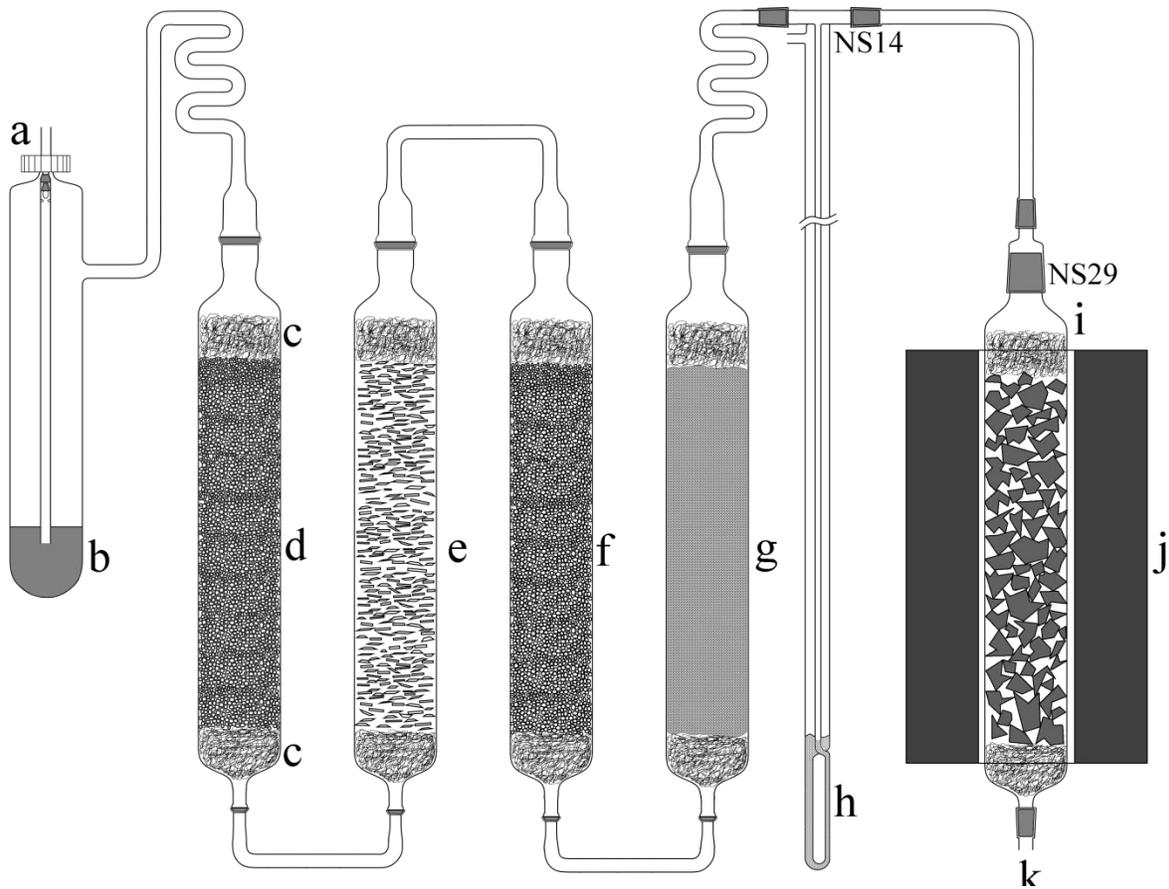


Abbildung 5. Zeichnung einer der verwendeten Anlagen zur Trocknung des Argons vor dessen Verwendung in den Schutzgasanlagen. a: Eingang des Argon 5.0, b: Paraffinöl, c: Glaswolle, d: Silikagel, e: Kaliumhydroxidschuppen, f: Molsieb, g: SICAPENT®, h: Quecksilberüberdruckventil, i: Kieselglasrohr mit Titanschwamm, j: Rohrfen, k: Anschluss an die Schutzgasapparatur.

2.1.2 Schutzgasanlage

Für das Arbeiten unter Schutzgas oder am Feinvakuum wird eine Schutzgasanlage aus Glas verwendet. Eine Skizze einer solchen Anlage befindet sich in Abbildung 6.

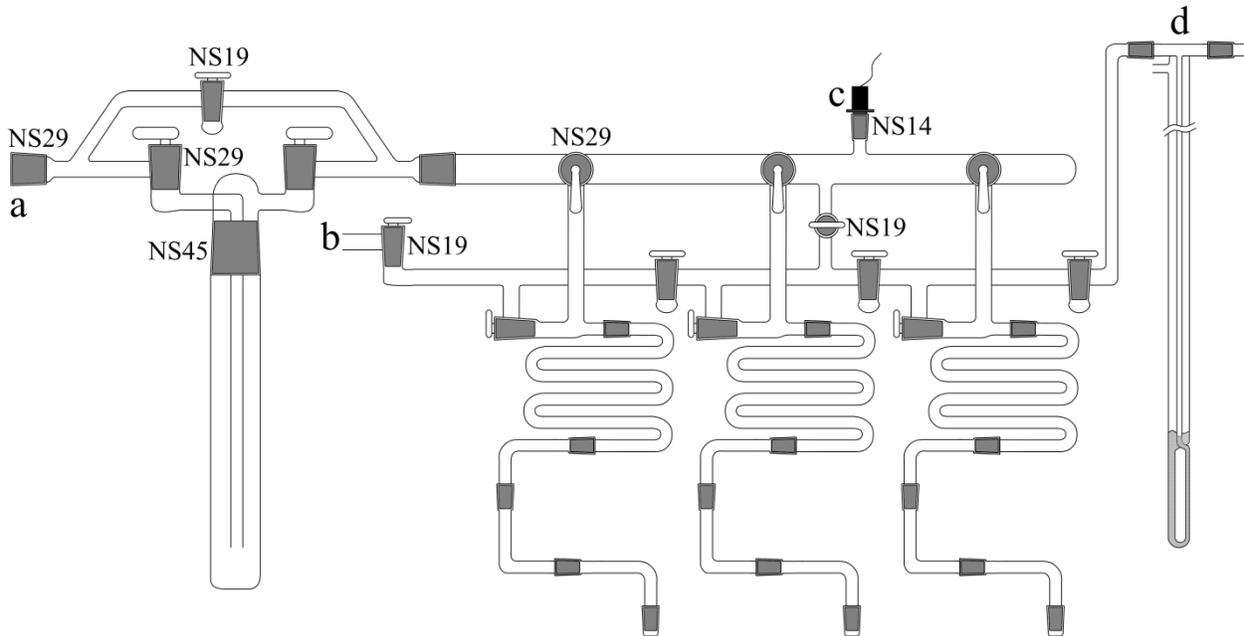


Abbildung 6. Zeichnung einer Schutzgasanlage zum Arbeiten mit luftempfindlichen Verbindungen. a: Vakuumanchluss (Drehschieberpumpe), b: Anschluss für gereinigtes Argon, c: Druckmessgerät nach Pirani, d: Quecksilberüberdruckventil mit zusätzlichem Anschluss für weitere Gase.

Bei den Schutzgasanlagen wird auf Gummischläuche verzichtet, da Gase durch die Wände dieser Schläuche diffundieren können. Eine Berechnung der Diffusion durch Butylkautschukschläuche ist in der Masterarbeit von *M. Fichtl* gegeben.^[156] Desweiteren können sich auch Gase, welche in der Schutzgasanlage eingesetzt werden, im Kunststoff der Schläuche lösen und somit lange Zeit zur Verunreinigung der Schutzgasatmosphäre beitragen. Anstelle von Gummischläuchen werden aus diesem Grund Glaswinkelstücke verwendet, welche mit Kegelschliffen (*Ramsay-Fett*, *Oerlikon Leybold-Vacuum*) aneinander gesetzt sind. Vor den Glaswinkelstücken befindet sich eine Glasrohrspirale, welche dem Abbau mechanischer Spannung und der Vibrationsdämpfung dient. Die Abgriffe aus Glaswinkelrohren werden zudem nur im Argon-Gegenstrom geöffnet. So wird die Atmosphäre innerhalb der Apparatur möglichst rein gehalten. Die Apparatur besteht aus einem Argon- und einem Vakuumstrang, welche so voneinander getrennt sind, dass auf den Einsatz von Dreiwegehähnen verzichtet werden kann und die wesentlich dichteren Eckhähne Verwen-

dung finden. Durch die zusätzlichen Sackhähne im Argonstrang der Anlage ist es außerdem möglich, das Argon von einem Teil der Apparatur abzutrennen und andere Gase anzuschließen.

Zur Kontrolle des Unterdrucks befindet sich auf der Vakuumseite der eingesetzten Schutzgasanlagen ein Druckmessgerät nach *Pirani* (beispielsweise *Vacuubrand* VAP5 oder *Thyracont* VD84). Vor dem Anschluss der Drehschieberpumpe (beispielsweise *Edwards* RV5 oder *Vacuubrand* RZ9) an die Schutzgasanlage befindet sich eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle, um Ölnebel der Pumpe auszufrieren, wodurch ein ölfreies Vakuum erzeugt werden kann. Die Kühlfalle besitzt außerdem einen Bypass über welchen, beim Ausschalten der Pumpe, der Unterdruck mit Argon ausgeglichen wird ohne Argon in der Kühlfalle zu kondensieren. Hierfür und zum Nachfetten sämtlicher Hähne im Argon-Gegenstrom ist es durch einen Sackhahn möglich den Argonstrang mit dem Vakuumstrang zu verbinden. Werden Lösungsmittelreste destilliert wird eine weitere Kühlfalle an den Abgriffen angeschlossen um eine Verunreinigung der Atmosphäre innerhalb der Anlage zu verringern.

2.1.3 Handschuhkasten

Das Abwiegen, Umfüllen oder Mörsern von Proben wird großteils in Handschuhkästen der Firma *M. Braun Inertgassysteme GmbH* unter Argon-Atmosphäre (Argon 5.0, *Praxair*) durchgeführt. Hierbei stehen Handschuhkästen aus Stahl zur Verfügung. Die vordere Scheibe besteht aus Acrylglas, wobei in diese zwei armlange Buthylkautschuk-Handschuhe (North 8B3032, *Honeywell*) eingelassen sind. Die Atmosphäre innerhalb des Handschuhkastens wird ständig umgewälzt und durch einen Kupfer-Katalysator und einen mit Molsieb befüllten Absorber weitestgehend von eindringendem Sauerstoff und Wasser befreit.^[157]

An der Seite des Kastens ist eine evakuierbare Schleuse angebracht, durch welche Proben und Geräte in den Handschuhkasten gebracht werden können. Hierfür ist diese, bevor die Tür von innen geöffnet wird, dreimal zu evakuieren und mit Argon zu fluten (sekurieren). Beim Einschleusen geschlossener Gefäße, die dem entstehenden inneren Überdruck von einer Atmosphäre nicht standhalten, sind diese zuvor zu evakuieren. Da die Umwälzung nur im Innenraum der Box stattfindet, nicht jedoch in der Schleuse und diese beim Öffnen der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt ist, befindet sich an den Innenoberflächen der Schleuse immer mehr Feuchtigkeit als im Innenraum des Handschuhkastens. Aus diesem Grund ist die Schleusentür immer für die kurzmöglichste Zeit zu öffnen, um den Feuchtigkeitseintritt auf ein Minimum zu reduzieren. Es tritt jedoch immer etwas Feuchtigkeit, Sauerstoff und Stickstoff beim Schleusen aber auch durch Diffusion durch die Kunststoffhandschuhe in die Box ein. Außerdem können sich Gase, wie beispielsweise Stickstoff, welche nicht durch die Gasreinigung absorbiert werden in dem Handschuhkasten anreichern.

Im Allgemeinen sind die Arbeitsbedingungen an der Schutzgasanlage stets inerte als die Bedingungen im Handschuhkasten. Dies ergibt sich daraus, dass sämtliche verwendete Glasgeräte ausgeheizt und sekuriert werden können, wohingegen dies mit den Oberflächen im Handschuhkasten nicht möglich ist und diese daher stets mehr Feuchtigkeit aufweisen als ein gut ausgeheiztes Glasgefäß. Im Umgang mit sehr empfindlichen Proben ist daher die Verwendung der Schutzgasanlage, wann immer möglich, zu bevorzugen.

2.1.4 Reaktionsgefäße aus Glas

Das für die Arbeiten unter Schutzgas standardmäßig verwendete *Schlenk*-Rohr ist in Abbildung 7 gezeigt. Dieses ist mit einem NS29-Kernschliff ausgestattet, sodass Substanzen beim Befüllen oder Entleeren des *Schlenk*-Rohrs nicht mit dem Schliff Fett in Kontakt kommen. Aus selbigem Grund ist der seitlich angebrachte NS14-Schliff, welcher zum Abfüllen von Feststoffen in Ampullen oder Markröhrchen dient, ebenfalls ein Kernschliff. Als Hahn findet auch hier ein Eckhahn Verwendung, da dieser bauartbedingt, insbesondere bei Arbeiten im Unterdruck, wesentlich zuverlässiger als ein vergleichbarer Durchgangshahn ist. Um Feuchtigkeit und Sauerstoff weitestgehend zu entfernen, werden vor der Verwendung die Gefäße evakuiert und mit einem *Teclu*-Brenner, bis zum Erscheinen der Natriumflamme, erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgefäß mit Argon gefüllt und erneut evakuiert. Dieser Vorgang wird drei Mal wiederholt und das Gefäß erst dann verwendet.

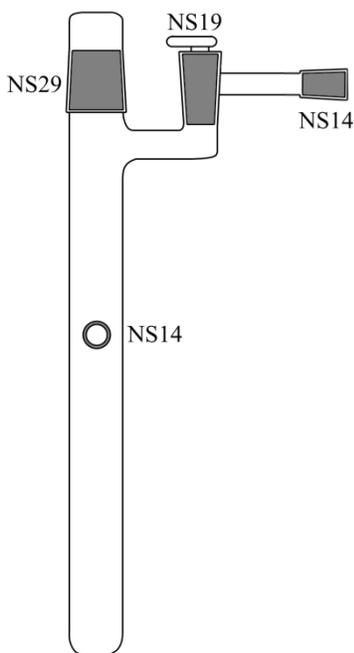


Abbildung 7. Zeichnung eines in dieser Arbeit verwendeten *Schlenk*-Rohrs. Eine Konstruktionsskizze befindet sich in der Literatur.^[158]

Als weitere Reaktions- aber auch Aufbewahrungsgefäße für Edukte oder dargestellte Verbindungen, dienen selbst angefertigte Glasampullen aus Borosilikat- oder Kieselglas. Da Kieselglas einen weitaus höheren Erweichungspunkt als Borosilikatglas besitzt, wird für dieses ein Knallgas-Brenner und für Borosilikatglas ein Erdgas-Sauerstoff-Brenner (beide von der Firma *Arnold*) verwendet.^[154,159]

Als Ausgangsmaterial für die Ampullen dienen Glasrohre und Normschliffe, deren Durchmesser und Größe dem Verwendungszweck angemessen gewählt werden. Zur Herstellung des Bodens der Ampullen wird ein etwa doppelt so langes Stück wie benötigt gewählt und in der Mitte erhitzt, während es langsam mit den Fingern an beiden Rohrenden gedreht wird. Sobald das Glas zu Erweichen beginnt wird das Rohr an beiden Seiten auseinandergezogen, wodurch eine dünne Kapillare in der Mitte entsteht, welche nahe der dicksten Stelle abgeschmolzen wird. Durch Erhitzen des Bodens fällt das Glas ein, was durch Hineinblasen in das offene Ende des Rohrs ausgeglichen werden kann. Durch mehrmaliges Einfallen lassen und Ausblasen wird ein, runder Boden mit nahezu gleicher Wandstärke wie die des restlichen Rohrs erzeugt. Um zwei Rohrstücke unterschiedlichen Durchmessers aneinander zu setzen, wird das Rohrstück mit dem größeren Durchmesser so lange unter Drehen erhitzt, bis beiden Stücke nahezu den gleichen Durchmesser aufweisen. Anschließend können die beiden heißen Rohre, außerhalb der Flamme aneinander gesetzt, und durch wiederholtes Einfallen lassen und Ausblasen miteinander verbunden werden.^[154,159]

Handelt es sich bei der angefertigten Ampulle um eine Borosilikatglasampulle, so sind die bearbeiteten Stellen langsam in der leuchtenden Flamme abzukühlen. Dieser Vorgang wird als Tempern bezeichnet und ermöglicht den Abbau von Spannungen im Glas, die beim raschen Abkühlen des Glases, aufgrund der thermischen Kontraktion, auftreten können. Bei Kieselglasampullen ist der Wärmeausdehnungskoeffizient so gering, dass das Tempern hier nicht nötig ist, sondern die Ampulle sogar unter Wasser abgeschreckt werden kann. Jedoch trübt sich Kieselglas durch Verdampfen von SiO und SiO₂ teilweise, was durch Nachbehandlung in der etwas kälteren Flamme ebenfalls entfernt werden kann.^[154,159]

Bei sämtlichem Bearbeiten von Glas, jedoch insbesondere bei Kieselglas, sollte stets eine Schweißbrille (Schutzstufe 5), zum Schutz der Augen vor IR- und UV-Strahlung getragen werden. Bei der Arbeit mit Borosilikatglas empfiehlt sich eine Didymiumbrille, da diese die Na-Flamme herausfiltert und somit das Arbeiten erleichtert.

Dienen die Ampullen zum Lagern von Chemikalien, so werden diese unter Argon abgeschmolzen. Hierfür wird die Ampulle an die Schutzgasanlage angeschlossen und ein zweiter Abgriff geöffnet um den Überdruck aus der Anlage zu entspannen. Nun kann unter strömendem Argon, die Ampulle gleichmäßig von allen Seiten erhitzt werden, bis das Glasrohr auseinander gezogen werden kann. Vor dem endgültigen Abtrennen der Ampulle sollte die entstandene dünne Glaskapillare noch etwas verknetet werden, um eine eventuell verbleibende Kapillare und damit Undichtigkeit zu vermeiden. Dient die Ampulle als Reaktionsampulle ist nahezu gleich zu verfahren, die Ampulle wird lediglich unter Vakuum abgeschmolzen. Durch Kühlen des unteren Endes der Ampulle mit flüssigem Stickstoff kann vermieden werden, dass sich Stoffe aufgrund des anliegenden Vakuums verflüchtigen.^[159]

2.1.5 Reaktionsgefäße aus perfluorierten Kunststoffen

Aufgrund der autokatalytischen Reaktion von Fluorwasserstoff mit feuchtem Glas (beispielsweise Gleichung (2.1) und (2.2))^[160] werden Reaktionen mit Flusssäure, Fluorwasserstoff, Fluor und Brom(III)-fluorid in selbst hergestellten Kunststoffgefäßen aus FEP (*Fluorinated Ethylene Propylene*) oder PFA (Perfluoralkoxy-Polymer) durchgeführt. Sofern mit Flusssäure oder HF und nicht mit den stark oxidierenden Verbindungen F₂ oder BrF₃ gearbeitet wird, können auch die käuflichen PP- (Polypropylen) oder PTFE (Polytetrafluorethylen)-Gefäße verwendet werden.



FEP- oder PFA-Gefäße werden aus Rohren verschiedener Durchmesser hergestellt. Mit einer Rohrschneidezange werden die Kunststoffrohre auf die gewünschte Länge zugeschnitten. Da die Rohre zuvor aufgewickelt waren und daher noch eine Biegung aufweisen, müssen diese vor der Anfertigung der Reaktionsgefäße begradigt werden. Dazu werden die zu begradigenden Rohrstücke in ein Glasrohr eingeführt und mit dem Heißluftföhn auf 200 °C erhitzt. Dabei erweichen sowohl FEP- als auch PFA-Rohre, nehmen die gerade Form des Rohrs an und behalten diese nach dem Abkühlen bei.

Da beim Erhitzen von fluorierten Kunststoffen giftige flüchtige Verbindungen entstehen können, bei welchen bereits geringe Konzentrationen zu Polymerdampffieber mit grippeähnlichen Symptomen, bis hin zu einem Lugenödem, führen können, muss das Erhitzen dieser Kunststoffe stets in einem Abzug durchgeführt werden.^[161]

Das Kunststoffrohr wird anschließend in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr eingeführt, welches am unteren Ende mit dem Heißluftföhn auf etwa 500 °C erhitzt wird. Bei dieser Temperatur wird der Kunststoff zähflüssig. Leichtes Drücken des Kunststoffrohrs auf den Glasboden führt dazu, dass der zähflüssige Kunststoff am Boden des Glasrohrs zusammenschmilzt und dessen runde Form annimmt. Durch das Einführen eines Glasstabs mit rundem Ende ins Innere des Kunststoffrohrs kann der entstandene Boden auch von Innen in Form gebracht und entstandene Furchen beseitigt werden.

Nach dem Abkühlen wird das Kunststoffgefäß aus dem Glasrohr entfernt und kann, im Fall von 3/8" Rohren zur Verbindung mit einem geeigneten Ventil, mit einer PFA-Klemmringverschraubung (der Firma *Swagelok*) versehen werden. Hierzu wird mit Hilfe eines Kerbwerkzeugs (MS-GC-6, *Swagelok*) eine Kerbe in das Rohr geschnitten, in welcher der hintere Klemmring platziert wird. Der vordere Klemmring wird locker, vor den hinteren aufgesteckt und das Reaktionsgefäß mit einem PFA-Ventil (PFA-4RPS6, *Swagelok*) oder einer Verschlusskappe (PFA-620-C, *Swagelok*) geschlossen.

Soll ein solches Kunststoffreaktionsgefäß mit Metallteilen verbunden werden, können Klemmringe aus Metall verwendet werden. In diesem Fall ist das Kerben des Rohrs nicht notwendig, da die Metallringe sich in den Kunststoff hineindrücken. Für Reaktionsgefäße mit einem Durchmesser von 1/4" sind keine PFA-Ventile oder -Verschlusskappen verfügbar gewesen, so dass diese immer mit Metallteilen verbunden wurden. Für Reaktionsrohre mit einem Durchmesser von 1/2" wurden Bördelverschraubungen verwendet. Hierfür sind spezielle Messinghülsen im Arbeitskreis verfügbar, welche durch eine Klemmringverschraubung und ein Übergangsstück an ein Ventil (*Swagelok* SS-4BRW, *Fitok* SWSS-FL-2-R) angeschlossen werden können (Abbildung 8). Damit die Kunststoffrohre in die Hülsen passen wird zuvor die Öffnung unter Erhitzen in einer Pressform aus Messing aufgeweitet. Die so hergestellten Gefäße sind unbedingt vor der Verwendung mit N₂ oder Ar auf Überdruckdichtigkeit zu überprüfen. Das genaue Vorgehen sowohl für die Herstellung der Gefäße als auch den Drucktest ist in der diesbezüglichen Betriebsanweisung, welche sich im Arbeitskreis befindet, beschrieben.



Abbildung 8. Zeichnung eines Reaktionsgefäßes für Reaktionen mit wasserfreiem HF und BrF_3 . Entnommen aus der Literatur, in welcher sich auch eine Konstruktionsskizze dieses Reaktionsgefäßes befindet.^[158]

2.2 Arbeiten bei hohen Temperaturen

2.2.1 Rohröfen

In dieser Arbeit wurden Rohröfen zum Erhitzen von *Schlenk*-Rohren, Glasampullen und FEP-Reaktionsgefäßen sowie als Fluorierungsöfen zur Klemm-Fluorierung eingesetzt. Ein einfacher Rohrofen besteht aus einem Pythagoras- oder Korundrohr, um welches ein Draht aus einer Speziallegierung (Kanthal, Chromnickel, Chromel, Megapyr, oder ähnlichem) gewickelt ist.^[154] Diese Wicklung wird mit einer Mischung aus Talkum und Wasserglas oder einem Hochtemperaturzement bestrichen und so am Rohr fixiert.^[154] Das Keramikrohr befindet sich in einem Hüllrohr aus Stahl oder Blech und der Hohlraum zwischen dem Keramikrohr und der Hülle ist zur Isolierung mit Vermiculit, Kieselgur, Magnesia oder ähnlichem aufgefüllt.^[154]

Zur Temperatursteuerung befindet sich ein Typ S-Thermoelement (Pt/Pt + 10% Rh), welches zum Schutz mit einem Keramikrohr umhüllt ist, im Inneren des Korund- oder Pythagorasrohrs, welches mit einem Draht so fixiert ist, dass es nicht herausrutschen kann. Das Thermoelement ist mit einem Temperaturregler (*ENDA EUC 442* oder *Eurotherm EPC3016*) verbunden, worüber die Temperatur gesteuert werden kann. Um die Temperaturprogramme komfortabler einzustellen, sind die Regler an einen Computer angeschlossen, über welchen sich die Temperaturprofile (*ENDA EUC 442*) beziehungsweise sämtliche Einstellungen des Reglers (*Eurotherm EPC3016*, Programm *iTools* von *Eurotherm*) einstellen lassen. Um Spannungsrisse in den Keramikrohren zu vermeiden, werden die Öfen mit einer maximalen Aufheiz- und Abkühlrate von 4 °C/min betrieben.

2.2.2 Reaktionen in Glasampullen

Zur Umsetzung luftempfindlicher Feststoffe miteinander ist es möglich, diese in geschlossenen Glasampullen bei erhöhten Temperaturen (Borosilkatglas bis etwa 450 °C, Kieselglas bis etwa 1000 °C) miteinander umzusetzen. Hierzu werden die Edukte in eine, wie in Kapitel 2.1.4 beschriebene, selbst gebaute Glasampulle gegeben, unter Vakuum abgeschmolzen und in einem Rohrofen platziert. Sind das Produkt, oder die Nebenprodukte sublimierbar, so ist durch das Einstellen eines Temperaturgradienten eine Trennung dieser durch Sublimation möglich. Nach beendeter Reaktion, wird die Ampulle aus dem Ofen genommen und in einem Handschuhkasten mit Hilfe eines Glasschneiders geöffnet.

2.2.3 Festkörperreaktionen in Metallampullen

Sollen besonders hydrolyseempfindliche Fluoride umgesetzt werden, so reichen oft die Spuren an Feuchtigkeit in einer Glasampulle aus um die in Gleichung (2.1) und (2.2) gezeigte Umsetzung von Fluoriden mit Feuchtigkeit und Glas in Gang zu setzen. Daher ist in solchen Fällen eine Metallampulle vorzuziehen. Eine solche Metallampulle kann beispielsweise aus Niob, Tantal, Molybdän, Nickel, Monel, Silber, Kupfer, Platin, Gold, Titan, Aluminium oder Magnesium bestehen. Welches Ampullenmaterial geeignet ist, hängt zum einen von der Temperatur ab, zum anderen auch von den möglichen Reaktionen mit dem Ampullenmaterial. Als besonders inert gelten die Edelmetalle Platin und Gold, wobei auch diese, gerade mit stark oxidierenden Fluoriden Reaktionen eingehen können.

Die gewählte Ampulle wird an einem Schraubstock einseitig zugequetscht und mit Hilfe eines WIG-Schweißgeräts (Wolfram-Inertgas), welches ermöglicht Ampullen innerhalb einer evakuierbaren Glasglocke unter Ar-Atmosphäre zu verschweißen, einseitig verschlossen. Nachdem die Edukte innerhalb eines Handschuhkastens in die Ampulle gegeben wurden, wird diese mit einem Schraubstock oder einer Zange zgedrückt und nach dem Ausschleusen zügig mit dem WIG-Schweißgerät verschweißt. Hierzu wird die Ampulle in die Glasglocke des Schweißgeräts eingebracht, die Apparatur drei Mal sekuriert, und die Ampulle unter etwa 600 mbar Argondruck zugeschmolzen. Um ein zu starkes Erhitzen der Edukte aufgrund der hohen durch das Schweißen bedingten Temperatur zu vermeiden, wird das untere Ende der Ampulle durch eine Wasserkühlung gekühlt. Die verschlossene Ampulle wird in eine Kieselglas- oder Borosilikatglasampulle gegeben und diese unter Vakuum abgeschmolzen. Dadurch ist die Ampulle vor der Oxidation mit Luftsauerstoff geschützt. Die so erzeugte Ampulle wird in einem Rohrofen erhitzt und nach beendeter Reaktion mit einem Seiten- oder Rohrschneider in einem Handschuhkasten geöffnet. Hierbei wird lediglich der obere Rand der Ampulle abgeschnitten und die zgedrückte Seite mit einem spitzen Stab langsam aufgeweitet.

Nach dem Reinigen können die Ampullen so weitere Male verwendet werden, was Ressourcen schont und besonders bei dem Gebrauch teurer Edelmetallampullen erstrebenswert ist. Um etwaige Undichtigkeiten bereits vor dem Öffnen der Ampulle zu erkennen, sollte sowohl die Metallampulle als auch die Glasampulle in welcher sich diese während des Erhitzens befindet vor und nach der Reaktion gewogen werden.

Zur Reinigung der Metallampullen werden die Niob- und Tantalampullen in eine Mischung aus 50 Vol% konzentrierter Schwefelsäure, 25 Vol% Flusssäure (48 %) und 25 Vol% konzentrierter Salpetersäure gelegt und anschließend mit warmem Wasser ausgespült.^[162] Gold- und Platinampullen werden in nitratfreier Salzsäure oder halogenidfreier Salpetersäure gekocht.^[154] Sind die Verunreinigungen besonders hartnäckig, so können die Edelmetallampullen auch mit einer Kaliumhydrogensulfat- oder Natriumdisulfatschmelze gereinigt werden.^[154]

2.3 Arbeiten mit elementarem Fluor

Für das Arbeiten mit elementarem Fluor stand sowohl reines Fluor (*Solvay* >99,0%) als auch 20% Fluor in Argon zur Verfügung. Insgesamt stehen im Arbeitskreis vier Anlagen zum Arbeiten mit Fluor zur Verfügung. Dazu zählen zwei Anlagen mit je sechs Fluorierungsöfen, in denen Fluorierungen von Feststoffen zwischen Raumtemperatur und 650 °C bei Normaldruck durchgeführt werden. Bei diesen kann sowohl 100% F₂ als auch 20% F₂ angeschlossen werden, wobei die Flussrate durch Masseflussregler bestimmt werden kann. Durch Beimengung von Argon, welche ebenfalls über einen Masseflussregler genau gesteuert wird, kann so zusätzlich zum Fluss auch die Konzentration stufenlos variiert werden. Die dritte Anlage dient zur Umsetzungen von 100% und 20% Fluor mit Feststoffen, Flüssigkeiten oder anderen Gasen bei Raumtemperatur und ermöglicht zudem die Handhabung anderer Reaktivgase sowie sämtlicher hochreaktiver Fluoride.

Eine weitere Anlage befindet sich in einem eigens für Reaktionen in verschließbaren Druckbehältern, sogenannten Autoklaven, konzipierten Schutzraum, und ist eine kleine Konstruktion bei welcher auf kurzem Weg 100% F₂ und andere Gase in die Reaktionsgefäße destilliert werden können. Ein solcher Schutzraum ist für die hier verwendeten Autoklaven nach TRGS 526 benötigt, da die durchgeführten Reaktionen meist unbekannt sind und es sich daher per Definition um Versuchsautoklaven handelt (siehe auch "Betriebsanweisung und Gefährdungsbeurteilung für den Einsatz von Versuchsautoklaven und von Druckbehältern ("Laborautoklaven") zum Umgang mit Fluor und stark oxidierend wirkenden Stoffen, sowie für dieverse andere Gase" von F. Kraus)

Eine Übersicht über die gesamte Versorgung des Fluorlabors mit 20% Fluor ist in dem Fließschema in Abbildung 9 gezeigt. Die einzelnen Anlagen sollen in diesem Kapitel genauer beschrieben werden.

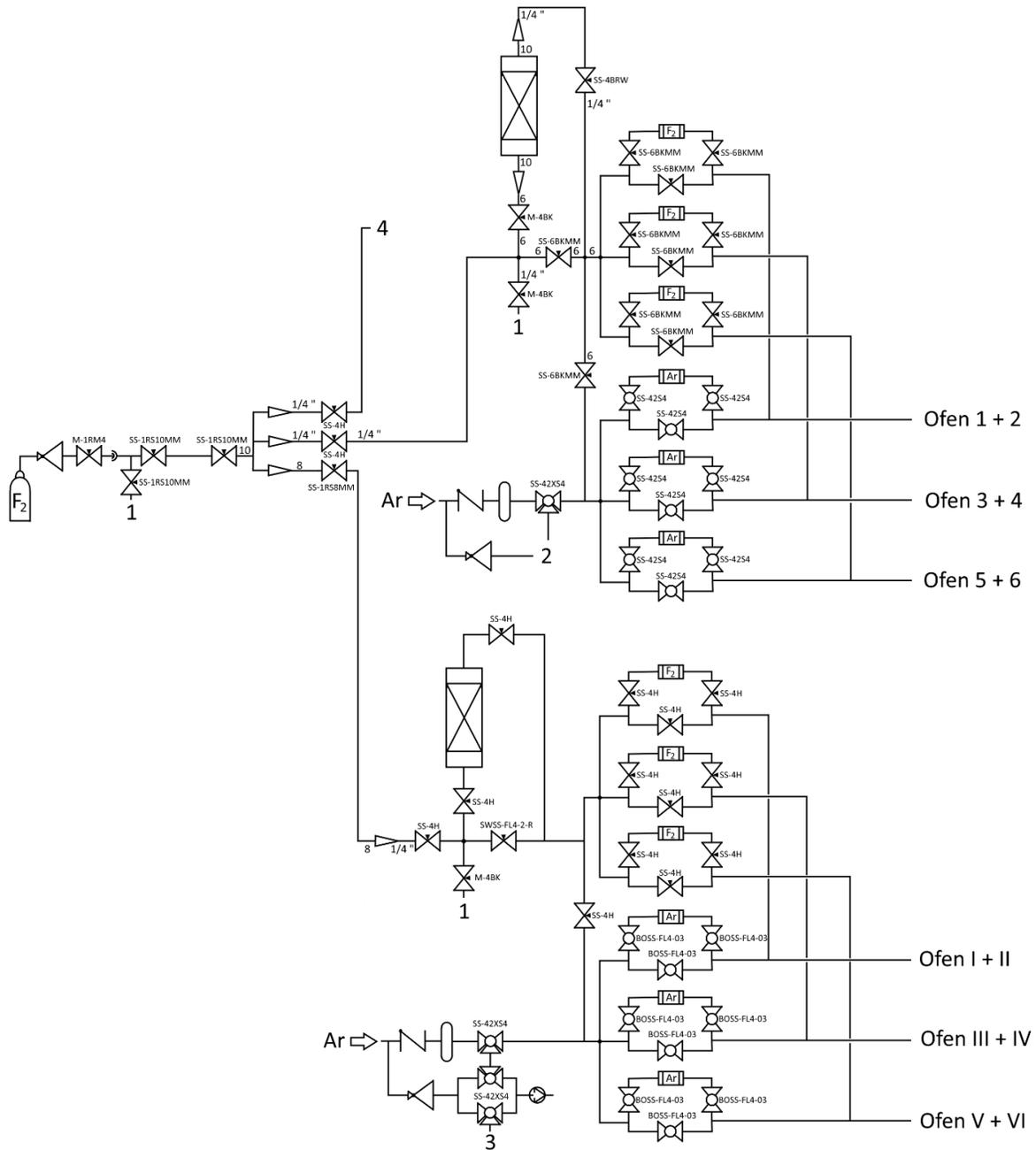


Abbildung 9. Fließschema der Versorgung des Fluorlabors mit 20% Fluor in Argon. An den Punkten 1 ist ein Blindstopfen angebracht, diese Anschlüsse dienen dazu, Fluor für andere Versuche aus der Anlage zu entnehmen oder bei Bedarf die Anlage zu Spülen/Belüften. Die Anlagen, welche sich in die Punkte 2, 3 und 4 einfügen, sind in den Kapiteln 2.3.18 (Fluorierungsöfen) und 2.3.4 (Anlage zum Arbeiten mit Fluor) beschrieben. Die Beschriftungen an den Leitungen geben den Außendurchmesser der verwendeten Rohrleitung an, die restlichen Beschriftungen an den Ventilen die Produktbezeichnung dieser, wobei die Ventile, mit Ausnahme der BOSS-FL4-03 und SWSS-FL4-2-R (von FITOK) alle vom Hersteller Swagelok stammen. Die Erklärung der verwendeten Symbole befindet sich in Tabelle A 1 im Anhang.

2.3.1 Fluorierungsöfen

Elementares Fluor kann mit organischen Verbindungen (Staub, nicht fluoriertem Schliﬀfett, Fett von Fingern, organische Lösungsmittel, und vielen anderen) explosionsartig oder unter Flam-menerscheinung reagieren. Daher ist beim Arbeiten an den Fluorierungsöfen stets auf Sauberkeit zu achten und alle Teile sind nur mit sauberen Handschuhen anzufassen. Aufgrund der Toxizität haben sämtliche Arbeiten mit Fluor in einem Abzug oder nahe einer Absaugung stattzufinden.

Fluorierungen im Fluorstrom bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen wurden in Fluorierungsöfen, wie sie bereits von *Klemm* beschrieben wurden,^[163] durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Korund- oder Pythagorasrohr welches an beiden Seiten in eine Nickel- oder Moneleinfassung eingeklebt ist (Abbildung 10).

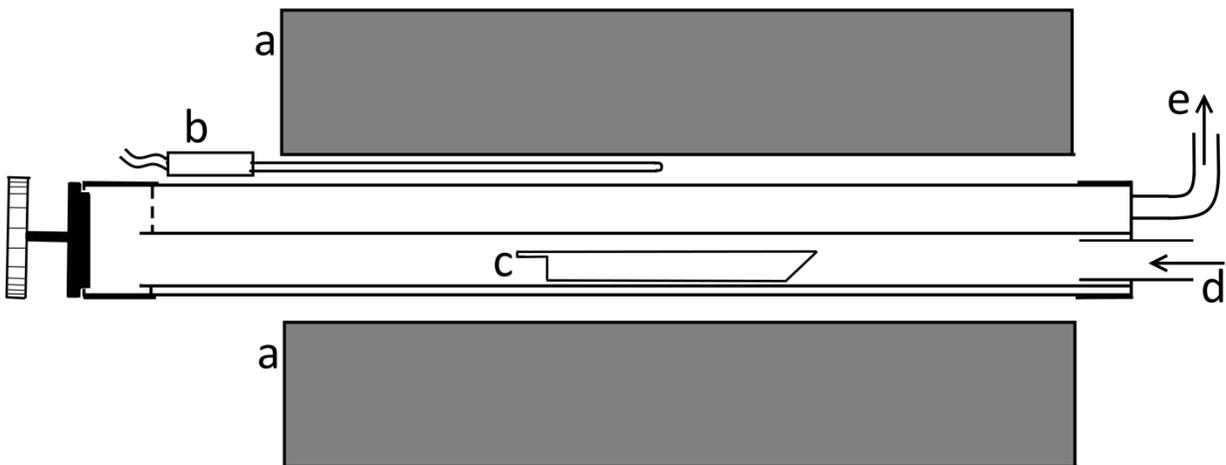


Abbildung 10. Zeichnung eines Ofens für die Direktfluorierung von Feststoffen im Fluorstrom. a: Rohrofen, b: Thermoelement, c: Korundschiﬀchen, d: Fluoreinlass, e: Fluorauslass. Zeichnung übernommen aus der Literatur.^[164]

Hierfür wurde ein silikat- und boratarmer Aluminiumoxidzement (beispielsweise *Aremco* Ceramabond 503 oder 671) verwendet. An die hintere Metalleinfassung sind zwei Rohre ange-setzt, als Ein- und Auslass für das Fluor/Argon-Gemisch. Die vordere Metalleinfassung ist so gebaut, dass durch sie ein kleineres Korundrohr in das große hineingeschoben werden kann, wel-ches vom F_2/Ar -Gemisch durchströmt wird und in welches die zu fluorierende Probe gegeben wird. Oberhalb der Öffnung für das Korundrohr befinden sich einige kleine Löcher in der vorde-ren Metalleinfassung, die zur Rückführung des Fluors zum Auslass an der Rückseite des Ofens

dienen. Während des Betriebs wird die Vorderseite des Ofens mit einem Metalldeckel (Nickel oder Monel) verschlossen, welcher zum Beschicken des Ofens abgenommen werden kann. Diese Konstruktion befindet sich in einem Rohrofen durch welchen die Temperatur der Fluorierung geregelt werden kann. Korund ist als Rohrmaterial im Fluorstrom bis zu einer Ofentemperatur von üblicherweise maximal 450 °C einsetzbar. Kurzzeitig sind auch Temperaturen oberhalb von 450 °C möglich, jedoch sollten 550 °C nicht überschritten werden.^[165] Für Fluorierungen bei Temperaturen bis zu 630 °C steht deshalb ein Ofen zur Verfügung, dessen fluorführende Teile komplett aus Nickel gefertigt sind.^[79]

Die zu fluorierenden Edukte werden üblicherweise mit einem Achatmörser gemörsert und in Korundschiffchen gegeben, welche dann im inneren Korundrohr platziert werden. Das Reaktionsgemenge muss meist langsamer als mit 4 °C/min aufgeheizt werden um ein lokales Überhitzen durch die exotherme Fluorierung zu vermeiden. Außerdem sollte das Reaktionsgut während der Reaktion mehrfach gemörsert werden, so dass eine große Oberfläche erreicht wird und eingeschlossene Edukte an die Oberfläche gebracht werden. Hierzu ist für hydrolyseempfindliche Fluoride kein Achat-, sondern ein Glaskohlenstoffmörser zu verwenden, da Achatmörser durch den entstehenden Fluorwasserstoff beschädigt werden.

Als Material für die Schiffchen ist Korund (Dauerbetrieb bis etwa 450 °C, $T_{max} \approx 800\text{--}1000\text{ °C}$),^[160,166] Stahl (bis $\approx 400\text{ °C}$, sofern $\text{Si} < 0,01\%$),^[166] Magnesium (bis $\approx 600\text{ °C}$), Aluminium (bis $\approx 430\text{ °C}$),^[167] Monel und Nickel (bis $\approx 630\text{ °C}$)^[79] oder Glaskohlenstoff (bis 400 °C)^[158] geeignet, wobei quasi alle Werkstoffe von Fluor angegriffen werden und die Korrosion mit steigender Temperatur zunimmt.^[166,167] Als ebenfalls geeignet hat sich ein gefaltetes (Faltanleitung siehe Abbildung 11) Stahlnetzschiffchen aus 316 Edelstahl (Leinwandbindung, 0,04 mm Drahtdicke, 0,063 mm Maschenweite, *Drahtweberei Pausa GmbH*) bis zu 300 °C erwiesen.

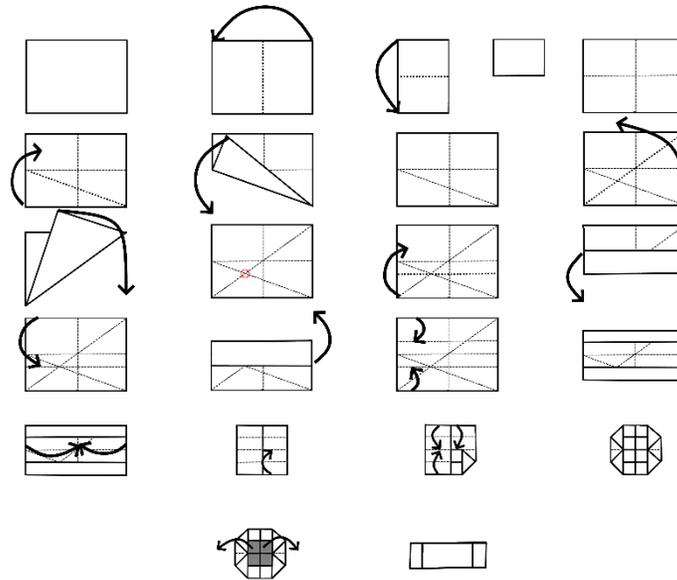


Abbildung 11. Faltanleitung für die Herstellung von Stahlnetzschiffchen, abgewandelt nach einer Anleitung aus dem WWW (*world wide web*).^[168] Die Höhe des rechteckigen Stück am Anfang sollte 4 cm sein, da diese die Breite des fertigen Schiffchens beeinflusst und breitere Schiffchen nicht in die vorhandenen Korundrohre passen. Die Länge des Schiffchens wird durch die Breite des ursprünglichen Rechtecks festgelegt und kann im Prinzip an die benötigte Probenmenge angepasst werden.

Ein Vorteil dieser Schiffchen ist die geringe Wandstärke, durch welche eine große Probenmenge auf einmal umgesetzt werden kann und die Durchlässigkeit des Stahlnetzes für Fluor, so dass dieses nicht nur von oben, sondern auch von den Seiten mit dem Reaktionsgut in Kontakt kommen kann. Alle Materialien, außer Korund, müssen vor der Verwendung passiviert werden, wobei die Metall-Schiffchen dann mit einer hauchdünnen Fluoridschicht überzogen sind, was häufig an einem regenbogenfarbenen Schimmer erkennbar ist (siehe Abbildung 12).

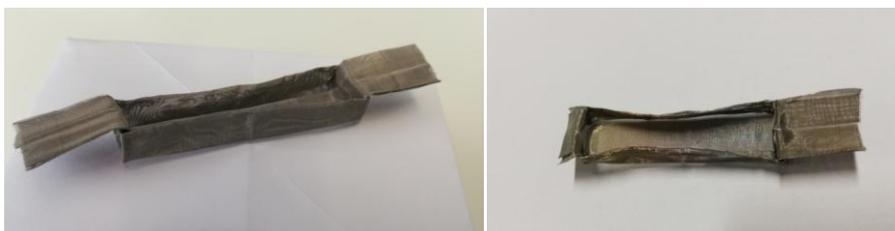


Abbildung 12. links: Photographie eines Stahldrahtnetzschiffchens nachdem es gefaltet wurde. rechts: Photographie eines Stahldrahtnetzschiffchens nach der Passivierung, die "Fahne" an der linken Seite wurde vor der Passivierung entfernt, da nur eine benötigt wird, um das Schiffchen wieder aus dem Ofen herauszuziehen.

Zur Versorgung der Fluoröfen mit Fluor stand am Anfang dieser Arbeit reines Fluor (*Solvay*, >99,0%) zur Verfügung. Hierfür befand sich in jedem Abzug in welchem Fluor benötigt wurde eine Fluorflasche in einem Stahlschrank. Im Laufe der Arbeit wurde die Versorgung der Öfen auf 20% Fluor in Argon (V/V, *Solvay*) umgestellt. Das Fluor passiert zuerst eine mit NaF bestückte Säule, durch welche Spuren von HF in Form von NaHF₂ gebunden werden, bevor der Fluorstrom über die Masseflussregler (*MKS*, GM50A018101SBM020 angesteuert über PR4000BF2V2 oder Controller 946) eingestellt wird. Im Anschluss an die Masseflussregler befindet sich ein T-Stück durch welches der Fluorstrom mit einem ebenfalls über Masseflussregler (*MKS*, GE50A004201RBV020 angesteuert über PR4000BF2V2 oder Controller 946) kontrollierten Argonstrom gemischt wird.

Da nicht sämtliches Fluor in einem Ofen mit dem Reaktionsgut reagiert, werden immer zwei Fluoröfen in Reihe geschaltet, um das Fluor effizienter zu nutzen. Dies kann zur Folge haben, dass sich leicht flüchtige Verbindungen auch im anschließenden Ofen abscheiden könnten oder dort mit dem Reaktionsgut reagieren, was bei der Belegung der Öfen zu beachten ist. Sechs solcher Öfen werden jeweils in einem Abzug betrieben.

Während dieser Arbeit wurde der Abzug für die zweiten sechs Öfen vorbereitet und die Verrohrung dieser Öfen vollständig durchgeführt. Die neue Anlage besteht überwiegend aus Kupferleitungen ($\varnothing = 1/4$ "). Als Verbindungsstücke sind Großteils Edelstahl-Verbindungsstücke mit Klemmringverschraubungen (*Swagelok*, 316) verwendet. Für die Argonversorgung wurden Kugelhähne und für die Fluorversorgung Faltenbalgventile angebracht (genaue Bezeichnungen sind der Abbildung 9 zu entnehmen). Alle Teile mussten vor dem Einbau sorgfältig mit Petrolether entfettet und mit ölfreier Druckluft getrocknet werden. Da die Rohre mit Fluor in Verbindung kommen, mussten diese sorgfältig entgratet werden, da sie sich sonst durch das Fluor an den Graten entzünden könnten. Für den Fall, dass Teile der Anlage ausgebaut werden müssen ist es außerdem möglich, die gesamte Anlage zu evakuieren, beziehungsweise mit Argon zu versorgen, wobei die Masseflussregler nicht evakuiert werden dürfen, und daher durch einen Bypass von der Anlage getrennt werden können.

Vor der ersten Inbetriebnahme wurde die Anlage (ausgenommen der Masseflussregler) mit einem Wasserstofflecktester (H2100, *Mesystec GmbH & Co. KG*) auf Dichtigkeit überprüft. Da es nötig sein kann Proben unter Schutzgas aus den Öfen zu nehmen, die Masseflussregler jedoch bei Druckschwankungen nicht ordnungsgemäß arbeiten, ist in die Argonversorgung ein Druckpuffer eingebaut. Hierbei handelt es sich um eine Gasflasche, welche als Argonreservoir dient und mit einem Rückschlagventil (*Swagelok*, SS-4C-1) ausgestattet ist. Das zusätzliche Volumen des Druckpuffers soll dafür sorgen, dass beim parallelen Öffnen des Abgriffs unter Argon immer noch der benötigte Druck für die Masseflussregler gewährleistet ist. Die neu aufgebaute Anlage ist im Fließschema in Abbildung 9 die unten im Bild dargestellte Anlage, wohingegen die bereits vorhandene Fluorierungsanlage sich in diesem Fließschema oberhalb dieser neuen Anlage befindet.

2.3.2 Transferapparaturen für die Fluorierungsöfen

Die meisten Verbindungen können mit Hilfe eines mehrfach unter Vakuum bis zur Natriumflamme ausgeheizten *Schlenk*-Rohrs von den Fluorierungsöfen in den Handschuhkasten transferiert werden. Hierzu wird das *Schlenk*-Rohr im Argon-Gegenstrom geöffnet und nahe an die Öffnung der Öfen gehalten. Durch schnellen Transfer des Schiffchens im Ar-Strom kann dieses ohne längeren Luftkontakt von den Öfen in das *Schlenk*-Rohr überführt werden. Dieses wird anschließend an einer Schutzgasapparatur dreimal sekuriert und kann anschließend beispielsweise in den Handschuhkasten überführt werden.

Bei der alten Fluorierungsanlage befindet sich der Abgriff, um empfindliche Proben aus den Öfen zu nehmen, an einer daneben befindlichen Schutzgasapparatur, welche in Abbildung 13 gezeigt ist. Bei der neuen Anlage ist dieser Abgriff in die Metallkonstruktion mit integriert (Punkt 3 in Abbildung 9). Beide Abgriffe bestehen aus einer Kupferspirale an welche ein Glasrohr mit einem NS14-Kernschliff angebracht ist, an welchem das *Schlenk*-Rohr angeschlossen werden kann. Durch die Spirale ist dieser Abgriff besonders beweglich und kann so beliebig in Nähe der Öfen positioniert werden.

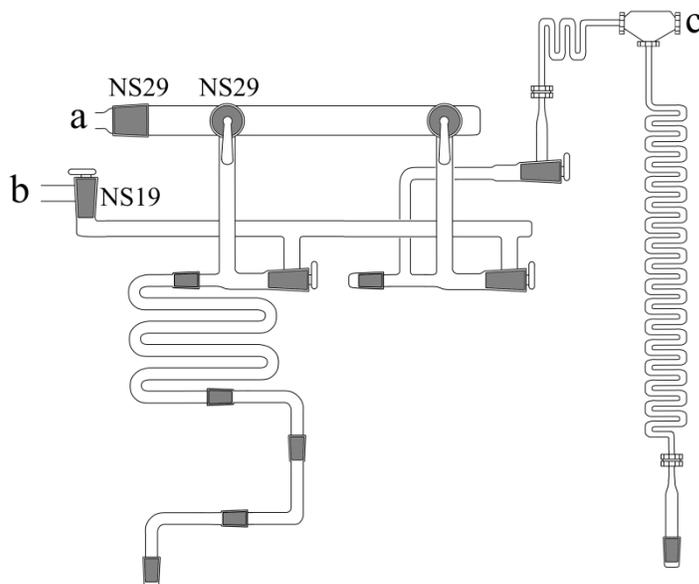


Abbildung 13. Zeichnung der Schutzgasanlage, welche sich neben den Fluorierungsöfen befindet. An dem rechten Abgriff befindet sich eine lange Kupferspirale, mit Hilfe welcher man empfindliche Proben aus den Fluorierungsöfen herausnehmen kann. a: Vakuum, b: gereinigtes Argon, c: Weg zu einem Dreiweghahn über welchen gereinigtes Schutzgas für die Fluorierungsöfen zur Verfügung gestellt oder die Anlage evakuiert werden kann. Diese Abbildung entspricht somit der Lücke **2** im Fließschema in Abbildung 9.

Da bei diesem Verfahren das Schiffchen kurze Zeit Luft ausgesetzt wird, ist dies für besonders empfindliche Substanzen, schlecht geeignet. In einem solchen Fall kann eine Transferapparatur aus Glas oder FEP verwendet werden. Hierbei handelt es sich um ein Rohr, welches auf beiden Seiten verschlossen, und durch ein seitlich angeschmolzenes weiteres Rohr mit Argon gespült werden kann (wie in Abbildung 14 gezeigt). Diese Transferapparatur wird vor der Verwendung ausgeheizt und im Argon-Gegenstrom mit einer Seite an die Öffnung des FluorierungsOfens gehalten. Durch Metallfedern kann die Apparatur an der Ofenöffnung befestigt, und nach dem Öffnen der anderen Seite das Schiffchen unter Zuhilfenahme einer Pinzette von dem Ofen in die Transferapparatur gezogen werden.



Abbildung 14. Fotografie der selbst angefertigten Transferapparatur aus FEP, um besonders luftempfindliche Proben aus den Fluorierungsöfen in den Handschuhkasten zu transferieren.

Zum Anfertigen der Transferapparatur aus FEP wird in ein 1/2 " FEP-Rohr mit einem Korkbohrer ein Loch mit einem Durchmesser von 6mm gebohrt. In das FEP-Rohr wird ein Glasrohr mit einem Durchmesser, welcher in etwa dem Innendurchmesser des FEP-Rohrs entspricht, gegeben und an das 6 mm Loch ein 1/4 " FEP-Rohr, in welches ein Glasstab geschoben wird, angehalten. Durch Erhitzen der Verbindungsstelle beider Rohre auf etwa 500 °C (Heißluftföhn) und Verstreichen des heißen Kunststoffes mit einem Spatel kann eine dichte Verbindung beider Rohre erzeugt werden. Die beiden offenen Enden des 1/2 " FEP-Rohrs können mit Übergangsstücken von 1/2 " auf 1/4 " und 1/4 " Blindkappen verschlossen werden. An die kleine Öffnung wird ein Edelstahlventil (*Swagelok SS-4BRW*) angeschlossen.

2.3.3 Kühlfinger für die Fluorierungsöfen

Einige Fluoride sind bei ihrer Synthesetemperatur flüchtig und müssen daher durch Kühlung aufgefangen werden. Für solche Fluoride ist es möglich einen wassergekühlten Kühlfinger (Abbildung 15), wie er bereits von *Hoppe* beschrieben wurde, zu verwenden.^[169] Hierbei handelt es sich um ein an einen Ofendeckel angesetztes Nickelrohr, welches von Innen mit Wasser gekühlt werden kann. Bewährt hat sich hier lediglich ein aus einem Stück gefertigtes Bauteil, da an Schweißnähten stets – spätestens nach einigen Einsätzen – Undichtigkeiten auftraten. Dieser Kühlfinger kann mit einem einseitig geschlossenen Korund oder Goldrohr überzogen werden, an welchem das Reaktionsprodukt resublimiert. Dieser Überzug wird nach beendeter Reaktion im abgekühlten Ofenrohr zurückgelassen, während der Kühlfinger entfernt wird. Anschließend wird der Überzug mit Hilfe einer Transferapparatur in einen Handschuhkasten überführt, wo das Produkt dann abgekratzt werden kann.



Abbildung 15. Photographie des Kühlfingers für die Fluorierungsöfen mit angeschlossenen Kühlwasserschläuchen und überzogener Goldampulle, an welcher sich das Sublimat sammelt. Eine Konstruktionsskizze dieses Kühlfingers befindet sich in der Literatur.^[158]

2.3.4 Anlage zum Arbeiten mit Fluor

Um mit 20% Fluor in Argon und mit reinem Fluor zu arbeiten ist eine Schutzgasanlage aus Monel vorhanden (Abbildung 16).

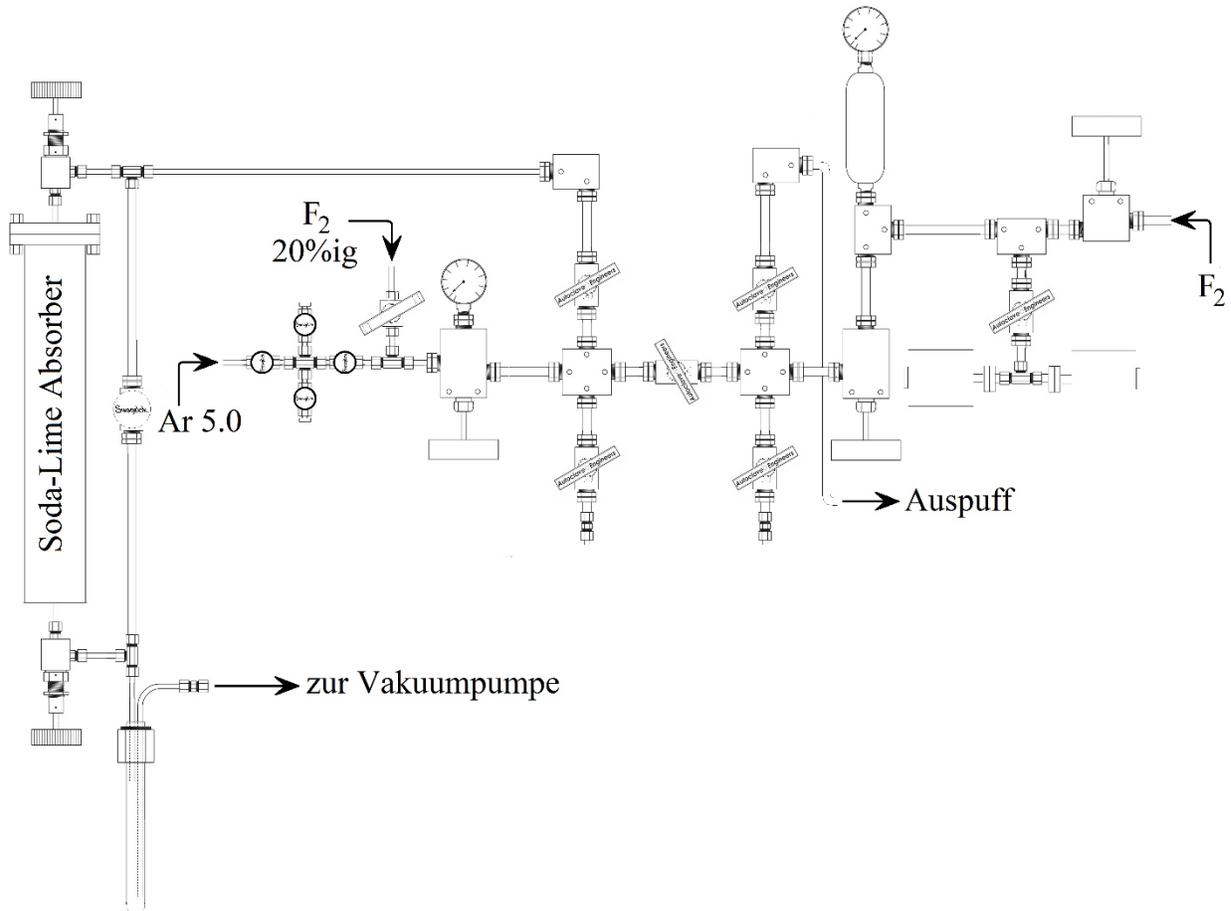


Abbildung 16. Zeichnung der Anlage zum Arbeiten mit Fluor. Entnommen aus der Literatur.^[170] Diese Anlage fügt sich in Punkt 4 in das Fließschema in Abbildung 9 ein.

Im Gegensatz zu den Schutzgasanlagen aus Glas ist bei dieser nur ein Strang vorhanden welcher sowohl evakuiert, als auch mit Argon, Fluor oder durch weitere Anschlüsse, mit anderen Gasen versorgt werden kann. Die Anlage besteht überwiegend aus Bauteilen des Herstellers *Autoclave Engineers* (Ventile: 30VM608x-MO, Verbindungen: CT666x-MO/CL6600-MO, Rohrstücke: CN660x-MO), welche sich durch ihre hohe Wandstärke auszeichnen und daher, gerade beim Arbeiten mit Fluor, hohe Sicherheitsreserven gegenüber Korrosion und hohen Drücken bieten. An den Abgriffen befinden sich Verbindungsstücke mit Klemmringverschraubungen (*Swagelok* Serie M-600-x), so dass die Reaktionsgefäße aus perfluorierten Kunststoffen oder aus Metallen

angeschlossen werden können. An der linken Seite der Anlage, können Argon (Ventil: SS-4H, *Swagelok*), 20% Fluor (Ventil: SWSS-FL4-2-R, *Swagelok*) und andere Gase (Ventile: SS-4BG, *Swagelok*) angeschlossen werden, hierzu dienen ebenfalls Übergänge auf 1/4 " Klemmringverschraubungen. Für die grobe Druckkontrolle ist ein ölfreies Rohrfedermanometer (*Union Carbide*) und zur genaueren Druckmessung in den Bereichen von 10^{-3} bis 1 mbar und von 1 mbar bis 1000 mbar zwei kapazitive Drucksensoren angebracht (*MKS Baratron 626C* mit dem *MKS R4000B* Anzeigegerät).

Über ein Absperrventil können die beiden kapazitiven Drucksensoren, welche lediglich für einen maximalen Überdruck von 2 bar ausgelegt sind, beim Arbeiten mit höheren Drucken von der restlichen Anlage abgetrennt werden. Zum Schutz der Drehschieberpumpe (*Edwards RV 5*), die zwar mit perfluoriertem Öl (*Solvay Fomblin Y LOX 120*) und mit Fluorkautschuk-Dichtungen ausgestattet ist, befindet sich vor dieser ein mit Soda-Lime gefüllter Absorber und eine stickstoffgekühlte Kühlfalle aus FEP. Durch Temperatursensoren an dem Absorber kann aufgrund der Reaktionswärme überprüft werden wann das Absorbermaterial ausgetauscht werden muss.

Die Vorratsflasche mit reinem Fluor (22,3 L, 1 kg Fluor, 28 bar, *Solvay*, >99%) befindet sich in einem Stahlschrank, so dass sich ein, bei einer undichten Gasflasche unter Umständen entstehendes, Fluorfeuer nicht ausbreiten kann. Sowohl das Hauptventil als auch der Druckminderer der Flasche können mittels zweier Manipulatoren, die sich außerhalb des Stahlschranks befinden, geregelt werden. Als Druckminderer (beispielsweise *GO*, PR1-4F11I3G481A) sowie für sämtliche Manometer und Nadelventile wurden Bauteile aus Monel verwendet. Als Dichtung zwischen der Fluorgasflasche und dem Druckminderer kam eine Bleidichtung zum Einsatz, welche beim Flaschenwechsel stets ausgetauscht und anschließend langsam und stufenweise passiviert wurde.

Verdünntes, zwanzigprozentiges Fluor kann in der Regel unabhängig der Flussgeschwindigkeit auch in evakuierte Gefäße expandiert werden. Bei reinem Fluor ist hingegen äußerste Vorsicht geboten, da hierbei durch erhöhte Flussraten Brände entstehen können. Beim Arbeiten mit reinem Fluor sind stets ein Helm mit Visier und Handschuhe (Fluotex 344, Mapa professionel) zu tragen. Es ist auf peinlichste Sauberkeit zu achten, da organische Substanzen, feine Metallspähne aber auch Staub zu Bränden oder Explosionen führen können. Das Wechseln der Fluorflasche hat nur nach ausreichender Erfahrung und niemals alleine zu erfolgen! Sämtliche Arbeiten mit Fluor haben aufgrund dessen Toxizität in einem Abzug stattzufinden.

2.4 Arbeiten mit Brom(III)-fluorid

Brom(III)-fluorid ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und wie auch Fluor kann es explosionsartig mit organischen Verbindungen reagieren.^[171] Mit den meisten Metallen kann es unter Flammerscheinung reagieren und auch die Reaktion mit Wasser verläuft heftig.^[171] Daher ist beim Arbeiten mit Brom(III)-fluorid darauf zu achten, dass sämtliche Gefäße sauber und trocken sind. Außerdem sind Gesichtsschutz (Helm mit Visier) und Handschuhe (Fluotex 344, Mapa professionel) zu tragen, es sei denn die Arbeit benötigt Fingerspitzengefühl (wie das Auswählen von Kristallen) und die Menge an Brom(III)-fluorid beläuft sich auf wenige μL . In diesen Fällen bieten Nitrilhandschuhe einen ausreichenden Schutz vor kleinen Spritzern, so dass nur thermische Verbrennungen, durch die exotherme Reaktion des BrF_3 mit den Nitrilhandschuhen, der Haut Schaden zuführen können. Aufgrund der giftigen Zersetzungsprodukte und des merklichen Brom(III)-fluorid-Dampfs über der Flüssigphase ist unbedingt in einem Abzug oder nahe einer Absaugung zu arbeiten.^[172]

Aufgrund des hohen Siedepunkts von Brom(III)-fluorid mit $125,8\text{ }^\circ\text{C}$,^[173] kondensiert es beim Destillieren unter Schutzgas an sämtlichen nicht erhitzten Stellen der Apparatur. Aus diesem Grund, und da es bisher zu keinerlei Problemen mit Luftsauerstoff oder Hydrolyseprodukten in den Proben kam, wird Brom(III)-fluorid üblicherweise mit einer Mikropipette pipettiert. Bei dieser Pipette wurde die Feder im Inneren zuvor gereinigt und mit PTFE-Paste bestrichen, so dass diese besser vor den aggressiven Dämpfen geschützt ist. Als Pipettenspitze dient ein an einer Seite spitzt ausgezogenes PFA-Rohr. Alternativ kann Brom(III)-fluorid mit einer PFA-Spritze mit PTFE-Stempel (*Savillex*) und PFA-Kanüle (*Luer-Lock-Verschraubung*) oder mit selbst gebauten FEP-Tropfpipetten (siehe Betriebsanweisung Heißbearbeitung von fluorierten Kunststoffen) zwischen Gefäßen transferiert werden. Als Reaktionsgefäße dienen die bereits beschriebenen PFA- oder FEP-Reaktionsrohre, welche mit einem PFA-Ventil (*Swagelok*, PFA-4RPS6) oder einer PFA-Verschlusskappe (*Swagelok*, PFA-4RPS6, PFA-620-C) verschlossen werden. Um Kristalle zu erhalten und um die Reaktion bei höherer Temperatur durchzuführen, ist es möglich das Ende des Reaktionsrohrs in einen Rohrofen zu hängen oder das Reaktionsrohr mit einem Heißluftföhn zu erhitzen, wobei die Temperatur weit unter dem Erweichungspunkt der Kunststoffe zu bleiben hat, da diese sonst durch den darin befindlichen Druck undicht werden würden.

Zum Entfernen von Brom(III)-fluorid aus dem Reaktionsrohr wird dieses an eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte U-förmige Kühlfalle (siehe Abbildung 17) angeschlossen. So kann das Brom(III)-fluorid unter dynamischem Vakuum langsam von dem Reaktionsgefäß in die Kühlfalle destilliert werden ohne dass es in die Schutzgasanlage gelangt. Sobald das Lösungsmittel entfernt ist, kann über den Bypass an der U-förmigen Kühlfalle das Reaktionsgefäß mit Argon geflutet werden. Da die Reaktionsprodukte meist stark luftempfindlich sind, wird das Entfernen von Brom(III)-fluorid immer mit einem Reaktionsrohr mit aufgesetztem Ventil durchgeführt, damit das Produkt unter Argonatmosphäre in den Handschuhkasten überführt werden kann. Für diese Arbeiten wird die bereits beschriebene Schutzgasanlage für das Arbeiten mit elementarem Fluor verwendet.

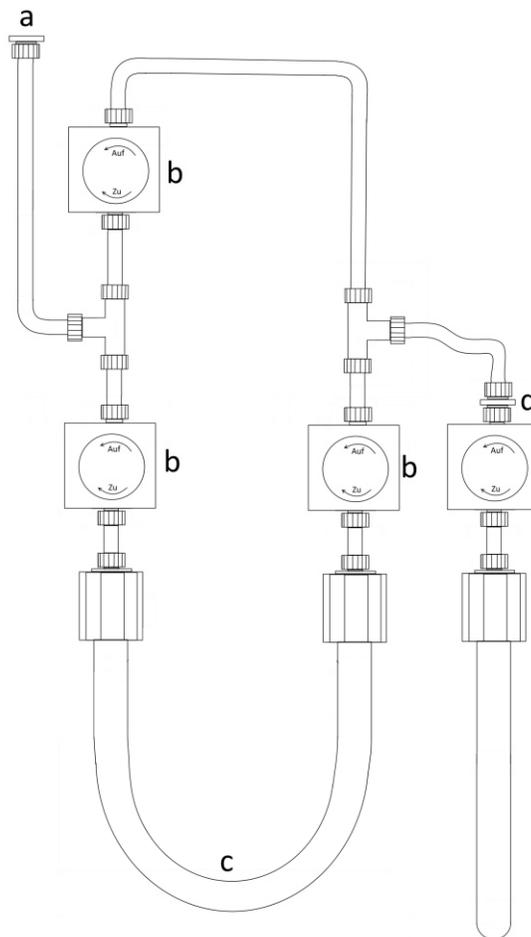


Abbildung 17. Zeichnung der U-förmigen Kühlfalle, welche zum Entfernen von BrF_3 zum Einsatz kommt. a: Anschluss an eine Schutzgasanlage aus Monel, b: Monel-Ventile, c: FEP-Kühlfalle, welche mit flüssigem Stickstoff von Außen gekühlt wird, d: Anschluss an ein Reaktionsgefäß. Zeichnung übernommen aus der Literatur.^[164]

2.5 Arbeiten mit Fluorwasserstoff

Die Schutzgasanlage zum Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff ist schematisch in Abbildung 18 gezeigt. Bei dieser Anlage handelt es sich um eine Schutzgasanlage mit einem Strang, welcher entweder evakuiert, mit Argon geflutet oder mit Fluorwasserstoff geflutet werden kann. Die Bauteile sind aus 316L-Edelstahl, welche mit VCR-Verschraubungen (*Nupro* SS-8BAK-V19) miteinander verbunden sind. Sämtliche Ventile sind mit PCTFE (Polychlortrifluorethylen)-Spindelspitzen ausgestattet und zum Anschluss von Reaktionsgefäßen sind Übergangsstücke auf *Swagelok*-Klemmringverschraubungen angebracht. Die Flanschverbindungen zur Vakuumpumpe sind mit Fluorkautschuk-Dichtringen gedichtet und die gesamte Anlage ist mit Heizbändern auf

etwa 40 °C geheizt, so dass leicht kondensierbare Gase nicht in der Anlage kondensieren können. Der Fluorwasserstoff (*Fluka 3.0*) wird vor der Verwendung in ein FEP- oder PFA-Reaktionsgefäß destilliert in welchem sich K_2NiF_6 befindet, welches durch Oxidation des Wassers, zum Trocknen des Fluorwasserstoffs dient.^[163] Das Kaliumhexafluoridonickelat(IV) ist eine purpurfarbene Verbindung, wodurch der Fluorwasserstoff eine tiefrote Farbe bekommt. Ist diese Färbung des Fluorwasserstoffs nicht mehr vorhanden und ein gelber Niederschlag befindet sich im Vorratsgefäß, so ist das K_2NiF_6 verbraucht und muss ersetzt werden.

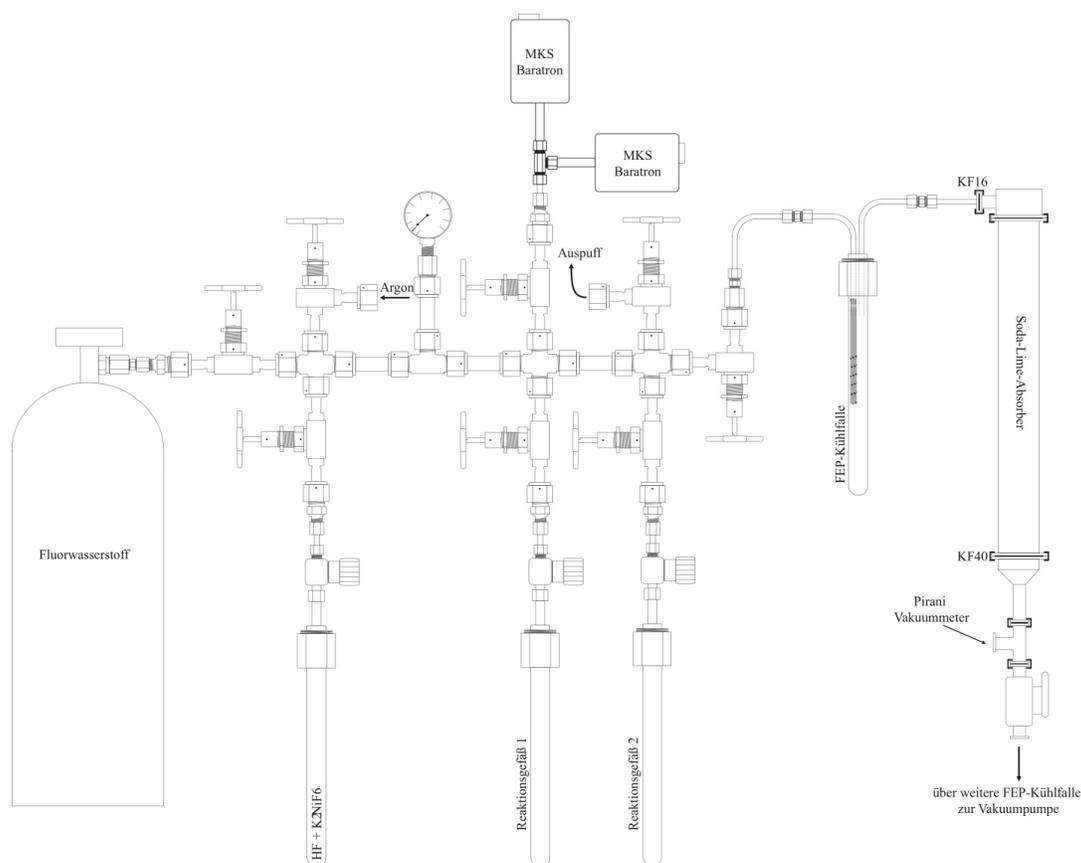


Abbildung 18. Zeichnung der in dieser Arbeit verwendeten Anlage zum Arbeiten mit wasserfreiem Fluorwasserstoff. Entnommen aus der Literatur.^[156]

Aufgrund der hohen Toxizität von Fluorwasserstoff sind beim Arbeiten mit diesem stets zusätzlich zum Laborkittel und der Schutzbrille ein Gesichtsschutz (Helm mit Visier) und Handschuhe (Fluotex 344, Mapa professionel) zu tragen. Besonders bei großen Ansätzen oder unbekanntem Reaktionen, bei welchen ein Überdruck entstehen könnte, müssen zusätzlich armlange Handschuhe, eine Neoprenschürze, sowie Gummistiefel getragen werden.

2.6 Hydrofluorothermalsynthesen

Unter Hydrothermalsynthesen werden wässrige Umsetzungen bei Drücken oberhalb von 1 bar und Temperaturen oberhalb von 100 °C bezeichnet.^[174] Unter diesen Bedingungen ist es möglich dass schwerlösliche Reaktanden als Komplexe in Lösung gehen und somit eine Reaktion beschleunigt oder überhaupt erst ermöglicht werden kann.^[174] Beim Abkühlen werden häufig Kristalle erhalten, weshalb die Hydrothermal- oder allgemein Solvothermalsynthesen in der Geologie und Festkörperchemie ihren Einsatz finden.^[174] Analog hierzu versteht man unter Hydrofluorothermalsynthesen Umsetzungen mit wässriger Flusssäure als Reagenz und Lösungsmittel bei selben Bedingungen.

Hydrothermalsynthesen werden in einem Autoklaven durchgeführt, welcher dem zu erwartenden Überdruck standhält. Für die Hydrofluorothermalsynthesen wurde daher ein Stahlautoklav verwendet, in dessen Inneres ein passgenaues Teflongefäß (20 mL), in welchem sich das Reaktionsgemisch befindet, gegeben wird. Durch Stahlplättchen, welche über und unter das Teflongefäß gelegt werden, wird dieses, beim Zuschrauben des Autoklaven zusammengedrückt, so dass der Deckel, auch bei dem sich aufbauenden Überdruck, einen dichten Verschluss gewährleistet. Der Autoklav wird anschließend in einem Trockenschrank auf die gewünschte Temperatur gebracht und dieser Trockenschrank erst nach dem Abkühlen wieder geöffnet.

2.7 Wägung

In dieser Arbeit wurden die meisten Verbindungen auf einer *Kern* ABS Analysenwaage mit einer Ablesbarkeit von 0,1 mg abgewogen. Um die Masse der Reaktionsgefäße und auch die Zugabe von BrF₃ zu bestimmen wurde eine *Aculab* ATILON Waage mit einer Ablesbarkeit von 0,01 g oder eine *Aculab* VICON mit einer Ablesbarkeit von 1 mg verwendet. Luftempfindliche Proben wurden in einem Handschuhkasten auf einer Waage des Typs *Mettler Toledo* WXT26T mit einem Wägebereich bis 22 g und einer Ablesbarkeit von 0,001 mg gewogen.

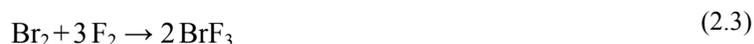
2.8 Synthese wichtiger Edukte

2.8.1 Synthese von Kaliumhexafluoridonickelat(IV)

K_2NiF_6 wurde durch Direktfluorierung eines innig verriebenen Gemenges bestehend aus zwei Äquivalenten Kaliumchlorid und einem Äquivalent Nickel(II)-chlorid-hexahydrat nach Literaturvorschrift hergestellt.^[163] Dieses Gemenge wurde in einem Korundschiff platziert und in einem Fluorierungs-ofen bei 10% Fluor in Argon auf 300 °C erhitzt (der Fluorierungs-ofen ist in Kapitel 2.3.1 beschrieben). Die Probe wurde nach dem Erhitzen wieder mit einer Abkühlrate von 4 °C/min auf Raumtemperatur gebracht und in einem Glaskohlenstoffmörser gemörsert. Anschließend wurde das Gemenge erneut mit einer Aufheizrate von 4 °C/min auf 300 °C erhitzt, welche einige Zeit gehalten wurde. Dies wurde so lange wiederholt, bis ein einheitlich rosafarbenes Produkt erhalten wurde, welches, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, unter Luftausschluss in einen Handschuhkasten überführt wurde.

2.8.2 Synthese von Brom(III)-fluorid

Brom(III)-fluorid wurde nach der bereits 1905 von *Lebeau* beschriebenen Route, nach Gleichung (2.3), hergestellt.^[99] Hierbei wurde Fluor durch Brom geleitet, wobei das Reaktionsgefäß von außen mit Eiswasser gekühlt wurde, um die Reaktionswärme abzuführen und das Verdampfen des Broms zu verringern.



Das Brom wurde über Phosphor-pentoxid gelagert und in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte, in Abbildung 17 gezeigte, FEP-Kühlfalle destilliert (Glasteile mit PTFE-Paste gefettet). Eventuell im eingesetzten Brom enthaltene Verunreinigungen können auf diese Weise abgetrennt werden und verbleiben im ursprünglichen Gefäß. Anschließend wird die Stickstoffkühlung entfernt und durch Eiswasser ersetzt, sowie Fluor (100% oder 20% in Argon) langsam durch die mit flüssigem Br_2 gefüllte Kühlfalle geleitet. Das Ende der Reaktion konnte anhand eines deutlichen Farbumschlags der dunkelbraunen, bromfarbenen Lösung in einen wesentlich helleren gelb-orangen Farbton des BrF_3 erkannt werden, wobei verbleibendes Brom und Fluor durch kurzes evakuieren großteils entfernt werden kann. Soll das BrF_3 zietnah verwendet werden, so kann es in PFA- oder FEP-Gefäßen aufbewahrt werden. Wird es hingegen länger auf Vorrat gehalten, so sollte es in Nickelflaschen destilliert werden.

Arbeitstechniken–Synthese wichtiger Edukte

Für größere Ansätze wurde das über Phosphorpentoxid gelagerte Brom in einen weiteren Kolben destilliert und dessen Inhalt nach dem Auftauen in eine 500 mL PFA-Flasche gegeben. Diese enthält eine poröse PFA-Fritte durch welche das Fluor (20% in Argon) langsam durch das Brom geleitet wurde. Um die Verluste an Brom(III)-fluorid zu verringern und die Reaktionswärme abzuführen, wurde auch dieses Reaktionsgefäß von außen mit Eis gekühlt.

3. Analysenmethoden

3.1 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Zur Aufklärung der Kristallstrukturen von Verbindungen eignet sich besonders die Röntgendiffraktometrie an Einkristallen. Diese sollten hierbei von guter Qualität sein, was bedeutet dass es sich nicht um Zwillinge handeln, keine weiteren Kristalle aufgewachsen, die Kanten besonders schön ausgeprägt und die Kristalle von ausreichender Größe sein sollten. Selbstverständlich ist es auch entscheidend, dass die Kristalle die Messbedingungen überstehen, wobei Feuchtigkeit sowie Sauerstoff bei allen Messungen durch einen temperierten Stickstoffstrom weitestgehend ausgeschlossen wurden. Für die theoretischen Grundlagen der Röntgendiffraktometrie sei auf die Literatur verwiesen.^[175,176] Die Kristalle werden vor der Messung unter einem Lichtmikroskop ausgewählt. Handelt es sich um luftempfindliche Proben, werden diese zuvor unter Schutzgasatmosphäre in ein Öl, bestehend aus perfluoriertem Ether (Beispielsweise Fomblin YR1800 oder Galden HT270, beide *Solvay GmbH*), welcher über einem 3 Å Molsieb vorgetrocknetet wurde, überführt. Kristalle welche sich in BrF_3 als Lösungsmittel befinden, können zusätzlich zusammen mit etwas BrF_3 in das Öl überführt werden, um Luftausschluss zu gewährleisten. In diesem Fall müssen die Kristalle bevor sie auf den MicroLoopTM-Probenträger (*MiTeGen*) gebracht werden, aus den BrF_3 -Tropfen bewegt werden, da sonst der Loop zerstört wird. Die so präparierten Kristalle können dann auf dem Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers platziert werden. In vereinzelt Fällen ist nach der Messung, sobald der Kristall aus der Kühlung genommen wurde, der Loop trotz der schützenden Ölschicht abgebrannt, womit demnach bei Kristallen aus Brom(III)-fluorid immer zu rechnen sein sollte.

Sollen Kristalle unter Kühlung präpariert werden ist ein speziell für diesen Fall konzipierter Aufbau vorhanden. Hierbei handelt es sich um einen Objektträger, welcher durch Metallschienen auf einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar abgelegt werden kann, wodurch dieser von unten gekühlt wird. Zusätzlich wird gasförmiger Stickstoff, welcher zuvor durch eine Kupferspirale, welche sich ebenfalls in einem Dewar mit flüssigem Stickstoff befindet, über die Probe geleitet, wodurch der Stickstoff getrocknet und gekühlt wird. Durch diesen Aufbau ist es jedoch nicht möglich ein Mikroskop mit einem Polarisationsfilter für die Auswahl der Kristalle zu verwenden. Detaillierte Beschreibungen und Skizzen dieser Apparatur sind in anderen Abschlussarbeiten zu finden.^[158]

Zur Messungen wurden verschiedene Röntgendiffraktometer verwendet, welche im Folgenden beschrieben werden. Alle Einkristalldiffraktometer wurden mit Molybdän-Röntgenröhren betrieben, wobei durch einen Graphit-Monochromator die MoK_α -Strahlung separiert wurde ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}=0.70930 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2}=0.71359 \text{ \AA}$). Zur Abschirmung und zum Schutz des Detektors von nicht gestreuter Röntgenstrahlung befindet sich hinter dem Kristall ein Primärstrahlfänger. Bei allen Geräten wurden außerdem die Kristalle durch eine Kühlung von *Oxford Cryosystems* üblicherweise mit einem Stickstoffstrom auf 100 K gekühlt, womit die Schwingungen der Atome reduziert, und die Kristalle vor Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff geschützt wurden.

Üblicherweise wurden die Kristalle auf einem *Stoe* IPDS-2T oder IPDS-II Diffraktometer gemessen, welche sich eine gemeinsame Röntgenröhre teilen. Bei beiden Diffraktometern kann der ω -Winkel um 180° und der φ -Winkel um 360° verstellt werden. Bei dem IPDS-2T ist es zusätzlich möglich den θ -Winkel auf 0° , 15° , 30° , 45° oder 60° einzustellen, wodurch auch Röntgenstrahlen welche weit gebeugt werden noch erfasst werden können. Die Röntgenstrahlen werden durch BaFBr:Eu^{2+} -Imageplate-Detektoren erfasst, welche durch einen roten Laser in Kombination mit einem Photomultiplier ausgelesen werden.

Für manche, besonders kleine Kristalle, wurde ein Diffraktometer (*Bruker Quest D8*) mit einer *Incoatec*-Mikrofokus-Röntgenquelle und einem PHOTON-100-CMOS-Detektor verwendet. Bei diesem Diffraktometer kann ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden als bei den Flächendetektoren.

An den Flächendetektorsystemen wurden die Datensätze mit X-Area^[177] aufgenommen, integriert und mit den im X-Area-Softwarepaket implementierten Programmen X-Red^[178] und X-Shape^[179] numerisch absorptionskorrigiert. Nachdem in dem Programm XPREP^[180] unter anderem die Laueklasse bestimmt wurde, wurde die Strukturlösung mit SHELXT^[181] und die anschließende Strukturverfeinerung in dem Programm ShelXle^[182] mit SHELXL^[183] durchgeführt. Für die Erstellung der Abbildungen wurde DIAMOND verwendet.^[184] Die Datensätze des *Bruker Quest D8*, wurden mit APEX2^[185] bearbeitet und eine Absorptionskorrektur wurde mit SADABS^[186] durchgeführt, bevor die Verfeinerung ebenfalls in ShelXle^[182] mit SHELXL^[183] durchgeführt wurde.

3.2 Pulverröntgendiffraktometrie

Nicht von allen Proben war es möglich Kristalle zu erhalten, jedoch ist auch anhand von Röntgendiffraktometrie an Pulvern eine Aussage über die Kristallstruktur der Verbindungen möglich. Die theoretischen Grundlagen sind ebenfalls der Literatur zu entnehmen.^[175,176] Um die entstandenen Produkte und die Bulkphase zu identifizieren, sowie um die (kristallographische) Reinheit der Proben zu bestimmen, wurden daher Pulverröntgendiffraktogramme aufgenommen. Hierzu haben sich mehrere verschiedene Präparationstechniken etabliert. Handelt es sich um nicht, oder nur wenig luftempfindliche Proben, so können diese zwischen zwei Streifen eines röntgenamorphen Klebebands (3M Scotch[®] Magic[™]) gegeben werden. Diese Klebestreifen werden dann wie in Abbildung 19 in den Probenträger gelegt und in Transmission gemessen.

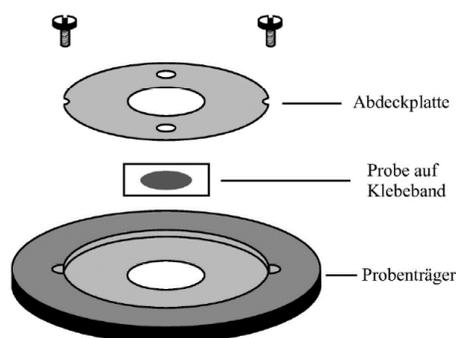


Abbildung 19. Aufbau der Probenpräparation für eine Flachträgermessung in Transmission zwischen zwei Streifen eines röntgenamorphen Klebebands. Abbildung wurde aus der Literatur übernommen.^[187]

Luftempfindliche Proben wurden fast ausschließlich unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten in eine Borosilikat- oder Kieselglaskapillare (*WJM Glas*) gefüllt. Die Kapillaren sind vor dem Füllen bereits auf einer Seite zugeschmolzen (Abbildung 20 A) und werden so in ein Glasrohr gestellt, dass der sich daran befindliche Trichter auf dem Rand des Glasrohrs aufsitzt (Abbildung 20 B). Die zuvor in einem Achat- oder Glaskohlenstoffmörser gemörserte Probe kann mit dem Trichter dieser Kapillare aufgenommen, (Abbildung 20 C) und durch Klopfen des Glasrohrs auf den Boden des Handschuhkastens nach unten gerüttelt werden (Abbildung 20 D). Die gefüllte Kapillare wird anschließend mit einem glühenden Wolframdraht ($\varnothing \approx 200 \mu\text{m}$) abgeschmolzen. Für den Fall, dass die Abschmelzstelle nicht dicht sein sollte, wird diese zusätzlich durch Eintauchen in geschmolzenes Picein versiegelt. Auf diese Weise präparierte Kapillaren werden mit Bienenwachs auf den Probenträgern befestigt und können dann nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren gemessen werden.

Besonders Proben welche aus Fluorwasserstoff hergestellt wurden oder stark hydrolyseempfindliche Fluoride können sich während der Probenmessung durch Feuchtigkeitsspuren zersetzen und unter Umständen sogar zur Zerstörung der Kapillare führen. Um dies zu verhindern ist es möglich zu solchen Proben etwas NaF hinzuzugeben, so dass dieses vorhandene oder freiwerdende HF in Form von NaHF_2 bindet. Sind Proben zu stark absorbierend, so dass nur ein sehr schwaches oder gar kein Signal aufgenommen werden kann, können diese vor der Messung mit etwas amorphem Korundpulver, SiO_2 oder Diamantpulver, welches nur wenige Reflexe besitzt, vermengt, und damit verdünnt werden.

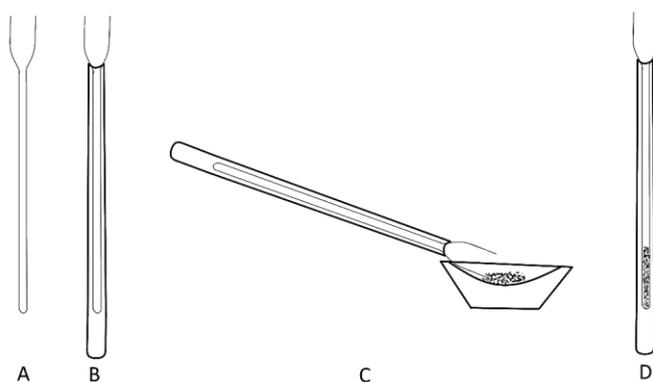


Abbildung 20. Schematische Darstellung des Füllens einer Kapillare für die röntgendiffraktometrische Messung luftempfindlicher Proben. A: Kapillare, B: Kapillare in einem Glasrohr, C: Aufnehmen der Probe mit dem Trichter der Kapillare, D: Gefüllte Kapillare nach dem herunterrütteln der Probe. Übernommen aus der Literatur.^[164]

Ist die Verbindung so empfindlich, dass sie die Atmosphäre im Handschuhkasten nicht übersteht oder die Probe aus einem anderen Grund nicht in den Handschuhkasten gebracht werden soll, kann eine Kapillare auch außerhalb des Handschuhkastens mittels *Schlenk*-Technik befüllt werden (siehe Abbildung 20). Hierfür wird eine Kapillare mit Picein an einen Adapter angeschmolzen und zusammen mit diesem in ein weiteres Glasrohr eingebracht. Durch das kleine Loch an dem Adapter kann sowohl die Kapillare als auch das übergestülpte Rohr sekuriert und ausgeheizt werden. Um die Probe im *Schlenk*-Rohr zu mörsern wird ein Glasstab, an dessen Ende sich einen Glaskugel befindet, mit dem Brenner ausgeheizt und mittels einer Klammer so im Argonstrom des *Schlenk*-Rohrs befestigt, dass dieser unter Schutzgas abkühlen kann. Mit diesem Glasstab kann dann die Probe am Boden des *Schlenk*-Rohrs gemörsert, und durch einen, ebenfalls ausgeheizten Metall oder Glasspatel, in die, an dem seitlichen Abgriff befindliche, Kapillare gebracht werden. Damit das Pulver besser in die Kapillare kommt, werden an dem übergestülpten

Rohr oder dem *Schlenk*-Rohr mit der rauen Seite einer Pinzette Vibrationen erzeugt, wodurch das Pulver langsam bis an den Boden der Kapillare befördert wird. Sobald sich die Probe in der Kapillare befindet, wird das übergestülpte Rohr abgenommen und die Kapillare mit einem Feuerzeug abgeschmolzen, sowie zusätzlich mit Picein versiegelt.

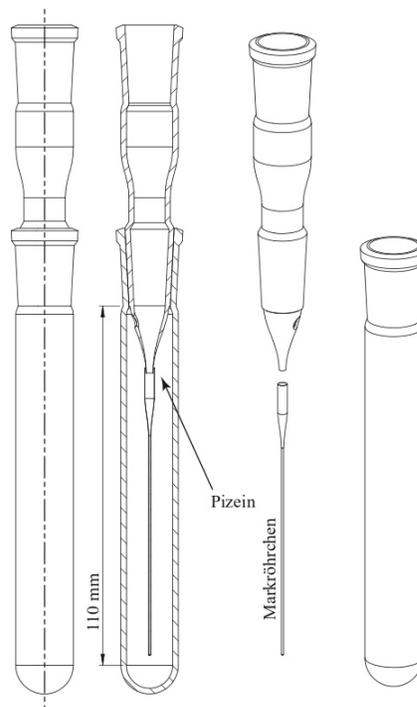


Abbildung 21. Skizze der Abfüllapparatur um Kapillaren direkt an einem *Schlenk*-Rohr mit NS14-Schliff abzufüllen. Entnommen aus der Literatur.^[158]

Sowohl Flachträgerproben als auch Kapillaren wurden an einem *Stoe* STADI MP Diffraktometer gemessen. Dieses wurde mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung und einem Ge(111) Monochromator betrieben. Da nur ein kleiner Teil der Röntgenstrahlung von der Probe gebeugt wird, befindet sich hinter der Probe ein Primärstrahlfänger aus Blei, welcher mit Wolfram-Bleichen flankiert ist. Der MYTHEN1K-Diodenarray-Detektor fährt in einem eingestellten Abstand auf einer Kreisbahn um die Probe herum und misst so die gestreuten Röntgenstrahlen. Die Aufzeichnung des Signals und die Auswertung erfolgt über die Software WinXPOW.^[188] Zum Abgleich der aufgenommenen Diffraktogramme mit der Literatur ist in dem Programm WinXPOW die ICDD-Datenbank integriert.^[189] Andererseits können auch Daten aus der Pearson-Datenbank^[190] oder der ICSD-Datenbank^[191] mit WinXPOW so bearbeitet werden, dass diese zum Vergleich herangezogen werden können. *Le Bail*-Anpassungen^[192] sowie *Rietveld*-Verfeinerungen^[193] wurden mit dem Programm JANA2006 durchgeführt.^[194]

Proben welche in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. *Huppertz* aus Innsbruck entstanden sind, wurden in *Debye-Scherrer* Geometrie an einem *Stoe* Stadi P gemessen. Das Diffraktometer wurde mit $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung und einem Ge(111) Monochromator betrieben. Als Detektor kam ein Mythen 2 DSC4 Detektor zum Einsatz.

3.3 Infrarotspektroskopie

Als weitere Analysenmethode wurde die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) verwendet, mit welcher es möglich ist IR-aktive Verunreinigungen bis zu einer Nachweisgrenze von 0,1 % nachzuweisen.^[195] Des Weiteren lassen sich Verbindungen anhand ihrer charakteristischen Schwingungsspektren klar identifizieren, weshalb diese Spektren von nahezu allen Verbindungen aufgenommen wurden.

Die Messungen fanden alle mit einem *Bruker-alpha*-FT-IR-Spektrometer mit einer ATR-Einheit (*Attenuated Total Reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) in einem Handschuhkasten unter Argonatmosphäre statt. Dieses Gerät ist mit einer MIR-Quelle (*CenterGlow*), einem Interferometer mit KBr-Optik und einem Detektor aus einem deuteriertem Triglycinsulfat-Einkristall (DTGS-Detektor) ausgestattet. Für die ATR-Einheit wurde ein Diamantkristall verwendet, womit es möglich ist im Wellenlängenbereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} zu messen. Hierbei ist jedoch im Bereich von etwa 2300 bis 1800 cm^{-1} durch die Eigenabsorption des Diamanten ein stärkeres Rauschen zu beobachten.^[196] Ebenfalls sind in einigen Spektren kleine Banden bei etwa 3000 cm^{-1} zu beobachten, welche auf Rückstände von Nitrilhandschuhen, welche bei der Reinigung des Kristalls verwendet wurden, zurückzuführen sind. Zur Aufzeichnung der Spektren wurde die OPUS Software verwendet.^[197] Da es sich bei dem Spektrometer um ein Einstrahlspektrometer handelt muss vor der Probenmessung zuerst ein Hintergrundspektrum aufgenommen werden, welches im Anschluss an die Probenmessung in Automation vom Rohspektrum subtrahiert wird. Zur Probenpräparation wird etwas Probe auf die Oberfläche des etwa $2 \times 2\text{ mm}$ großen Diamant gegeben und mit einem am Gerät befindlichen Stempel auf diesen gepresst. Für die theoretischen Grundlagen zur IR-Spektroskopie sei auf die Literatur verwiesen.^[198,199]

3.4 Raman-Spektroskopie

Ergänzend zur IR-Spektroskopie wurde von einigen Substanzen ein *Raman*-Spektrum aufgenommen. Da Molekülschwingungen ohne Änderung eines Dipolmoments im IR-Spektrum nicht beobachtet werden können, ist für eine vollständige schwingungsspektroskopische Charakterisierung einer Verbindung, eine Messung sowohl von IR- als auch *Raman*-Spektren nötig. Für die Theorie sei auch hier auf die Literatur verwiesen.^[198,199] Die Messungen konnten sowohl an Pulvern als auch Einkristallen mit einem *Raman*-Mikroskop des Typs MonoVista CRS+ der Firma *S&I* gemessen werden. Luftstabile Proben können auf einem Objektträger, luftempfindliche Proben durch die Glas- oder Kunststoffwand der Probengefäße gemessen werden. Zur Probenmessung kann einer von vier zur Verfügung stehenden Lasern mit unterschiedlichen Wellenlängen (488, 532, 633 oder 785 nm) ausgewählt, und auf die gewünschte Stelle der Probe fokussiert werden. Die Intensität des Lasers ist über zwei optische Filter regulierbar, da eine zu hohe Intensität bei empfindlichen Proben unter Umständen zu deren Zerstörung, oder bei intensiven Banden zu einer Übersättigung des Detektors führen kann.

Neben *Raman*-Spektren sind mit diesem Spektrometer auch Lumineszenzspektren messbar, welche sich daher insbesondere zur Charakterisierung von Mn^{4+} -dotierten Verbindungen eignen. Hierfür wurde der 488 nm Laser zur Anregung verwendet, wobei die Intensität dieses Lasers sehr gering gehalten werden musste, um eine Übersättigung des Detektors zu vermeiden.

Ältere *Raman*-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs Labram HR800 (*JobinYvon*) mit einem 25 mW He/Ne-Laser ($\lambda = 632.817$ nm) mit der Software LabSpec aufgenommen.^[200]

3.5 Thermogravimetrie

Um die thermische Stabilität von Proben zu untersuchen wurden thermogravimetrische Messungen an einem DSC-TGA 3 (*Mettler Toledo*) durchgeführt. Um auch luftempfindlicher Proben messen zu können, befindet sich das Gerät in einem mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten (*MBraun*). Die Proben wurden unter Stickstoffstrom (30 mL/min) üblicherweise in Korundtiegeln gemessen. Alternativ sind Tiegel aus Platin und Saphir verfügbar, welche eingesetzt werden können, falls die Probe mit Korund reagiert.

3.6 Elementaranalytik

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung kamen unterschiedliche Messmethoden zur Anwendung. Hierbei wurde insbesondere die Mikrowellenplasma-Atomemissionsspektroskopie (MP-AES, 4200 MP-AES, *Agilent*) verwendet wofür die Probe in einem sauren Medium löslich sein muss, damit die Probe angesaugt werden kann. Zum besseren Lösen der Proben wurden diese vor der Messung mit einer Mikrowelle (Multiwave PRO, *Anton Paar*) in PTFE Gefäßen erhitzt. Der Fluoridgehalt wurde mit einer fluoridselektiven (*Metrohm* 6.0502.150 F-) und einer Referenzelektrode (*Metrohm* 6.0750.100 G, AgCl/3 M KCl) durch ein Standardadditionsverfahren (809 Titrando, *Metrohm*) mit einer Natriumfluoridlösung (0,1 mol/L, *Merck KGaA*, p.A. und *Millipore* H₂O, Synergy[®] R UV-R) bestimmt. Zur Datenaufnahme wurde das Programm tiamo 1.3 verwendet.^[201] Zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse wurde ein Gerät des Typs Vario Micro Cube (*Elementar*) verwendet mit welchem C, H und N gemessen werden können. Hierbei wird die Probe in einer Zinnkapsel in einem Gasstrom aus 28–30 mL/min O₂ und 200 mL/min He verbrannt. Der Gehalt an Sauerstoff wird mit einem Sauerstoffanalysator des Typs Oxy Cube (*Elementar*) bei einem He-Fluss von 120 mL/min bestimmt.

Zur qualitativen Elementanalyse mittels μ -RFA (Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse) stand außerdem ein Gerät des Typs Tornado M4 (*Bruker*) zur Verfügung. Zur Probenanregung ist sowohl eine Rhodium- als auch eine Wolfram-Röhre verbaut wobei die Detektion mit einem Siliziumdriftdetektor (XFlash[®]) erfolgt. Zur Handhabung luftempfindlicher Proben befindet sich dieses Gerät in einem Handschuhkasten (*MBraun*) unter Stickstoffatmosphäre.

Ebenfalls als qualitative Analysenmethode wurden nasschemische Nachweisreaktionen für die spezifischen Elemente verwendet, welche der Literatur entnommen werden können.^[202] Hierbei ist besonders der qualitative Mangannachweis unter Verwendung von PbO₂ als Oxidationsmittel für nahezu alle synthetisierten Leuchtstoffe und Leuchtstoffversuche zum Einsatz gekommen.^[202]

3.7 Heliumpyknometrie

Zur Dichtebestimmung von Pulvern wurde ein Heliumpyknometer (*micromeritics* AccuPyc II 1340) verwendet. Dieses arbeitet mit der Gasverdrängungsmethode, wobei Helium 5.0 (*Praxair*) als Inertgas verwendet wurde. Die Datensammlung findet über die AccuPyc II 1340 V.109 Software statt.^[203]

3.8 Wärmekapazitätsmessungen

Sämtliche Wärmekapazitätsmessungen wurden von *Malte Sachs* mit einem *Quantum Design* Dynacool System durchgeführt. Proben müssen vor der Messung zu einer Tablette gepresst werden. Hierbei kann zur Stabilität der Probe Graphit zugegeben werden, dies erhöht außerdem die thermische Leitfähigkeit bei thermisch schlecht leitenden Proben. Zur Befestigung auf die Messeinrichtung wurde Apiezon H Fett verwendet.

3.9 Magnetische Messungen

Magnetische Daten wurden an einem *physical property measurement system* (PPMS) der Firma *Quantum Design* durch *C. Pietzonka* aufgenommen. Hierfür wurde die Probe in einen Kunststoffhalter eingewogen der aus zwei Teilen bestand, einem Probenröhrchen und einem Stempel. Die Probe wurde anschließend in diesem Halter mit dem Stempel gepresst und in das Gerät gegeben. Vor der Messung wird der Probenraum mehrfach sekuriert, wobei als Schutzgas Helium verwendet wird. Für die Auswertung der Messdaten müssen diese durch den zusätzlichen, geringen Effekt des Probenhalters korrigiert werden, weshalb es wichtig ist, dessen Gewicht ebenfalls zu bestimmen.

3.10 Emissionsspektroskopie

Zur genauen spektralen Bestimmung der Lumineszenz der synthetisierten Phosphore wurden Emissionsspektren von diesen aufgenommen. Diese wurden entweder mit dem 488 nm Laser des *Raman*-Spektrometers (Details siehe *Raman*-Spektroskopie in Kapitel 3.4) oder bei der Firma OSRAM in Schwabmünchen aufgenommen.

3.11 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden auf einem Spektrometer des Typs Specord 210 Plus von *analytikjena* gemessen, welches mit einem Photodiodendetektor und einer Halogen- sowie einer Deuteriumlampe als Lichtquelle ausgestattet ist. Alternativ stand ein UV/Vis/NIR-Spektrometer des Typs Varian Cary 5000 (*Harrick*) mit Praying Mantis-Geometrie zu Verfügung.^[204] Die Messungen der festen Proben wurden in diffuser Reflexion durchgeführt.

3.12 Quantenchemische Rechnungen

Die Quantenchemischen Rechnungen wurden durch *Malte Sachs, Tim Graubner, Dr. Sergei I. Ivlev* oder im Arbeitskreis von Prof. Dr. *Antti J. Karttunen* durchgeführt. Details zu den quantenchemischen Rechnungen sind den jeweiligen Publikationen zu entnehmen.

3.13 CHARDI-Rechnungen

Diese Rechnungen wurden mit dem Programm CHARDI-2015 durchgeführt.^[205–207] Zur Dateneingabe wurden die Gitterparameter und Atompositionen der Einkristalldaten verwendet. Hierbei wurden außerdem ECoN- und MEFIR-Werte berechnet. ECoN steht für die effektive Koordinationszahl, wobei diese aufgrund der Abstände der benachbarten Atome berechnet wird und Atome welche sich näher am Zentralatom befinden einen größeren Einfluss auf diesen Wert haben, als jene die weiter entfernt sind. Die MEFIR-Werte beschreiben die mittleren fiktiven Ionenradien.^[208]

3.14 MAPLE-Rechnungen

Diese Rechnungen wurden mit dem Programm MAPLE 4.0 durchgeführt.^[209] MAPLE steht für den Madelunganteil der Gitterenergie (*Madelung Part of Lattice Energy*) und beschreibt bei vorwiegend ionischen Kristallen in etwa den Hauptteil der Gitterenergie der Verbindung.^[210–212] Dieser Wert ist für verschiedene Modifikationen einer Verbindung meist innerhalb 1 % identisch und lässt sich für polynäre Fluoride gut mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Fluoride vergleichen. Ebenfalls wird bei dieser Berechnung die *Madelung*-Konstante berechnet, welche eine für einen Strukturtyp charakteristische Zahl ist, da hier lediglich geometrische Beziehungen einbezogen werden, ohne die Art der Atome zu berücksichtigen. Der Radius der Fluoratomme für die Berechnung der MAPLE-Werte wurde mit 1,145 Å nach *Shannon* angenommen.^[213]

4. Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)

4.1 Motivation und Zielsetzung

In diesem Teil der Arbeit sollten die M^{4+} -Ionen beispielsweise von Hexafluoridometallaten(IV) partiell durch Mn^{4+} -Ionen substituiert werden. Durch eine solche Substitution ist es möglich Verbindungen zu erhalten, welche bei Anregung durch UV-Strahlen oder blauem Licht, rotes Licht emittieren und so als roter Phosphor für den Einsatz in weißen LEDs verwendet werden können.^[9]

Dabei sind in diesem Teil der Arbeit sowohl Synthese und Charakterisierung von Manganverbindungen, welche potentiell für die Einführung von Mn^{4+} -Ionen geeignet sind, von Wirtsstrukturen, welche durch den Einbau von Mn^{4+} -Ionen möglicherweise rote Phosphore ergeben, als auch der dargestellten roten Phosphore beschrieben.

4.1.1 Kristallstrukturen mit oktaedrischen Hexafluoridometallat(IV)-Anionen

Unter Betrachtung der bisher bekannten mit Mn^{4+} -Ionen substituierten Verbindungen, ist es am naheliegendsten Hexafluoridometallate(IV), bei welchen das Metallatom oktaedrisch oder oktaederähnlich von Fluoridionen umgeben ist, ausfindig zu machen und diese Metallatome, sofern noch nicht in der Literatur beschrieben, teilweise durch Manganionen zu ersetzen. Diese sind unter anderem in einigen der Verbindungen mit den einfachen Zusammensetzungen $M^I_2M^{IV}F_6$ und $M^{II}M^{IV}F_6$ anzutreffen. Wobei M^{IV} sowohl ein Element der Gruppe 4, 14 als auch ein Nebengruppenelement oder Lanthanoid/Actinoid in der Oxidationsstufe +IV, M^I ein Alkalimetall, Thallium oder Silber und M^{II} ein Erdalkalimetall oder ein Übergangsmetall in der Oxidationsstufe +II sein kann. Unter diesen einfachen Zusammensetzungen sind einige Strukturtypen häufig anzutreffen. So sind dies für Verbindungen der Zusammensetzung $M^I_2M^{IV}F_6$ häufig der K_2GeF_6 -Typ ($P\bar{3}m1$, Nr. 164, *hP9*), der Rb_2MnF_6 -Typ ($P6_3mc$, Nr. 186, *hP18*) sowie der K_2PtCl_6 -Typ ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225, *cF32*), welche alle $[M^{IV}F_6]$ -Oktaeder aufweisen.^[214]

K_2PtCl_6 lässt sich von der kubisch dichtesten Packung ableiten bei welcher die $[PtCl_6]^{2-}$ -Oktaeder die Packung bilden und die K^+ -Kationen die Tetraederlücken besetzen, womit die Kationen in Form eines Kuboktaeders von den Anionen umgeben sind.^[214] Der Aristotyp dieser Kristallstruktur ist demnach der CaF_2 -Typ. Im K_2GeF_6 -Typ sind hexagonal dichteste Schichten (AB-Stapelung) von einem Alkalimetall- und drei Fluoratomen vorhanden, wobei sich in einem

Teil der Oktaederlücken Ge-Atome befinden.^[214] Somit sind die K^+ -Kationen, wie in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung zu erwarten, anti-kuboktaedrisch von Fluoratomen umgeben. Rb_2MnF_6 lässt sich ähnlich wie K_2GeF_6 beschreiben, wobei die Schichten doppelt-hexagonal mit einer ABAC-Stapelfolge angeordnet sind und sich die Mn-Atome ebenfalls in den Oktaederlücken befinden.^[214] Die K-Atome sind in dieser Kristallstruktur analog zu den Pr-Atomen im Praseodym angeordnet ($P6_3/mmc$, Nr. 194, $hP4$), womit die Kristallstruktur auch als Packung dieser mit $[MnF_6]^{2-}$ -Oktaedern in den Oktaederlücken beschrieben werden kann.^[214,215] Weiterhin kommt der $PbSb_2O_6$ -Typ ($P\bar{3}1m$, Nr. 162, $hP9$)^[216] vor, wie beispielsweise für Li_2MF_6 ($M = Sn$,^[217] Zr ,^[218] Hf ,^[219] Pb ^[220,221]), in welchem die Fluoratome eine hexagonal-dichteste Packung bilden und die Metallatome einen Teil der Oktaederlücken besetzen, wodurch sich eine $A\gamma_{2/3}B\gamma'_{1/3}$ -Stapelfolge ergibt. Neben diesen Kristallstrukturen sind noch einige andere bekannt, und viele Verbindungen weisen Polymorphie auf. So kristallisiert beispielsweise Li_2GeF_6 sowohl im Na_2SiF_6 -Typ ($P321$, Nr. 150, $hP27$), was in diesem Fall die Hochtemperaturmodifikation darstellt, als auch im Trirutil-Typ ($P4_2/mnm$, Nr. 136, $tP18$), wobei es sich um die Raumtemperaturmodifikation handelt.^[222]

Da es bei Verbindungen der Zusammensetzung $M^II M^{IV}F_6$ weitaus weniger Vertreter gibt als bei Verbindungen der Zusammensetzung $M^I_2 M^{IV}F_6$, für die bereits 669 Einträge zum K_2PtCl_6 -Typ in der Pearson-Datenbank zu finden sind (Stand 2021),^[190] wurde für diese Zusammensetzung ein Strukturfelddiagramm erstellt, welches in Abbildung 22 abgebildet ist.

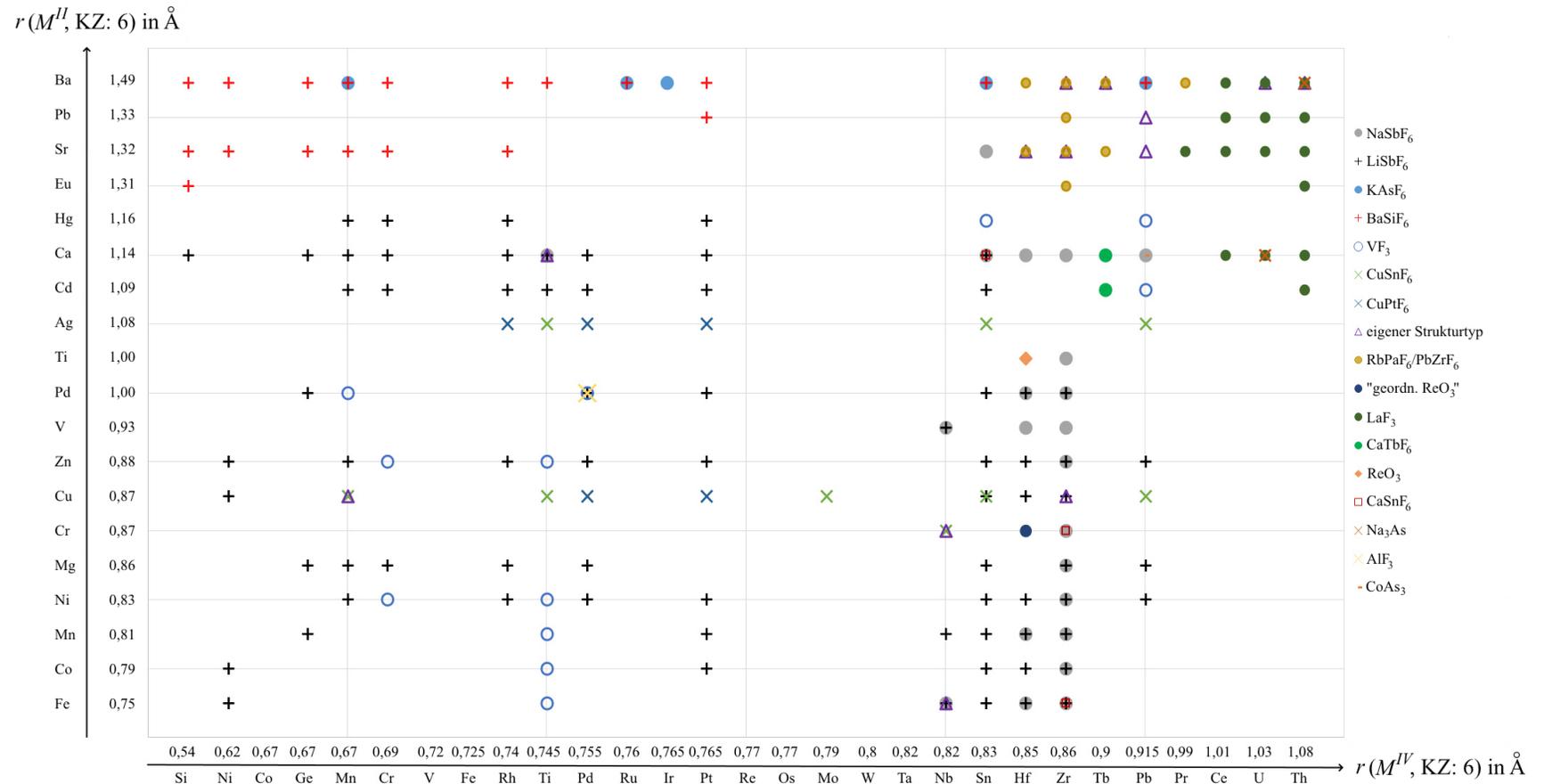


Abbildung 22. Strukturfelddiagramm in welchem die Verbindungen der Zusammensetzung $M^{II}M^{IV}F_6$ sortiert nach den Ionenradien der M^{II} und M^{IV} -Kationen aufgelistet sind. Die unterschiedlichen Symbole zeigen unterschiedliche Strukturtypen an, welche der Legende der Abbildung zu entnehmen sind. Die Quellenangaben zu den einzelnen Verbindungen sind der Tabelle A 2 im Anhang zu entnehmen.

An diesem sind zum einen strukturell noch nicht aufgeklärte oder noch nicht dargestellte Verbindungen einfach zu erkennen, zum anderen ist zu erkennen dass Verbindungen der Zusammensetzung $M^II M^IV F_6$ überwiegend im NaSbF₆-, BaSiF₆-, LiSbF₆- oder LaF₃-Strukturtyp kristallisieren. Wobei festzustellen ist, dass mit kleinen Kationen wie Mg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ oder Ca²⁺ der LiSbF₆-Typ ($R\bar{3}$, Nr. 148, *hR24*) und mit größeren Kationen der BaSiF₆-Typ ($R\bar{3}m$, Nr. 166, *hR24*) bevorzugt gebildet wird. Mit großen M^{4+} -Kationen, insbesondere mit Zr⁴⁺ und Hf⁴⁺, wird überwiegend der NaSbF₆-Typ ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225, *cF32*) und mit den noch größeren Ce⁴⁺, U⁴⁺ und Th⁴⁺ der LaF₃-Typ ($P\bar{3}c1$, Nr. 165, *hP24*) gebildet.

Im LaF₃-Typ ist das M -Kation von elf F⁻-Ionen umgeben, wobei aufgrund ähnlicher Elektronenzahl der Kationen, keine Unterscheidung zwischen diesen, anhand der aufgenommenen Röntgenbeugungsdaten möglich ist.^[223,224]

Der NaSbF₆-Typ leitet sich vom ReO₃-Typ ab, wobei alle Gitterparameter verdoppelt sind und die Position des Re³⁺-Ions alternierend mit Na⁺- und Sb⁵⁺-Kationen besetzt ist.^[225] Hierdurch ergibt sich für beide Kationen eine oktaedrische Umgebung von F⁻-Ionen.

Der LiSbF₆-Typ kann ebenfalls vom ReO₃-Typ abgeleitet werden indem die Oktaeder bis hin zur hexagonal dichtesten Packung der F⁻-Ionen verdreht werden, was dem VF₃-Typ entspricht ($R\bar{3}c$, Nr. 167, *hR24*).^[225] Durch eine alternierende Besetzung der V³⁺-Ionen des VF₃-Typs mit Li⁺- und Sb⁵⁺-Kationen wird dann der LiSbF₆-Typ ($R\bar{3}$, Nr. 148, *hR24*) erhalten.^[225] Aufgrund der hexagonal dichtesten Packung der F⁻-Ionen, können der VF₃- und der LiSbF₆-Typ ebenfalls von dieser abgeleitet werden.^[226] Hierbei sind dann 2/6 der Oktaederlücken besetzt, was mit der Formel $AB\Box_4X_6$ zum Ausdruck gebracht werden kann.^[226] Beide Kationen im LiSbF₆-Typ sind oktaedrisch von F⁻-Ionen umgeben.

Auf den ersten Blick ähneln sich der LiSbF₆-Typ ($R\bar{3}$, Nr. 148, *hR24*) und der KAsF₆-Typ ($R\bar{3}$, Nr. 148, *hR24*)^[227], welcher bei einigen BaM^{IV}F₆-Verbindungen vorkommt.^[190] Beide weisen denselben Raumgruppentyp mit derselben Anzahl an Atomen pro Elementarzelle, auf denselben Wyckoff-Lagen, auf, jedoch ist im KAsF₆-Typ nur das As⁵⁺-Kation oktaedrisch und das K⁺-Kation kubooktaedrisch von F⁻-Ionen umgeben. An der Koordination der K⁺-Kationen ist zu sehen, dass diese gemeinsam mit den F⁻-Ionen eine kubisch dichteste Packung bilden, in deren Oktaederlücken sich die As⁵⁺-Kationen befinden.

Der BaSiF₆-Typ^[228] ähnelt wiederum dem KAsF₆-Typ, wobei hier lediglich eine zusätzliche Spiegelebene vorhanden ist und sich dadurch die Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166, *hR24*) ergibt. Die Anionen weisen dadurch ebenfalls mit $\bar{3}m$ eine andere Symmetrie als mit $\bar{3}$. im KAsF₆-Typ auf.

Neben diesen simplen Zusammensetzungen sind noch weitere Hexafluoridometallate(IV), welche oktaedrische $[MF_6]^{2-}$ -Einheiten aufweisen, bekannt, so gibt es eine größere Gruppe mit der Zusammensetzung $M^I_3M^{IV}F_7$, welche überwiegend im (NH₄)₃SiF₇-Strukturtyp (*P4/mbm*, Nr. 127, *tP22*) beschrieben sind.^[190,229] Um den strukturellen Aufbau des (NH₄)₃SiF₇-Typs besser wiedergeben zu können, ist (NH₄)₃[SiF₆]F die geeignetere Schreibweise, da [SiF₆]²⁻-Oktaeder und ein Fluoridion in der Kristallstruktur vorkommen.

Ebenfalls eine Alkalimetallverbindung, jedoch sowohl mit einem Hexafluoridometallat(IV)- als auch Tetrafluoridoborat-Anion, stellt das Mineral Knasibfit K₃Na₄[SiF₆]₃[BF₄] dar.^[230] Der Name dieses Minerals ist eine einfache Aneinanderreihung der enthaltenen Elemente mit der für Minerale typische Endung -it.^[230] In diesem sind ebenfalls oktaederähnliche Baueinheiten vorhanden, weshalb diese Verbindung ein potentieller Kandidat für eine partielle Substitution mit Mn⁴⁺-Ionen darstellt. Die Synthese der Verbindung war bisher jedoch nicht beschrieben und sowohl auf diese als auch die genaue Kristallstruktur wird in der zugehörigen Veröffentlichung, welche während dieser Arbeit entstanden ist, im kumulativen Teil eingegangen.^[231] Die Versuche die Si⁴⁺-Ionen in diesem Mineral teilweise durch Mn⁴⁺-Ionen zu substituieren sind unter den nicht veröffentlichten Ergebnissen aufgeführt.

Werden Verbindungen mit einem oktaederähnlichen Anionen und einem dreiwertigen Kation betrachtet, so sind Verbindungen mit der Zusammensetzungen $M^{III}M^{IV}F_7$ ($M^{III} = \text{Ag, Tl, Y, U, Lanthanoide; } M^{IV} = \text{Sn, Pb, Pt, Zr, Hf}$),^[232–239] $M^{III}M^{IV}_2F_{11}$ ($M^{III} = \text{La, Nd, Ce, Pr; } M^{IV} = \text{Zr, Hf}$) und $M^{III}M^{IV}_3F_{15}$ ($M^{III} = \text{Bi, Tl, Sc, Y, Lanthanoide; } M^{IV} = \text{Zr, Hf, Tb}$) häufig anzutreffen. Die $M^{III}M^{IV}F_7$ -Verbindungen kristallisieren im PrPtF₇- (*P2₁/c*, Nr. 14, *mP36*)^[232,234,235] und SmZrF₇-Typ (*P12₁1*, Nr. 4, *mP36*),^[233,236–239] $M^{III}M^{IV}_2F_{11}$ im PrZr₂F₁₁-Typ (*Ibam*, Nr. 72, *oI156*)^[240–242] und $M^{III}M^{IV}_3F_{15}$ im Zr(Zr_{0,67}Bi_{0,33})₃F₁₅-Typ ($R\bar{3}c$, Nr. 167, *hR114*),^[243–246] wobei nur im PrZr₂F₁₁-Typ keine oktaedrische Umgebung der M^{4+} -Kationen vorhanden ist.

4.1.2 Quaternäre Fluoridozirkonate(IV)

Wie bereits erwähnt, gibt es beispielsweise das $\text{Na}_3\text{TaF}_8:\text{Mn}^{4+}$ ^[247] in welchem die Umgebung des Ta^{5+} -Kations der Wirtsstruktur nicht oktaedrisch ist. Ebenfalls an den oben genannten Beispielen Mn^{4+} -dotierter lumineszierender Verbindungen gezeigt, ist es auch möglich lumineszierende Verbindungen mit mehreren Kationen unterschiedlicher Atomsorten, wie in $\text{KNa}[M^{\text{IV}}\text{F}_6]:\text{Mn}^{4+}$ ($M^{\text{IV}} = \text{Si}$,^[30] Sn ^[31]) oder $(\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{0.5})[\text{SiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ ^[32] zu erhalten. Daher sollten ebenfalls quaternäre Fluoridozirkonate(IV), wie beispielsweise RbCaZrF_7 ,^[248] $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ba}$) und $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ untersucht werden.^[249–253] Hierbei sticht das $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ heraus, da in dieser Verbindung verzerrte $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ -Ionen vorhanden sind,^[253] während die Zr^{4+} -Ionen in den anderen Verbindungen stets siebenfach, in Form einer pentagonalen Bipyramide oder eines einfach überkappten trigonalen Prismas, oder achtfach, in Form eines quadratischen Antiprismas, koordiniert sind.

4.2 Kumulativer Teil

4.2.1 Li_2PbF_6 and SrPbF_6 revisited

J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, *644*, 1721–1726.

[DOI: 10.1002/zaac.201800299](https://doi.org/10.1002/zaac.201800299).

Die Kristallstruktur von Lithiumhexafluoridoplumbat(IV) wurde aus Pulverröntgendaten bestimmt. Li_2PbF_6 kristallisiert isotyp zu Li_2ZrF_6 in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1m$ (Nr. 162), *hP9* mit $a = 5,01067(3)$, $c = 4,66340(5)$ Å, $V = 101,3969(13)$ Å³, $Z = 1$ bei $T = 293$ K. Zur weiteren Charakterisierung wurden IR- und *Raman*-Spektren aufgenommen, welche mit quantenchemisch berechneten Spektren verglichen wurden. Durch eine TG-Messung wurde außerdem die Zersetzungstemperatur von Li_2PbF_6 bestimmt. Von Strontiumhexafluoridoplumbat(IV) wurde die Kristallstruktur ebenfalls aus Pulverdaten von der Beschreibung in der Raumgruppe $P4_2/mmc$ (Nr. 131) in die Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132), *tP16* mit $a = 5,21719(3)$, $c = 8,92771(11)$, $V = 243,004(4)$ Å³, $Z = 2$ bei $T = 293$ K korrigiert. Durch die neue Strukturbeschreibung konnten einige aufgespaltene Reflexpositionen im Pulverröntgendiffraktogramm nun beschrieben werden, was mit dem bisherigen Modell nicht möglich war. Die Pb—F-Abstände sind mit 2,042(4) und 2,060(4) Å nun signifikant kürzer und vergleichbar mit denen anderer Hexafluoridoplumbate(IV). Durch das neue Strukturmodell sind die F-Atome um das Sr-Atom in Form eines verzerrten Trigondodekaeder angeordnet, was weitaus häufig anzutreffen ist, als das in der vorherigen Strukturbeschreibung auftretende zweifach überkappte quadratische Prisma.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr führte gemeinsam mit den anderen Co-Autoren die Aufnahme und Auswertung der Pulverröntgenaufnahmen, IR- und *Raman*-Spektren durch. Ebenfalls interpretierte er gemeinsam mit den anderen Autoren die durch die Abteilung Elementaranalytik aufgenommenen TG-Messungen. Das Strukturmodell des SrPbF_6 sowie die quantenchemischen Rechnungen stammen von M. Sachs. Das Manuskript wurde von J. Bandemehr und H. L. Deubner unter Beteiligung von M. Sachs und Anleitung von F. Kraus verfasst. Letzterer leitete das Projekt.

4.2.2 HF-Free Synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ – A Red Emitting Phosphor

C. Stoll, J. Bandemehr, F. Kraus, M. Seibald, D. Baumann, M. J. Schmidberger, H. Huppertz

Inorg. Chem. **2019**, 58, 5518–5523.

[DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03433](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03433).

$\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ wurde bei 750 °C und 5,5 GPa dargestellt, wodurch der Einsatz von Flusssäure vermieden werden kann. Ebenfalls wurde gezeigt, dass die Synthese von $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ nicht durch den herkömmlichen nasschemischen Prozess in Flusssäure durchgeführt werden kann. Die Probe wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie, EDX-Spektroskopie und Emissionsspektroskopie charakterisiert. $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ zeigt bei Raumtemperatur sieben Emissionslinien, wobei die intensivste bei 630 nm und die Dominanzwellenlänge bei 618 nm liegt. Die CIE-Koordinaten liegen bei $x = 0,688$ und $y = 0,312$. Das Photometrische Strahlungsäquivalent (engl.: *luminous efficacy of radiation*, LER) übersteigt mit $218 \text{ lm W}_{\text{opt}}^{-1}$ jenes von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ um 7% was auf die Blauverschiebung der Emission zurückzuführen ist.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr führte die Synthese von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ in Flusssäure durch und zeigte, dass $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ auf diesem Weg nicht darzustellen ist. Ebenfalls führte er die Charakterisierungen der Produkte dieser Synthesen, mit Ausnahme der Emissionsspektren, und die Interpretation dieser Analysen durch. C. Stoll führte die Synthese zu $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ durch, wertete die Analysen aus und verfasste das Manuskript unter Beteiligung der anderen Co-Autoren. M. Seibald und D. Baumann waren für die Aufnahme und Auswertung der Emissionsspektren verantwortlich. H. Huppertz, leitete das Projekt in Innsbruck (C. Stoll und M. J. Schmidberger) und F. Kraus leitete die Arbeiten von J. Bandemehr.

4.2.3 Laboratory Synthesis and Characterization of Knasibfite $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ and the homologous Ge compound $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$

J. Bandemehr, J. Klippstein, S. I. Ivlev, M. Sachs, F. Kraus

Z. Kristallogr. – Cryst. Mater. **2019**, 235, 247–254.

[DOI: 10.1515/zkri-2019-0068](https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0068).

Die Synthese, des Minerals Knasibfit $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ wurde erstmals im Labor durchgeführt. Die farblosen Kristalle wurden durch Reaktion von SiO_2 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$, K_2CO_3 und Na_2CO_3 in Flusssäure, sowohl bei Raumtemperatur als auch unter hydrofluorothermalen Bedingungen bei 200 °C erhalten, wobei bei letzterer Synthese Produkte mit einer erheblich höheren Reinheit erhalten wurden. Knasibfit kristallisiert bei 400 K in der Raumgruppe $Im2m$ (Nr.44), $oI66$ mit $a = 5,546(2)$, $b = 9,261(2)$, $c = 17,184(4)$ Å, $V = 882,5(4)$ Å³, $Z = 2$ und zeigt bei 342 K eine Phasenumwandlung, wobei $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ dann in der Raumgruppe $I2$ (Nr.5), $mI66$ mit $a = 5,5003(6)$, $b = 9,0890(9)$, $c = 17,0048(2)$ Å, $\beta = 90,041(9)^\circ$, $V = 852,2(2)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100$ K kristallisiert. Zusätzlich zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde die Verbindung durch IR- und *Raman*-Spektroskopie charakterisiert. Durch Ersetzen von SiO_2 durch GeO_2 wurde $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ bei der Synthese erhalten. Dies kristallisiert ebenfalls wie Knasibfit in zwei Modifikationen, welche beide isotyp zu denen von Knasibfit sind, wobei der Phasenübergang bei 344 K stattfindet. $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ wurde ebenfalls zusätzlich durch IR- und *Raman*-Spektroskopie charakterisiert.

Beiträge der Autoren:

J. Klippstein führte unter Anleitung von J. Bandemehr die Synthesen der beiden Verbindungen durch. Letzterer führte die Röntgenbeugungen sowohl an den Einkristallen als auch an den Pulvern durch, nahm die IR-Spektren auf und bestimmte die Dichte der Probe. Die Auswertung dieser Analysen, sowie die der *Raman*-Spektren und Elementaranalytik führte J. Bandemehr ebenfalls durch. S. Ivlev leistete Hilfestellungen bei Problemen zur Lösung der Kristallstrukturen. M. Sachs war für die Wärmekapazitätsmessung und Auswertung dieser verantwortlich. J. Bandemehr verfasste das Manuskript unter Beteiligung von J. Klippstein und M. Sachs, sowie Anleitung von F. Kraus, welcher Leiter des Projekts war.

4.2.4 Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride β -MnF₄

F. Kraus, S. I. Ivlev, J. Bandemehr, M. Sachs, C. Pietzonka, M. Conrad, M. Serafin, B. G. Müller.

Z. Anorg. Allg. Chem. **2020**, *646*, 1481–1489.

[DOI: 10.1002/zaac.202000048](https://doi.org/10.1002/zaac.202000048).

Die Kristallstruktur von β -MnF₄ wurde bestimmt. Es kristallisiert in der Raumgruppe $R3c$ (Nr. 161) mit $a = 19,390(3)$, $c = 12,940(3)$ Å, $V = 4213,3(14)$ Å³, $Z = 72$, $hR360$, $T = 100$ K. Hierbei handelt es sich um eine $4\mathbf{a} \times 4\mathbf{a}$ -Überstruktur des VF₃-Typs. MnF₄ konnte, wie bereits in der Literatur beschrieben, photochemisch durch die Umsetzung von MnF₂ mit F₂ in wasserfreiem HF phasenrein dargestellt werden. Bei Raumtemperatur sind die Gitterparameter $a = 19,566(3)$, $c = 12,984(2)$ Å, $V = 4304(1)$ Å³. Anhand der IR- und Raman-Spektren konnte außerdem gezeigt werden, dass das so dargestellte MnF₄ frei von Feuchtigkeit, HF und O²⁺-Verbindungen ist. Bei der thermischen Zersetzung von MnF₄ konnte MnF₂ festgestellt werden und nicht MnF₃, wie in bisher beschrieben.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr führte die Synthese in wasserfreiem HF zu MnF₄ durch, war für die Rietveld-Verfeinerung zuständig, nahm die IR- und Raman-Spektren auf und wertete diese aus. Ebenso wertete er die TG-Messungen aus und führte die MAPLE- und CHARDI-Rechnungen durch. M. Sachs führte die quantenchemischen Rechnungen durch und C. Pietzonka die magnetischen Messungen. M. Conrad und S. Ivlev lösten und verfeinerten die Kristallstruktur unter anderem an Einkristallen, welche von M. Serafin und B. G. Müller dargestellt wurden. Die Strukturbeziehung wurde von F. Kraus aufgestellt, welcher auch das Manuskript verfasste und die Leitung des Projekts hatte. Die anderen Co-Autoren verfassten die Teile des Manuskripts, welche die von ihnen durchgeführten Analysen und Synthesen enthalten.

4.2.5 The crystal structure of MnF₃ revisited

J. Bandemehr, C. Stoll, G. Heymann, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, M. Conrad, H. Huppertz, F. Kraus

Z. Anorg. Allg. Chem. **2020**, *646*, 882–888.

[DOI: 10.1002/zaac.202000025](https://doi.org/10.1002/zaac.202000025).

Rubinrote Eiskristalle von MnF₃ wurden erhalten indem MnF₄ bei 500 °C und 5,5 GPa in einer 1000t mulit-anvil Presse zersetzt wurde. Die Kristallstruktur wurde bisher in der Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) mit $a = 8,9202$, $b = 5,0472$, $c = 13,4748$ Å, $\beta = 92,64^\circ$, $V = 606,02$ Å³, $Z = 12$, *mS*48 beschrieben und wurde, ebenfalls in der Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), korrigiert mit $a = 5,4964(11)$, $b = 5,0084(10)$, $c = 7,2411(14)$ Å, $\beta = 93,00(3)^\circ$, $V = 199,06(7)$ Å³, $Z = 4$, *mS*16, $T = 183(2)$ K. MnF₃ lässt sich daher mit einer dreimal kleiner Elementarzelle und drei anstelle von sieben symmetrieunabhängigen Atomen beschreiben. Die korrigierte Kristallstruktur steht in einer direkten Gruppe-Untergruppe-Beziehung zum VF₃-Typ. Zusätzlich wurde diese durch Pulverröntgendiffraktometrie bei 293 K bestätigt, IR- und *Raman*-Spektren aufgenommen, quantenchemische Rechnungen zur Zuordnung der Banden, sowie CHARDI- und MAPLE-Rechnungen durchgeführt.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr und F. Kraus machten den Anstoß für die Synthese. C. Stoll führte die Synthese an der mulit-anvil-Presse und die röntgenographischen Messungen am Pulver durch. G. Heymann war für die Selektion und Messung der Kristalle, so wie für die Strukturbestimmung verantwortlich. J. Bandemehr nahm das IR-Spektrum auf, führte die MAPLE- und CHARDI-Rechnungen durch und wertete sämtliche aufgenommen Daten aus. S. Ivlev und A. Karttunen führten die quantenchemischen Rechnungen durch, wobei letzterer die Bandenzuordnung unter Beteiligung von J. Bandemehr vornahm. Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung wurde von M. Conrad aufgestellt. J. Bandemehr verfasste das Manuskript unter Beteiligung der Co-Autoren. H. Huppertz leitete die Arbeiten von C. Stoll und G. Heymann in Innsbruck und F. Kraus leitete das Projekt.

4.2.6 KLiSiF₆ and CsLiSiF₆ – A Structure Investigation

C. Stoll, M. Seibald, D. Baumann, **J. Bandemehr**, F. Kraus, H. Huppertz.

Eur. J. Inorg. Chem. **2021**, 62–70.

[DOI: 10.1002/ejic.202000867](https://doi.org/10.1002/ejic.202000867).

KLiSiF₆ und CsLiSiF₆ wurden mit einer multi-anvil-Pressen hergestellt und deren Kristallstrukturen mittels Röntgenbeugung bestimmt. Beide kristallisieren in der Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) in unterschiedlichen Strukturtypen. Die Elementzusammensetzung wurde mittels EDX bestätigt. Teile der Si-Atome der [SiF₆]²⁻-Oktaeder in KLiSiF₆ wurden durch Mn⁴⁺-Ionen substituiert, wodurch ein Phosphor entstand welcher bei Anregung mit UV-Strahlung mit $\lambda_{\text{max}} = 631 \text{ nm}$ luminesziert und daher möglicherweise als roter Phosphor in einer weißen LED eingesetzt werden könnte.

Beiträge der Autoren:

C. Stoll führte die Synthesen der Verbindungen durch, wofür J. Bandemehr Cs₂SiF₆ darstellte und F. Kraus Li₂SiF₆, K₂SiF₆ und K₂MnF₆ zur Verfügung stellte. Die Emissionsspektren wurden von M. Seibald und D. Baumann aufgenommen, die Röntgenaufnahmen und IR-Spektren von C. Stoll. Die Auswertungen der Analysen, inklusive der Strukturbestimmungen wurden von C. Stoll durchgeführt, welche das Manuskript unter Anleitung von H. Huppertz verfasste. J. Bandemehr und F. Kraus trugen mit Ergänzungen und Korrekturen zum Manuskript bei. F. Kraus leitete die Arbeiten von J. Bandemehr und H. Huppertz die Arbeiten von C. Stoll.

4.2.7 Coexistence of Two Different Distorted Octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ Sites in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$: Manifestation in Spectroscopy and Magnetism

C. Stoll, M. Atanasov, **J. Bandemehr**, F. Neese, C. Pietzonka, F. Kraus, A. J. Karttunen, M. Seibald, G. Heymann, H. Huppertz.

Chem. - Eur. J. **2021**, 27, 9801–9813.

[DOI: 10.1002/chem.202005496](https://doi.org/10.1002/chem.202005496).

K_3MnF_6 wurde mit einer multi-anvil-Pressen hergestellt und die Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung bestimmt. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) mit $a = 1,2345(1)$, $c = 1,6471(1)$ Å, $V = 2510,0(2)$ Å³, $Z = 16$, $T = 183(2)$ K. Bei Raumtemperatur konnte ebenfalls dieselbe Modifikation anhand einer *Rietveld*-Verfeinerung bestätigt werden, wobei die Gitterparameter $a = 1,2374(1)$, $c = 1,6575(1)$ Å, $V = 2537,7(1)$ Å³ betragen. Die Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch unabhängigen Mn-Atome kann für das eine Atom als gestreckter und für das andere als gestauchte *Jahn-Teller* verzerrter Oktaeder beschrieben werden, welche bisher nicht gemeinsam in einer Kristallstruktur beobachtet wurden. Neben der Röntgenbeugung am Einkristall und am Pulver, wurde ein IR-, *Raman*- und UV/Vis-Spektrum am Festkörper aufgenommen, die magnetischen Eigenschaften der Verbindung bestimmt, sowie quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Beiträge der Autoren:

C. Stoll führte die Synthese von K_3MnF_6 in der multi-anvil-Pressen, Messung der Pulverröntgendiffraktogramme und IR-Spektren dieser Probe, sowie gemeinsam mit G. Heymann die Messung der Einkristalle durch. Die Auswertung dieser Daten geht ebenfalls auf C. Stoll zurück. Wobei Hilfestellung durch G. Heymann bei der Strukturbestimmung gegeben wurde. Ebenfalls verfasste sie große Teile des Manuskripts unter Anleitung von H. Huppertz, welcher die Arbeiten in von C. Stoll und G. Heymann leitete. C. Pietzonka nahm die magnetischen Daten auf, welche größtenteils durch M. Atanasov unter Zuhilfenahme selbst angefertigter quantenchemischer Rechnungen ausgewertet wurden. F. Neese leitete das Projekt von M. Atanasov. Weitere quantenchemischen Rechnungen wurden von A. J. Karttunen durchgeführt. J. Bandemehr nahm die UV/Vis-, IR-Spektren und Pulverröntgendiffraktogramme auf, wertete diese, sowie die *Raman*-Spektren, aus und verfasste Teile des Manuskripts. F. Kraus verfasste Teile des Manuskripts und hatte die Leitung der Arbeiten von J. Bandemehr und C. Pietzonka.

4.2.8 Syntheses and Characterization of the Mixed-Valent Mn(II/III) Fluorides Mn₂F₅ and Mn₃F₈

J. Bandemehr, F. Zimmerhofer, S. I. Ivlev, C. Pietzonka, A. J. Karttunen, H. Huppertz, F. Kraus.
Inorg. Chem., Manuskript eingereicht 2021.

Die Kristallstruktur von Mn₂F₅ wurde ausgehend von Röntgendaten, welche an einem Einkristall aufgenommen wurden, bestimmt. Demnach kristallisiert Mn₂F₅ isotyp zu CaCrF₅ in der Raumgruppe *C2/c* und weist verzerrte [Mn^{III}F₆]³⁻-Oktaeder auf. Mn₃F₈ wurde erstmals erhalten und wie Mn₂F₅ durch eine Hochdrucksynthese in einer multi-anvill-Pressen dargestellt. Auch von diesem wurde die Kristallstruktur bestimmt, wonach die Verbindung in der Raumgruppe *P2₁* (Nr. 4) mit den Gitterparametern $a = 5,5253(2)$, $b = 4,8786(2)$, $c = 9,9124(4)$ Å, $\beta = 92,608(2)^\circ$, $Z = 2$, *mP22*, und $V = 266,92(2)$ Å³ kristallisiert. Für beide Verbindungen wurden die Kristallstrukturen sowohl an Einkristallen unterhalb von -90 °C als auch an Pulvern bei Raumtemperatur bestimmt, wonach keine Phasenumwandlung stattfindet. Desweiteren wurden IR- und *Raman*-Spektren aufgenommen, sowie für die Zuordnung der Banden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Beide Verbindungen wurden außerdem auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht, wennauch beide Proben mit MnF₂ verunreinigt waren.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr gab, nach Literaturrecherche zu binären Fluoriden des Mangans, Anstoß zur Synthese von Mn₂F₅. F. Zimmerhofer führte die Synthese für Mn₂F₅ und Mn₃F₈ an der multi-anvill-Pressen, sowie die MAPLE- und CHARDI-Rechnungen durch. Die röntgenographischen Messungen und Strukturbestimmungen wurden ebenfalls unter Leitung von H. Huppertz in Innsbruck durchgeführt. Die Kristallstruktur von Mn₂F₅ wurde von S. Ivlev unter Beteiligung von J. Bandemehr und Betrachtung des gemessenen Zwillings verfeinert. J. Bandemehr nahm das IR-Spektrum auf und wertete dieses sowie das *Raman*-Spektrum und die Pulverröntgendiffraktogramme aus. A. Karttunen führte die quantenchemischen Rechnungen durch. C. Pietzonka nahm die magnetischen Daten auf und wertete diese aus. Das Manuskript wurde von F. Zimmerhofer, J. Bandemehr und F. Kraus unter Beteiligung der anderen Autoren verfasst. F. Kraus und H. Huppertz leiteten das Projekt.

4.2.9 Single-crystal structures of $A_2\text{SiF}_6$ ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$), a better structure model for $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$, and its novel tetragonal polymorph

J. Rienmüller, J. Bandemehr, F. Kraus.

Z. Naturforsch. B., Manuskript akzeptiert 2021.

[DOI: 10.1515/znb-2021-0024](https://doi.org/10.1515/znb-2021-0024)

Die Kristallstrukturen von $A_2\text{SiF}_6$ ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) wurden anhand von Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt und im Vergleich zu den zuvor bestimmten Kristallstrukturen aus Pulverdaten präzisere Atompositionen und Abstände erhalten. Alle drei Verbindungen kristallisieren im K_2PtCl_6 -Strukturtyp in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225, $cF36$). Die Gitterparameter sind $a = 8,4749(10) \text{ \AA}$, $V = 608,7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 100 \text{ K}$ für Tl_2SiF_6 , $a = 8,3918(10) \text{ \AA}$, $V = 591,0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 100 \text{ K}$ für Rb_2SiF_6 und $a = 8,8667(9) \text{ \AA}$, $V = 697,1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 200 \text{ K}$ für Cs_2SiF_6 .

Für $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ konnte eine bisher nicht beschriebene tetragonale Modifikation erhalten werden, welche im $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ -Strukturtyp in der Raumgruppe $P4/mbm$ (Nr. 127, $tP22$) mit $a = 8,0313(8)$, $c = 5,8932(6) \text{ \AA}$, $V = 380,13(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 298 \text{ K}$, kristallisiert. Außerdem wurde die Kristallstruktur der bisher bekannten hexagonalen Modifikation berichtigt, wonach hexagonales $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ in der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186, $hP22$) mit $a = 7,8248(4)$, $c = 6,8768(4) \text{ \AA}$, $V = 364,64(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 100 \text{ K}$ kristallisiert.

Beiträge der Autoren:

J. Rienmüller synthetisierte die Verbindungen und führte gemeinsam mit J. Bandemehr die Strukturbestimmungen sowohl am Einkristall als auch am Pulvern durch. Das Manuskript wurde von J. Rienmüller unter Beteiligung von J. Bandemehr und F. Kraus, welcher das Projekt leitete, verfasst.

4.2.10 Mn(IV)-Substituted Metal(II) Hexafluorido Metallates(IV): Synthesis, Crystal Structures and Luminescence Properties

J. Bandemehr, D. Baumann, M. Seibald, K. Eklund, A. J. Karttunen, F. Kraus.

Eur. J. Inorg. Chem., Manuskript eingereicht 2021.

Es konnten 16 neuartige rote Phosphore für den möglichen Einsatz in LEDs erhalten werden. Diese sind $\text{MgGeF}_6\text{:Mn}$, $\text{MgPbF}_6\text{:Mn}$, $\text{CaMF}_6\text{:Mn}$ ($M = \text{Ge, Sn, Pb, Zr, Hf}$), $\text{SrSnF}_6\text{:Mn}$, $\text{SrTiF}_6\text{:Mn}$, $\text{BaPbF}_6\text{:Mn}$, $\text{ZnMF}_6\text{:Mn}$ ($M = \text{Sn, Pb, Zr, Hf}$), und $\text{CdMF}_6\text{:Mn}$ ($M = \text{Pb, Hf}$), welche alle durch direkte Fluorierung und demnach ohne den Einsatz von Flusssäure dargestellt wurden. Einige dieser Verbindungen, insbesondere alle Ca- und Sr-Verbindungen zeigen im Vergleich zu $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}$ (KSF) eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums. Diese ist bei $\text{SrSnF}_6\text{:Mn}$ am stärksten ausgeprägt wonach das Maximum mit 626,6 nm um 4,2 nm hypsochrom verschoben ist. Alle Verbindungen wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie, IR- und Emissionsspektroskopie charakterisiert. Außerdem konnten die Kristallstrukturen der unsubstituierten Verbindungen CaZrF_6 , CaHfF_6 , CaPbF_6 , CdZrF_6 , CdHfF_6 und MgHfF_6 bestimmt werden, wonach alle im NaSbF_6 -Typ kristallisieren.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr synthetisierte sämtliche hier vorgestellten Verbindungen, analysierte sie mittels Pulverröntgendiffraktometrie und IR-Spektroskopie. Elementaranalysen wertete er aus und verfasste das Manuskript unter Beteiligung der anderen Autoren und Anleitung von F. Kraus, welcher das Projekt leitete. D. Baumann und M. Seibald führten die Lumineszenzmessungen aus und werteten diese aus. K. Eklund und A. J. Karttunen führten die quantenchemischen Rechnungen zur Strukturvorhersage von SrTiF_6 durch.

4.2.11 Alkali Metal Hexafluorido Plumbates(IV) A_2PbF_6 ($A = Na-Cs$) and Luminescence of the Mn^{4+} -substituted Compounds $A_2PbF_6:Mn$ ($A = Li-Cs$) and $Li_2MF_6:Mn$ ($M = Ti, Ge, Sn$)

J. Bandemehr, D. Baumann, M. Seibald, F. Kraus.

Eur. J. Inorg. Chem., Manuskript eingereicht 2021.

Die roten Phosphore $A_2PbF_6:Mn$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs$) sowie $Li_2MF_6:Mn$ ($M = Ge, Sn, Ti$) wurden durch direkte Fluorierung erhalten. Unter den Lithiumverbindungen zeigt $Li_2GeF_6:Mn$ mit einem Lumineszenzmaximum von 629,9 nm das am weitesten blauverschobene Maximum, was somit um 0,9 nm im Vergleich zu $K_2SiF_6:Mn$ hypsochrom verschoben ist. Unter den Hexafluoridoplumbaten(IV) ist die Verschiebung bei $Na_2PbF_6:Mn$ am größten und beträgt mit 626,6 nm sogar 4,2 nm. Alle Verbindungen wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie, IR-, und Emissionsspektroskopie charakterisiert. Außerdem wurden die Atompositionen der Kristallstrukturen von $A_2PbF_6:Mn$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) erstmals verfeinert. Na_2PbF_6 kristallisiert im Trirutil-Typ in der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136), und die anderen drei Verbindungen im K_2GeF_6 -Typ in der Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164).

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr synthetisierte sämtliche hier vorgestellten Verbindungen, analysierte sie mittels Pulverröntgendiffraktometrie und IR-Spektroskopie. Das Manuskript wurde von J. Bandemehr unter Anleitung von F. Kraus, welcher das Projekt leitete, und Beteiligung der anderen Autoren verfasst. D. Baumann und M. Seibald führten die Lumineszenzmessungen aus und werteten diese aus.

4.3 Nicht veröffentlichte Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit sind jene Versuche zu Mn⁴⁺-dotierten Leuchtstoffen und deren Vorläuferverbindungen aufgeführt, welche nicht im kumulativen Teil beschrieben sind.

4.3.1 Synthese von Hexafluoridomanganaten(IV)

4.3.1.1 Synthese durch direkte Fluorierung

4.3.1.1.1 Experimentalteil

Wie in der Literatur beschrieben,^[68,72–76] wurde K₂MnF₆ durch direkte Fluorierung von KCl (1,4916 g, 20,0 mmol) und MnCl₂·4H₂O (1,9794 g, 10,0 mmol) in einem Strom aus 20 % F₂ in Argon hergestellt. Hierfür wurden die Edukte in einem Achatmörser verrieben, in ein Korundschiffchen überführt und in einem Fluorierungssofen platziert. Das Temperaturprofil ist Abbildung A 1 zu entnehmen. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 390 °C wurde die Probe auf 30 °C abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre in den Handschuhkasten überführt, gemörsert und anschließend, zur weiteren Fluorierung, wieder in den Fluorierungssofen gegeben und erneut erhitzt (Details siehe Abbildung A 1). Mit fortschreitender Fluorierung konnten unterschiedliche Farben des Produkts festgestellt werden, wobei zu einem Zeitpunkt mehrere Farben im selben Schiffchen zu beobachten waren, wie in Abbildung 23 gezeigt ist. Die Probe wurde noch einige Male gemörsert und fluoriert, bis das Reaktionsgemisch homogen gelb erschien, was ebenfalls in Abbildung 23 zu sehen ist.

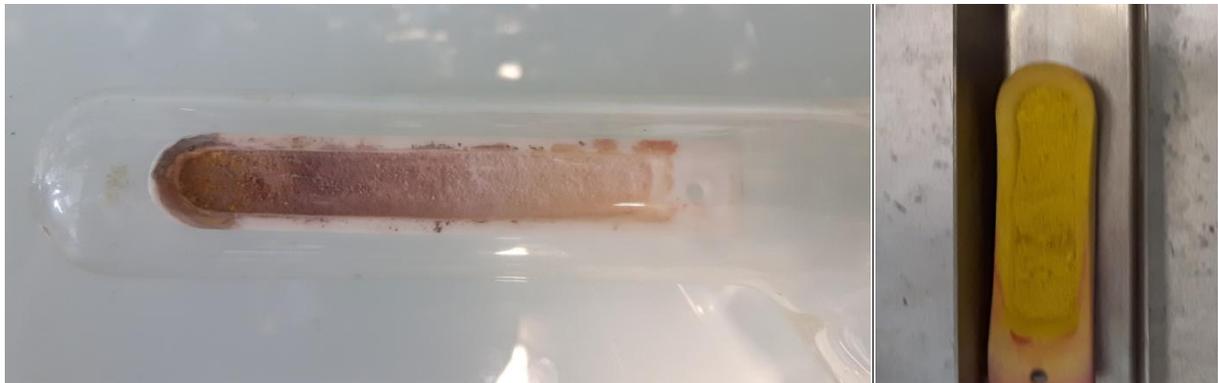


Abbildung 23. Linkes Foto: Foto des Reaktionsgemenges aus KCl und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwischen den Fluorierungsschritten. Auf der rechten Seite ist helles Pulver zu sehen, dessen Farbe der des Eduktgemenges entspricht, die Lilafärbung in der Mitte ist auf eine Mangan(III)-Spezies zurückzuführen, wohingegen die gelben Klumpen auf der linken Seite dem Produkt K_2MnF_6 entsprechen. Rechtes Foto: Fertig fluoriertes hellgelbes K_2MnF_6 in einem Korundschiffchen.

Diese Syntheseroute wurde mit anderen Edukten wiederholt, deren Einwaagen in Tabelle 3 aufgeführt sind. Je nach Wahl des Alkalimetalls entstanden K_2MnF_6 , Na_2MnF_6 oder Li_2MnF_6 .

Tabelle 3. Übersicht über die dargestellten Alkalimetallhexafluoridomanganate(IV). Die Einwaagen der Edukte und der Verweis, in welcher Abbildung das Temperaturprofil zu finden ist, sind ebenfalls angegeben.

Produkt	Edukte		Temperaturprofil
K_2MnF_6	KCl (1491,6 mg, 20,0 mmol)	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,9794 g, 10,0 mmol)	Abbildung A 1
K_2MnF_6	KCl (0,7434 g, 10,0 mmol)	KMnO_4 (1,5805 g, 10,0 mmol)	Abbildung A 2
K_2MnF_6	KCl (74,7 mg, 1,0 mmol)	$(\text{NH}_4)\text{MnF}_3$ (65,1 mg, 1,0 mmol)	Abbildung A 3
K_2MnF_6	KCl (37,5 mg, 0,5 mmol)	KMnF_3 (75,5 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 4
Li_2MnF_6	LiCl (428,5 mg, 10,1 mmol)	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (989,2 mg, 5,0 mmol)	Abbildung A 4
Na_2MnF_6	NaCl (582,5 mg, 10,0 mmol)	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (992,5 mg, 5,0 mmol)	Abbildung A 4

4.3.1.1.2 Diskussion

Es wurde beobachtet, dass die Fluorierung der Proben im Fluorofen schrittweise stattfindet, was unter anderem anhand der unterschiedlichen, in den Produkten auftretenden Farben erkannt werden konnte. Offensichtlich reagiert das vorbeiströmende Fluor zunächst mit den Edukten im vorderen Teil des Schiffchens, so dass die weiter hinten befindliche Probe zunächst nicht fluoriert wird. Ebenso, reagieren die unteren Schichten der zu fluorierenden Probe nicht so gut wie die Schichten nahe an der Oberfläche, weshalb mehrfaches Mörsern während der Fluorierung unerlässlich ist.

In Abbildung 24–Abbildung 29 sind die Pulverröntgendiffraktogramme der dargestellten Verbindungen mit der Zusammensetzung A_2MnF_6 ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) gezeigt. Neben den Reflexen der jeweiligen Zielverbindung treten zum Teil weitere Reflexe auf, welche auf kleine Verunreinigungen durch KHF_2 zurückzuführen sind. Im Pulverdiffraktogramm der Probe, welche ausgehend von KCl und $(\text{NH}_4)\text{MnF}_3$ erhalten wurde, sind ebenfalls Reflexe der Verunreinigungen KMnF_3 und KMnF_4 zu beobachten. Die Bildung von KMnF_3 und KMnF_4 zeigt, dass das Mangan in dieser Probe noch nicht vollständig bis zur Oxidationsstufe +IV oxidiert wurde. Zudem wurde KCl versehentlich im Unterschuss verwendet, weshalb kein quantitativer Umsatz zum äußerst stabilen K_2MnF_6 erfolgen konnte.

Die Gitterparameter von Na_2MnF_6 wurden anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 29 zu $a = 9.052(2)$, $c = 5.126(1) \text{ \AA}$, $V = 363.7(1) \text{ \AA}^3$ bestimmt,^[188] welche in guter Übereinstimmung mit den von *Wandner* und *Hoppe* berichteten Gitterparametern von $a = 9.030(1)$, $c = 5.123(1) \text{ \AA}$, $V = 361.7 \text{ \AA}^3$ sind.^[254] Li_2MnF_6 konnte durch direkte Fluorierung von LiCl und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ phasenrein erhalten werden.

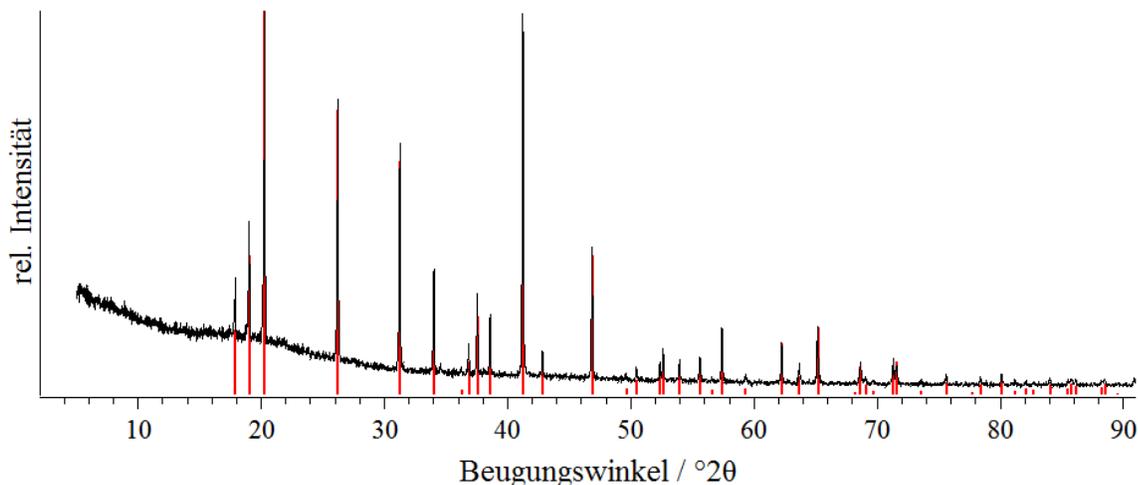


Abbildung 24. Pulverröntgendiffraktogramm von K_2MnF_6 (schwarz) synthetisiert ausgehend von KCl und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2MnF_6 in rot dargestellt.^[72]

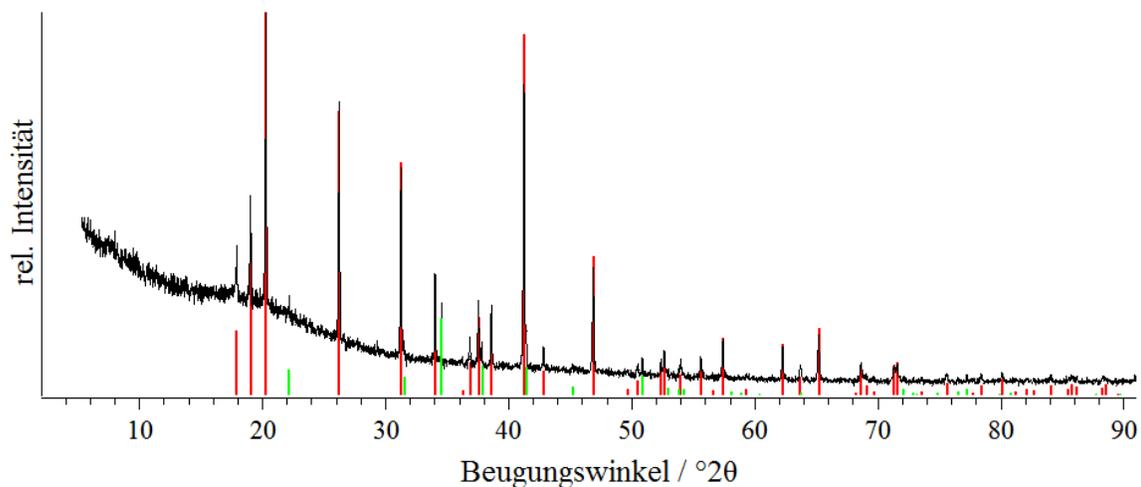


Abbildung 25. Pulverröntgendiffraktogramm von K_2MnF_6 (schwarz) synthetisiert ausgehend von KCl und $KMnO_4$. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2MnF_6 [72] in rot und KHF_2 [255] in grün abgebildet.

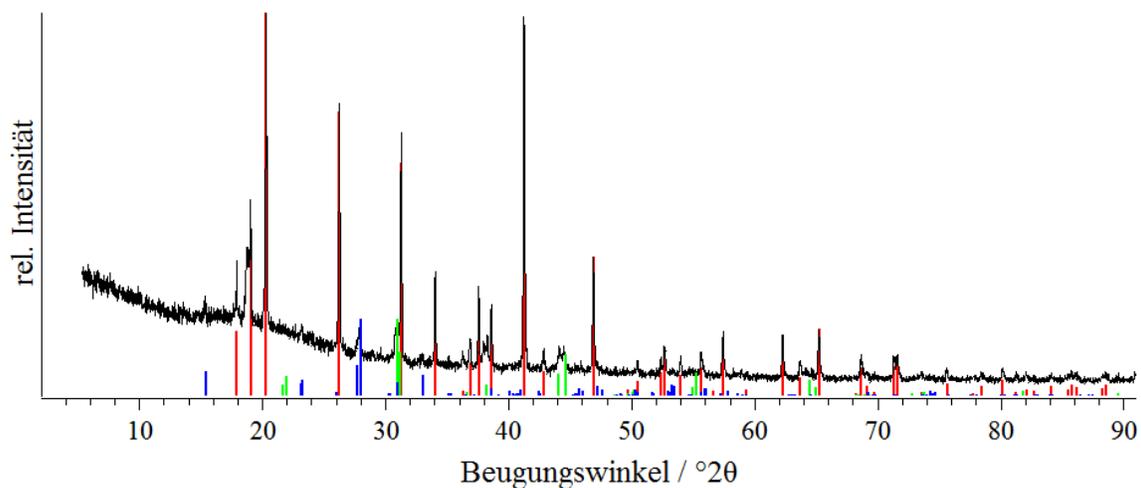


Abbildung 26. Pulverröntgendiffraktogramm von K_2MnF_6 (schwarz) synthetisiert ausgehend von KCl und $(NH_4)MnF_3$. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2MnF_6 [72] in rot, $KMnF_4$ [256] in blau und $KMnF_3$ [257] in grün abgebildet.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

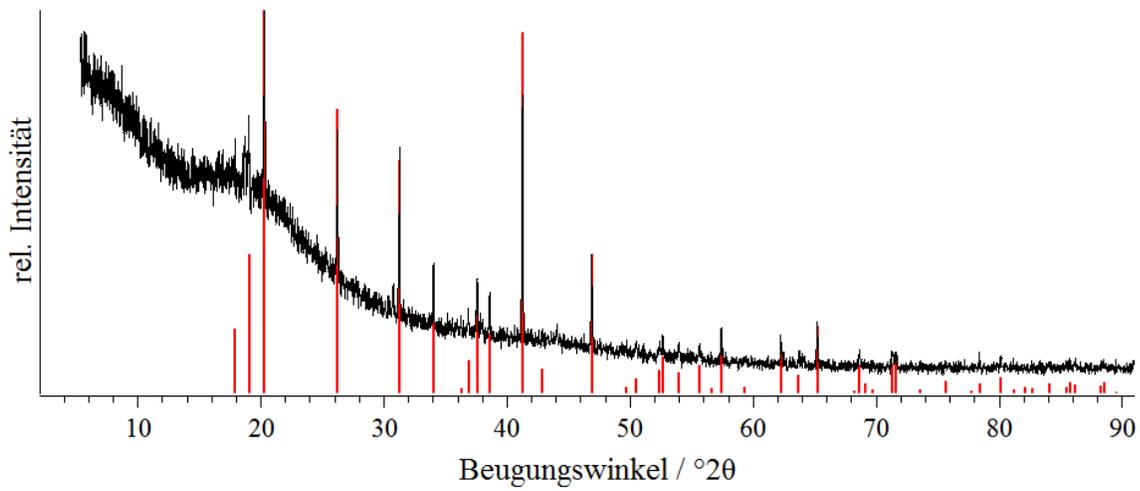


Abbildung 27. Pulverröntgendiffraktogramm von K_2MnF_6 (schwarz) synthetisiert ausgehend von KCl und $KMnF_3$. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2MnF_6 in rot hinterlegt.^[72]

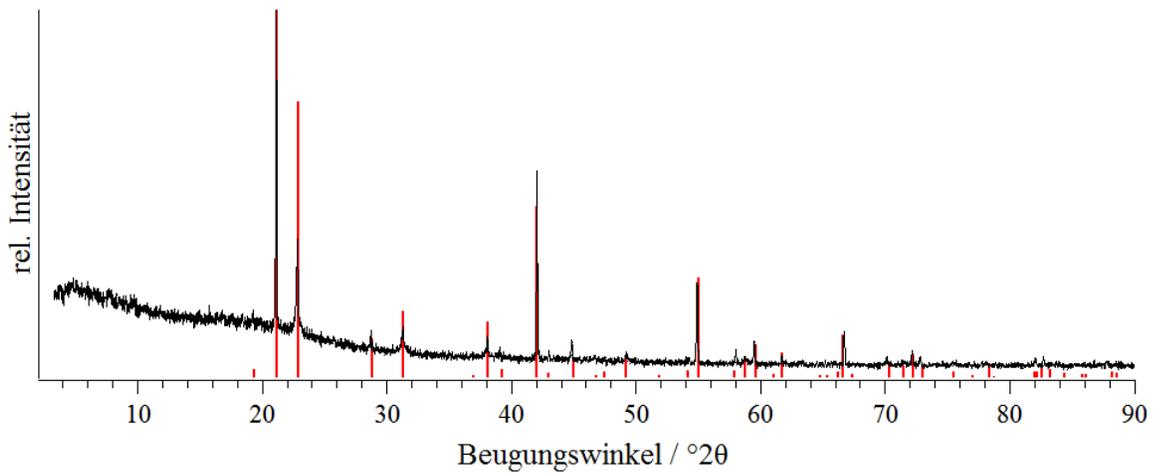


Abbildung 28. Pulverröntgendiffraktogramm von Li_2MnF_6 . Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Li_2MnF_6 in rot abgebildet.^[258]

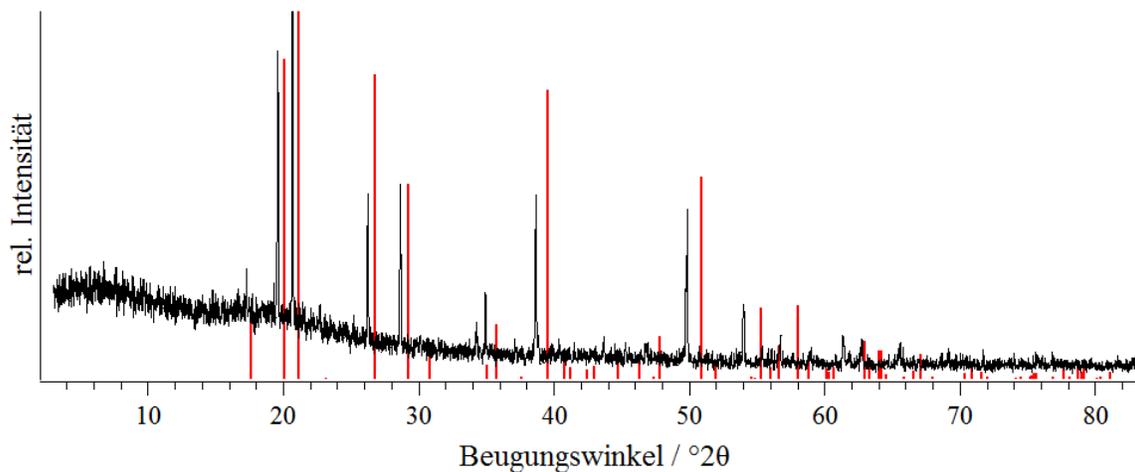


Abbildung 29. Pulverröntgendiffraktogramm von Na_2MnF_6 . Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten des isotypen Na_2SiF_6 ^[259], welches geringfügig kleinere Gitterparameter aufweist, in rot abgebildet.

In den IR-Spektren (Abbildung 30–Abbildung 33) von K_2MnF_6 ist jeweils die Bande der asymmetrischen Streckschwingung (F_{1u}) des $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Ions bei etwa 600 cm^{-1} zu sehen, was mit den in der Literatur angegebenen 620 cm^{-1} gut übereinstimmt.^[20,53,198] Neben diesen Banden sind, besonders stark bei der Synthese ausgehend von KMnO_4 , die Banden des $[\text{HF}_2]^-$ -Ions bei ≈ 1230 und $\approx 1445\text{ cm}^{-1}$ präsent,^[260] welche bei dieser Probe bereits im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 25 nachgewiesen werden konnte. Die Präsenz des KHF_2 ist auf die niedrige Synthesetemperatur und das Mörsern an Luft zurückzuführen, da KHF_2 bei höheren Temperaturen HF abspaltet und somit nur KF übrig geblieben wäre.^[154] Intensive Banden sind außerdem bei $<520\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, welche vermutlich auf Gitterschwingungen zurückzuführen sind, und bei $740\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ welche eine teilweise Zersetzung der Probe zu MnO_2 anzeigen.^[198] Bei allen Proben konnte zudem eine kleine Bande bei etwa 1135 cm^{-1} beobachtet werden, welche von keiner der kristallinen Verbindungen stammt und daher von einer Verunreinigung stammen muss, welche jedoch nicht identifiziert werden konnte. Alle beobachteten Banden sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Tabelle 4. Zuordnung der Banden in den IR-Spektren von K_2MnF_6 . In der ersten Zeile ist jeweils die bei der Synthese eingesetzte Manganverbindung aufgeführt.

Zuordnung	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	$KMnO_4$	$(NH_4)MnF_3$	$KMnF_3$
?		1840		
$\nu(HF^{2-})$	1450	1442		
$\delta(HF^{2-})$	1232	1230		
?	1131	1134	1138	1138
$\nu(MnO_2)$	748	751	742	742
$\nu([MnF_6]^{2-})$	600	604	606	610
Gitterschwingungen	<520	<520	<520	<520

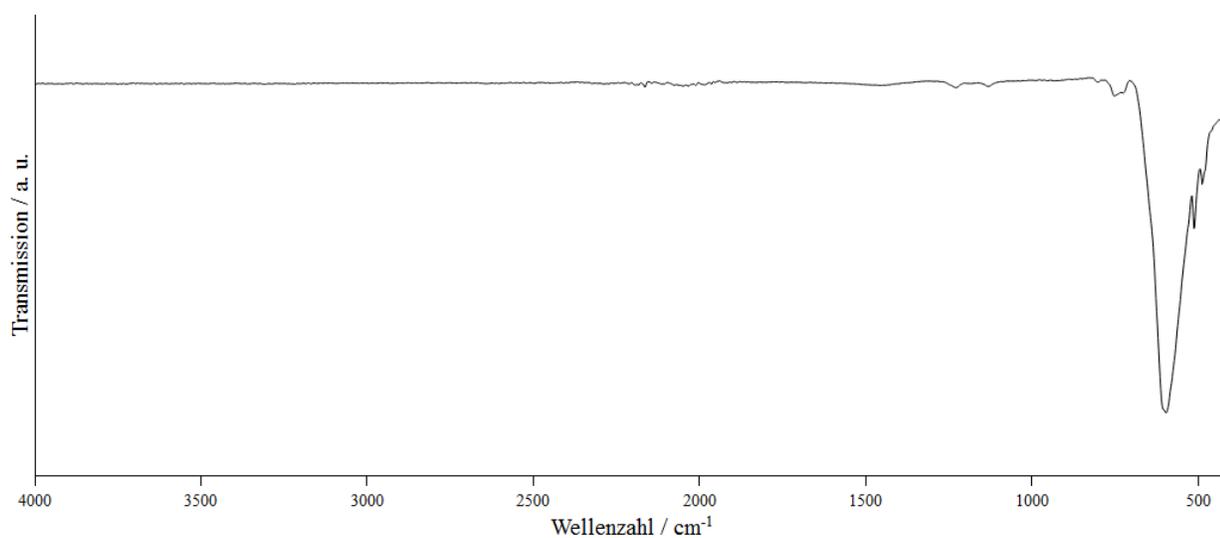


Abbildung 30. ATR-IR-Spektrum von K_2MnF_6 , dargestellt durch direkte Fluorierung aus KCl und $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

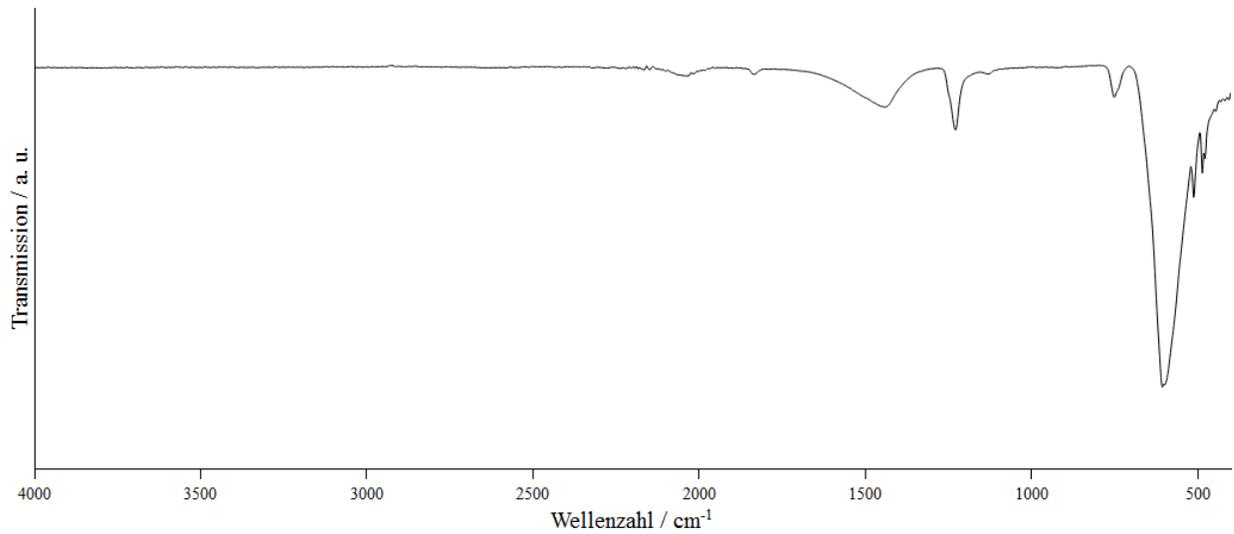


Abbildung 31. ATR-IR-Spektrum von K_2MnF_6 , dargestellt durch direkte Fluorierung aus KCl und $KMnO_4$.

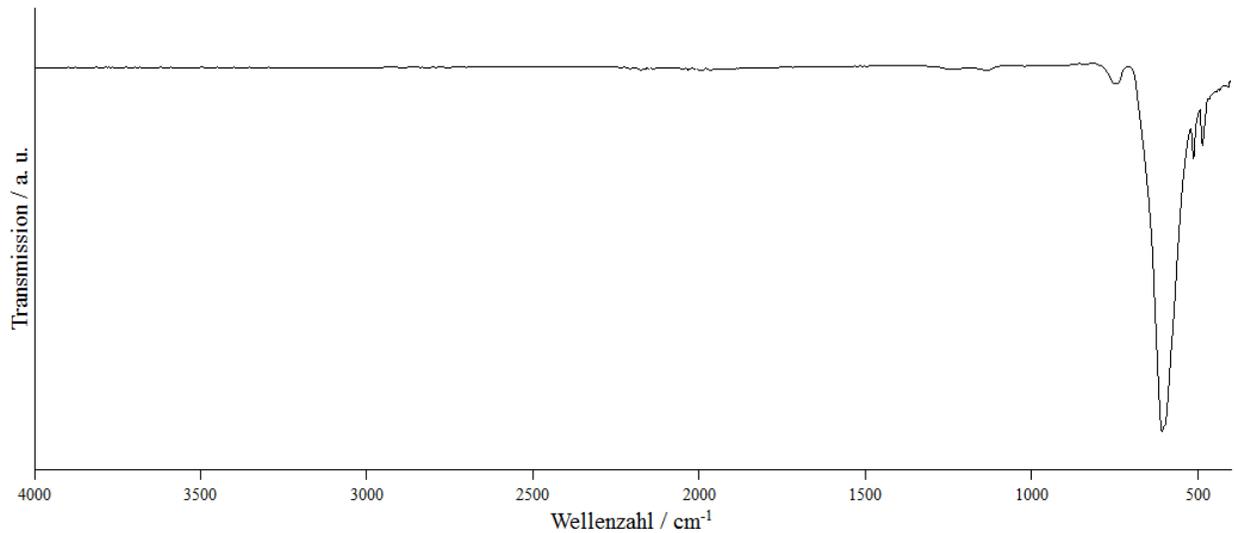


Abbildung 32. ATR-IR-Spektrum von K_2MnF_6 , dargestellt durch direkte Fluorierung aus KCl und $(NH_4)MnF_3$.

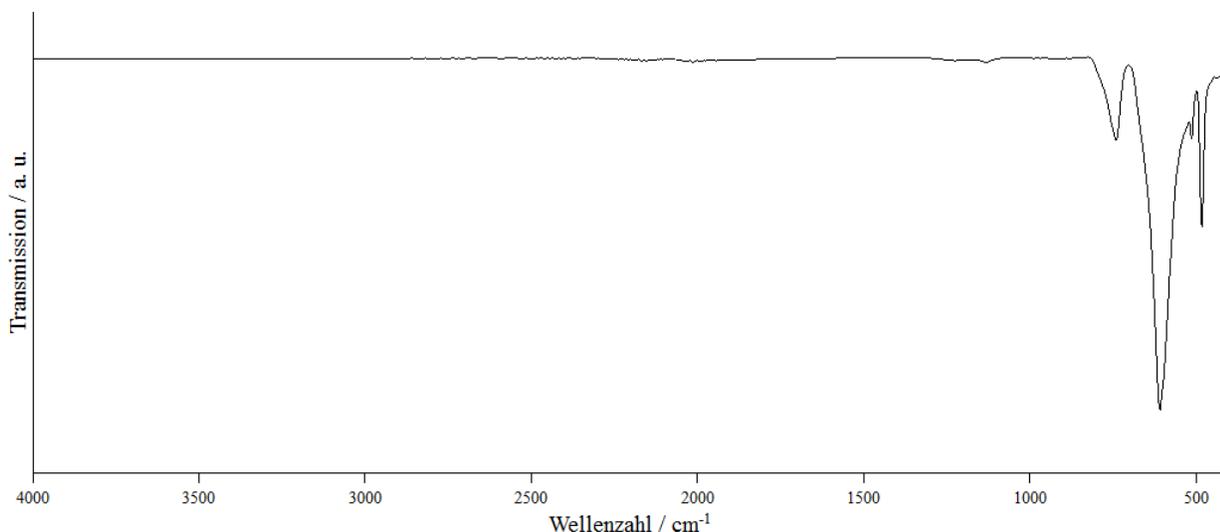


Abbildung 33. ATR-IR-Spektrum von K_2MnF_6 , dargestellt durch direkte Fluorierung aus KCl und $KMnF_3$.

Insgesamt lässt sich aus den Versuchen zur Darstellung von K_2MnF_6 und anderen Alkalimetallhexafluoridomanganaten(IV) durch direkte Fluorierung ableiten, dass die Wahl der Edukte kaum eine Rolle spielt. Sowohl Mangan(II)-Verbindungen werden zu Mangan(IV)-Verbindungen oxidiert als auch Permanganate zu Mangan(IV)-Verbindungen zersetzt. Daher können die Alkalimetallhexafluoridomanganate(IV) durch Zugabe eines Alkalimetallchlorids oder -fluorids, unabhängig der Manganspezies erhalten werden. Nicht vollständige Oxidation tritt jedoch bei nicht stöchiometrischer Einwaage auf, so dass dann unreine Produkte erhalten werden. Verunreinigungen in Form der Alkalimetallhydrogendifluoride treten bei ausreichend hoher Synthesetemperatur nicht auf, da diese sich thermisch zersetzen.^[154]

4.3.1.2 Synthese von K_2MnF_6 aus wässriger Flusssäure

K_2MnF_6 wurde ebenso, wie in der Literatur beschrieben,^[69] nasschemisch durch Lösen von KF (12,1937 g, 200 mmol) in 40 mL Flusssäure (58–62%, *Fisher chemicals*) bei 0 °C hergestellt. Festes $KMnO_4$ (0,6120 g, 3,8 mmol) wurde in diese Lösung gegeben und nach 30 min tropfenweise H_2O_2 (35%) hinzugefügt. Diese Zugabe wurde so lange fortgesetzt bis die Farbe der Lösung von violett nach gelb-braun umschlug, woraufhin weitere 30 min bei 0 °C gerührt wurde. Der gelbe Feststoff, welcher sich gebildet hatte, wurde über einen Faltenfilter von der Lösung separiert und zweimal mit jeweils 10 mL KF haltiger Flusssäure (58–62%, *Fisher chemicals*, etwas KF) und Aceton gewaschen. Der gelbe Feststoff wurde anschließend bei 60 °C getrocknet.

Hierbei wurde phasenreines K_2MnF_6 erhalten, was anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 34 gezeigt ist. Verunreinigungen von KHF_2 sind bei dieser Synthese nicht zu erwarten, da dieses in Wasser gut löslich ist.^[154]

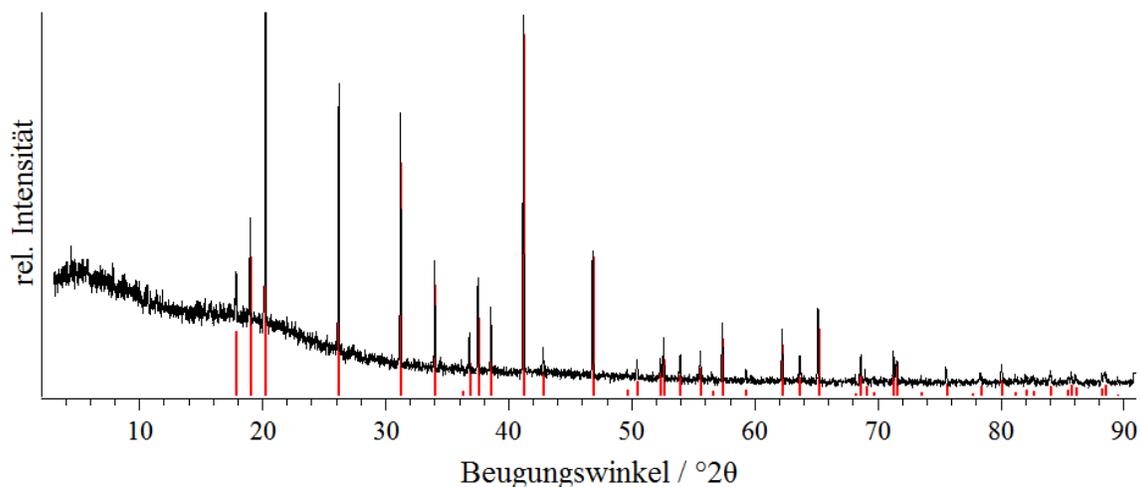


Abbildung 34. Pulverröntgendiffraktogramm von K_2MnF_6 welches aus wässriger Flußsäure synthetisiert wurde. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2MnF_6 in rot abgebildet.^[72]

Mit derselben Syntheseroute wurde versucht Li_2MnF_6 herzustellen, indem etwas LiF in Flußsäure (40 mL, 58–62%, *Fisher chemicals*) bei 0°C suspendiert wurde. Da hierbei bereits eine gesättigte Lösung entstand, wurde diese mit etwas KMnO_4 versetzt und H_2O_2 (35%) tropfenweise zugegeben. Bei der Zugabe des ersten Tropfen H_2O_2 zur lilafarbenen Lösung bildete sich eine braune Suspension und ein schwarzer Niederschlag wurde beobachtet. Die Kühlung wurde entfernt woraufhin nach einigen Minuten erneut eine Lilafärbung beobachtet wurde. Es wurde so lange weiteres H_2O_2 zugegeben bis keine erneute Lilafärbung mehr eintrat. Da ein weiß-brauner Feststoff erhalten wurde und das zu erwartende Produkt eine intensive, gelbe Farbe aufweisen sollte gelang die Synthese von Li_2MnF_6 offensichtlich nicht, woraufhin keine weitere Analytik durchgeführt wurde.^[258]

4.3.2 Synthese von möglichen Wirtsstrukturen für Mn^{4+} haltige rote Phosphore

In diesem Kapitel sind Synthesen zu möglichen Wirtsstrukturen zur Darstellung von lumineszierenden Verbindungen aufgeführt. Auf die Versuche der teilweisen Substitution der M^{4+} -Ionen, in den hier erfolgreich erhaltenen Wirtsstrukturen, durch Mn^{4+} -Ionen, wird in Kapitel 4.3.4 eingegangen.

4.3.2.1 Darstellung von möglichen Wirtsstrukturen über direkte Fluorierung

4.3.2.1.1 Experimentalteil

Da die Substitution von M^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen in dieser Arbeit überwiegend über die direkte Fluorierung durchgeführt wurde, sollten auch die Wirtsstrukturen über direkte Fluorierung zugänglich sein. Aus diesem Grund wurden keine Versuche unternommen Verbindungen mit niedervalenten Kationen wie beispielsweise Ag^+ oder Tl^+ herzustellen, da diese bei den gegebenen Bedingungen oxidiert worden wären.

Die Synthesen von möglichen Wirtsstrukturen über direkte Fluorierung verliefen bei allen Versuchen nahezu gleich. Die Edukte, welche in Tabelle 5 aufgeführt sind, wurden in einem Achatmörser innig verrieben und anschließend in einem Korund oder Stahlnetzschiffchen platziert. Bei der Verwendung von Stahlnetzschiffchen wurden diese zuvor passiviert, wofür diese innerhalb einer Woche in einem 10 % F_2 -Strom auf 300 °C erhitzt wurden. Die so beladenen Schiffchen wurden in die Fluorierungsöfen gestellt und die Temperatur langsam erhöht. Das verwendete Temperaturprofil ist ebenfalls Tabelle 5 zu entnehmen, wobei die Temperaturprofile, inklusive Fluorflussrate, Fluorkonzentration und dem verwendeten Schiffchematerial im Anhang dieser Arbeit aufgeführt sind. Damit das gesamte Reaktionsgemisch homogen wird, wurden die Proben während der Reaktion abgekühlt, in einem Glaskohlenstoffmörser an Luft gemörsert und erneut im Fluorierungssofen erhitzt. Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Pulverröntgenaufnahmen kontrolliert und die Reaktion so lange fortgesetzt bis in diesen keine Änderung mehr festzustellen war. Sofern die Proben luftempfindlich waren, wurden die fertigen Proben, wie unter den Arbeitsmethoden erwähnt, unter Schutzgas in einen Handschuhkasten überführt.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Tabelle 5. Einwaagen der Edukte für die Synthesen und Syntheseversuche von möglichen Wirtsstrukturen für den Einbau von Mn⁴⁺-Ionen, mit der Angabe welches Temperaturprofil für die Synthese verwendet wurde.

Zielverbindung	Edukte		Temperaturprofil
Li ₂ SiF ₆	LiCl (88,0 mg, 2,0 mmol)	SiO ₂ (60,1 mg, 1,0 mmol)	*
Na ₂ SiF ₆	NaCl (1,1656 g, 19,9 mmol)	SiO ₂ 600,0 mg, 10,0 mmol)	Abbildung A 5
K ₂ SiF ₆	KCl (1,4913 g, 20,0 mmol)	SiO ₂ (0,5998 g, 10,0 mmol)	Abbildung A 6
K ₂ SiF ₆	KCl (151,9 mg, 2,04 mmol)	Si ₃ N ₄ (45,5 mg, 0,32 mmol)	Abbildung A 7
Rb ₂ SiF ₆	RbCl (483,9 mg, 4,0 mmol)	SiO ₂ (120,7 mg, 2,0 mmol)	Abbildung A 5
Cs ₂ SiF ₆	CsCl (675,1 mg, 4,0 mmol)	SiO ₂ (122,0 mg, 2,0 mmol)	Abbildung A 8
Cs ₂ CrF ₆	CsCl (169,8 mg, 1,0 mmol)	CrCl ₃ ·6H ₂ O (128,5 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 9
K ₂ CeF ₆	KCl (150,3 mg, 2,02 mmol)	CeO ₂ (173,2 mg, 1,00 mmol)	Abbildung A 10
Na ₂ NiF ₆	NaCl (57,5 mg, 1,0 mmol)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (114,2 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 11
MgNiF ₆	MgF ₂ (31,2 mg, 0,5 mmol)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (118,7 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 11
CdNiF ₆	CdF ₂ (75,9 mg, 0,5 mmol)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (119,9 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 10
MgSiF ₆	MgF ₂ (63,5 mg, 1,0 mmol)	SiO ₂ (65,3 mg, 1,1 mmol)	Abbildung A 10
CaSiF ₆	CaF ₂ (157,8 mg, 2,0 mmol)	SiO ₂ (133,6 mg, 2,2 mmol)	Abbildung A 12
CaSiF ₆	CaF ₂ (80,4 mg, 1,0 mmol)	SiC (45 mg, 1,1 mmol)	Abbildung A 13
CaSiF ₆	CaF ₂ (77,9 mg, 1,0 mmol)	Si ₃ N ₄ (45,9 mg, 0,3 mmol)	**
ZnSiF ₆	ZnCO ₃ (128,8 mg, 1,0 mmol)	SiO ₂ (64,7 mg, 1,1 mmol)	Abbildung A 10
CdSiF ₆	CdF ₂ (149,5 mg, 1,0 mmol)	SiO ₂ (61,6 mg, 1,0 mmol)	Abbildung A 10
CaGeF ₆	CaF ₂ (154,3 mg, 2,0 mmol)	GeO ₂ (209,2 mg, 2,0 mmol)	Abbildung A 10
ZnGeF ₆	ZnCO ₃ (63,1 mg, 0,5 mmol)	GeO ₂ (53,5 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 10
CdGeF ₆	CdF ₂ (77,3 mg, 0,5 mmol)	GeO ₂ (52,0 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 10
MgTiF ₆	MgF ₂ (64,9 mg, 1,0 mmol)	TiO ₂ (82,2 mg, 1,0 mmol)	Abbildung A 10
BaHfF ₆	BaF ₂ (175,8 mg, 1,0 mmol)	HfO ₂ (210,7 mg, 1,0 mmol)	Abbildung A 14
ZnHfF ₆	ZnCl ₂ (135,7 mg, 1,0 mmol)	HfO ₂ (208,2 mg, 1,0 mmol)	Abbildung A 20
SmZrF ₇	Sm ₂ O ₃ (88,9 mg, 0,25 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (161,6 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 15

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

LaZrF ₇	LaCl ₃ ·7H ₂ O (74,9 mg, 0,2 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (65,4 mg, 0,2 mmol)		Abbildung A 16
LaPbF ₇	LaCl ₃ ·7H ₂ O (73,9 mg, 0,2 mmol)	PbCl ₂ (56,4 mg, 0,2 mmol)		Abbildung A 17
YPbF ₇	YF ₃ (73,7 mg, 0,5 mmol)	PbCl ₂ (142,9 mg, 0,5 mmol)		Abbildung A 17
K ₅ Zr ₄ F ₂₁	KCl (23,3 mg, 0,31 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (80,6 mg, 0,25 mmol)		Abbildung A 10
Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁	RbCl (119,2 mg, 1,0 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (256,3 mg, 0,8 mmol)		Abbildung A 18
Cs ₅ Zr ₄ F ₂₁	CsCl (52,0 mg, 0,3 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (81,2 mg, 0,25 mmol)		Abbildung A 10
CsTi ₈ F ₃₃	CsCl (169,9 mg, 1,0 mmol)	TiO ₂ (643,2 mg, 8,0 mmol)		Abbildung A 19
LaZr ₃ F ₁₅	LaCl ₃ ·7H ₂ O (124,6 mg, 0,3 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (324,6 mg, 1,0 mmol)		Abbildung A 18
La ₃ Zr ₄ F ₂₅	LaCl ₃ ·7H ₂ O (108,9 mg, 0,3 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (129,6 mg, 0,4 mmol)		Abbildung A 21
LiNaSiF ₆	Li ₂ CO ₃ (75,4 mg, 1,0 mmol)	NaCl (118,8 mg, 2,0 mmol)	SiO ₂ (121,2 mg, 2,0 mmol)	Abbildung A 22
LiRbSiF ₆	Li ₂ CO ₃ (19,1 mg, 0,26 mmol)	RbCl (63,0 mg, 0,52 mmol)	SiO ₂ (32,8 mg, 0,55 mmol)	Abbildung A 22
RbCaZrF ₇	RbCl (61,2 mg, 0,51 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (163,3 mg, 0,51 mmol)		Abbildung A 23
	CaF ₂ (39,7 mg, 0,51 mmol)			
NaMgZr ₂ F ₁₁	NaCl (15,9 mg, 0,27 mmol)	MgCl ₂ (23,8 mg, 0,25 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (163,7 mg, 0,5 mmol)	Abbildung A 24
NaSrZr ₂ F ₁₁	NaCl (4,3 mg, 0,07 mmol)	SrCl ₂ ·6H ₂ O (19,7 mg, 0,07 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (49,0 mg, 0,15 mmol)	Abbildung A 25
NaZnZr ₂ F ₁₁	NaCl (44,0 mg, 0,8 mmol)	ZnCO ₃ (94,8 mg, 0,8 mmol)	Zr (136,1 mg, 1,5 mmol)	Abbildung A 26
NaCdZr ₂ F ₁₁	NaCl (4,6 mg, 0,075 mmol)	CdCl ₂ (14,1 mg, 0,075 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (49,0 mg, 0,15 mmol)	Abbildung A 25
Cs ₂ Cu ₃ ZrF ₁₂	CsCl (84,8 mg, 0,5 mmol)	CuCl ₂ ·2H ₂ O (127,5 mg, 0,75 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (81,7 mg, 0,25 mmol)	Abbildung A 27
Cs ₂ Zn ₃ ZrF ₁₂	CsCl (36,2 mg, 0,2 mmol)	ZnCl ₂ (39,1 mg, 0,3 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (31,9 mg, 0,10 mmol)	Abbildung A 10
K ₃ Na ₄ [TiF ₆] ₃ [BF ₄]	K ₂ CO ₃ (104,4 mg, 0,76 mmol)	NaBF ₄ (58,7 mg, 0,54 mmol)	Ti (72,3 mg, 1,5 mmol)	Abbildung A 28
	Na ₂ CO ₃ (78,0 mg, 0,74 mmol)			
K ₃ Na ₄ [NiF ₆] ₃ [BF ₄]	KCl (24,9 mg, 0,3 mmol)	NaBF ₄ (13,2 mg, 0,1 mmol)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (75,6 mg, 0,3 mmol)	Abbildung A 29
	NaCl (20,2 mg, 0,3 mmol)			

*Die Probe wurde bei Raumtemperatur für 5 Tage in 100 % F₂ mit einer Flussrate von 0,5 mL/min in einem Korundschiffchen fluoriert.

** Die Probe wurde für 6 Tage bei 185 °C in 5 % F₂ mit einer Flussrate von 4 mL/min in einem Korundschiffchen fluoriert.

4.3.2.1.2 Diskussion

Die hier versuchten Synthesen wurden alle so durchgeführt, dass eine Substitution mit Mn^{4+} -Ionen auf ähnlichem Syntheseweg möglich ist. Wenn daher unter den gegebenen Bedingungen kein, oder kein ausreichend sauberes, Produkt erhalten wurde, wurden meist keine weiteren, anderen Syntheserouten zur Darstellung des gewünschten Produkts ausprobiert, da eine Substitution mit Mn^{4+} -Ionen durch direkte Fluorierung dann unwahrscheinlich erscheint und dies das Ziel dieses Teils der Arbeit war.

4.3.2.1.2.1 Synthesen von A_2SiF_6 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Die literaturbekannten Alkalimetallhexafluoridosilikate A_2SiF_6 ($\text{A} = \text{Li}$,^[261] Na ,^[262] K ,^[263] Rb ,^[263] Cs ^[263]) konnten im Fluorstrom erzeugt werden, wobei in den Pulverröntgendiffraktogrammen von Li_2SiF_6 (Abbildung 35) und Na_2SiF_6 Alkalimetallfluoride als Verunreinigung enthalten waren und bei K_2SiF_6 (Abbildung 37) KHF_2 als Nebenprodukt entstand. Die Anwesenheit von KHF_2 ist auch durch die Streck- und Deformationsschwingung des $[\text{HF}_2]^-$ -Ions, neben den für ein $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anion typischen Banden im IR-Spektrum in Abbildung 38 zu erkennen. Das enthaltene NaF im Na_2SiF_6 wurde durch Waschen der Probe mit Wasser teilweise entfernt, wonach jedoch kleine Mengen an NaHF_2 im Produkt verblieben (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 36). Dieses kann voraussichtlich durch weiteres Waschen entfernt werden, da NaHF_2 gut wasserlöslich ist.^[154] Die Pulverröntgendiffraktogramme von Rb_2SiF_6 (Abbildung 39) und Cs_2SiF_6 (Abbildung 40) zeigen, dass diese phasenrein dargestellt werden konnten. Die direkte Fluorierung stellt daher eine gute Alternative zu der, bisher meist verwendeten, nasschemischen Fällung der Hexafluoridosilikate(IV) aus Flusssäure dar.

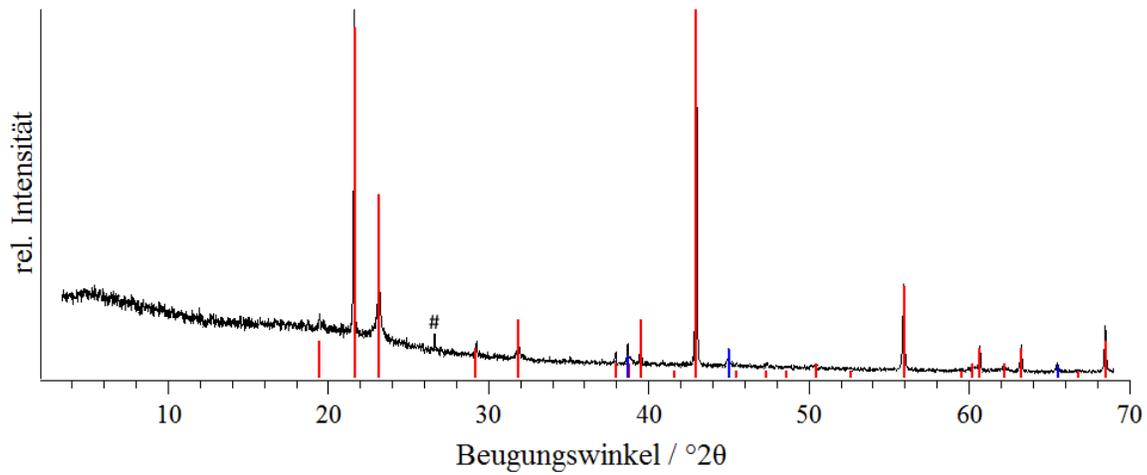


Abbildung 35. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von Li_2SiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Li_2SiF_6 ^[264] in rot und LiF ^[265] in blau abgebildet. Der mit # gekennzeichnete Reflex ist der intensivste Reflex von SiO_2 und zeigt eine noch nicht vollständige Umsetzung an.^[266]

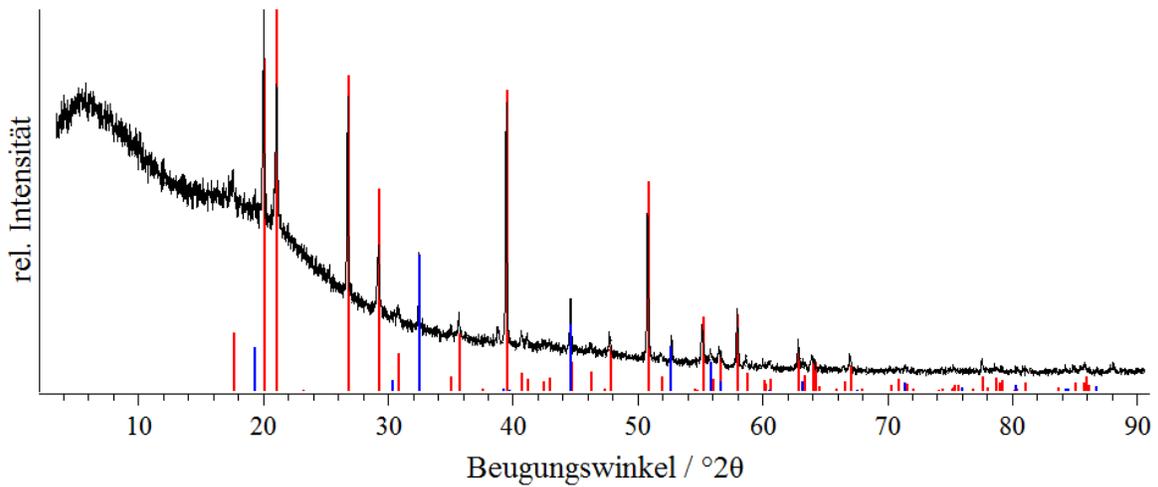


Abbildung 36. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von Na_2SiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Na_2SiF_6 ^[259] in rot und NaHF_2 ^[267] in blau abgebildet.

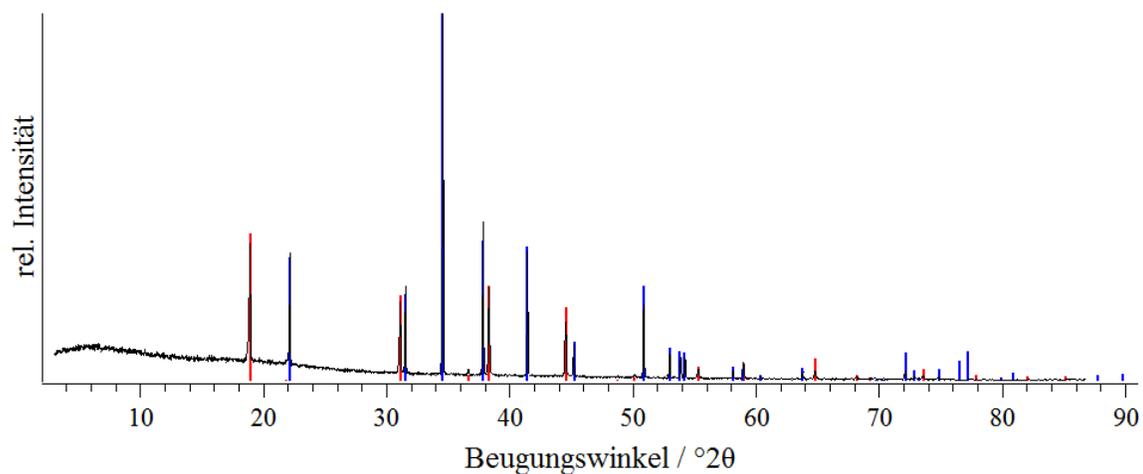


Abbildung 37. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von K_2SiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2SiF_6 ^[268] in rot und KHF_2 ^[255] in blau abgebildet.

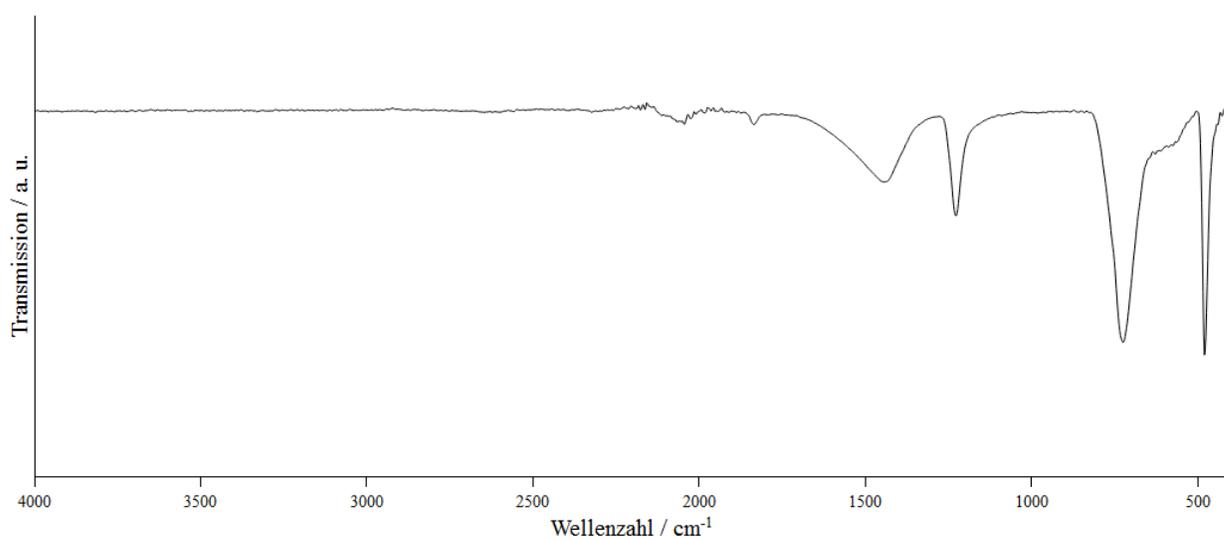


Abbildung 38. ATR-IR-Spektrum des Produkts der Synthese von K_2SiF_6 . Zu sehen sind die Deformations- und asymmetrische Streckschwingung des $[SiF_6]^{2-}$ -Ions^[269] bei 479 und 724 cm⁻¹ und die Deformations- und Streckschwingung des $[HF_2]^-$ -Ions^[260] bei 1228 und 1445 cm⁻¹.

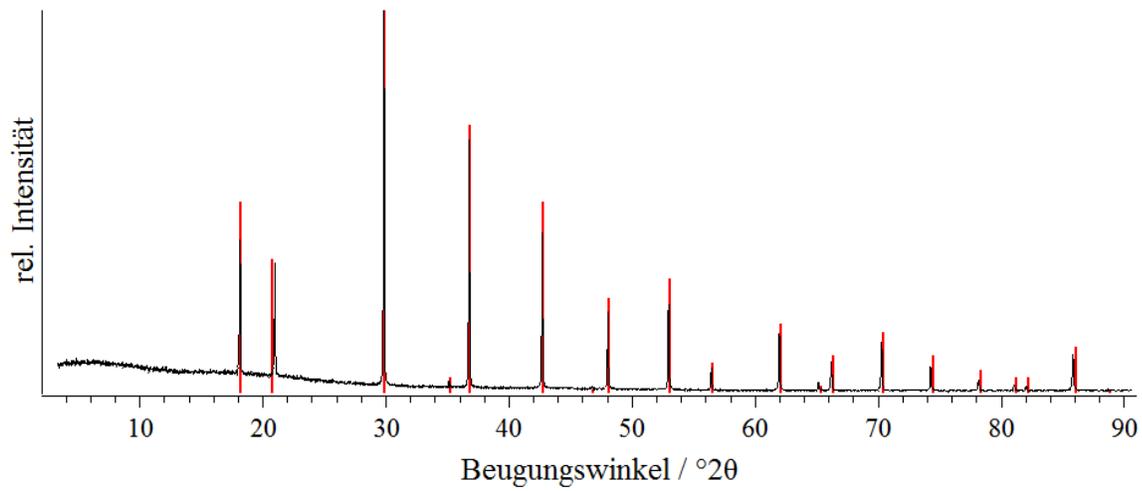


Abbildung 39. Pulverröntgendiffraktogramm von Rb_2SiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Rb_2SiF_6 in rot abgebildet.^[270]

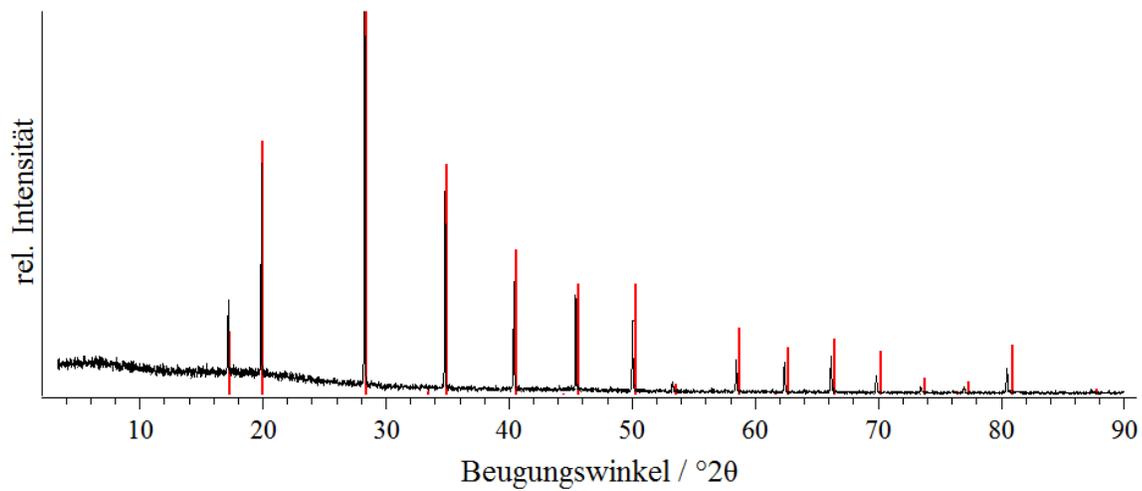


Abbildung 40. Pulverröntgendiffraktogramm von Cs_2SiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Cs_2SiF_6 aus der Literatur abgebildet.^[271]

4.3.2.1.2.2 Synthese von Cs_2CrF_6

Es wurde versucht eine Verbindung mit Chrom in der Oxidationsstufe +IV herzustellen und anschließend einen Teil der Cr^{4+} - durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen. Hierbei wurde die literaturbekannte Verbindung Cs_2CrF_6 ausgewählt, da diese durch direkte Fluorierung erhalten werden kann.^[214] Die Synthese dieser Verbindung wurde erfolgreich durchgeführt, wobei ein rosa Produkt erhalten wurde (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 41), welches bei Kontakt mit Feuchtigkeit sich sofort gelb verfärbt. Diese Gelbfärbung ist auf die Disproportionierung bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und der Farbe des dadurch entstehenden Chromats zurückzuführen.^[272]

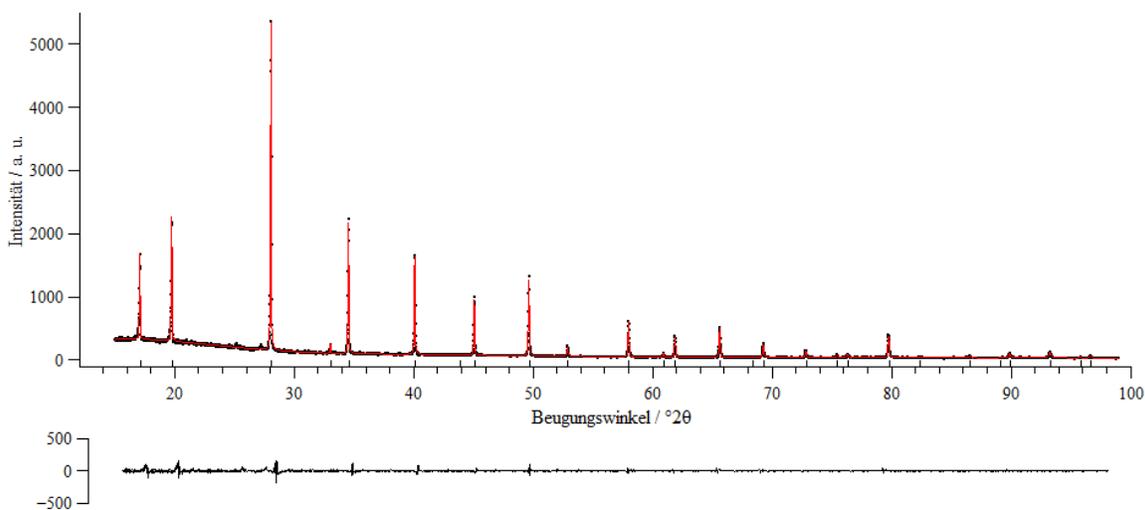


Abbildung 41. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von Cs_2CrF_6 (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder, die Kurve darunter die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zu $a = 8,991(2) \text{ \AA}$, $V = 726.79(2) \text{ \AA}^3$ bei $GOF = 0,78$, $Rp = 5,60$ und $wRp = 7,32$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde nach *Berar & Balduinoz* und der Untergrund mit einem *Legendere*-Polynom mit 15 Termen angepasst.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Die bereits teilweise Zersetzung der Probe, welche an der gelben Farbe zu beobachten war, ist auch im IR-Spektrum in Abbildung 42 zu sehen, in welchem neben der Bande bei 590 cm^{-1} , welche in Analogie zu den Streckenschwingungen anderer $[\text{MF}_6]^{2-}$ -Anionen dem $[\text{CrF}_6]^{2-}$ -Anion zugeordnet wird,^[272] mehrere kleine weitere Banden bei etwa 840 cm^{-1} vorhanden sind, welche sich dem $[\text{CrO}_4]^{2-}$ -Ion zuordnen lassen.^[273] Desweiteren sind mehrere kleine Banden bei etwa 740 cm^{-1} zu beobachten. *J. Rienmüller* zeigte in ihrer Masterarbeit, dass die Hydrolyseprodukte von K_2CrF_6 , KCrO_3F und $\text{K}_2\text{CrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind, daher könnte diese Bande die Cr—F-Schwingung im $[\text{CrO}_3\text{F}]^-$ -Anion sein, da diese aufgrund des kleineren Radius und der höheren Oxidationszahl des Chrom(VI) im Vergleich zum Cr(IV) im $[\text{CrF}_6]^{2-}$ -Anion, erheblich zu höheren Energien und damit auch höheren Wellenzahlen verschoben sein muss.^[272]

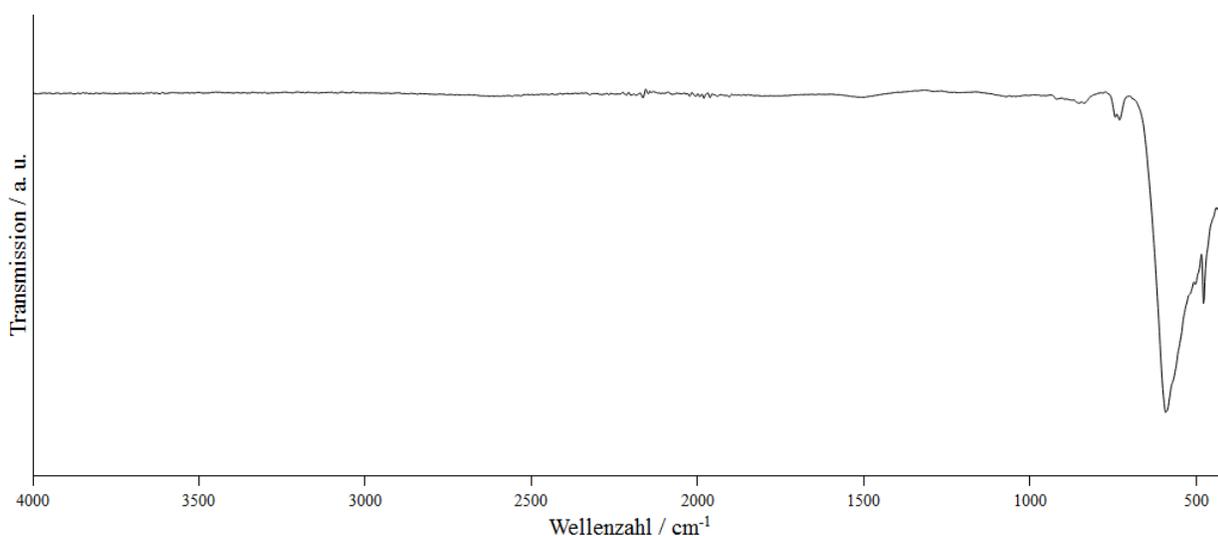


Abbildung 42. ATR-IR-Spektrum von Cs_2CrF_6 , welches durch Hydrolyseprodukte bereits eine gelbe Farbe aufwies.

4.3.2.1.2.3 Synthese von K_2CeF_6

Als weitere Wirtsstruktur sollte eine Verbindung mit dem relativ großen Ce^{4+} -Ion hergestellt werden, um zu sehen ob auch bei solch großen Ionen eine Substitution mit Mn^{4+} -Ionen zu einer Lumineszenz führt. Hierbei wurde K_2CeF_6 als erste Verbindung gewählt, wobei das Ce-Atom aufgrund seiner Größe nicht mehr oktaedrisch, sondern in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prisma umgeben ist.^[274] Die Synthese von K_2CeF_6 ist bereits in der Literatur beschrieben und wurde dort in einem F_2 Strom (100 %) bei 450°C durchgeführt.^[274] Eventuell aufgrund einer kleinen Abweichung bei der geringen Einwaage wurde im verdünnten Fluorstrom ein Gemenge aus K_2CeF_6 und $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ erhalten, was im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 43 gezeigt ist. Somit lässt sich diese Verbindung auch im verdünnten Fluorstrom darstellen und ist potentiell für die in dieser Arbeit verwendete Syntheseroute von Mn^{4+} -dotierten Leuchtstoffen geeignet.

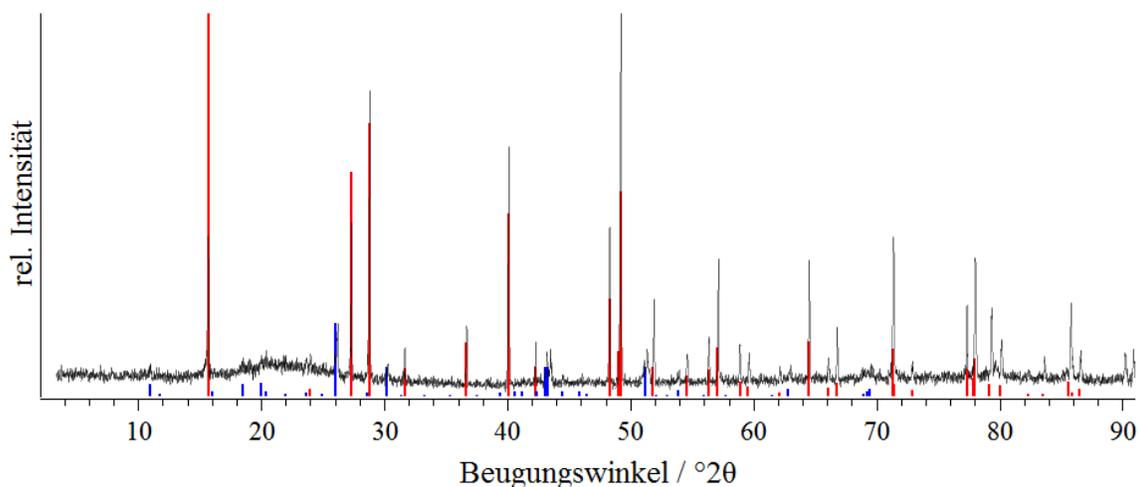


Abbildung 43. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von K_2CeF_6 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2CeF_6 ^[274] in rot und $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ ^[275] in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.4 Syntheseversuch von Na_2NiF_6

K_2NiF_6 , dessen Kristallstruktur bekannt ist,^[276] kann verwendet werden um die restliche Feuchtigkeit in wasserfreie HF weitestgehend zu entfernen.^[163] Von Na_2NiF_6 hingegen ist die Kristallstruktur nicht aufgeklärt und lediglich ein Pulverröntgendiffraktogramm und eine monokline Indizierung angegeben.^[277] Die Synthese von Na_2NiF_6 ist aus dem Arbeitskreis von Professor *Hoppe* berichtet und wurde in einem Monelautoklaven bei 300 bar und 300 °C durchgeführt.^[277] Dennoch wurde versucht die Verbindung in dieser Arbeit durch direkte Fluorierung bei Umgebungsdruck zu erhalten. Das Ergebnis dieses Versuchs war ein lilafarbenes Pulver, welches anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 44 als ein Gemenge von NaNiF_3 und Na_3NiF_6 identifiziert wurde. Daher ist Na_2NiF_6 voraussichtlich nur unter erhöhtem Fluordruck darstellbar, womit auch bessere Chancen auf die Bildung von Einkristallen bestehen, mit welchen eine Bestimmung der Kristallstruktur möglich sein sollte.

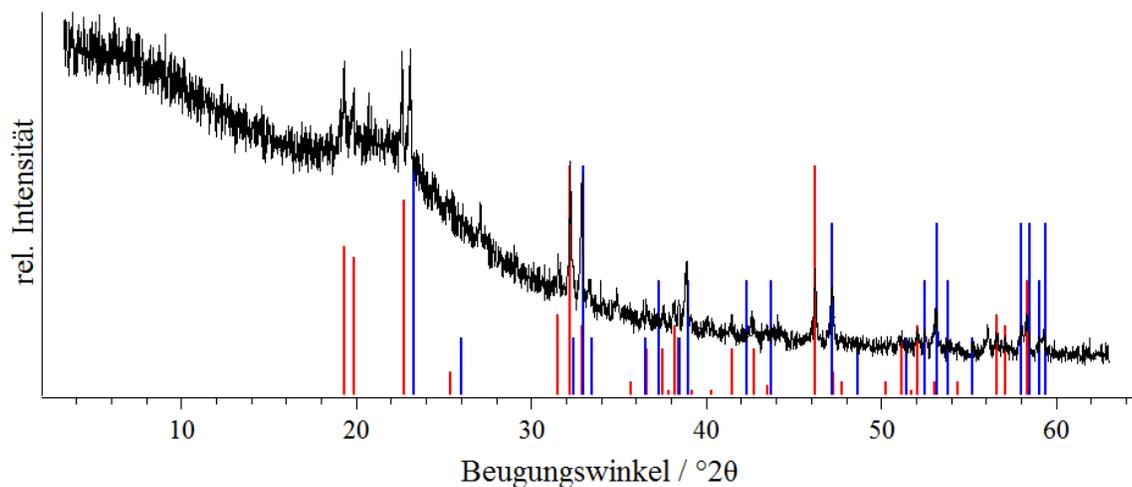


Abbildung 44. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von Na_2NiF_6 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Na_3NiF_6 ^[278] in rot und NaNiF_3 ^[279] in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.5 Syntheseversuche von MgNiF_6 und CdNiF_6

Ebenso wurde versucht MgNiF_6 und CdNiF_6 , darzustellen, da zu diesen Verbindungen bisher keine experimentellen kristallographischen Daten vorliegen. Wie bereits bei K_2NiF_6 konnten auch hier keine Ni^{4+} -Verbindungen erhalten werden (Pulverröntgendiffraktogramme in Abbildung 45 und Abbildung 46), womit es nahelegt, dass auch diese Verbindungen nur unter Fluor-druck herstellbar sind.

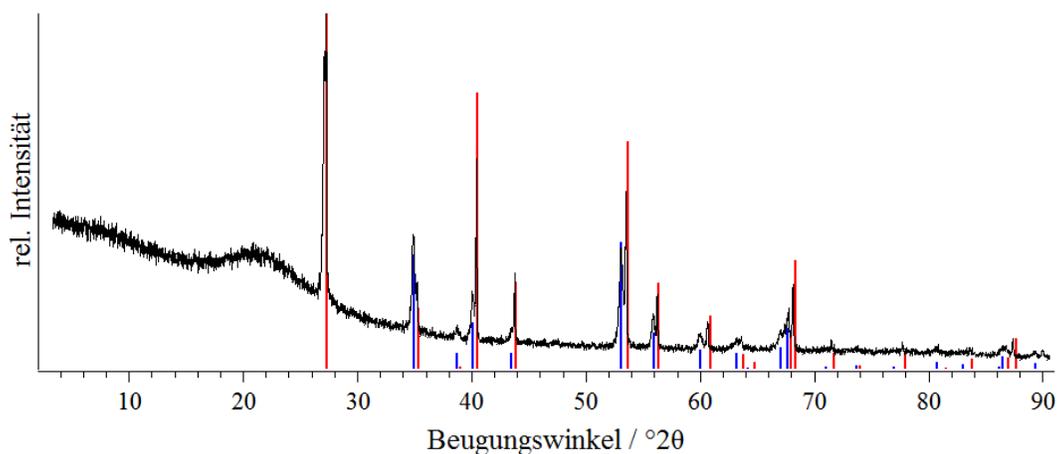


Abbildung 45. Pulverröntgendiffraktogramm des grauen Produkts des Syntheseversuchs von MgNiF_6 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von MgF_2 ^[280] in rot und NiF_2 ^[281] in blau abgebildet

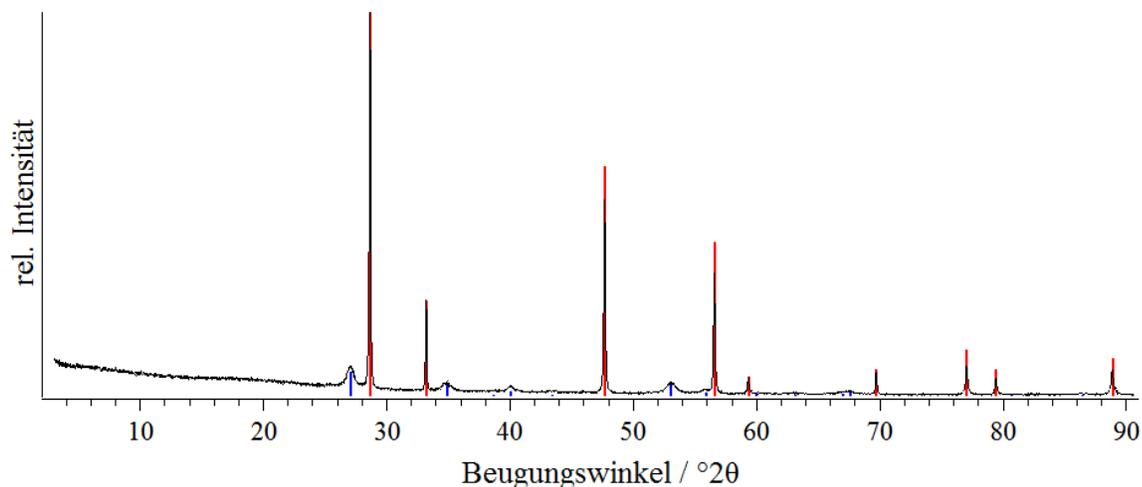


Abbildung 46. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CdNiF_6 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CdF_2 ^[282] in rot und NiF_2 ^[281] in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.6 Syntheseversuche von $M^{\text{II}}\text{SiF}_6$

Da die Alkalimetallhexafluoridosilikate im Fluorofen hergestellt werden konnten (vergleiche Kapitel 4.3.2.1.2.1), wurde auch versucht andere Hexafluoridosilikate darzustellen. CaSiF_6 konnte jedoch nicht erhalten werden, weder ausgehend von SiO_2 , noch SiC , noch Si_3N_4 als Siliciumquelle. Wurde SiC als Edukt eingesetzt, fand keine Reaktion bis 200 °C statt (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 48), wobei bei SiO_2 und Si_3N_4 bereits bei Temperaturen von unter 185 °C nur noch Reflexe von CaF_2 in den Pulverröntgendiffraktogrammen in Abbildung 47 und Abbildung 49 zu beobachten sind. Die Synthesetemperatur wurde weiter verringert und auch bei 100 °C wurde mit Si_3N_4 nur CaF_2 erhalten. Daher ist anzunehmen, dass die Bildung von CaSiF_6 unter den gegebenen Bedingungen nicht stattfinden kann und die binären Fluoride SiF_4 und CaF_2 stabiler sind, wobei SiF_4 gasförmig den Reaktionsraum verlässt. Ebenso wurde versucht, die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Verbindungen MgSiF_6 , ZnSiF_6 und CdSiF_6 darzustellen, was ebenfalls nur zur Bildung von MgF_2 (Abbildung 50), ZnF_2 (Abbildung 51) und CdF_2 (Abbildung 52) führte. Für die Übergangsmetallhexafluoridosilikate beschrieben bereits *Reinen* und *Steffens*, dass sie lediglich die Hydrate erhalten konnten, welche beim Versuch diese im HF-Strom zu entwässern sich zersetzten und daher lediglich die Übergangsmetallfluoride erhalten wurden.^[283] Um MgSiF_6 , ZnSiF_6 und CdSiF_6 eventuell darstellen zu können, müsste dem Verdampfen des SiF_4 gegengewirkt werden, was bei einer Reaktion unter erhöhtem F_2 -Druck möglich wäre.

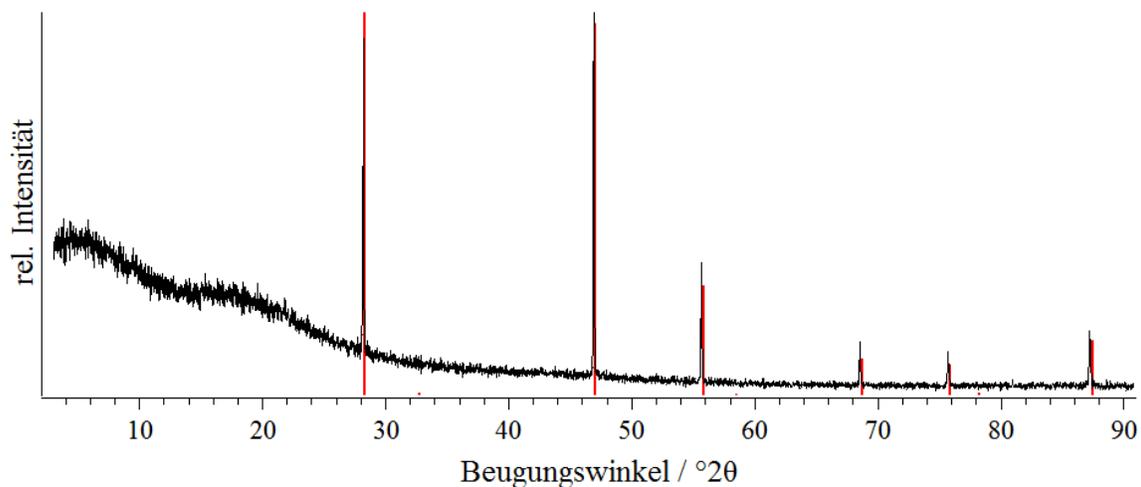


Abbildung 47. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CaSiF_6 ausgehend von CaF_2 und SiO_2 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CaF_2 in rot abgebildet.^[284]

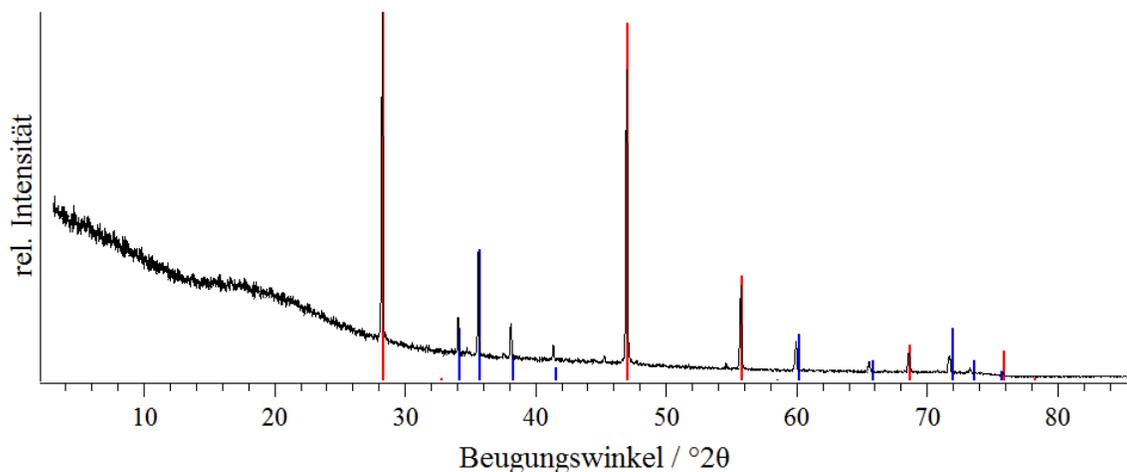


Abbildung 48. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CaSiF_6 ausgehend von CaF_2 und SiC , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich die Reflexlagen und -intensitäten von CaF_2 ^[284] in rot und SiC ^[285] in blau abgebildet.

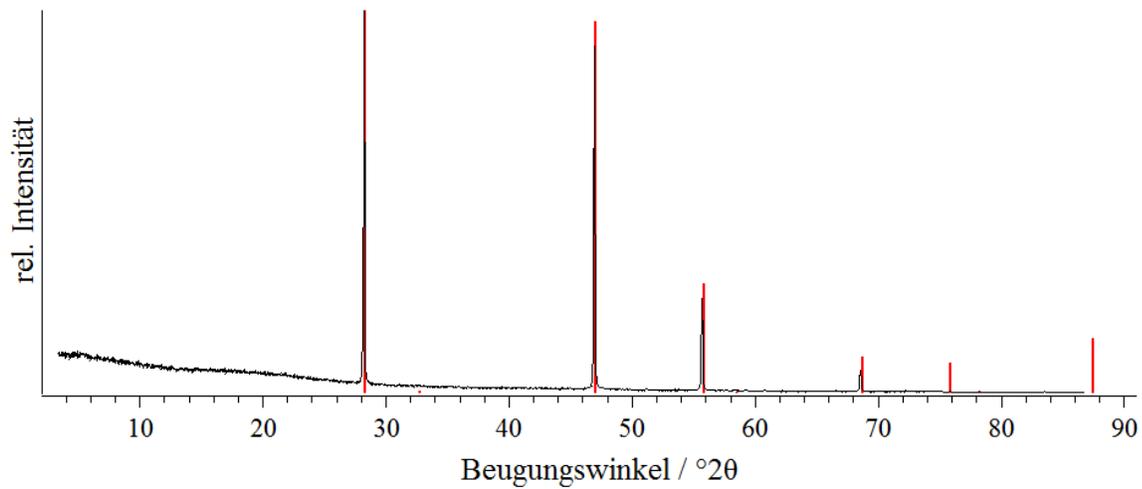


Abbildung 49. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CaSiF₆ ausgehend von CaF₂ und Si₃N₄, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CaF₂ in rot abgebildet.^[284]

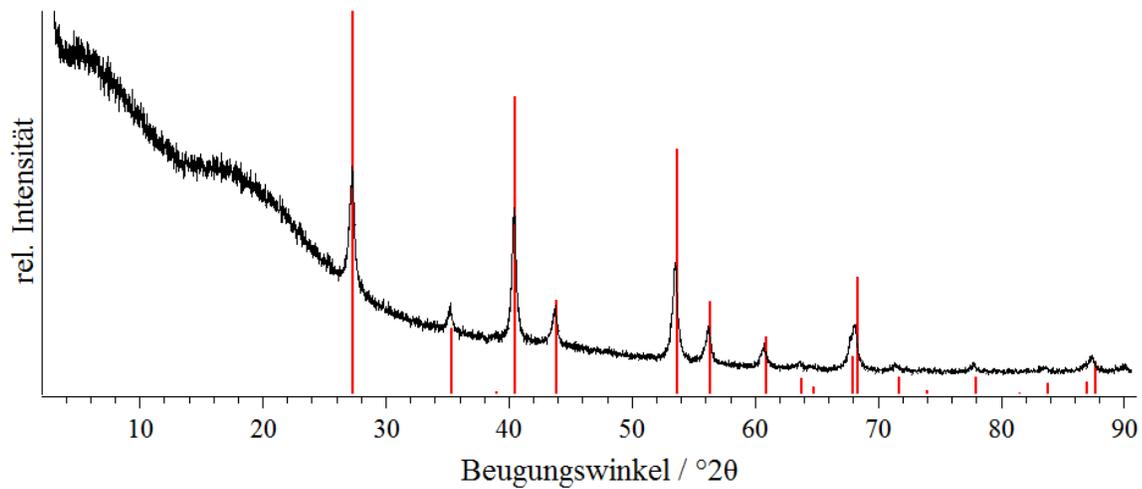


Abbildung 50. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von MgSiF₆, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von MgF₂ in rot abgebildet.^[280]

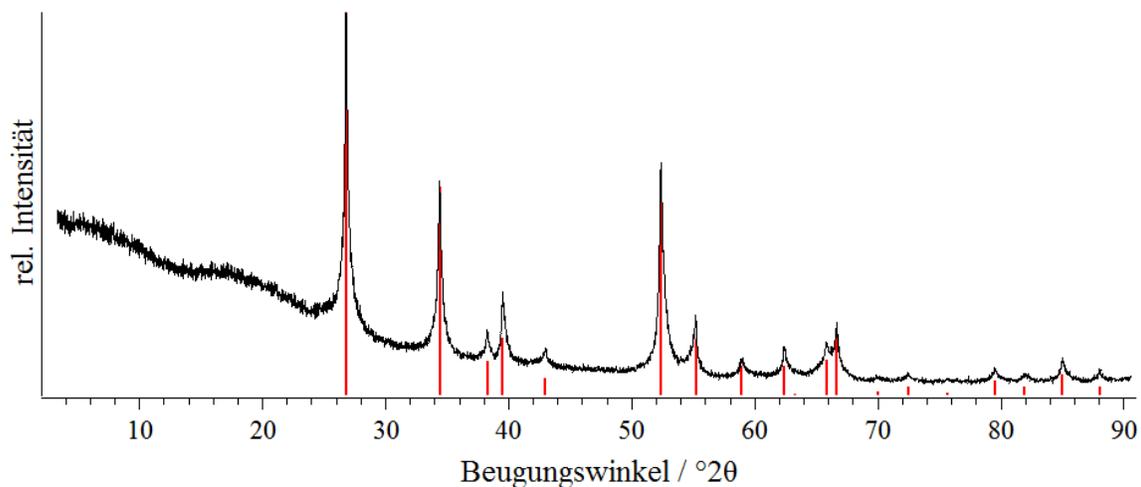


Abbildung 51. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von ZnSiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZnF_2 in rot abgebildet.^[286]

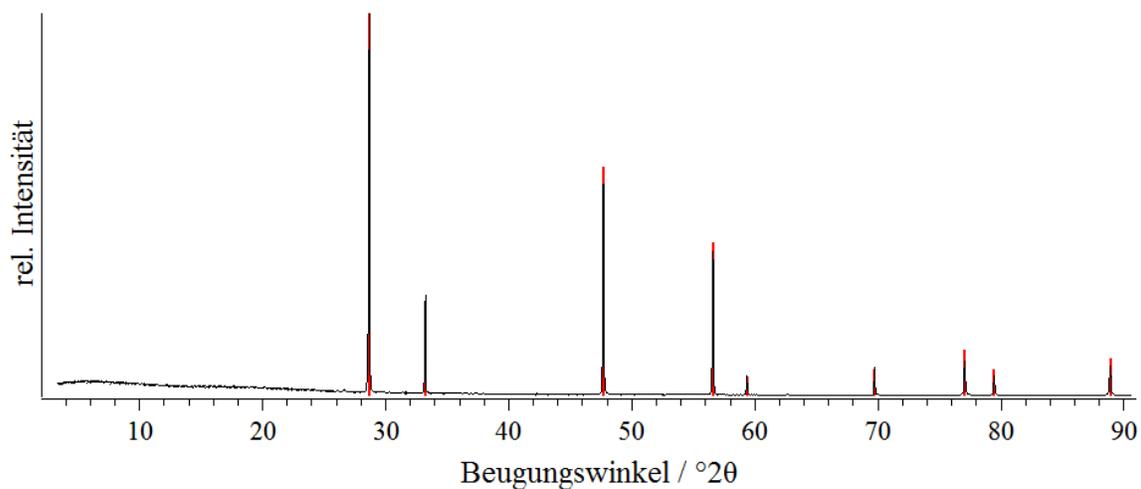


Abbildung 52. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CdSiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CdF_2 in rot abgebildet.^[282]

4.3.2.1.2.7 Syntheseveruche von $M^{II}\text{GeF}_6$

Die Umsetzung von GeO_2 mit zweiwertigen Kationen im Fluorstrom führte ebenfalls zu CaF_2 (Abbildung 53), ZnF_2 (Abbildung 54) und CdF_2 (Abbildung 55) anstelle von CaGeF_6 , ZnGeF_6 und CdGeF_6 , wobei nur CaGeF_6 bereits in der Literatur beschrieben wurde.^[283] Dieses wurde jedoch nasschemisch dargestellt und das entstandene $\text{CaGeF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 200–250 °C im F_2 -Strom entwässert.^[283] In derselben Veröffentlichung beschreiben *Reinen* und *Steffens* ebenfalls die Darstellung von Übergangsmetallhexafluoridosilikaten und -germanaten, welche sie jedoch nur als Hydrate erhalten konnte, die sich im HF Strom unter SiF_4 , beziehungsweise GeF_4 Abspaltung zersetzen.^[283] Daher liegt es nahe dass die hier gewählte Synthesetemperatur von über 300 °C zu hoch gewählt war. Versuche diese Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen darzustellen wurden nicht unternommen, da bei diesen Temperaturen meist keine Substitution mit Mn^{4+} -Ionen stattfand. Dies wäre jedoch, besonders für die bisher nicht literaturbekannten ZnGeF_6 und CdGeF_6 , erstrebenswert um diese Verbindungen möglicherweise darzustellen.

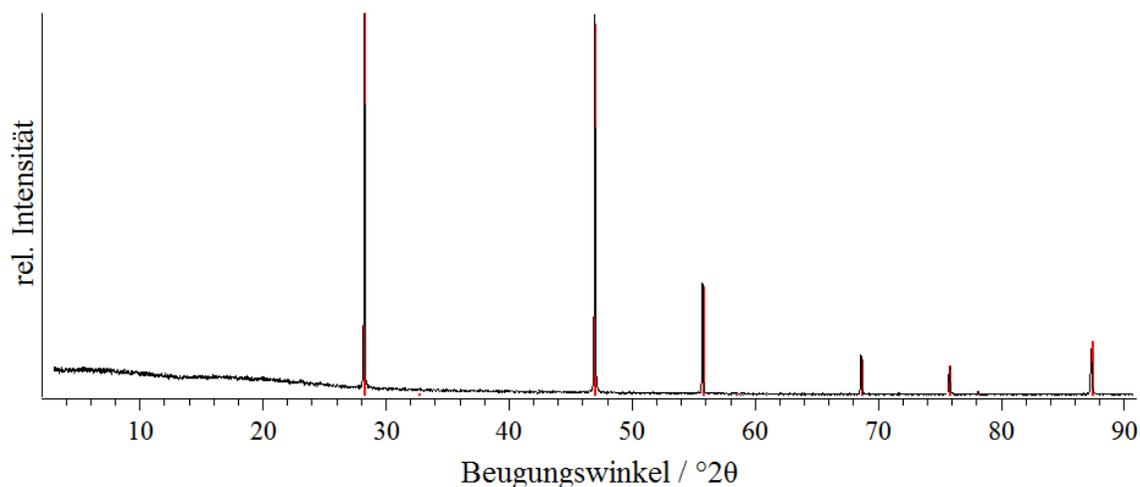


Abbildung 53. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CaGeF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CaF_2 abgebildet.^[284]

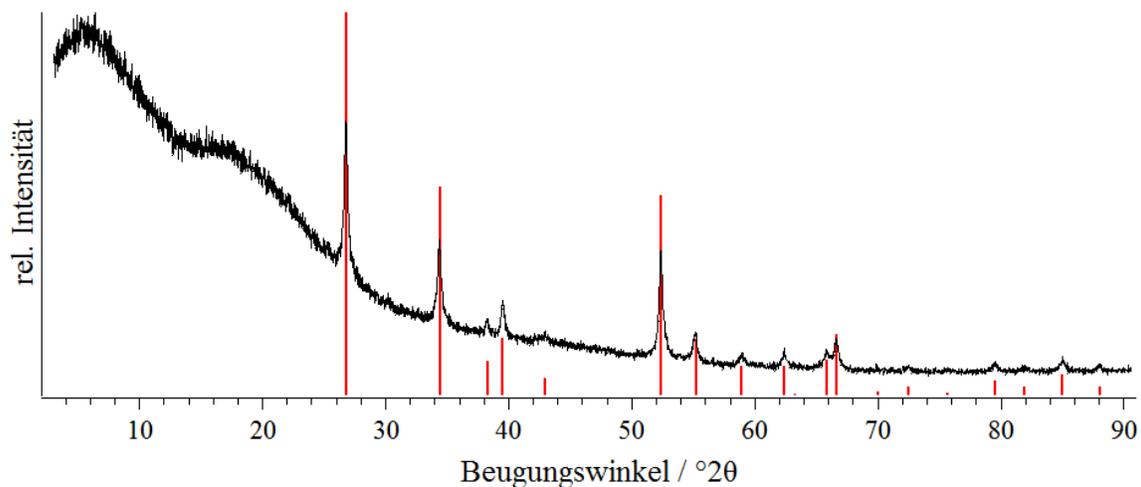


Abbildung 54. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von ZnGeF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZnF_2 abgebildet.^[286]

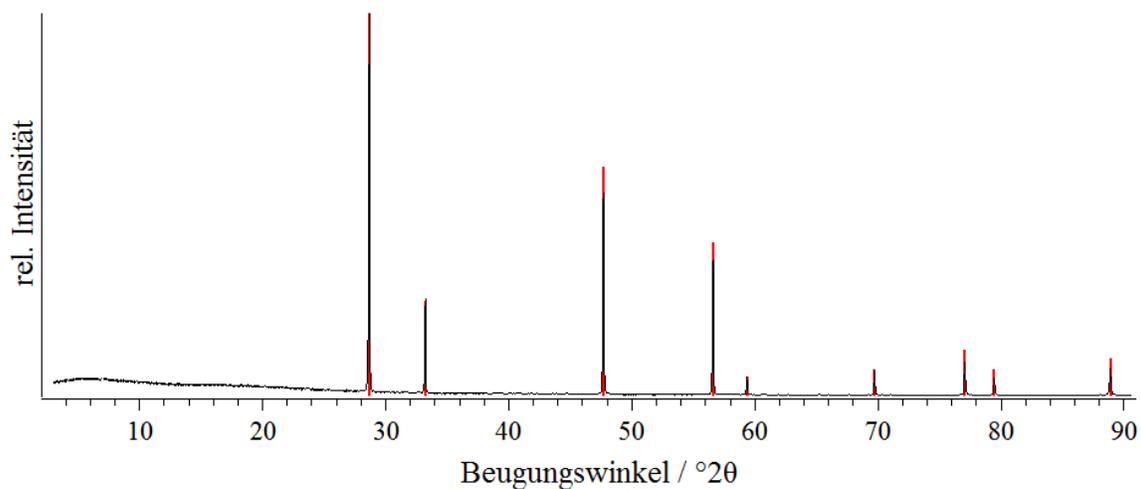


Abbildung 55. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von CdGeF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CdF_2 abgebildet.^[282]

4.3.2.1.2.8 Syntheserversuch von MgTiF_6

Dasselbe Problem ergab sich bei dem Versuch MgTiF_6 darzustellen, welches ebenfalls bisher nicht in der Literatur beschrieben wurde. Auch hier war die Synthesetemperatur mit 400°C vermutlich zu hoch, so dass TiF_4 den Probenraum gasförmig verließ,^[154] und nur Reflexe von MgF_2 im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 56 beobachtet werden konnten. Daher scheidet auch diese Verbindung für eine partielle Substitution der Ti^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen durch direkte Fluorierung aus, wobei die Darstellung von MgTiF_6 wie die der Hexafluoridosilikate und -germanate bei niedrigeren Temperaturen oder erhöhten Fluordrücken versucht werden könnte.

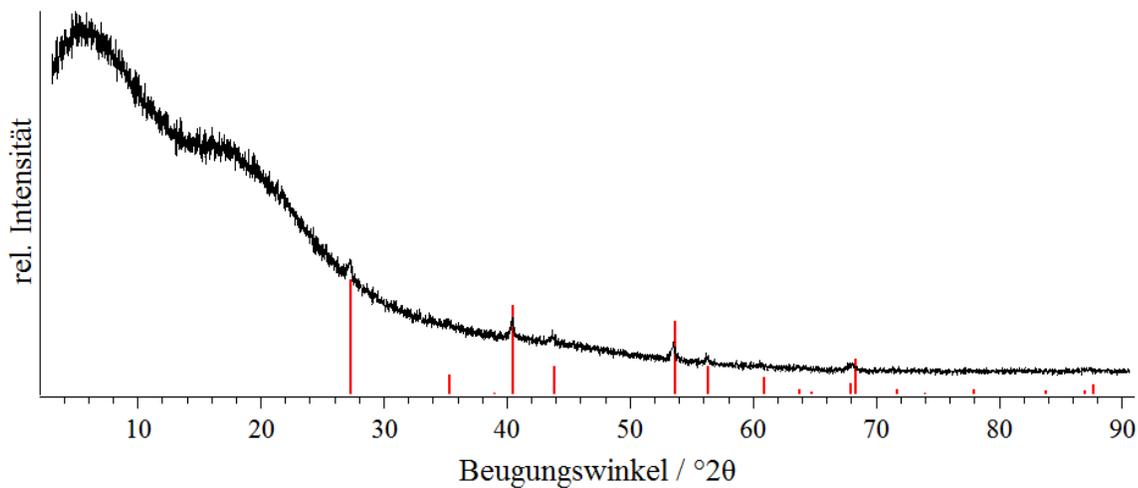


Abbildung 56. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheserversuchs von MgTiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von MgF_2 abgebildet.^[280]

4.3.2.1.2.9 Syntheseversuch von BaHfF₆

BaHfF₆ wurde bisher nur durch Tempern der binären Fluoride bei Temperaturen über 800 K erhalten, daher wurde versucht dieses durch direkte Fluorierung darzustellen.^[287,288] Dies gelang jedoch nicht, was am Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 57 zu sehen ist. Entstanden ist ein Gemenge aus BaF(HF₂), HfF₄ und noch nicht umgesetztem HfO₂. Das BaF(HF₂) ist vermutlich aufgrund der Handhabung an Luft entstanden, da das verwendete Fluor weitestgehend von HF befreit wurde. Eine längere Synthesedauer könnte zu einer vollständigen Fluorierung führen, wobei auch bei unvollständiger Fluorierung sich bereits BaHfF₆ hätte bilden sollen, sofern die Synthesetemperatur ausreichend hoch gewesen wäre. Daher ist anzunehmen, dass die bei dem Tempern der binären Fluoride verwendeten 800 K benötigt sind und daher BaHfF₆ lediglich in einer Metallampulle erhalten werden kann.^[287,288]

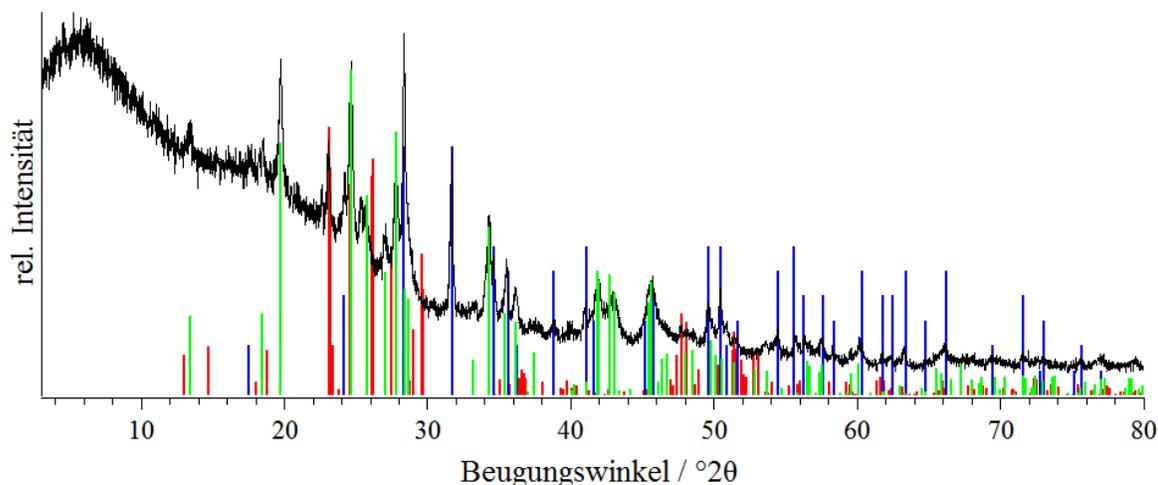


Abbildung 57. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von BaHfF₆, gemessen zwischen röntgenamorphem Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von HfF₄^[289] in rot, HfO₂^[290] in blau und BaF(HF₂)^[291] in grün abgebildet.

4.3.2.1.2.10 Synthese von ZnHfF_6

ZnHfF_6 wurde in der Literatur durch sintern der binären Fluoride erhalten^[292] und konnte hier durch direkte Fluorierung dargestellt werden. Im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 58 sind nahezu ausschließlich Reflexe von ZnHfF_6 zu erkennen, und lediglich um die $20^\circ 2\theta$ kleine Fremdreiflexe, welche jedoch nicht zugeordnet werden konnten.

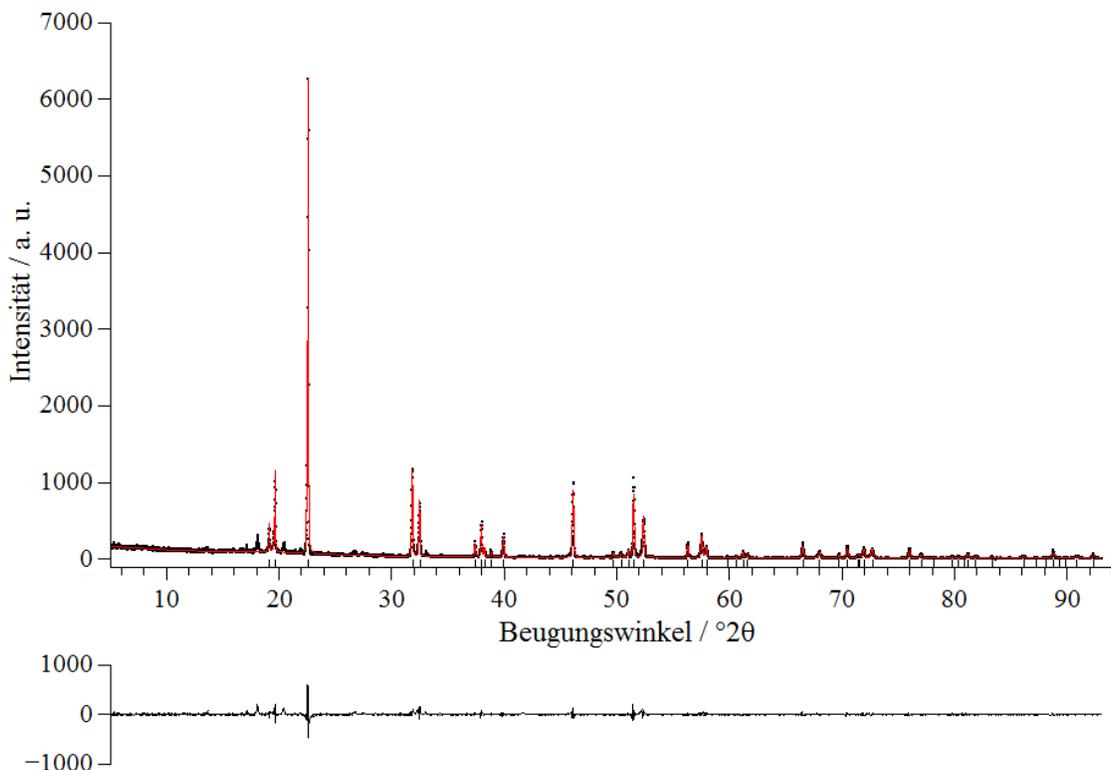


Abbildung 58. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von ZnHfF_6 (schwarz), gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder, die Kurve darunter die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $R\bar{3}$ zu $a = 5.5119(4)$, $c = 13.908(1)$ Å, $V = 365.93(4)$ Å³, $Z = 3$, $T = 293$ K bei $GOF = 1.56$ $Rp = 13.36$ und $wRp = 18.70$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst und die Asymmetrie der Reflexe durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen. Die bestimmten Gitterparameter stimmen gut mit denen aus der Literatur überein: $a = 5.52$, $c = 13.80$ Å, $Z = 3$.^[292]

Im IR-Spektrum in Abbildung 59 ist nur eine Bande der Probe bei 498 cm^{-1} zu erkennen, welche der Streckschwingung des $[\text{HfF}_6]^{2-}$ -Anions zugeordnet werden kann und verglichen mit 490 cm^{-1} gut mit den Literaturwerten übereinstimmt.^[293] Daran ist zu erkennen, dass die Probe frei von Hydrolyseprodukten oder nicht reagiertem HfO_2 ^[294] ist.

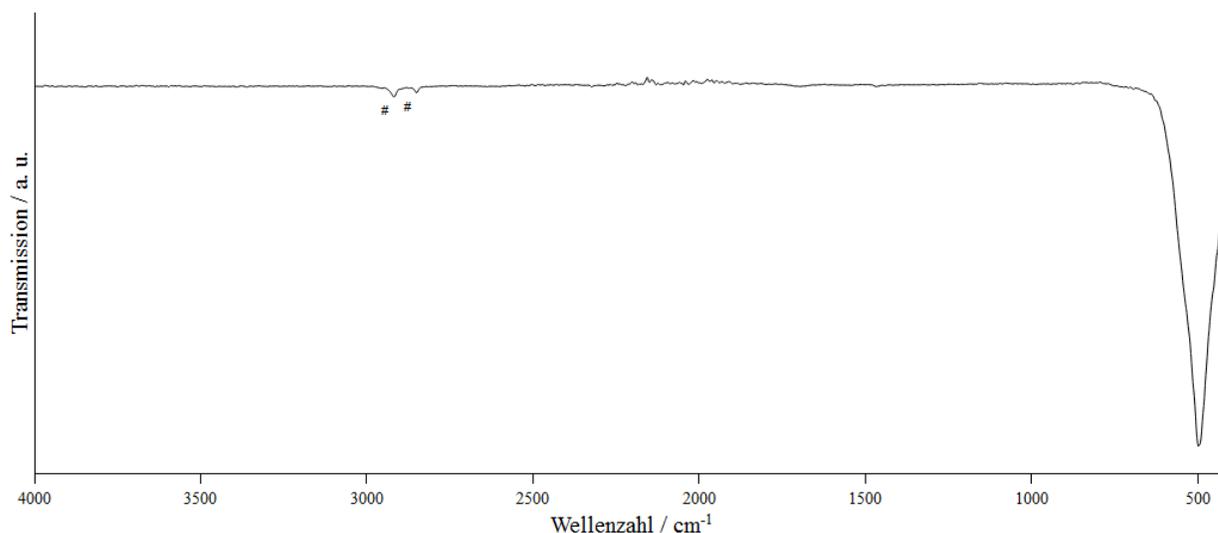


Abbildung 59. ATR-IR-Spektrum von ZnHfF_6 , gemessen auf einem Diamantkristall. Die mit # markierten Banden stammen von Rückständen eines Nitrilhandschuh.

4.3.2.1.2.11 Syntheserversuche von SmZrF_7 und LaZrF_7

Der Versuch SmZrF_7 und LaZrF_7 im Fluorierungssofen darzustellen, welche in der Literatur durch Tempern der binären Fluoride in Metallampullen erhalten wurden,^[232,233] führte bei SmZrF_7 lediglich zu den binären Fluoriden (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 60), und bei LaZrF_7 zu einem Gemenge aus $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ und LaF_3 (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 62). Dies legt nahe, dass für die Bildung der ternären Fluoride AZrF_7 ($A = \text{La}$ und Sm) höhere Temperaturen benötigt werden. Da im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 60 noch kleine weitere Reflexe neben den binären Fluoriden beobachtet werden können, wurde ein IR-Spektrum (Abbildung 61) gemessen um mehr Informationen über die Probe und eventuell die enthaltenen Verbindungen zu erhalten. In diesem ist lediglich eine Bande bei 494 cm^{-1} zu sehen, welche der intensivsten Bande von SmF_3 bei 500 cm^{-1} zugeordnet werden kann.^[295] daher können auch aus diesem IR-Spektrum keine weiteren Anhaltspunkte über die nicht zugeordneten Reflexe des Pulverröntgendiffraktogramms erhalten werden können.

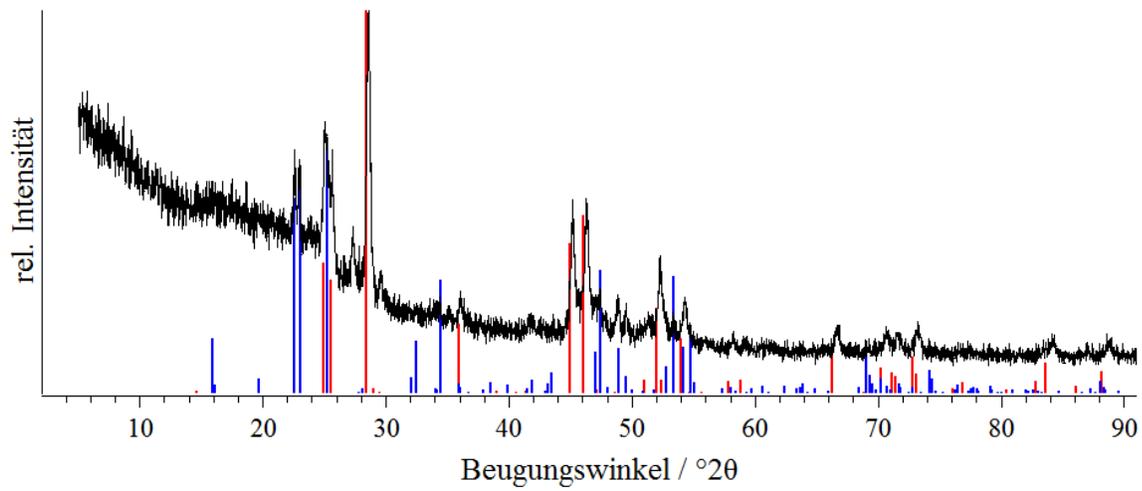


Abbildung 60. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von SmZrF₇, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von SmF₃^[296] in rot und ZrF₄^[297] in blau abgebildet.

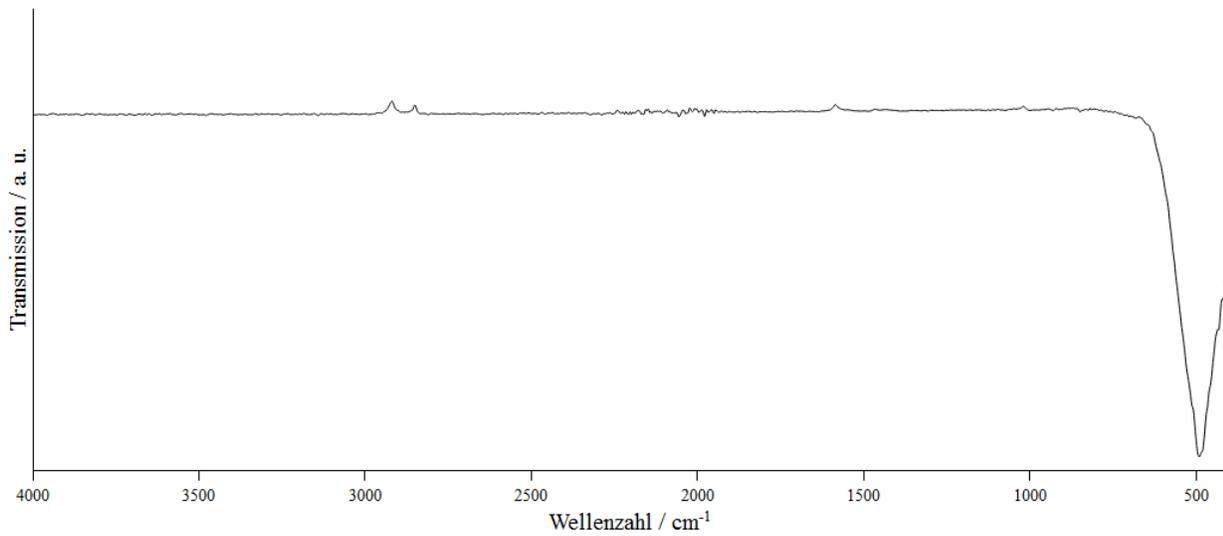


Abbildung 61. ATR-IR-Spektrum der Synthese von SmZrF₇, gemessen auf einem Diamantkristall. Die Banden welche ein Signal oberhalb der Basislinie der Transmission zeigen, stammen von Rückständen eines Nitrilhandschuhs.

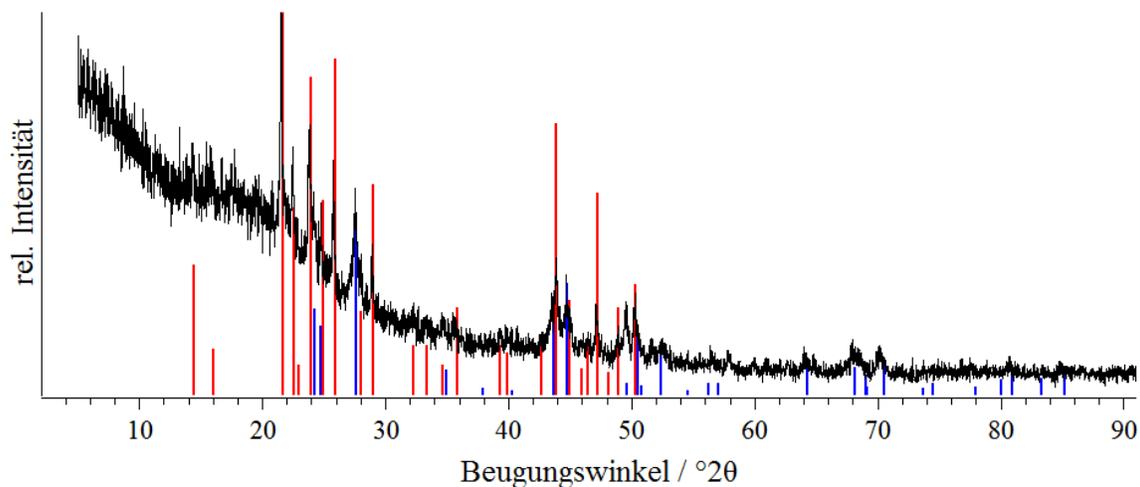


Abbildung 62. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von LaZrF_7 , gemessen zwischen röntgenamomorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ ^[298] in rot und LaF_3 ^[299] in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.12 Syntheseversuche von LaPbF_7 und YPbF_7

Unter den Verbindungen der Zusammensetzung $M^{\text{III}}M^{\text{IV}}\text{F}_7$ sind, wie bereits in Kapitel 4.1.1 erwähnt, einige Stannate(IV), Zirkonate(IV) und Hafnate(IV) bekannt,^[232–239] jedoch sind unter den Plumbaten(IV) lediglich TlPbF_7 und LaPbF_7 bekannt. LaPbF_7 wurde in der Literatur durch Fluorierung im Fluorofen und anschließende Reaktion mit F_2 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Autoklaven erhalten.^[234] Daher wurde versucht LaPbF_7 und das bisher nicht beschriebene YPbF_7 im Fluorierungs-ofen darzustellen, da PbF_4 und Hexafluoridoplumbate(IV) auf diesem Weg erhalten werden können.^[154,300,301]

Anhand der Pulverröntgendiffraktogramme der durch direkte Fluorierung erhaltenen Produkte, konnten die farblosen Pulver lediglich als PbF_2 identifiziert werden (Abbildung 63 und Abbildung 64), was nahelegt, dass eine nicht kristalline Phase LaF_3 und YF_3 enthält. Ebenfalls anzumerken ist, dass die Reflexpositionen des PbF_2 bei der Synthese von LaPbF_7 stark zu höheren Beugungswinkeln verschoben sind, was nahelegt dass hier kein reines PbF_2 vorliegt sondern durch Einbau kleinerer Ionen die Gitterparameter verkleinert sind.^[302] Eine Reproduktion dieses Ansatzes wurde nicht mehr durchgeführt, sollte aber gemacht werden um diesen Befund der kleineren Gitterparameter zu bestätigen und zu bestimmen, welche Ionen in die Struktur des PbF_2 eingebaut sind.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

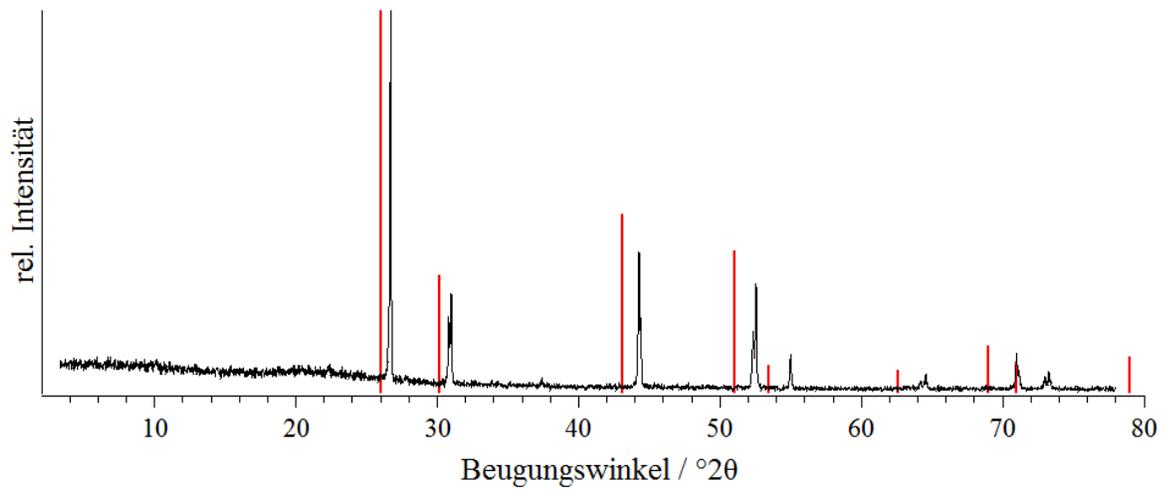


Abbildung 63. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von LaPbF₇, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von PbF₂ abgebildet.^[303]

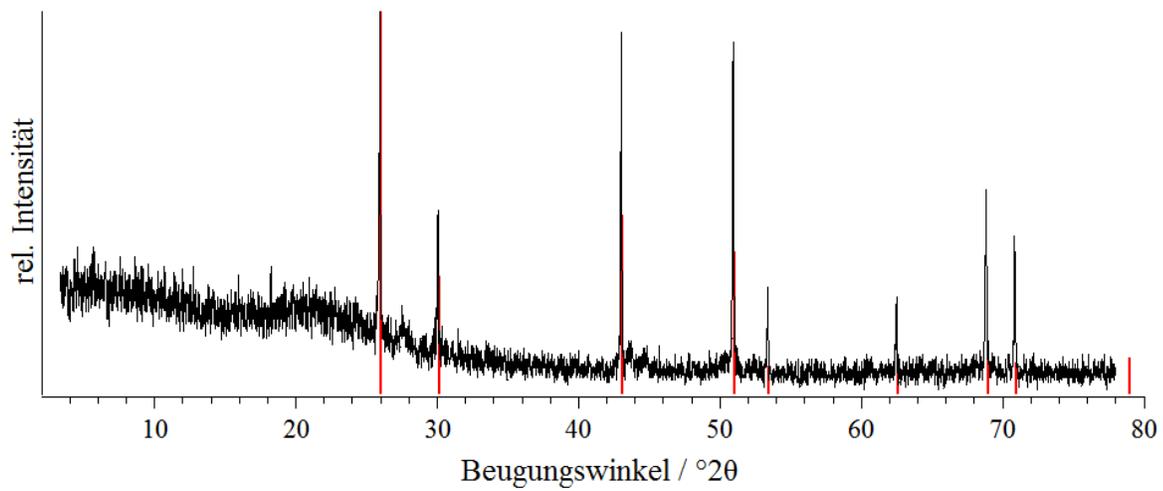


Abbildung 64. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von YPbF₇, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von PbF₂ abgebildet.^[303]

4.3.2.1.2.13 Synthese von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$

$\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ wurde in der Literatur durch Aufschmelzen der binären Fluoride erhalten und dessen Kristallstruktur bestimmt, wobei das Zr^{4+} unter anderem oktaederähnlich koordiniert ist.^[304] Die Synthese dieser Verbindung wurde daher in Hinblick auf die Synthese eines roten Phosphors durch den Einbau von Mn^{4+} -Ionen im Fluorierungs-ofen durchgeführt und führte zu phasenreinem $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$. Anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 65 wurde eine *Le Bail*-Anpassung durchgeführt. Die Gitterparameter ergeben sich in der Raumgruppe $P12_11$ zu $a = 7,8737(2)$, $b = 11,2370(3)$, $c = 11,5242(3)$ Å, $\beta = 98,287(1)^\circ$, $V = 1008,98(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293$ K welche in guter Übereinstimmung mit den berichteten Gitterparametern $a = 7,868(2)$, $b = 11,222(5)$, $c = 11,520(5)$ Å, $\beta = 98,3^\circ$, $V = 1006,50$ Å³, $Z = 2$ sind.^[304]

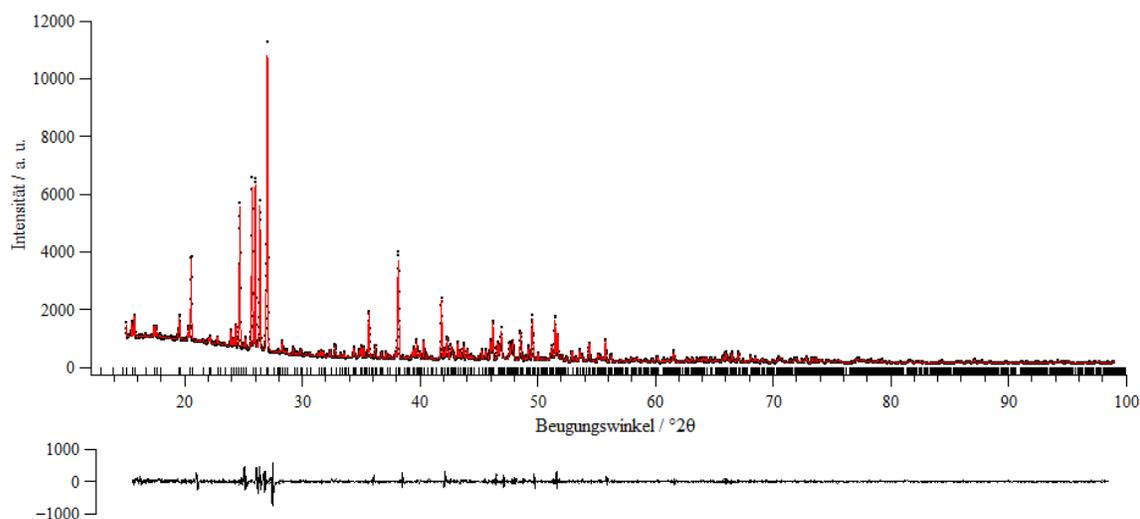


Abbildung 65. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ (schwarz), gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder, die Kurve darunter die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. $GOF = 1,43$ $Rp = 4,89$ und $wRp = 6,88$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst.

4.3.2.1.2.14 Syntheseversuche von $A_5Zr_4F_{21}$

Da $Rb_5Zr_4F_{21}$ erfolgreich dargestellt wurde stellte sich die Frage ob es möglich ist das Rb^+ -Kation durch ein anderes Alkalimetallion zu ersetzen. Naheliegend wurden hierfür K^+ - und Cs^+ -Kationen, welche vom Radius am ähnlichsten zum Rb^+ -Kation sind, verwendet. Als Produkte konnten jedoch hauptsächlich $KZrF_5$ und $K_3Zr_2F_{11}$ (Abbildung 66) beziehungsweise $CsZrF_5$ und Cs_2ZrF_6 (Abbildung 67) festgestellt werden, was zeigt dass eine Synthese dieser Verbindung, zumindest durch direkte Fluorierung bei den hier verwendeten Bedingungen, nicht möglich ist. Wie bei der in der Literatur angegebenen Synthese für $Rb_5Zr_4F_{21}$ wäre naheliegend die Synthese dieser beiden möglichen Verbindungen ebenfalls durch Sintern der binären Fluoride in einer Metallampulle zu versuchen.^[304]

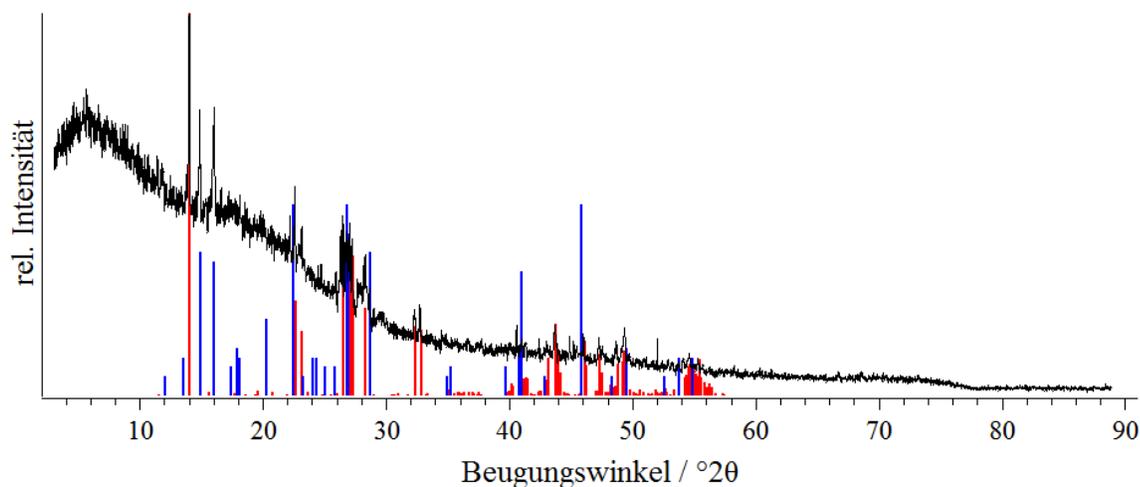


Abbildung 66. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $K_5Zr_4F_{21}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $KZrF_5$ ^[305] in rot und $K_3Zr_2F_{11}$ ^[189] in blau abgebildet.

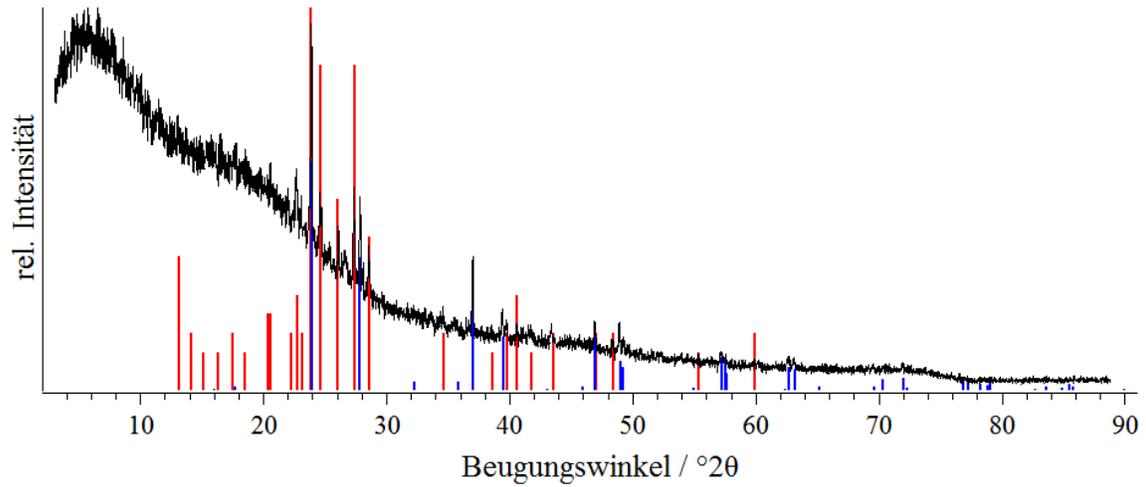


Abbildung 67. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{CsZrF}_5^{[189]}$ in rot und $\text{Cs}_2\text{ZrF}_6^{[306]}$ in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.15 Syntheseversuch von $\text{CsTi}_8\text{F}_{33}$

1995 veröffentlichten *Bialowons* und *Müller* die Kristallstruktur von $\text{CsTi}_8\text{F}_{33}$ in welcher $[\text{TiF}_6]^{2-}$ -Oktaedern vorkommen.^[307] Die Synthese wurde durch Umsetzung von $(\text{O}_2)_2\text{Ti}_7\text{F}_{30}$ mit wasserfreiem HF und F_2 in einem Monelautoklav durchgeführt.^[307] In dieser Arbeit sollte versucht werden diese Verbindung auch durch direkte Fluorierung von CsCl und TiO_2 zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Es war außerdem nicht möglich die gemessenen Reflexe des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 68 einem Cäsiumfluoridotitanat(IV), Cäsiumfluorid, Cäsiumfluoridhydrat oder einer entsprechenden Aluminiumverbindung, welche eventuell durch das verwendete Korundschiffchen entstehen könnte, zuzuordnen. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindung daher nicht durch direkte Fluorierung zu erhalten ist. Da TiF_4 bei den für die Synthese verwendeten Temperaturen flüchtig ist,^[154] könnte es sein, dass die Verbindung weniger Ti^{4+} -Ionen enthält, als durch die Einwaage vorgesehen. Daher wäre anhand einer Elementaranalytik das Verhältnis der Elemente zueinander zu bestimmen, was einen Anhaltspunkt zu der entstandenen Verbindung liefern würde. Ebenso sollten durch eine EDX-Spektroskopie oder μRFA die enthaltenen Elemente bestimmt werden um auszuschließen, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um eine Aluminiumverbindung handelt.

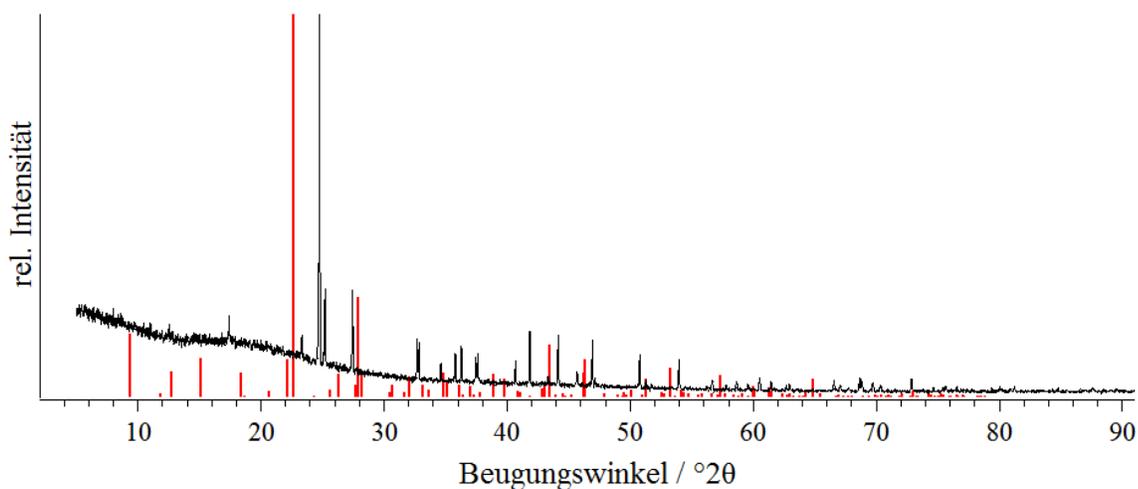


Abbildung 68. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{CsTi}_8\text{F}_{33}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{CsTi}_8\text{F}_{33}$ in rot abgebildet.^[307]

4.3.2.1.2.16 Syntheseversuch von $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$

$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$, in welchem die Zr-Atome oktaedrisch von F^- -Ionen umgeben sind, wurde in der Literatur ausgehend von den binären Fluoriden in einer Platinampulle hergestellt.^[308] Um diese Verbindung herzustellen und die Zr^{4+} -Ionen teilweise durch Mn^{4+} -Ionen zu substituieren wurde, versucht diese durch direkte Fluorierung zu erhalten. Hierbei konnte jedoch als einzige kristalline Phase ZrF_4 festgestellt werden, was nahelegt, dass die Synthesetemperatur zu niedrig war und somit das Sintern der binären Fluoride in einer Metallampulle nötig ist.

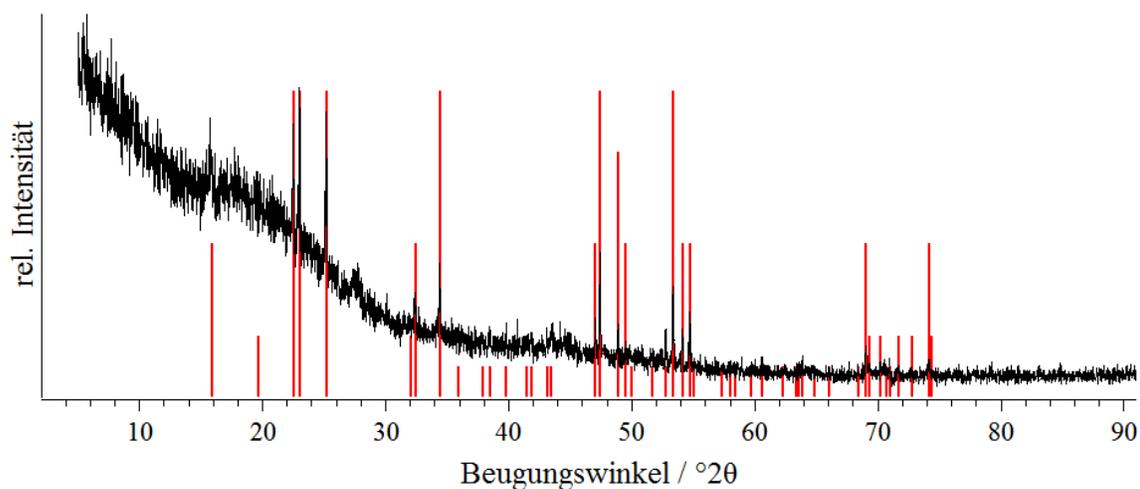


Abbildung 69. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZrF_4 in rot abgebildet.^[297]

4.3.2.1.2.17 Syntheseversuch von $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$

Als weiteres Lanthanfluoridozirkonat(IV) ist das $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ bekannt, in welchem das Zr-Atom neunfach koordiniert ist. Auch hier sollte die Synthese über eine direkte Fluorierung probiert werden, da $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ bisher durch Aufschmelzen der binären Fluoride erhalten wurde.^[308] Als Produkt wurde hierbei $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, LaF_3 und ZrF_4 erhalten, was anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 70 zu sehen ist. Da $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ auch bei einer Einwaage von La:Zr 1:1 entstanden ist, scheint dies das stabilste Lanthanfluoridozirkonat(IV) unter den hier verwendeten fluorierenden Bedingungen zu sein.

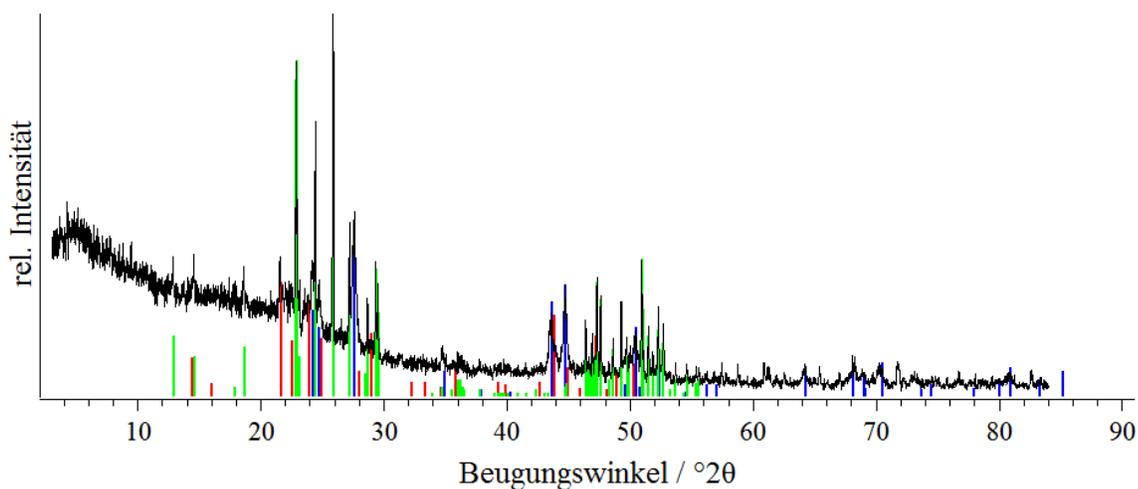


Abbildung 70. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ ^[298] in rot, LaF_3 ^[299] in blau und ZrF_4 ^[309] in grün abgebildet.

4.3.2.1.2.18 Syntheserversuche von ALiSiF_6

Unter den quaternären Fluoridosilikaten(IV) sind ALiSiF_6 ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$), KNaSiF_6 und $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SiF}_6)_2$ bekannt wobei lediglich die Kristallstrukturen von KNaSiF_6 , KLiSiF_6 und CsLiSiF_6 berichtet wurden.^[310–312] Letztere beiden gingen aus der Arbeit von *C. Stoll* (*AK Huppertz*) unter Verwendung von Edukten aus dieser Arbeit hervor. Die Synthesen erfolgten durch eine Hochdrucksynthese bei erhöhten Temperaturen und die der anderen durch nasschemische Synthese der Hydrate und anschließendes Entwässern, so dass eine direkte Fluorierung einen einfachen Zugang ohne die Verwendung von Flusssäure oder hohen Drücken darstellen würde. Daher wurden die Synthesen von LiNaSiF_6 und LiRbSiF_6 probiert, was jedoch zu einem Gemenge aus Na_2SiF_6 , NaHF_2 und LiF (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 71), beziehungsweise Rb_2SiF_6 und LiF (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 72) führte. Dies zeigt, dass bereits bei der Synthesetemperatur von 250°C so viel SiF_4 nicht gebunden werden konnte und aus dem Reaktionsraum sublimierte, dass LiF neben einem Hexafluoridosilikat(IV) entsteht. Demnach ist eine Synthese bei weitaus niedrigerer Temperatur oder, um dem Verdampfen des SiF_4 entgegenzuwirken, bei erhöhtem Druck, wie er in einem Autoklaven möglich ist, anzustreben um diese Verbindungen zu erhalten.

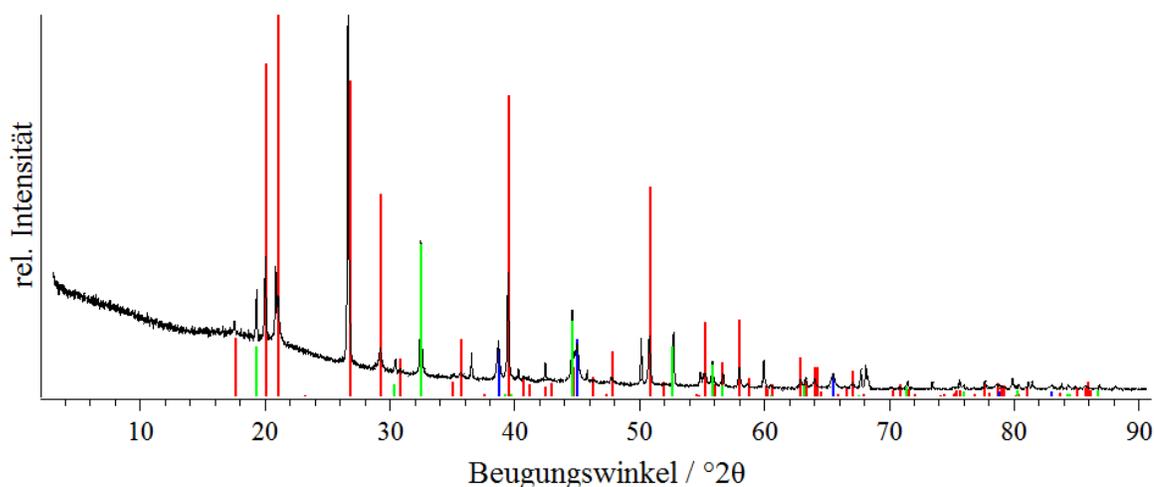


Abbildung 71. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheserversuchs von LiNaSiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Na_2SiF_6 ^[259] in rot, LiF ^[265] in blau und NaHF_2 ^[267] in grün abgebildet.

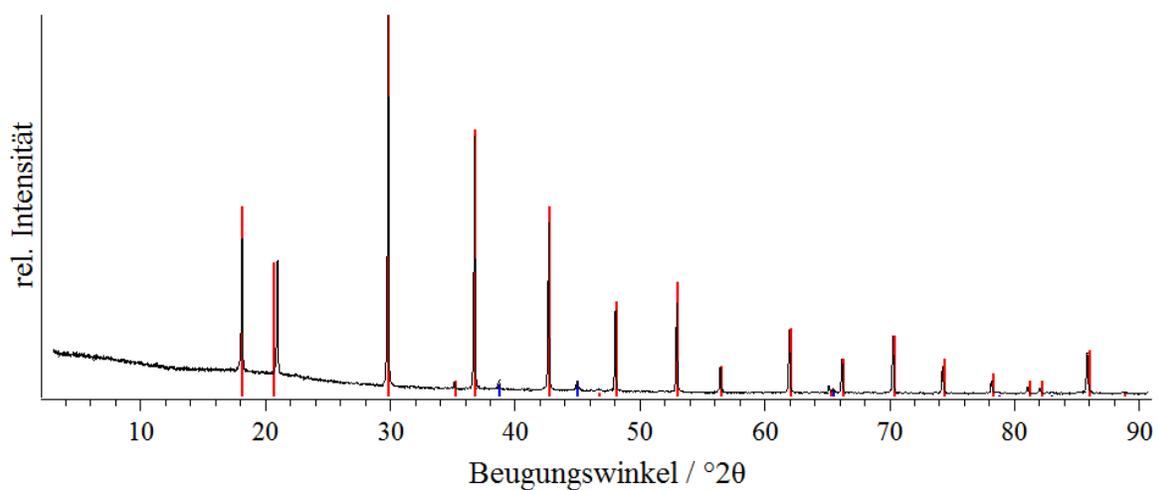


Abbildung 72. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheserversuchs von LiRbSiF_6 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Rb_2SiF_6 ^[270] in rot und LiF ^[265] in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.19 Synthese von RbCaZrF_7

Ein einfaches quaternäres Fluoridozirkonat(IV) ist RbCaZrF_7 , welches in der Literatur durch Tempern der binären Fluoride in einer Platinampulle erhalten wurde und hier durch Direktfluorierung dargestellt werden sollte.^[248] Diese Synthese war erfolgreich, wenn auch Rb_2ZrF_6 als Nebenprodukt vorhanden ist, was an dem Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 73 zu sehen ist. Da ebenfalls Reflexe von CaF_2 beobachtet werden können, ist die Synthese noch nicht vollständig. Eine komplette Umsetzung zu RbCaZrF_7 ist möglicherweise durch längeres Tempern und häufigeres Mörsern der Probe möglich.

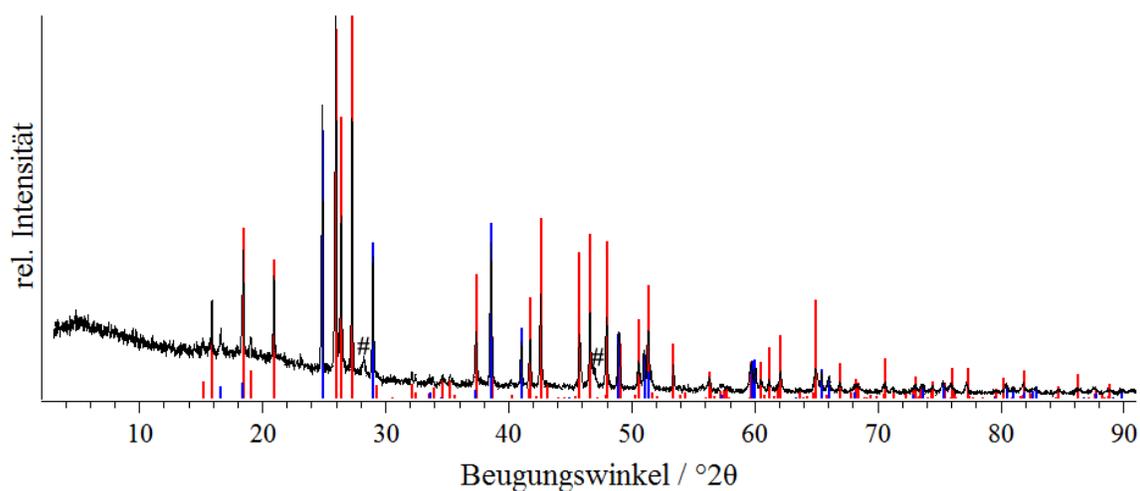


Abbildung 73. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von RbCaZrF_7 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von RbCaZrF_7 ^[248] in rot und Rb_2ZrF_6 ^[306] in blau abgebildet. Die mit # markierten Reflexe sind den beiden intensivsten Reflexen von CaF_2 zuzuordnen.^[284]

4.3.2.1.2.20 Synthese von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$

Unter den Verbindungen der Zusammensetzung $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ti, V, Pd, Ag, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ba}$)^[249–252] sind bereits einige Vertreter bekannt, welche großteils durch Tempern der binären Fluoride in Metallampullen erhalten wurden. Lediglich das $\text{NaAgZr}_2\text{F}_{11}$ wurde durch direkte Fluorierung erhalten, zeigt jedoch eine intensive blaue Körperfarbe,^[249] weshalb diese Verbindung als Wirtsstruktur für einen Mn^{4+} enthaltenen roten Phosphor ungeeignet ist. Als einzig geeignet für eine direkte Fluorierung erscheinen $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Zn, Ba}$), da diese nicht weiter oxidiert werden können und die Verbindungen daher unter den synthetischen Bedingungen der direkten Fluorierung stabil sein könnten. $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ wurde daraufhin durch direkte Fluorierung hergestellt, wobei das Produkt etwas $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ als Nebenprodukt enthält (Abbildung 74), was womöglich auf geringe Abweichungen der Einwaage zurückzuführen ist. Da es bei Gemengen mehrerer Verbindungen äußerst kompliziert ist zu bestimmen von welcher der Verbindungen die Lumineszenz ausgeht, wurde diese Probe nicht für die Synthese eines roten Phosphors in Betracht gezogen.

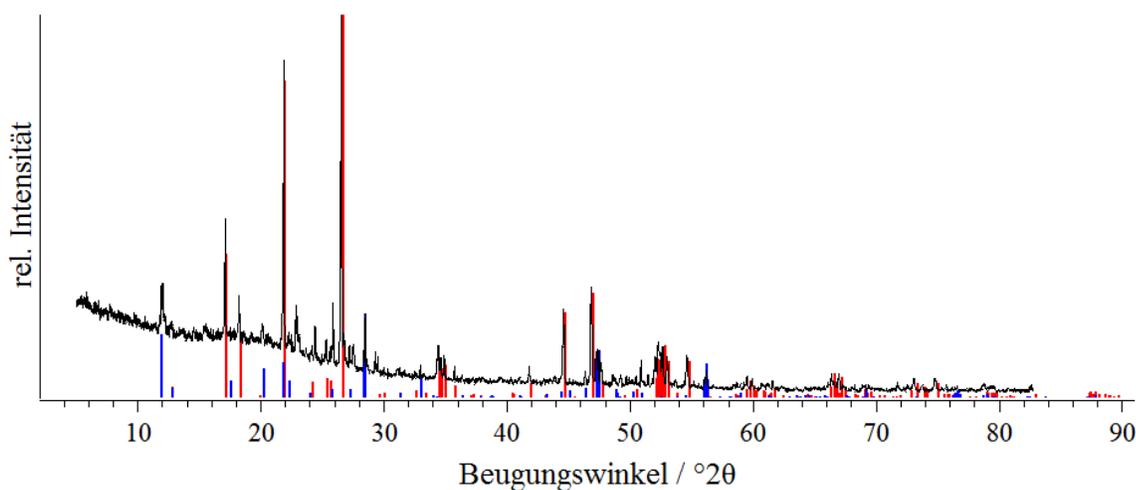


Abbildung 74. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ ^[250] in rot und $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ^[313] in blau abgebildet.

4.3.2.1.2.21 Syntheseveruche von $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Sr und Cd}$)

Aufgrund der erfolgreichen Synthese von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ wurde versucht das Zn^{2+} -Kation durch andere M^{2+} -Ionen zu ersetzen, welche unter den oxidierenden Bedingungen der Direktfluorierung stabil sind. Daher wurden Synthesen zu den Verbindungen mit den Zusammensetzungen $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Sr und Cd}$) probiert. Die erhaltenen Pulverröntgendiffraktogramme sind in Abbildung 75–Abbildung 77 dargestellt und weisen keinerlei Ähnlichkeit zu dem Diffraktogramm von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ auf. Die entstandenen Verbindungen wurden im Fall von $\text{NaMgZr}_2\text{F}_{11}$ und $\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$ aufgrund der Vielzahl der Reflexe nicht ausgewertet, zumal die Fluoridozirkonate(IV) und ZrF_4 ebenfalls sehr reflexreich sind. Bei der Synthese zu $\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$ wurde CdF_2 , ZrF_4 und $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ erhalten. Aufgrund dieser ersten Versuche ist klar, dass eine Synthese von $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Sr und Cd}$), sofern es diese Verbindungen geben sollte, nicht so einfach durch direkte Fluorierung wie bei $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ möglich ist. Da die anderen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ti, V, Pd, Ag, Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ba}$)^[249–252] überwiegend durch Tempern der binären Fluoride in Metallampullen dargestellt wurden, liegt es nahe die Synthese von $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Sr und Cd}$) auf diesem etablierten Weg auszuprobieren.

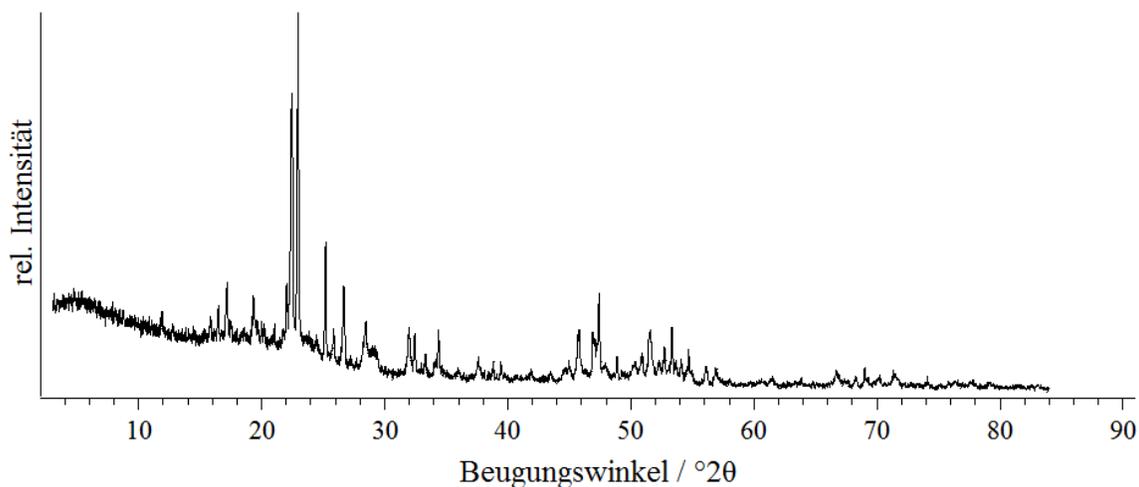


Abbildung 75. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{NaMgZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen.

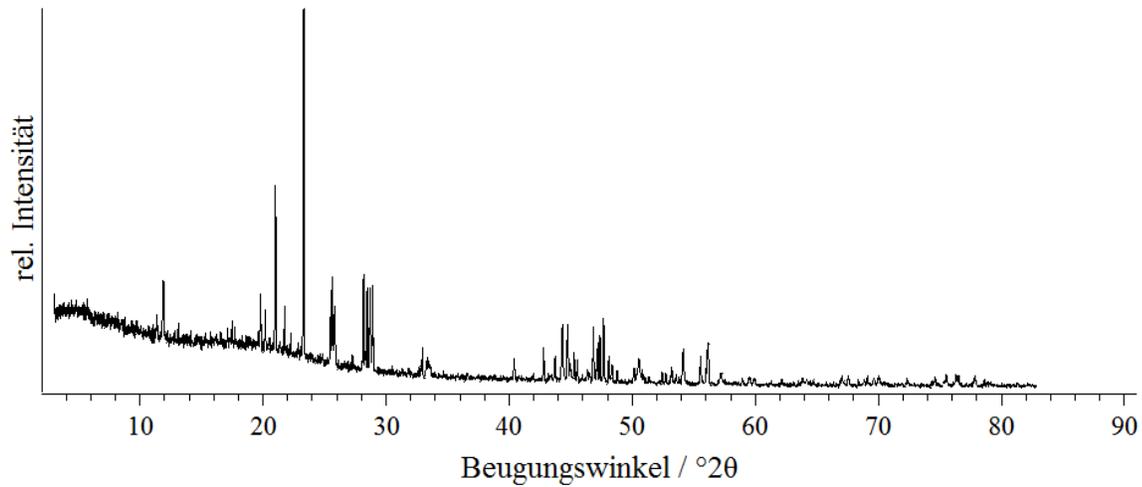


Abbildung 76. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen.

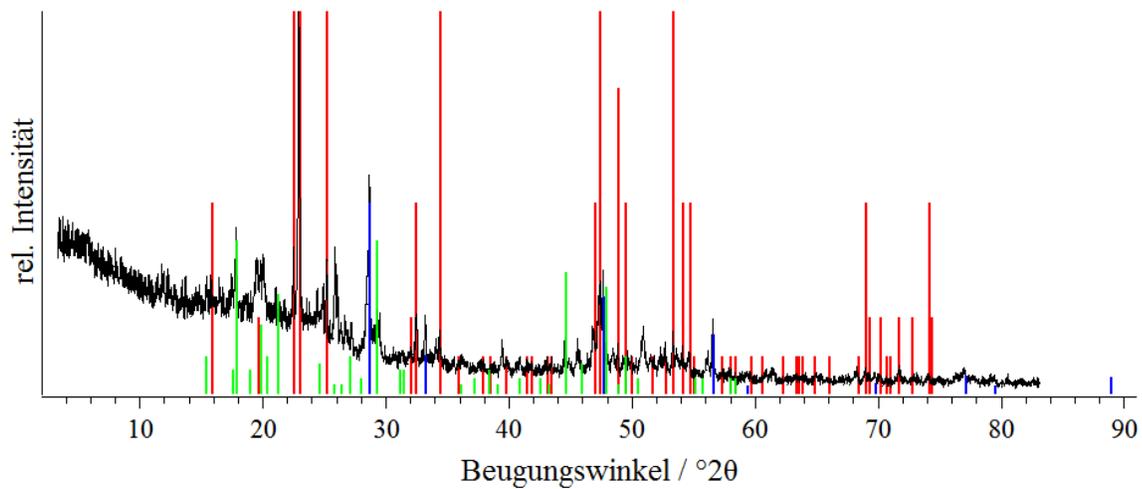


Abbildung 77. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{ZrF}_4^{[314]}$ in rot, $\text{CdF}_2^{[282]}$ in blau und $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}^{[315]}$ in grün abgebildet.

4.3.2.1.2.22 Synthese von $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$

In der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ kommen oktaedrisch koordinierte Zr-Atome vor wobei die Verbindung in der Literatur durch Tempern der binären Fluoride erhalten wurde.^[253] $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ konnte ebenfalls durch eine direkte Fluorierung erhalten werden, wobei Cs_2ZrF_6 und CuF_2 als Nebenprodukte im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 78 zu beobachten sind. Die Existenz dieser beiden Verbindungen legt nahe dass die Reaktion noch nicht vollständig war, eine komplette Umsetzung zu $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ könnte durch eine längere Reaktionszeit und häufigeres Mörsern des Produkts möglicherweise realisiert werden.

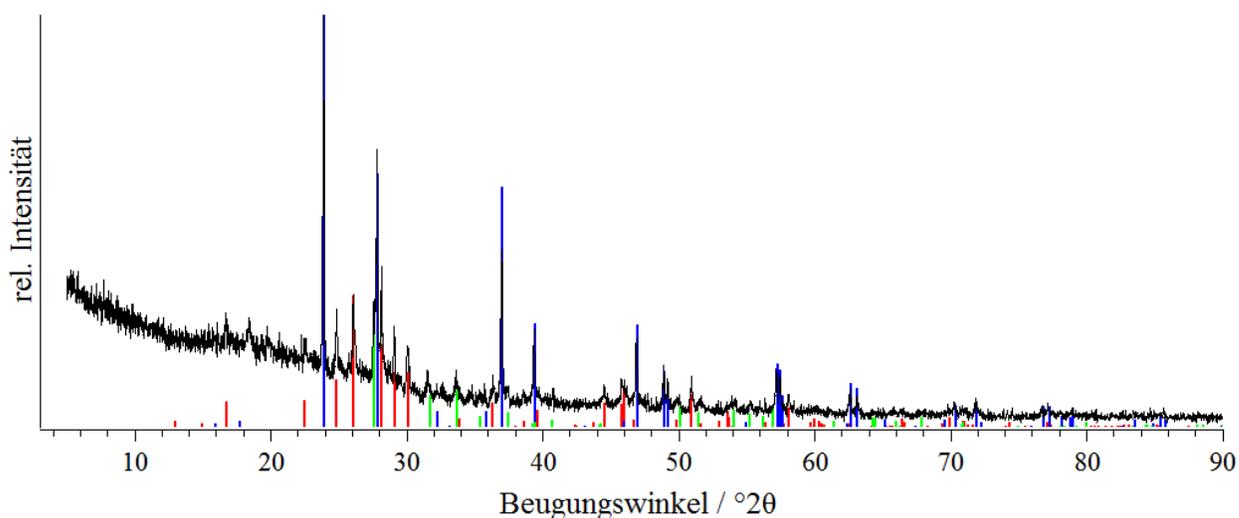


Abbildung 78. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ ^[253] in rot, Cs_2ZrF_6 ^[306] in blau und CuF_2 ^[316] in grün abgebildet.

4.3.2.1.2.23 Syntheseversuch von $\text{Cs}_2\text{Zn}_3\text{ZrF}_{12}$

Als Alternative zu den Cu^{2+} -Kationen in $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ wurde versucht $\text{Cs}_2\text{Zn}_3\text{ZrF}_{12}$ ebenfalls durch direkte Fluorierung darzustellen, wobei ein Gemenge aus Cs_2ZrF_6 , ZnF_2 und CsF erhalten wurde. Diese Verbindung ist daher, sofern sie existiert, auf diesem Weg nicht so einfach zu erhalten wie $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$. Daher sollte die Synthese von $\text{Cs}_2\text{Zn}_3\text{ZrF}_{12}$, wie die von $\text{Cs}_2\text{Zn}_3\text{ZrF}_{12}$,^[253] durch Sintern der binären Fluoride in einer Metallampulle versucht werden.

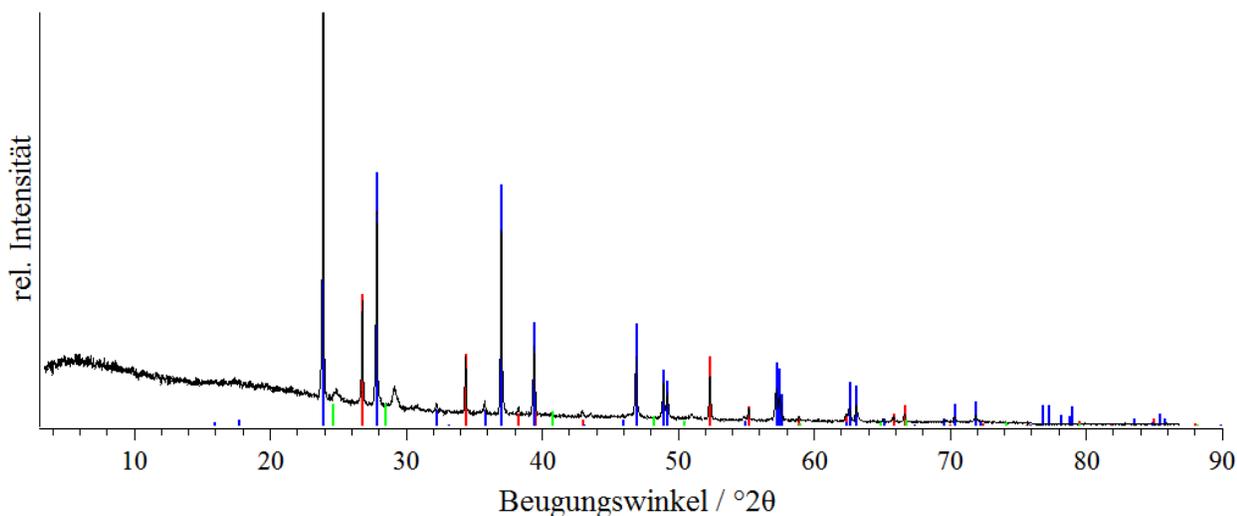


Abbildung 79. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{Cs}_2\text{Zn}_3\text{ZrF}_{12}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZnF_2 ^[286] in rot, Cs_2ZrF_6 ^[306] in blau und CsF ^[317] in grün abgebildet.

4.3.2.1.2.24 Syntheseveruche von $K_3Na_4[MF_6]_3[BF_4]$ ($M = Si, Ti$ und Ni)

Nachdem die nasschemische Synthese des bisher nur als Mineral bekannten Knasibfit $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ ^[230] und dessen schwerem Analogon $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ im Verlauf dieser Arbeit gelang,^[231] wurde versucht deren Titan- und Nickel-Analoga durch direkte Fluorierung zu erhalten. Zuvor wurde jedoch die thermische Stabilität des nasschemisch synthetisierten Knasibfit im Fluorstrom untersucht, wobei sich nur geringfügige Zersetzung durch Entstehen von $KNaSiF_6$ bei 300 °C anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 80 feststellen ließ. Die Synthese zu dessen Ti- und Ni-Analoga führte dennoch im Fluorierungs-ofen nur zu ternären Fluoriden, was in den Pulverröntgendiffraktogrammen in Abbildung 81 und Abbildung 82 gezeigt ist. Daher kann nicht gesagt werden ob diese Verbindungen existieren, zumindest sind sie auf diesem Syntheseweg nicht darzustellen. Daher wurde ebenfalls auf nasschemischem Weg versucht die Ti(IV)-Verbindung zu erhalten, was in Kapitel 4.3.2.3 beschrieben ist. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Ti(IV)-Verbindung könnte das Sintern der ternären Fluoride bei höheren Temperaturen in Metallampullen darstellen, oder insbesondere für das thermisch instabile K_2NiF_6 ,^[318] die Darstellung von $K_3Na_4[NiF_6]_3[BF_4]$, analog zu der Darstellung von Na_2NiF_6 bei 300 bar und 300 °C in einem Monelautoklaven.^[277]

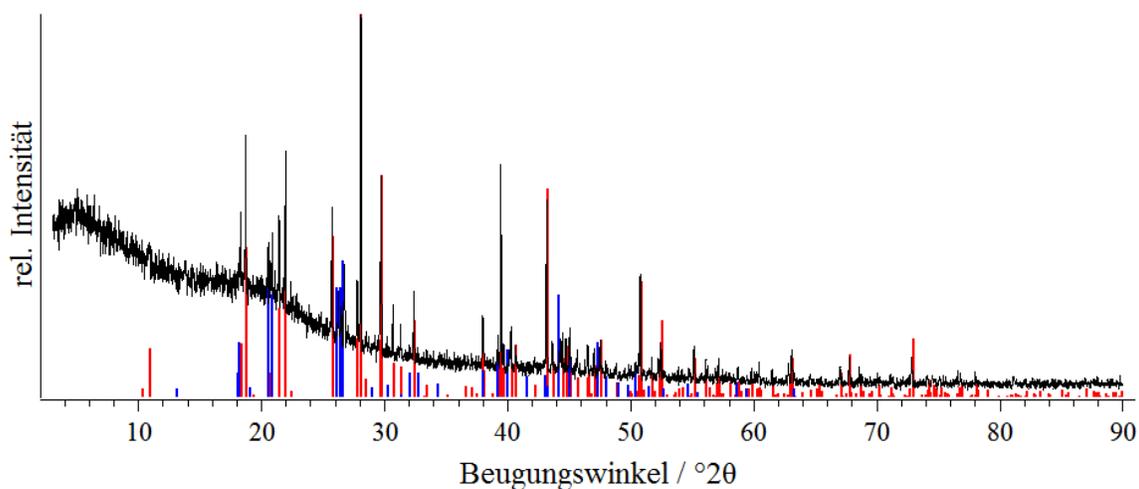


Abbildung 80. Pulverröntgendiffraktogramm von Knasibfit nach der teilweisen Zersetzung im Fluorstrom bei 300 °C, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ (Knasibfit)^[230] in rot und $NaKSiF_6$ ^[319] in blau abgebildet.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

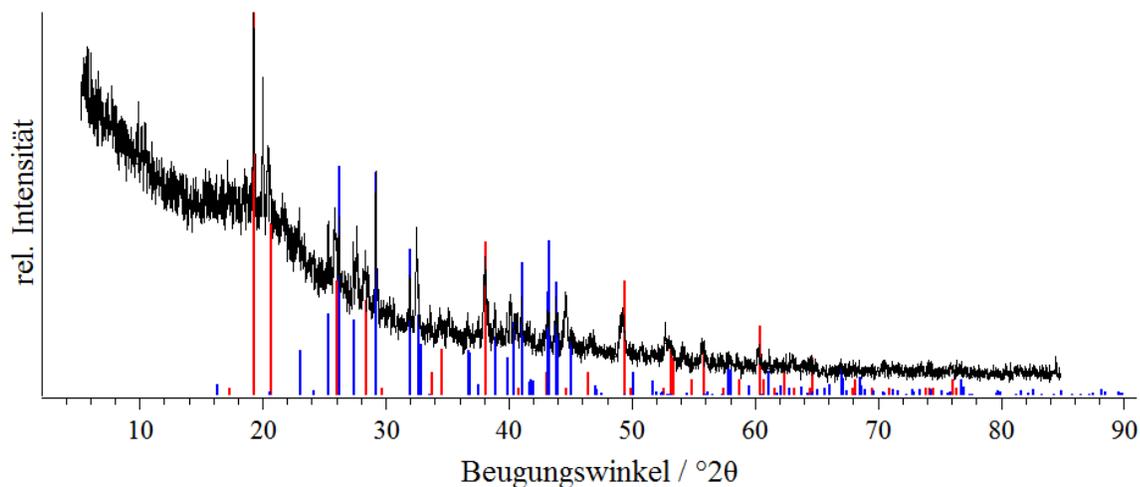


Abbildung 81. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von $K_3Na_4[TiF_6]_3[BF_4]$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Na_2TiF_6 ^[320] in rot und KBF_4 ^[321] in blau abgebildet.

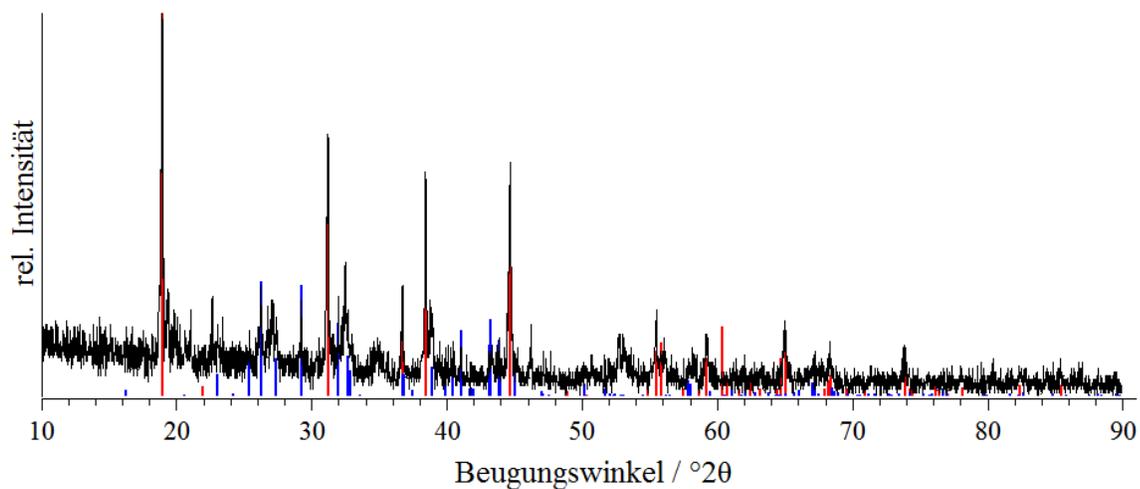


Abbildung 82. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von $K_3Na_4[NiF_6]_3[BF_4]$, gemessen in einer 0,5 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2NiF_6 ^[276] in rot und KBF_4 ^[321] in blau abgebildet.

4.3.2.2 Syntheserversuche zu ternären Fluoriden in Metallampullen

4.3.2.2.1 Synthese von Edukten

4.3.2.2.1.1 Synthese von ZrF_4

Um Fluoridozirkonaten(IV) in Metallampullen darzustellen, war es zuvor nötig ZrF_4 herzustellen. Dieses wurde durch Umsetzung einer nicht bestimmten Menge $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und anschließende Fluorierung in einem Korundschiffchen bei einer Flussrate von 5 mL/min 10 % Fluor hergestellt. Innerhalb einer Stunde wurde von 30 °C auf 50 °C geheizt und anschließend eine Stunde diese Temperatur gehalten. Diese stufenweise Erhöhung um je 20 °C wurde fortgesetzt bis 450 °C erreicht waren und die Probe nach fünf Tagen abgekühlt und gemörsert wurde. Nach erneutem Aufheizen mit einer Heizrate von 4 °C/min auf 450 °C und weiteren sieben Tagen Reaktionszeit wurde das Produkt unter Luftausschluss in den Handschuhkasten überführt. In dem aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 83 konnten nicht alle Reflexe ZrF_4 zugeordnet werden, so dass hier kein reines ZrF_4 vorliegt.

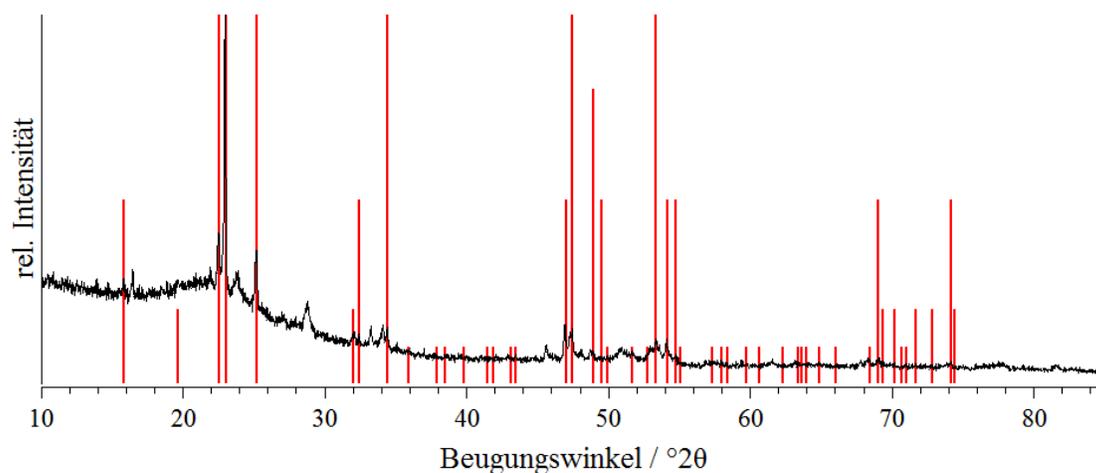


Abbildung 83. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von ZrF_4 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZrF_4 in der tetragonalen Hochtemperaturmodifikation in rot dargestellt.^[297]

Längere Fluorierungen und weitere Versuche ergaben jedoch stets Diffraktogramme mit denselben, nicht zuzuordnenden, Verunreinigungen und teilweise zusätzlich anderen ZrF_4 -Modifikationen. Der Versuch einen Teil der Zr^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen zu substituieren (siehe Kapitel 4.3.4.2.2.1), zeigte nahezu ausschließlich ZrF_4 in der monoklinen Raumtemperaturmodifikation, wobei die eingestellte Synthesetemperatur ebenfalls 450 °C betrug und die Abkühlrate

bei beiden Versuchen gleich angegeben wurde. Daher könnte die tatsächliche Temperatur, für die Synthese der unsubstituierten Verbindung höher als die angestrebten 450 °C gewesen sein, so dass sich die tetragonale Hochtemperaturmodifikation bildete. Diese könnte durch zu rasches Abkühlen stabilisiert worden sein, so dass bei diesem Versuch ZrF_4 in der tetragonalen Modifikation erhalten wurde. Womöglich handelt es sich daher bei den nicht zugeordneten Reflexen auch um eine nicht in der ICDD-Datenbank aufgeführte Aluminiumverbindung,^[189] welche durch Reaktion des F_2 mit dem Korundschiffchen bei zu hohen Synthesetemperaturen entstanden ist. Dies könnte durch einen qualitativen Aluminiumnachweis, EDX-Spektroskopie oder μ RFA bestätigt werden.

4.3.2.2.1.2 Synthese von CrF_2

Desweiteren sollten Verbindungen mit dem Cr^{2+} -Kation hergestellt werden, so dass CrF_2 erfolgreich über die bekannte Umsetzung von $CrCl_2$ mit HF erzeugt wurde.^[322] Hierfür wurde $CrCl_2$ (404 mg, 3,3 mmol) in ein FEP-Rohr vorgelegt, auf welches anschließend wasserfreier Fluorwasserstoff (4 mL) destilliert wurde. Unter Gasentwicklung entstand ein hellgrüner Feststoff, welcher am Vakuum getrocknet wurde und unter Luftausschluss in einen Handschuhkasten überführt wurde. Das Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 84 bestätigt, dass phasenreines CrF_2 erhalten wurde.

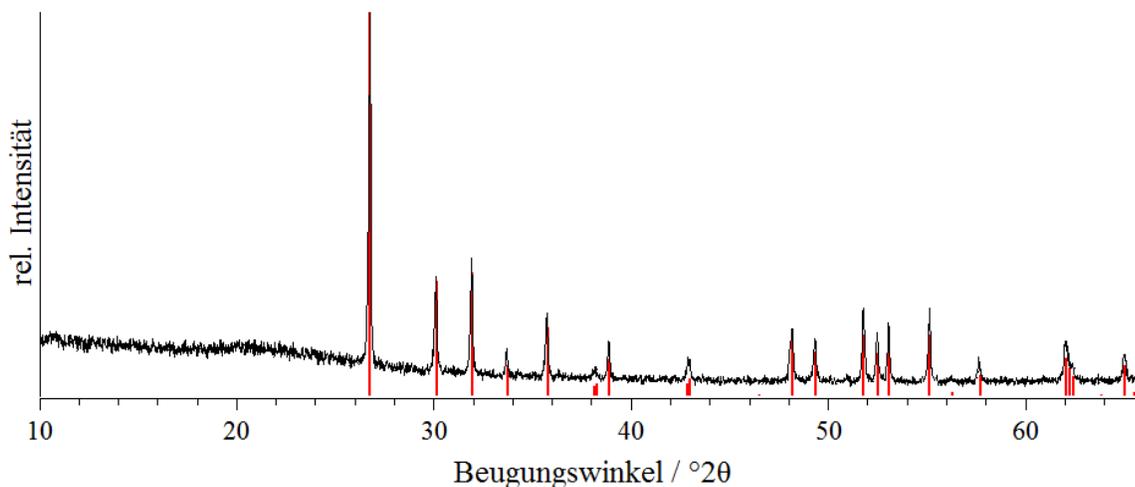


Abbildung 84. Pulverröntgendiffraktogramm von CrF_2 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CrF_2 ebenfalls abgebildet.^[323]

4.3.2.2.1.3 Synthese von CrCl_2

Das für die Synthese von CrF_2 verwendete CrCl_2 wurde zuvor durch die bekannte Umsetzung von CrCl_3 mit Cr und einen anschließenden chemischen Transport des Produkts an die Spitze einer Transportampulle erhalten.^[324] Hierfür wurde CrCl_3 (1,0 g, 6,3 mmol) in einer Glasampulle unter Vakuum mit einem *Teclu*-Brenner ausgeheizt und anschließend Cr-Pulver (0,36 g, 6,9 mmol) und AlCl_3 (0,42 g, 3,2 mmol) im Handschuhkasten zugegeben. Nach dem Abschmelzen der Ampulle unter Vakuum wurde diese mit einem Rohrofen auf 350 °C erhitzt, wobei ein Ende der Ampulle aus dem Ofen herausragte. Zehn Tage später wurde die Ampulle mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt, in den Handschuhkasten überführt und die an der Senke befindlichen grauen Nadeln des CrCl_2 isoliert.

Eine Fotografie des Produkts ist in Abbildung 85 und das dazugehörige Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 86 gezeigt. Letzteres wurde zwischen röntgenamorphen Klebestreifen aufgenommen, weshalb vermutlich zwischen der Präparation und Messung der Probe $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entstand, dessen Reflexe neben denen von CrCl_2 im Pulverröntgendiffraktogramm beobachtet werden. Da CrCl_2 nur ein Zwischenprodukt war wurde keine erneute Messung in einer Kapillare vorgenommen, sondern aufgrund der Tatsache dass keine weiteren Cr-Verbindungen beobachtet wurden die Umsetzung zum CrF_2 durchgeführt.



Abbildung 85. Fotografie von grauem, an die Senke transportiertem CrCl_2 in einer Glasampulle.

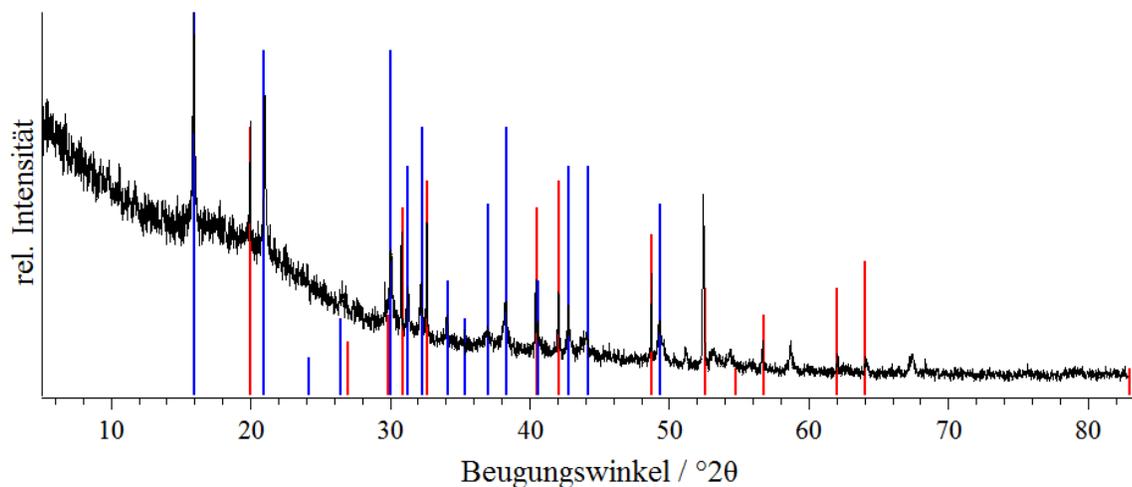


Abbildung 86. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von CrCl_2 , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CrCl_2 ^[325] in rot und $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[326] in blau hinterlegt, wobei für $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weder ein Strukturvorschlag noch Reflexlagen oberhalb von $50^\circ 2\theta$ angegeben sind und daher die in diesem Bereich beobachteten Reflexe, welche nicht von CrCl_2 stammen, vermutlich ebenfalls $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zuzuordnen sind.

4.3.2.2.1.4 Synthese von PbF_4

Zur Synthese von PbF_4 wurde die literaturbekannte Route über die direkte Fluorierung gewählt.^[301] Hierfür wurden 10% Fluor mit einer Flussrate von 5 mL/min über innig gemörstertes PbCl_2 in einem Korundschiffchen geleitet. Die Temperatur wurde dabei innerhalb von 5 h auf 100°C erhöht, welche 20 h gehalten wurde. Durch stufenweises Erhitzen innerhalb von 5 h um 100°C , und 5 h Haltezeiten bei 200 und 300°C , wurde so auf 400°C erhitzt. Diese wurden ebenfalls 5 h gehalten und die Temperatur anschließend innerhalb von 5 h auf 450°C erhöht. Nach einem Tag wurde der Rohofen mit einer Rate von $4^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 30°C abgekühlt, die Probe in einem Glaskohlenstoffmörser verrieben und mit derselben Rate auf 450°C erhitzt. Sieben weitere Tage wurde fluoriert und das farblose PbF_4 dann unter Luftausschluss in einen Handschuhkasten überführt. Das Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 87 bestätigt, dass phasenreines PbF_4 erhalten wurde.

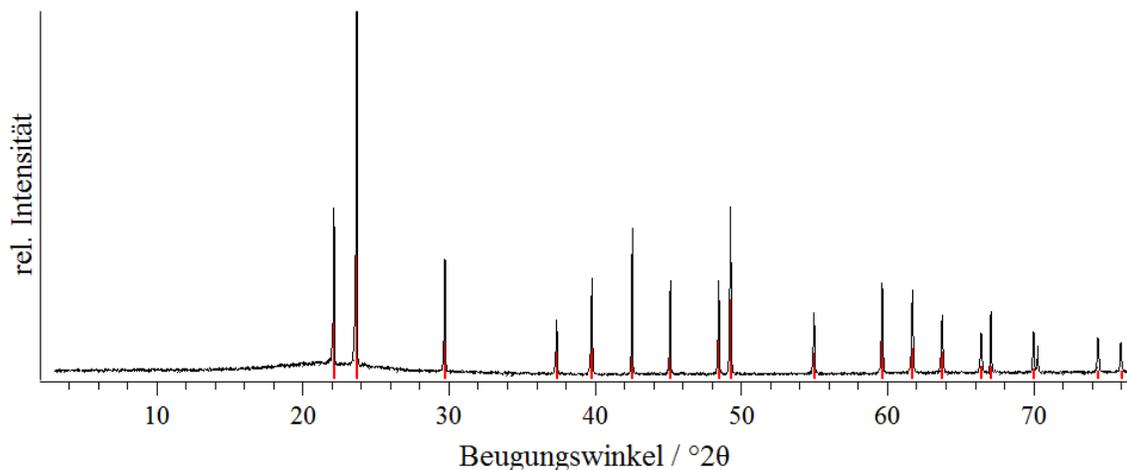


Abbildung 87. Pulverröntgendiffraktogramm von PbF_4 , gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von PbF_4 in rot hinterlegt.^[327]

4.3.2.2.2 Syntheseveruche von CrHfF_6 , CrPbF_6 und PdPbF_6

4.3.2.2.2.1 Motivation

Aus den so erhaltenen Edukten wurde versucht CrHfF_6 , CrPbF_6 und PdPbF_6 darzustellen. Das zum CrHfF_6 nahe verwandte CrZrF_6 ist bereits literaturbekannt, wobei von vier verschiedenen Modifikationen berichtet wird.^[328,329] Zum einen soll die Hochtemperaturmodifikation von CrZrF_6 in dem kubischen NaSbF_6 -Typ kristallisieren, außerdem soll es durch zusätzlich freie Parameter der F-Positionen im ebenfalls kubischen CaSnF_6 -Typ vorkommen.^[328] Bei Raumtemperatur wird eine Kristallstruktur mit "tetragonal deformierter geordneter ReO_3 -Struktur" beschrieben.^[329] Die in der "geordneten ReO_3 -Struktur" beschriebenen Verbindungen kristallisieren im NaSbF_6 -Typ, welcher wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, vom ReO_3 -Typ abgeleitet werden kann. Demnach sind in der berichteten Kristallstruktur für CrZrF_6 die Metallatome unterscheidbar, in einer durch *Jahn-Teller* verzerrten vom NaSbF_6 -Typ ableitbaren, jedoch nicht näher beschriebenen, tetragonalen Zelle angeordnet.^[283,329,330] Bei etwa 4 K soll zusätzlich eine monokline, bisher nicht genauer erläuterte Modifikation gebildet werden.^[328]

Dahingegen ist für CrHfF_6 bisher nur die tetragonale Kristallstruktur erwähnt.^[329] Die Kristallstrukturen von CrPbF_6 und $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{F}_6$ hingegen sind bisher nicht berichtet. Hier ist außerdem zu Prüfen ob Pb in der Oxidationsstufe +IV neben Cr^{II} oder Pd^{II} überhaupt vorliegen kann und diese nicht oxidiert.

4.3.2.2.2 Synthese von CrHfF₆

Für den Syntheserversuch von CrHfF₆ wurde CrF₂ (39,35 mg, 0,44 mmol) und HfF₄ (111,91 mg, 0,44 mmol, synthetisiert von *S. Baer*) im Handschuhkasten in eine Ta-Ampulle gegeben und unter Argon verschweißt. Diese Ampulle wurde anschließend in eine Kieselglasampulle gelegt, welche unter Vakuum zugeschmolzen und in einem Rohrofen platziert wurde. Mit einer Rate von 1 °C/min wurde diese Ampulle auf 600 °C erhitzt und diese Temperatur 14 Tage gehalten, bevor mit einer Rate von 0,5 °C/min auf 30 °C abgekühlt wurde. Die Ampulle wurde im Handschuhkasten geöffnet und ein graues Pulver erhalten.

Aus dem erhaltenen Pulverröntgendiffraktogramm kann eine Kristallstruktur im NaSbF₆-Typ angenommen werden (siehe Abbildung 88). Da das ebenfalls in dieser Probe vorhandene HfF₄ sehr reflexreich ist und außerdem noch weitere nicht identifizierte Reflexe vorhanden sind, ist eine Strukturbestimmung aus dem Pulver ungenau. Um eine ordentliche Strukturbestimmung vornehmen zu können, sollte daher der Versuch wiederholt und die Synthesetemperatur variiert werden. Die Variation der Temperatur würde möglicherweise gebildete andere Modifikationen unterdrücken, da CrZrF₆ in mehreren Modifikationen vorkommt und dies auch für CrHfF₆ zu erwarten ist. Um Einkristalle zu erhalten könnte die Synthesezeit verlängert werden, oder die Temperatur erhöht, wobei CrF₂ bei 894 °C schmilzt und daher eine Synthese bei 900 °C in der CrF₂-Schmelze und anschließendes Abkühlen zum Kristallisieren von CrHfF₆ führen könnte.^[154]

Außerdem sollte ausgeschlossen werden, dass die vorhandenen Verunreinigungen von der verwendeten Ta-Ampulle stammen, was durch eine μ -RFA oder EDX-Analyse oder einen nasschemischen Ta-Nachweis gemacht werden könnte. Insbesondere die EDX-Analyse wäre hier sinnvoll, da diese auch möglicherweise entstandene Oxide erfassen würde. Tantaloxid, welches von der Ampulle kommen könnte kann durch vorheriges Reinigen der Ta-Ampulle mit einer Mischung aus 50 Vol% konzentrierter Schwefelsäure, 25 Vol% Flusssäure (48 %) und 25 Vol% konzentrierter Salpetersäure reduziert werden.^[162] Eine andere Möglichkeit besteht insbesondere bei Nb- und Ta-Ampullen durch die "Selbstreinigung" dieser beiden Metalle. So können diese im Hochvakuum langsam zuerst auf 1200 °C und anschließend auf 2200 (Nb) beziehungsweise 2900 °C (Ta) erhitzt werden und so die meisten der möglichen Verunreinigungen entfernt werden.^[154]

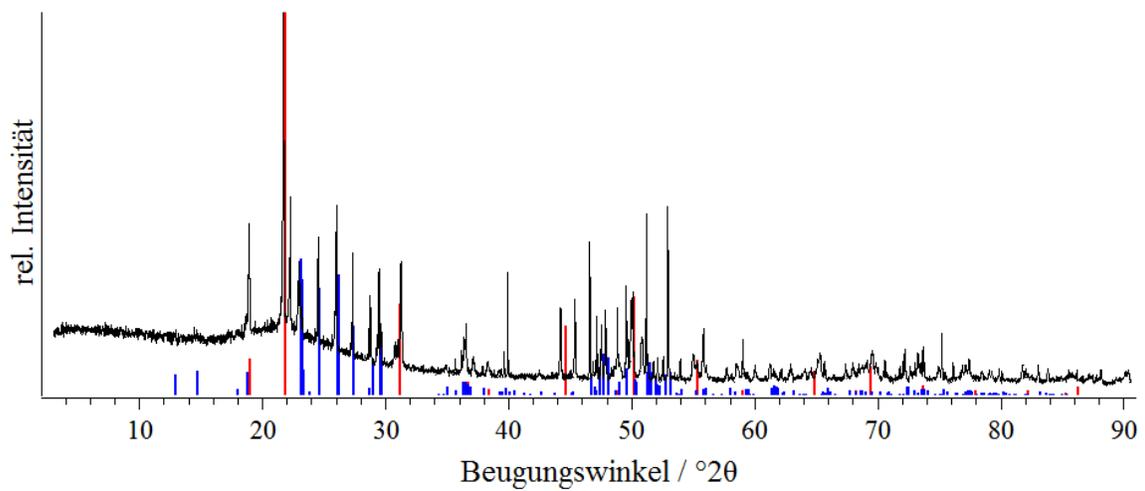


Abbildung 88. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von CrHfF_6 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CrZrF_6 (NaSbF_6 -Typ)^[328] in rot und HfF_4 ^[289] in blau hinterlegt.

4.3.2.2.3 Syntheseversuch von CrPbF_6

Für den Syntheseversuch von CrPbF_6 wurde CrF_2 (31,99 mg, 0,36 mmol) und PbF_4 (107,90 mg, 0,38 mmol) im Handschuhkasten in eine Ta-Ampulle gegeben und unter Argon verschweißt. Diese Ampulle wurde anschließend in eine Kieselglasampulle gegeben, welche unter Vakuum zugeschmolzen und in einem Rohrofen platziert wurde. Mit einer Rate von $1^\circ\text{C}/\text{min}$ wurde diese Ampulle auf 400°C erhitzt und diese Temperatur 14 Tage gehalten, bevor mit einer Rate von $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 30°C abgekühlt wurde. Beim Öffnen der Ampulle in einem Handschuhkasten, wurde ein homogenes, grünes Pulver erhalten.

Das erhaltene Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 89 zeigt CrF_2 und einige Reflexe, welche nicht zugeordnet werden konnten. Das Vorhandensein von CrF_2 zeigt, dass das PbF_4 dieses nicht oxidierte. Jedoch könnte das PbF_4 mit der Ta-Ampulle reagiert haben und die nicht zuzuordnenden Reflexe von einem bisher kristallographisch nicht beschriebenen Blei(II)-fluoridotantalat stammen. Die Reaktion mit der Ta-Ampulle liegt nahe, da bei dem im Folgenden beschriebenen Versuch PdPbF_6 darzustellen PbF_4 mit einer Pt-Ampulle reagierte. Ob diese Reaktion auch bei der hier verwendeten Ta-Ampulle stattgefunden hat, könnte anhand einer μRFA oder EDX-Analyse geklärt werden, welche daher anzustreben sind.

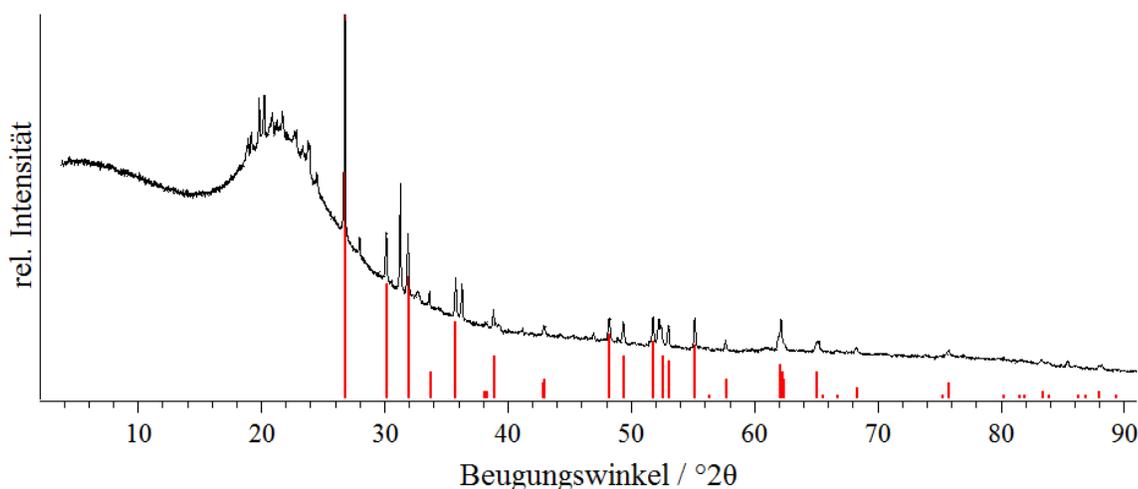


Abbildung 89. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von CrPbF_6 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CrF_2 abgebildet.^[323]

4.3.2.2.2.4 Syntheseversuch von PdPbF₆

Für den Syntheseversuch von PdPbF₆ wurde PdF₂ (76,71 mg, 0,53 mmol) und PbF₄ (151,00 mg, 0,53 mmol) im Handschuhkasten in eine Platinampulle ($l = 61$ mm, $d = 7$ mm, Windstärke = 0,3 mm) gegeben und diese unter Argon verschweißt. Mit demselben Temperaturprofil wie bei dem Versuch CrPbF₆ zu erhalten wurde die Ampulle in einem Rohrofen geheizt und im Handschuhkasten geöffnet, wobei ein inhomogenes Gemenge aus rosa und gelbem Pulver erhalten wurde.

PbF₄ scheint bereits bei der gegebenen Synthesetemperatur von 400 °C so stark oxidierend zu sein, dass es mit der Pt-Ampulle reagierte und so ein Gemenge aus PdF₂, PdPbF₄, PbF₂ und Pb^{II}Pt^{IV}F₆ erhalten wurde (siehe Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 90). Hier wäre eine Synthese in einer zuvor passivierten Nickelampulle anzustreben, da passiviertes Nickel diese Synthesetemperatur aushalten und so eine Reaktion mit dem Ampullenmaterial unterdrückt werden könnte.

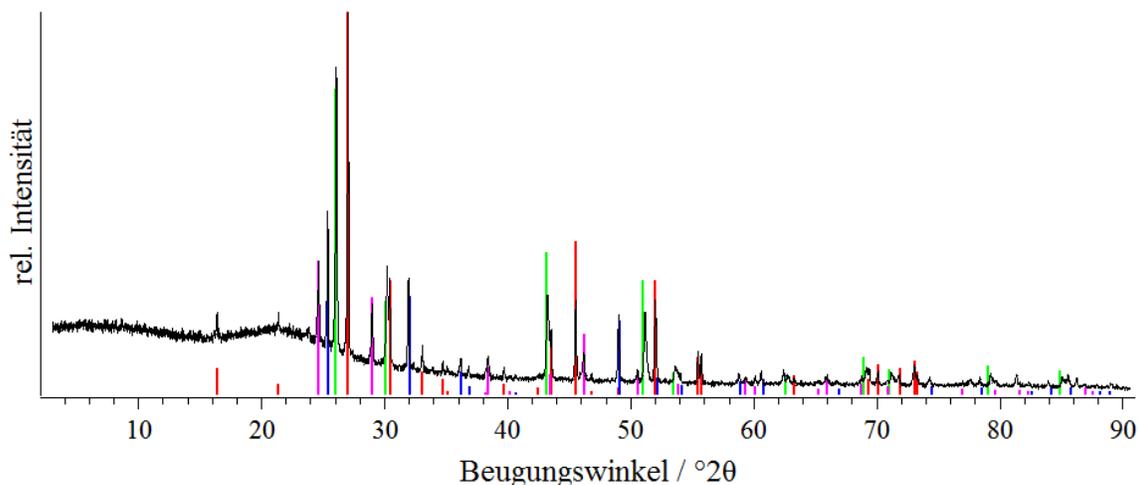


Abbildung 90. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von PbPbF₆, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von PdPbF₄ in rot,^[331] PdF₂ in blau,^[332] PbF₂ in grün^[303] und PbPtF₆ in magenta dargestellt.^[333]

4.3.2.2.3 Syntheseveruche von $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Sr}$ und Cd)

Desweiteren wurde in Anlehnung an $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ ^[250] versucht die bisher nicht bekannten Verbindungen $\text{NaPbZr}_2\text{F}_{11}$, $\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$ und $\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$ darzustellen. Hierfür wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Edukte in einem Achatmörser vermengt und in eine Ta-Ampulle gegeben, welche zugeschmolzen und in einer Kieselglasampulle platziert wurde. Nach dem Evakuieren und Abschmelzen dieser, wurden sie in einen Rohofen gegeben, in welchem die Proben mit einer Rate von 4 °C/min auf 950 °C (Sr, Cd) beziehungsweise 900 °C (Pb) erhitzt wurden. Nach einer Haltezeit von sechs Tagen wurden die Ampullen jeweils mit einer Rate von 4 °C/min abgekühlt und in einem Handschuhkasten geöffnet.

Tabelle 6. Einwaagen für die Versuche der Synthesen von $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pb}, \text{Sr}$ und Cd) in Ta-Ampullen.

	NaF	$\text{M}^{\text{II}}\text{F}_2$	ZrF_4
$\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$	10,5 mg (0,25 mmol)	31,4 mg, (0,25 mmol)	83,6 mg (0,50 mmol)
$\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$	10,5 mg (0,25 mmol)	37,6 mg, (0,25 mmol)	83,6 mg (0,50 mmol)
$\text{NaPbZr}_2\text{F}_{11}$	10,5 mg (0,25 mmol)	61,3 mg, (0,25 mmol)	83,6 mg (0,50 mmol)

Das Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseveruchs von $\text{NaPbZr}_2\text{F}_{11}$ in Abbildung 91 zeigt überwiegend Reflexe von ZrF_4 , wobei die weiteren Reflexe nicht zugeordnet werden konnten. Bei dem Versuch $\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$ herzustellen sind im Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 92) Reflexe von SrZrF_6 und einige bisher nicht zuzuordnende Reflexe zu sehen. Bei dem Versuch $\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$ darzustellen kann lediglich $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ den Reflexen zugeordnet werden, wobei eine Vielzahl weiterer Reflexen vorhanden sind, und die Qualität des Pulverröntgendiffraktogramms (Abbildung 93) keine Aussage über die Identität der dahinterstehenden Verbindung zulässt.

Sofern angenommen wird, dass diese hypothetischen Verbindungen isotyp zu $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ sind,^[250] wurden diese nicht erhalten. Das Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ ist bei der erfolgreichen Synthese dieser Verbindung in Abbildung 74 gezeigt. Da andere Verbindungen der Zusammensetzung $\text{NaM}^{\text{II}}\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ba}$)^[249–252] erfolgreich durch Tempern der binären Fluoride in Metallampullen dargestellt wurden, erscheint diese Synthese jedoch die erfolgversprechendste und sollte mit größeren Einwaagen wiederholt werden, um etwaige Wägefehler zu minimieren. Außerdem ist die Qualität des verwendeten ZrF_4 nicht einwandfrei gewesen (vergleiche 4.3.2.2.1.1) und auch Reaktionen mit dem

Ampullenmaterial wurden nicht ausgeschlossen. Daher ist eine Reproduktion mit phasenreinem ZrF_4 und anschließende EDX-Messung des erhaltenen Produkts, um Reaktionen mit der Ta-Ampulle oder Verunreinigungen welche von dieser stammen auszuschließen, anzustreben.

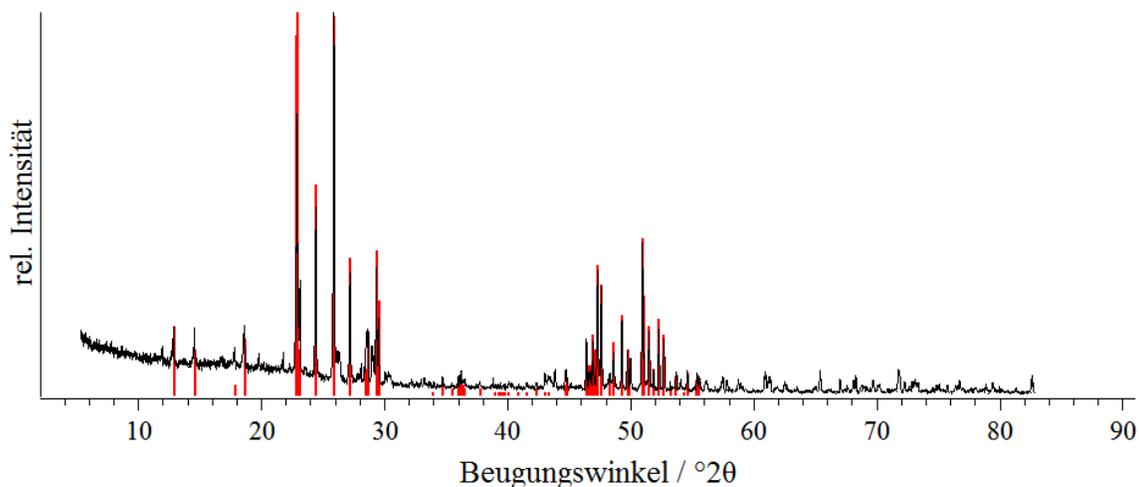


Abbildung 91. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von $\text{NaPbZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphem Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZrF_4 in rot abgebildet.^[309]

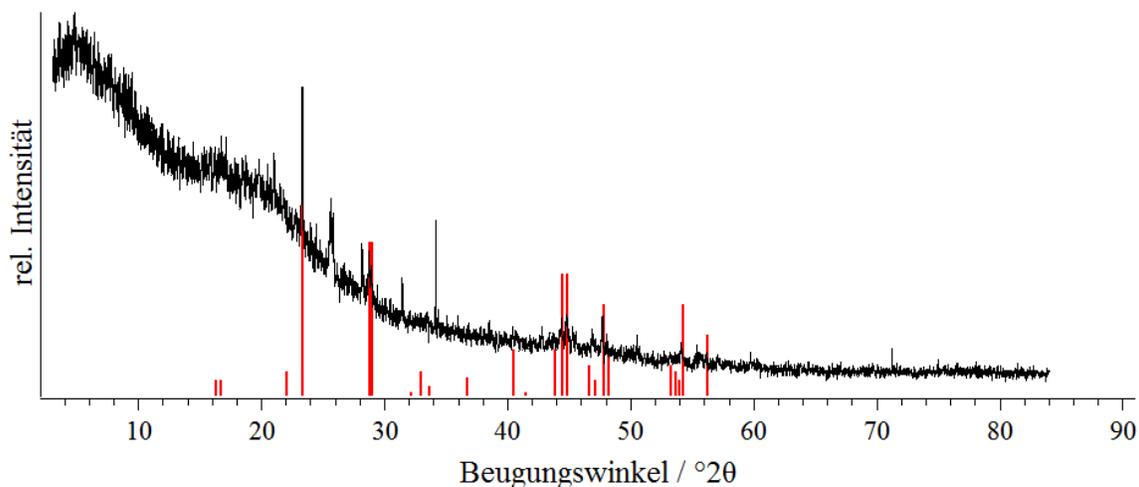


Abbildung 92. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von $\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphem Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von SrZrF_6 in rot abgebildet.^[334]

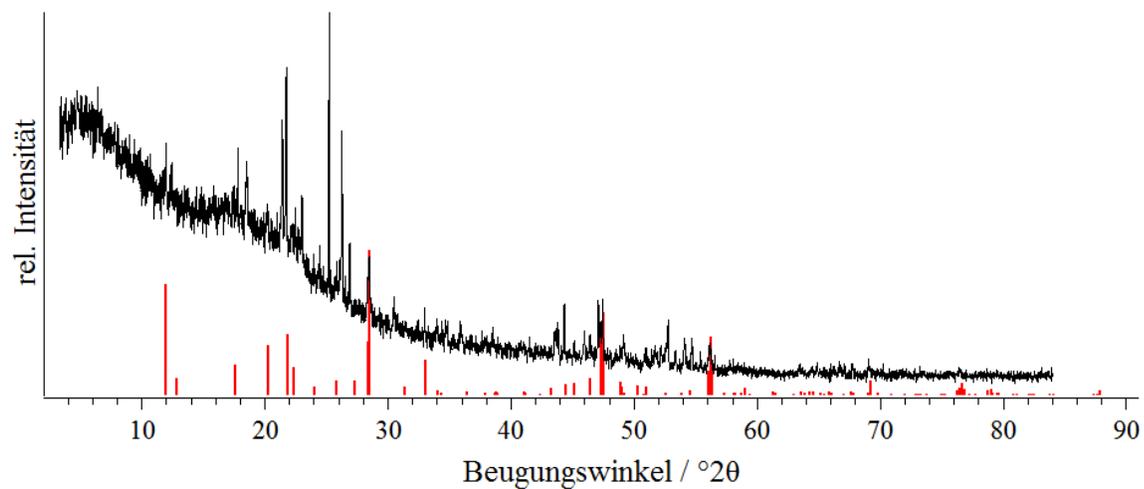


Abbildung 93. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von $\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ in rot abgebildet.^[298]

4.3.2.3 Nasschemischer Syntheseversuch von $K_3Na_4[TiF_6]_3[BF_4]$

Bei dem Darstellungsversuch der Verbindung $K_3Na_4[TiF_6]_3[BF_4]$ wurden K_2CO_3 (0,0623 g, 0,45 mmol), Na_2CO_3 (0,0460 g, 0,44 mmol), $NaBF_4$ (0,0360 g, 0,3 mmol) und TiO_2 (0,0727 g, 0,91 mmol) in einer Teflonhülse (20 mL) mit Flusssäure (58–62%, *Fisher chemicals*, 1 mL) suspendiert und diese in einen Autoklaven gegeben. Dieser wurde in einem Kammerofen für einen Tag auf 200 °C erhitzt und anschließend der Ofen zum Abkühlen ausgeschaltet. Der erkaltete Autoklav wurde am Folgetag geöffnet und farblose Kristalle wurden neben farblosem Pulver erhalten. Das von dieser Probe aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 94 zeigt lediglich Reflexe von KBF_4 . Daraus lässt sich schließen, dass $K_3Na_4[TiF_6]_3[BF_4]$ entweder röntgenamorph entstanden ist oder diese Verbindung aufgrund des wesentlich größeren Radius des Ti^{4+} -Ions im Vergleich zu den Si^{4+} - und Ge^{4+} -Kationen nicht analog zu $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ und $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ dargestellt werden kann.^[213,231]

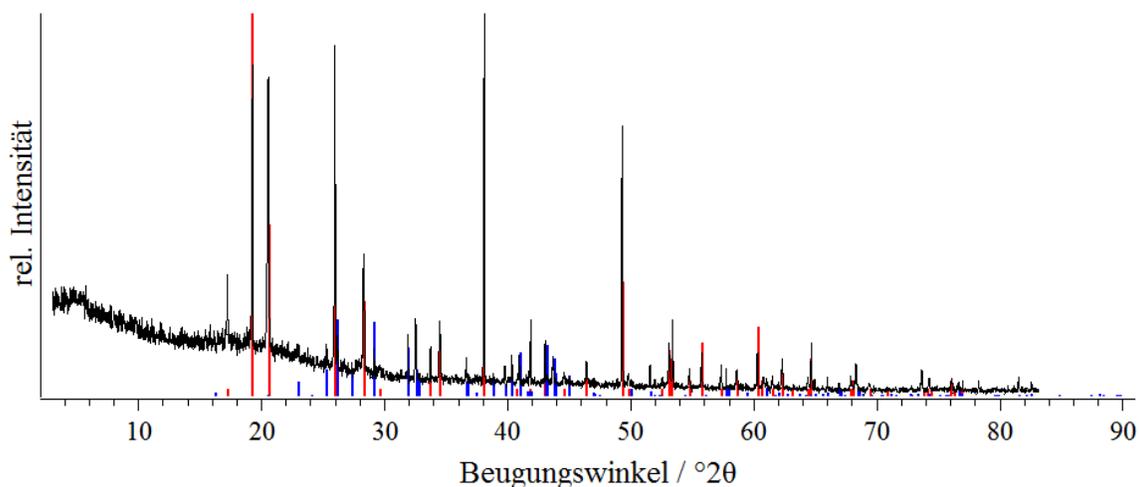


Abbildung 94. Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuchs von $K_3Na_4[TiF_6]_3[BF_4]$ mit Flusssäure in einem Autoklaven. Die Messung wurde zwischen röntgenamorphen Klebestreifen durchgeführt. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Na_2TiF_6 ^[320] in rot und KBF_4 ^[321] in blau abgebildet.

4.3.3 Synthesen von manganhaltigen Edukten

Wie in Kapitel 4.3.1 gezeigt, werden Manganverbindungen unabhängig ihrer Oxidationsstufe im Fluorstrom zu Mn(IV)-Verbindungen umgesetzt, womit einige weitere mögliche Manganverbindungen zur Synthese von Mn^{4+} -substituierten lumineszierenden Verbindungen denkbar sind.

4.3.3.1.1 Synthese von Pentafluoridomanganaten(III)

Die Synthesen von $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrMnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in Anlehnung an eine bereits in der Literatur beschriebene Syntheseroute durchgeführt.^[335]

$\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Auflösen von "Mangan(III)-acetat-dihydrat" (247,5 mg, 0,92 mmol) in Flusssäure (5 %, 6,0 mL) und portionsweiser Zugabe von festem K_2CO_3 (410,3 mg, 3,97 mmol) ausgefällt. Filtrieren über einen Faltenfilter, Waschen mit Flusssäure (5 %, 5 mL), Ethanol (2 mal 10 mL) und Trocknen bei 60 °C führten zu einem rosafarbenen Pulver. Es wurden 184,4 mg (0,75 mmol) $\text{K}_2\text{MnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten was einer Ausbeute von 82 %, bezogen auf das eingesetzte Mangan, entspricht.

Die so erhaltene Probe war von schlechter Kristallinität weshalb kein aussagekräftiges Pulverröntgendiffraktogramm erhalten wurde. Eine alternative Synthese ausgehend von Mangan(II)-sulfat-Monohydrat und Kaliumpermanganat in Flusssäure wäre ebenfalls möglich.^[336] Der Vorteil der hier angewendeten Synthese besteht jedoch darin, dass hier lediglich gut lösliche Edukte eingesetzt werden und ebenfalls gut lösliche Nebenprodukte entstehen und so ein sehr sauberes Produkt erhalten werden sollte.

$\text{SrMnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Auflösen von "Mangan(III)-acetat-dihydrat" (304,5 mg, 1,46 mmol) in Flusssäure (5 %, 6,0 mL), portionsweiser Zugabe von festem SrCO_3 (130,3 mg, 0,88 mmol) und Zugabe von 3 mL Methanol ausgefällt. Filtrieren über einen Faltenfilter, Waschen mit Flusssäure (5 %, 5 mL), Ethanol (2 mal 10 mL) und Trocknen bei 60 °C führten zu einem rosafarbenen Pulver.

Das Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 95) ist ebenfalls von keiner guten Qualität, reicht jedoch aus um das Vorhandensein der dargestellten Verbindung zu bestätigen.

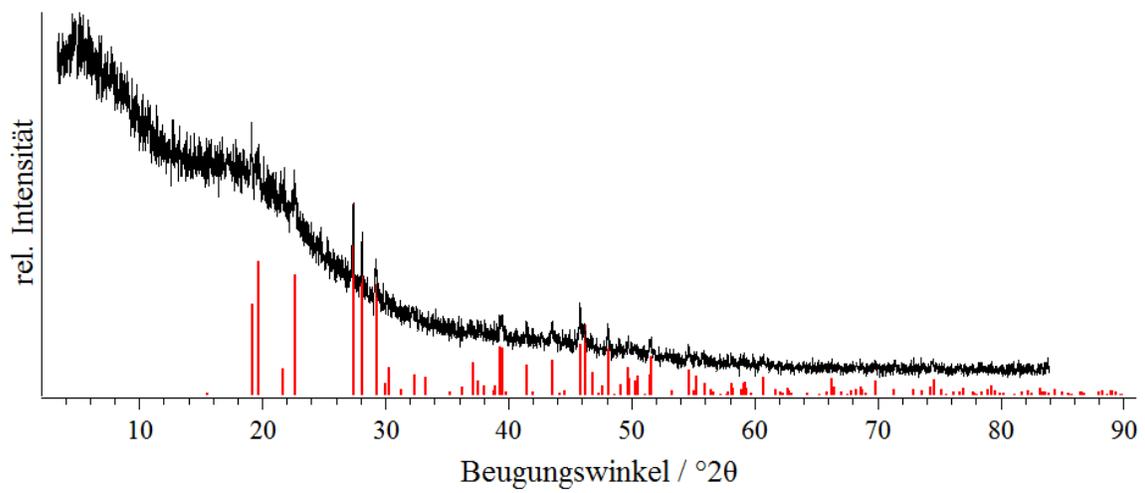


Abbildung 95. Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{SrMnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{SrMnF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in rot abgebildet.^[335]

4.3.3.1.2 Synthese von Silberpermanganat

Zur Synthese von Silberpermanganat wurde, nach der literaturbekannten Vorschrift,^[337] Kaliumpermanganat (4,77 g, 30,2 mmol) in einem *Erlenmeyer*-Kolben in 300 mL Wasser gelöst und auf 80 °C erhitzt. Eine Silbernitratlösung (5,01 g, 29,5 mmol in 100 mL H₂O) wurde ebenfalls auf 80 °C erhitzt und langsam zu der Kaliumpermanganatlösung gegeben. Die Heizplatte wurde ausgeschaltet und das Reaktionsgefäß mit Alufolie abgedeckt auf dieser stehen gelassen. Über Nacht fielen zentimeterlange, schwarze Nadeln aus, welche über eine D3-Glasfritte von der Lösung getrennt und zweimal mit 10 mL H₂O gewaschen wurden. Das an der Oberfläche anhaftende Wasser wurde durch Trocknen im Exsikkator über Silikagel entfernt.

Anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 96 konnte nachgewiesen werden, dass Silberpermanganat entstand ist. Dieses wurde anschließend als Ausgangsverbindung für die Synthese von anderen, käuflich nicht erhältlichen, Permanganaten verwendet. So wurden Li[MnO₄]·3H₂O, Na[MnO₄], Rb[MnO₄], Cs[MnO₄], Mg_{0,5}[MnO₄]·3H₂O, Ca[MnO₄]₂·4H₂O und Ba[MnO₄]₂ durch Auflösen des Silberpermanganats und anschließender Zugabe eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallchlorids im Arbeitskreis hergestellt.^[338] Das ausgefallene Silberchlorid wurde abgetrennt und die lila Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt bis das Permanganat als schwarzer Feststoff erhalten wurde.

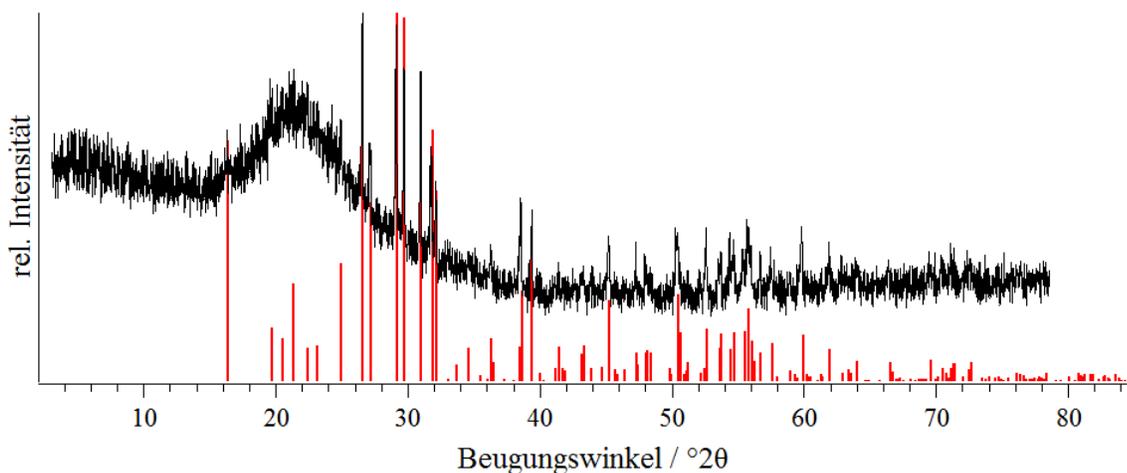


Abbildung 96. Pulverröntgendiffraktogramm von AgMnO₄, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von AgMnO₄ hinterlegt.^[339]

4.3.3.1.3 Syntheseversuch von Bariumpermanganat

Ein Versuch $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ in Anlehnung an die Synthese von Ferraten(VI) über einen Ionenaustauscher zu erhalten, wurde ebenfalls unternommen.^[340] Hierfür wurden 108,8 g Ionenaustauscher (Amberlite IR-120) mit verdünnter Salzsäure in ihre vollständig protonierte Form überführt und so lange mit Wasser gewaschen bis der Chloridnachweis mit Silbernitrat negativ verlief. Diese Säule wurde mit einer Bariumchloridlösung (10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 200 mL H_2O) beladen und mit Wasser gewaschen, wobei keine Ba^{2+} -Ionen als BaSO_4 im Waschwasser nachgewiesen werden konnten. Eine weitere Bariumchloridlösung (10 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 200 mL H_2O) wurde daher zugegeben, wobei dieses Mal ein Ba^{2+} -Nachweis positiv ausfiel. Daraus ergibt sich eine Ladung der Säule zwischen 0,376 und 0,752 mmol Ba^{2+} -Ionen pro g Ionenaustauscher. Um die Kaliumionen des Permanganats vollständig durch Bariumionen auszutauschen wurden ein Unterschuss an KMnO_4 (6,504 g, 41 mmol) verwendet (0,376 mmol Ba^{2+} /g Ionenaustauscher \times 108 g Ionenaustauscher \approx 41 mmol Ba^{2+}). Das KMnO_4 wurde in 200 mL Wasser gelöst, auf die Säule gegeben und so lange mit H_2O gewaschen, bis keine farbige Lösung mehr die Säule passierte. Während dieses Waschens mit Wasser und nach dem herauswaschen der lila Lösung zeigte sich eine Braunfärbung der gesamten Säule. Die dunkle Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und 3,87 g eines in Wasser unlöslichen, schwarzen Feststoffs erhalten, welcher über Silikagel getrocknet wurde. Das Produkt stellte sich als röntgenamorph heraus und weitere Analytik wurde nicht durchgeführt, wobei anhand eines IR-Spektrums die Präsenz des Permanganat-Anions hätte bestätigt werden können. Da es sich bei $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ um einen dunklen, nahezu vollständig in Wasser unlöslichen Feststoff handelt, spricht dies dafür dass das Produkt $\text{Ba}[\text{MnO}_4]_2$ sein könnte.^[341] Jedoch war der Feststoff vollständig unlöslich und zeigte bei Kontakt mit Wasser keine Lilafärbung, was aufgrund der bereits intensiven Farbe der Permanganationen in verdünnten Lösungen gegen $\text{Ba}[\text{MnO}_4]_2$ spricht.^[202] Die Braunfärbung der Säule während der Synthese weist auf teilweise Zersetzung des Permanganations hin, wobei hierbei möglicherweise das Säulenmaterial oxidiert wurde und daher eventuell die Wahl des Ionenaustauschers ungeeignet war.

Aufgrund dieser Ergebnisse sollte die Synthese zuerst mit einem besser löslichen Permanganat, beispielsweise einem der Alkalimetallpermanganate, durchgeführt werden, und bei erfolgreicher Umsetzung auf die schwerer löslichen Permanganate übertragen werden. Ebenso könnte durch Verwendung eines anderen Ionenaustauschers, die Zersetzung des Permanganats auf der Säule reduziert oder unterdrückt werden. Für die Darstellung von Ferraten(VI) wurde der Ionenaustau-

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

scher Amberlyst 15 (*Merck*, Darmstadt) verwendet.^[340] Da die Ferrate(VI) stärkere Oxidationsmittel als die Permanganate darstellen,^[342] sollte dieser Ionenaustauscher daher ebenfalls für den Einsatz mit Permanganaten geeignet sein und sollte anstelle des hier verwendeten Amberlite IR-120 getestet werden.

4.3.3.1.4 Synthese von "Mangan(III)-acetat-Dihydrat"

Für die Synthese der in Kapitel 4.3.3.1.1 erwähnten Pentafluoridomangante(III) wurde "Mangan(III)-acetat-Dihydrat", oder besser beschrieben als Diacetato-hydroxido-mangan(III)—Essigsäure—Wasser (1/1/1), $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, eingesetzt, welches zuvor in Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur, dargestellt wurde.^[343] Abweichend zu der in der Literatur beschriebenen Synthese wurde anstelle eines Gemischs aus Essigsäure und Methanol, reine Essigsäure verwendet. So wurde Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat (19,613 g, 80 mmol, *Riedel-de Haën*, p. A.) in Eisessig (200 mL, *Merck*, p. A.) gelöst, zum Sieden erhitzt und Kaliumpermanganat (3,081 g, 19,5 mmol, p. A.) zugegeben. Nach fünf weiteren Minuten des Siedens wurde die Lösung durch Entfernen der Hitzezufuhr auf Raumtemperatur abgekühlt und 2 mL Wasser zugegeben. Diese Zugabe von 2 mL Wasser wurde an den darauffolgenden beiden Tagen wiederholt, der entstandene orangene Feststoff filtriert und am Vakuum getrocknet. Die Ausbeute dieses Versuchs betrug 46 % (11,8 g, 44 mmol) und das entstandene Pulver wurde sowohl mittels Pulverröntgendiffraktometrie, IR- und Raman-Spektroskopie, He-Pyknometrie, Thermogravimetrie als auch einer Mn-Bestimmung mittels MP-AES und einer Elementaranalyse (C, H, O) charakterisiert. Das Ergebnis der Elementaranalyse ist: Mn: 20,4(2) (berechnet 20,5), C: 27,0(2) (berechnet 26,9), H: 4,80(4) (berechnet 4,89), O: 44,9(7) % (berechnet 47,74), und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Aufgrund des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 97 kann eine geringe Verunreinigung, anhand eines kleinen Reflex bei etwa $9^\circ 2\theta$ festgestellt werden. Durch eine *Rietveld*-Verfeinerung wurden die Gitterparameter in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) (*mP56* inklusive H-Atome) zu $a = 7,9585(4)$, $b = 6,7711(3)$, $c = 10,9741(6)$ Å, $\beta = 106,402(4)^\circ$, $V = 567,30(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293$ K, bestimmt. Verglichen mit den in der Literatur angegebenen Gitterparametern von $a = 7,9382(6)$, $b = 6,7675(5)$, $c = 10,9173(8)$ Å, $\beta = 106,726(2)^\circ$, $V = 561,68(7)$ Å³, $Z = 2$, $T = 193$ K,^[343] sind die bei Raumtemperatur bestimmten alle etwas größer, was aufgrund der höheren Temperatur plausibel ist.

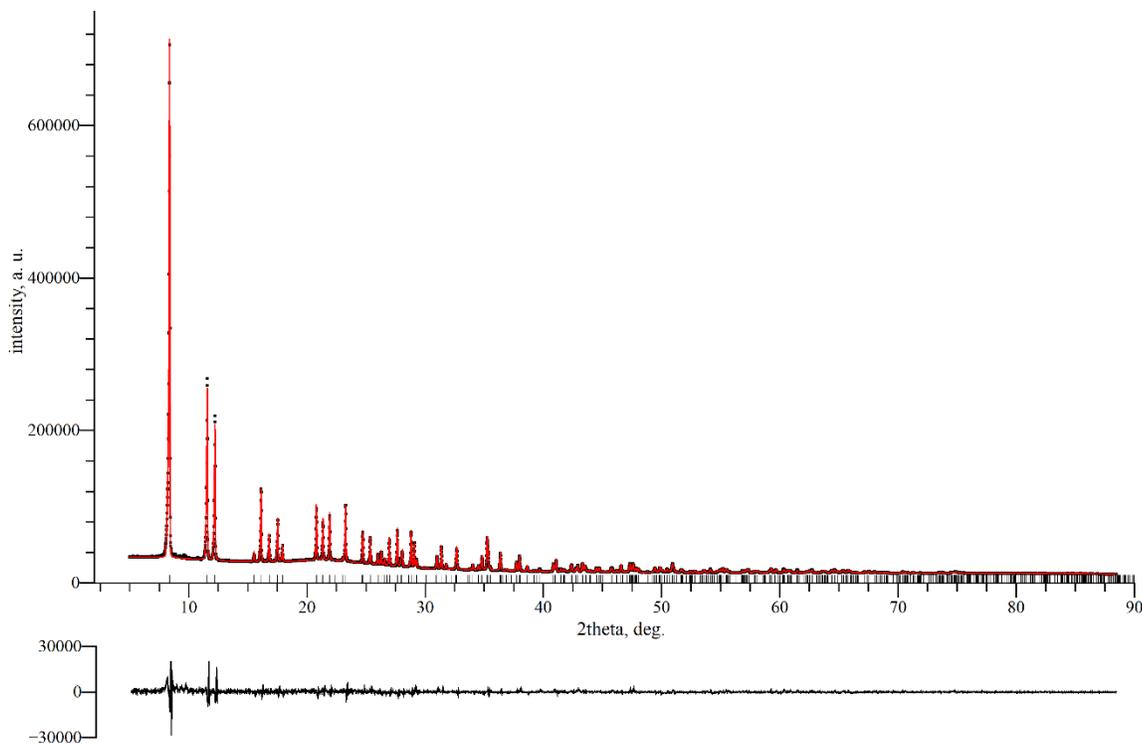


Abbildung 97. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von [Mn(OH)(OAc)₂]·HOAc·H₂O (schwarz), gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Der Differenzplot befindet sich unter dem Diffraktogramm. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen und der Untergrund wurde manuell angepasst. Die Atompositionen und Auslenkungsparameter wurden für die Mn-, C- und O-Atome verfeinert und für die H-Atome fixiert. $R_p = 2,05$, $R_{wp} = 2,97$, $S = 4,37$.

Sowohl IR- als auch *Raman*-Spektren wurden versucht aufzunehmen, wobei die Probe sich während der Aufnahme des *Raman*-Spektrums durch die Bestrahlung mit dem Laser zersetzte. Dies wurde durch die Dunkelfärbung der Stelle der Probe beobachtet, welche dem Laser ausgesetzt war und ist in Abbildung 98 gezeigt.

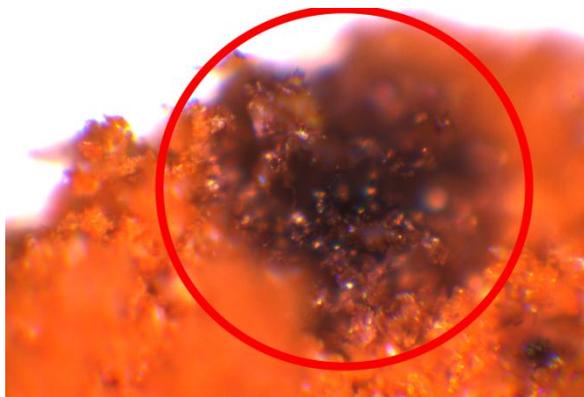


Abbildung 98. Probe von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nachdem sie sich durch Bestrahlung mit dem Laser, während der Aufnahme des *Raman*-Spektrums, verfärbte.

Aufgrund dieser Zersetzung konnten keine aussagekräftigen *Raman*-Spektren erhalten werden. Das aufgenommene IR-Spektrum ist in Abbildung 99 gezeigt und zeigt, wenn auch mit geringer Intensität, oberhalb von 2900 cm^{-1} O—H und C—H-Streckschwingungen. Unterhalb von 1400 cm^{-1} sind die Streckschwingungen der C—C-Bindungen und Deformationsschwingungen der Carboxyl- und Methylgruppen zu beobachten. Die Deformationsschwingungen der Hydroxidgruppen ist bei etwa 1700 cm^{-1} und die Streckschwingungen der Carboxylgruppen bei etwa 1500 cm^{-1} zu beobachten. Eine vollständige Bandenzuordnung ist in Tabelle 1 gegeben.

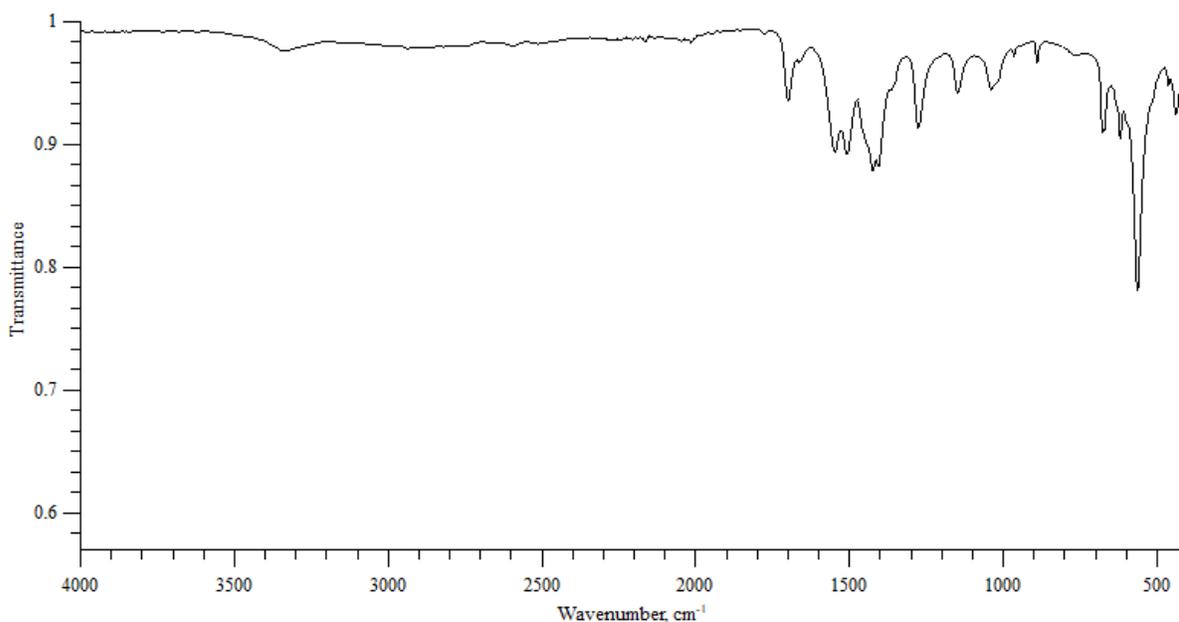


Abbildung 99. ATR-IR-Spektrum von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, gemessen auf einem Diamantkristall.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Tabelle 7. Zuordnung der beobachteten IR-Banden von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, verglichen mit den angegebenen aus der Literatur.

$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Zuordnung ^[344]
Beobachtet (ATR-IR)	Literatur (KBr-Pressling) ^[343]	
3336 (breit)	3362	v (OH)
2933 (schwach)	2945	v (CH)
1776		
1697	1701	δ (OH)
1662		
1546	1549	v (COO)
1505		
1420	1425	
1403	1399	
1362	1350	δ (CH ₃)
1350	1340	
1273	1277	
1144	1146	
	1040	ρ (CH ₃)
1044–1007	1019	
	989	
963	962	v (CC)
934 (schwach)	941	
887	887	
765 (schwach)		
675	676	
616	620	
561	562	δ (COO)
461	459	
434	437	

Zur Bestimmung des Zersetzungspunkts der Verbindung wurde eine Probe in einen Korundtiegel gegeben und innerhalb des in Kapitel 3.5 beschriebenen TGA/DSC-Geräts mit einer Aufheizrate von 5 K/min und 10 K/min in einem Stickstoffstrom erhitzt. Die Messung, welche mit einer Heizrate von 5 K/min aufgenommen wurde, ist in Abbildung 100 gezeigt, während ein Vergleich beider Messungen in Abbildung A 51 zu sehen ist.

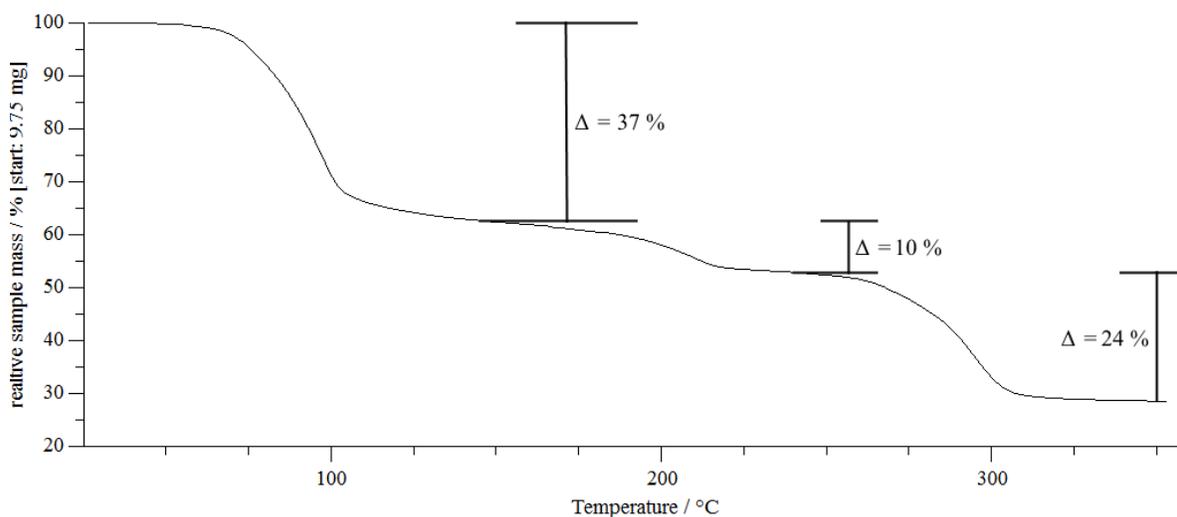


Abbildung 100. Massenverlust während der TGA-Messung von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aufgenommen mit einer Heizrate von 5 K/min in einem Stickstoffstrom.

Die thermische Zersetzung von "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" wurde bereits früher berichtet, wobei ebenfalls eine dreistufige Zersetzung festgestellt wurde.^[345] Die berichteten und in dieser Arbeit gemessenen Temperaturen der einzelnen Stufen sind in Tabelle 8 angegeben, wobei auch die möglichen Produkte der Zwischenschritte aufgeführt sind.

Tabelle 8. Temperaturen der jeweiligen Stufen der thermischen Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, verglichen mit den in der Literatur angegebenen Temperaturen, sowie gemessener und berechneter Massenverlust und mögliche Zwischenprodukte.

	Temperatur (gemessen) in °C	Temperatur (Lit.) ^[345] in °C	Massenverlust (komplett)	Massenverlust (Stufe)	Möglicher Rückstand	Berechneter Massenverlust (komplett)
Stufe I	60	40–90	37 %		$\text{Mn}(\text{OAc})_2(\text{OH})$	29 %
Stufe II	190	210	47 %	10 %	$\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$	47 %
Stufe III	250	250	71 %	24 %	MnO^*	74 %

*identifiziert anhand von Pulverröntgendiffraktometrie

Anhand eines Pulverröntgendiffraktogramms (Abbildung A 42) war es möglich das finale Zersetzungsprodukt als Mangan(II)-oxid zu identifizieren, wobei in den früheren Arbeiten,^[345] bei der Zersetzung unter Schutzgas, der Rückstand als MnCO_3 identifiziert wurde. Bei der damaligen Durchführung der Zersetzung an Luft wurde Mn_2O_3 als Rückstand festgestellt.^[345] Unter Anbetracht dessen, dass auch bei diesem Experiment die Mangan(III)-Ionen teilweise Reduziert wurden,^[345] erscheint das nun erhaltene MnO ein plausibles Produkt. Bei diesen früheren Zersetzungsexperimenten wurde außerdem das Produkt nach der ersten Zersetzungsstufe mittels iodometrischer Titration, IR-Spektroskopie und magnetischen Messungen analysiert, wonach dies $\text{Mn}(\text{OAc})_2(\text{OH})$ ist.^[345] Nach dem weiteren Erhitzen und der Zersetzung dieser Verbindung wurde dann $\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$ als Zwischenprodukt angenommen.^[345] Beide angenommenen Verbindungen passen gut zu dem in Tabelle 8 angegebenen Massenverlust und erscheinen auch für die in dieser Arbeit durchgeführte thermische Zersetzung zutreffend zu sein, wenn auch der Rückstand eine andere Zusammensetzung aufweist.

Um Einkristalle von "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" zu erhalten wurde Mangan(II)-acetat-Tetrahydrat (9,84 g, 40 mmol, *Riedel-de Haën*, p. A.) in Eisessig (100 mL, *Merck*, p. A.) gelöst, zum Sieden erhitzt und Kaliumpermanganat (1,50 g, 9,5 mmol, p. A.) zugegeben. Nach zehn weiteren Minuten wurde die Hitzezufuhr ausgeschaltet und die Lösung so langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei durch Verdunsten der Lösung über drei Monate sich sowohl braune als auch farblose Kristalle abschieden. Die Gitterparameter aus der Strukturbestimmung der braunen Kristalle ergeben sich in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11, *mP56* inklusive H-Atome) zu $a = 7,8941(11)$, $b = 6,7534(9)$, $c = 10,8503(15)$ Å, $\beta = 106,943(5)^\circ$, $V = 553,34(13)$ Å³, $Z = 2$ bei $T = 100$ K, welche in guter Übereinstimmung zu den berichteten Gitterparametern von $a = 7,9382(6)$, $b = 6,7675(5)$, $c = 10,9173(8)$ Å, $\beta = 106,726(2)^\circ$, $V = 561,68(7)$ Å³, $Z = 2$ bei $T = 193$ K für "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" sind.^[343] Die aus der Kristallstruktur berechnete Dichte stimmt mit 1,609 g/cm³ gut mit der, anhand des Pulvers, gemessenen Dichte von 1,591(2) g/cm³ bei 295 K überein.

Das Mn-Atom ist in der Kristallstruktur von sechs O-Atomen in der Form eines verzerrten Oktaeders umgeben, wobei vier der O-Atome zu vier verschiedenen μ_2 -verbrückenden Acetationen und zwei davon zu zwei μ_2 -verbrückenden Hydroxidionen gehören. Hieraus ergibt sich ein eindimensionaler unendlicher Strang mit der *Niggli*-Formel $\frac{1}{\infty}[\text{Mn}(\text{OH})_{2/2}(\text{OAc})_{4/2}]$, welcher in Abbildung 101 dargestellt ist.

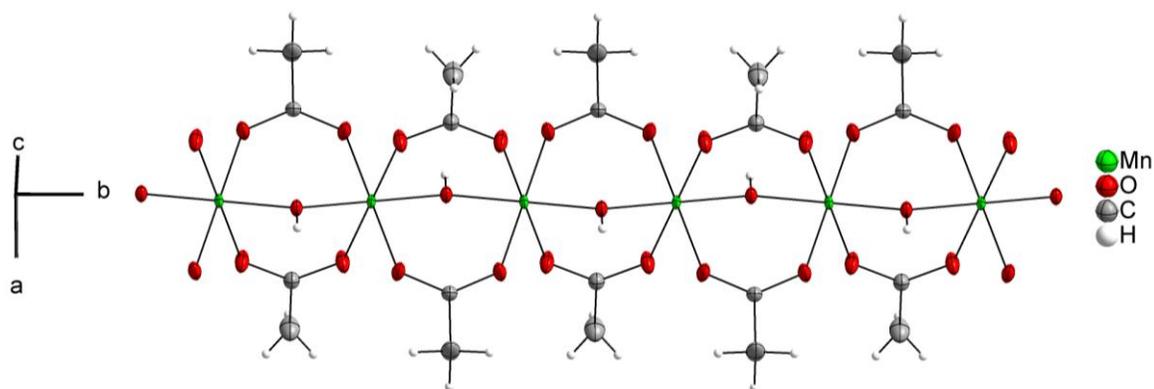


Abbildung 101. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in welchem der eindimensionale unendliche Strang zu sehen ist. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 71 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet.

Mehrere dieser Stränge sind über Essigsäure- und Wassermoleküle miteinander verbunden, so dass ein dreidimensionales Netzwerk entsteht, welches in Abbildung 102 gezeigt ist. Verglichen mit dem bisher berichteten Strukturmodell^[343] stimmen sowohl die Atompositionen als auch Atomabstände gut überein und lediglich die Auslenkungsparameter der C-Atome sind etwas kleiner, so dass das Strukturmodell nur unwesentlich besser als das bisher berichtete ist. Jedoch zeigt es, dass auch bei 100 K dieselbe Struktur wie die bisher berichtete bei 193 K vorhanden ist und daher in diesem Temperaturbereich keine Phasenumwandlung stattfindet.

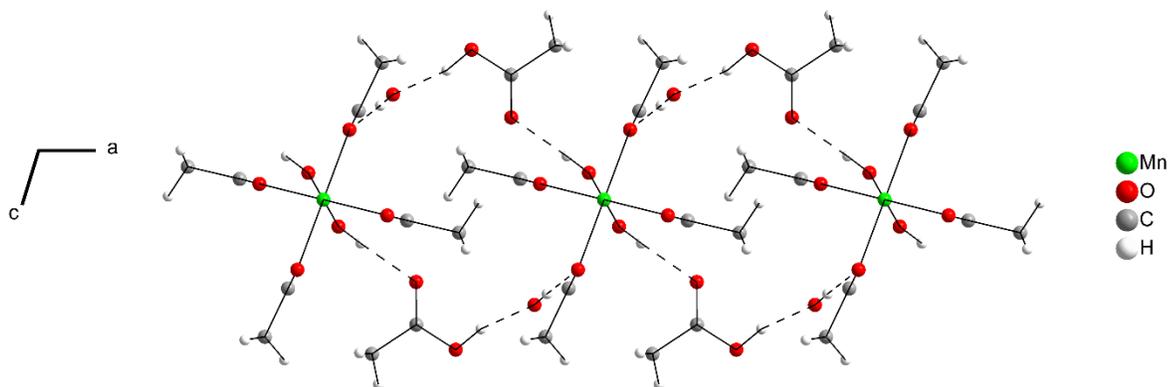


Abbildung 102. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit Blick entlang der b -Achse. Für die bessere Übersicht sind alle Atome mit willkürlichen Radien dargestellt.

4.3.3.1.5 Synthese von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$)

Wasserfreieres Mangan(III)-acetat ist bereits bekannt und wurde durch die Umsetzung von "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" mit Essigsäureanhydrid dargestellt.^[346] Als Summenformel für dieses Mangan(III)-acetat ergibt sich $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{HOAc})]\text{OAc}$. In der Kristallstruktur ist ein μ_3 -verbrückendes O-Atom von drei Mn-Atomen umgeben, welche durch sechs μ_2 -verbrückende Acetatliganden miteinander verbunden sind und eine $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheiten bilden. Die Koordinationssphäre eines der Mn-Atome dieser $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheiten ist durch ein Essigsäuremolekül gesättigt, wohingegen die beiden anderen Einheiten einen weiteren Acetatliganden tragen, über welchen diese $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheiten zu eindimensional unendlichen Strängen miteinander verbunden werden, die sich mit der *Niggli*-Formel $\frac{1}{\infty}[(\text{Mn}(\text{OAc})_{4/2}(\text{HOAc})_{1/1}\text{O}_{1/3})(\text{Mn}(\text{OAc})_{5/2}\text{O}_{1/3})_2]$ beschreiben lassen. In Abbildung 103 ist die monomere Einheit eines solchen eindimensionalen unendlichen Strangs gezeigt.

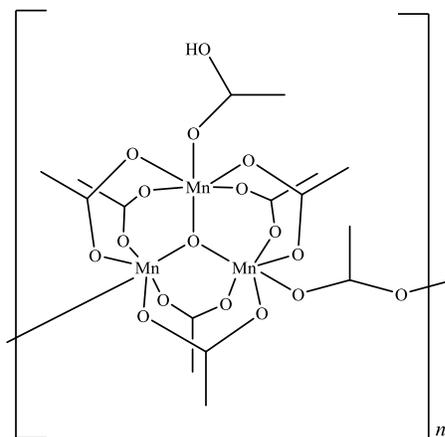


Abbildung 103. Zeichnung des eindimensional unendlichen Strangs ($n = \infty$), welcher in wasserfreiem Mangan(III)-acetat vorkommt.^[346]

Der Versuch diese Synthese zu reproduzieren wurde durch Zugabe von 5 mL Essigsäureanhydrid (*Acros Organics*, 99+ %) zu einer Suspension von etwa 1 g "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" in 50 mL Eisessig (*Merck*, p. A.) unternommen, welche anschließend für fünf Minuten auf 85 °C erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgefäß mit Parafilm abgedeckt und nach einem Monat dunkel braune Kristalle erhalten, welche durch Filtration von der Lösung getrennt und im Vakuum getrocknet wurden. Die Strukturbestimmung ergab eine Verbindung mit der Summenformel $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$ welche in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit den Gitterparametern $a = 26,6001(11)$, $c = 21,1673(9)$ Å, $V = 12970,7(12)$ Å³, $Z = 3$, $T = 100$ K kristallisiert.

Die Gitterparameter, welche durch eine *Le Bail*-Anpassung aus dem Pulverröntgendiffraktogramm dieser Probe (Abbildung 104) erhalten wurden, stimmen gut mit denen aus der Kristallstrukturbestimmung über ein. Die Verbindung wurde phasenrein erhalten und zwischen der Raumtemperaturmessung und der Einkristallmessung bei 100 K fand keine Phasenumwandlung statt.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

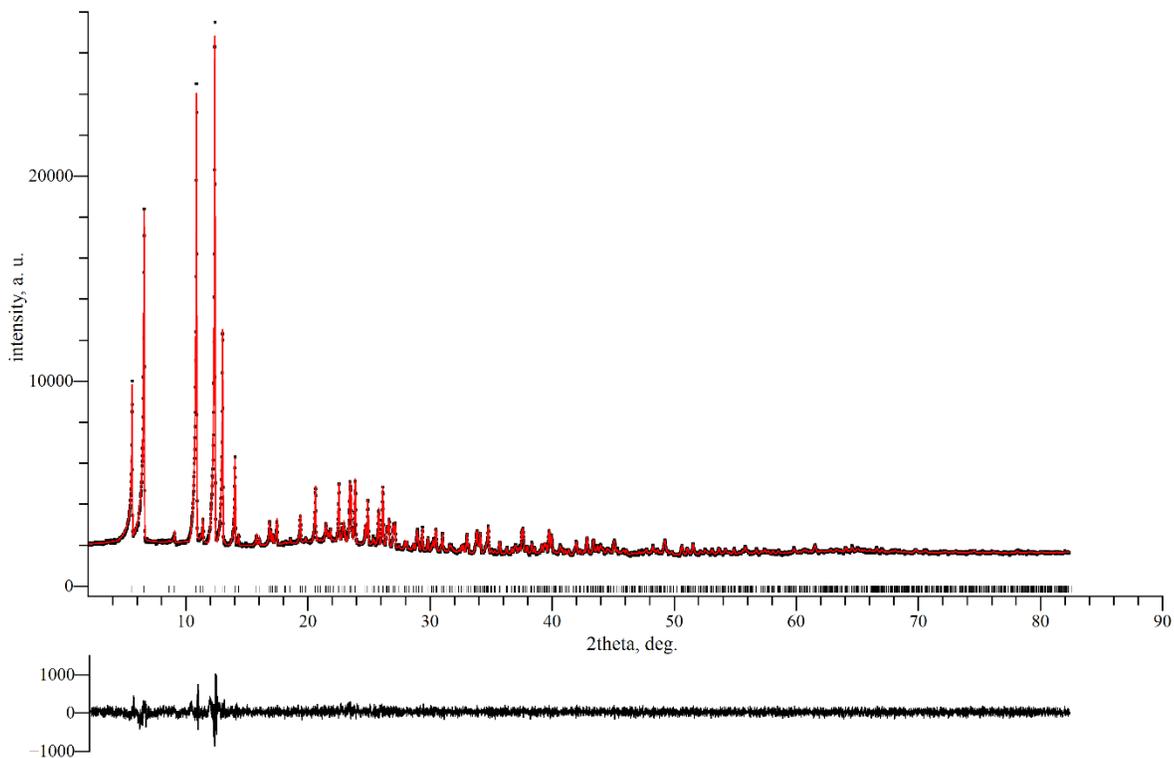


Abbildung 104. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6\text{--}9$). Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Der Differenzplot befindet sich unter dem Diffraktogramm. $R_p = 1,73$, $R_{wp} = 2,33$, $S = 1,05$. Die Gitterparameter wurden zu $a = 26,8515(6)$, $c = 21,4424(5)$ Å, $V = 13388,8(5)$ Å³ verfeinert.

Die Verbindung enthält die bereits für das lineare, wasserfreie Mangan(III)-acetat beschriebenen $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheiten (Abbildung 105, links), wobei sechs von diesen in Form eines Molekülrads über Acetatliganden miteinander verbunden sind (Abbildung 105, rechts).

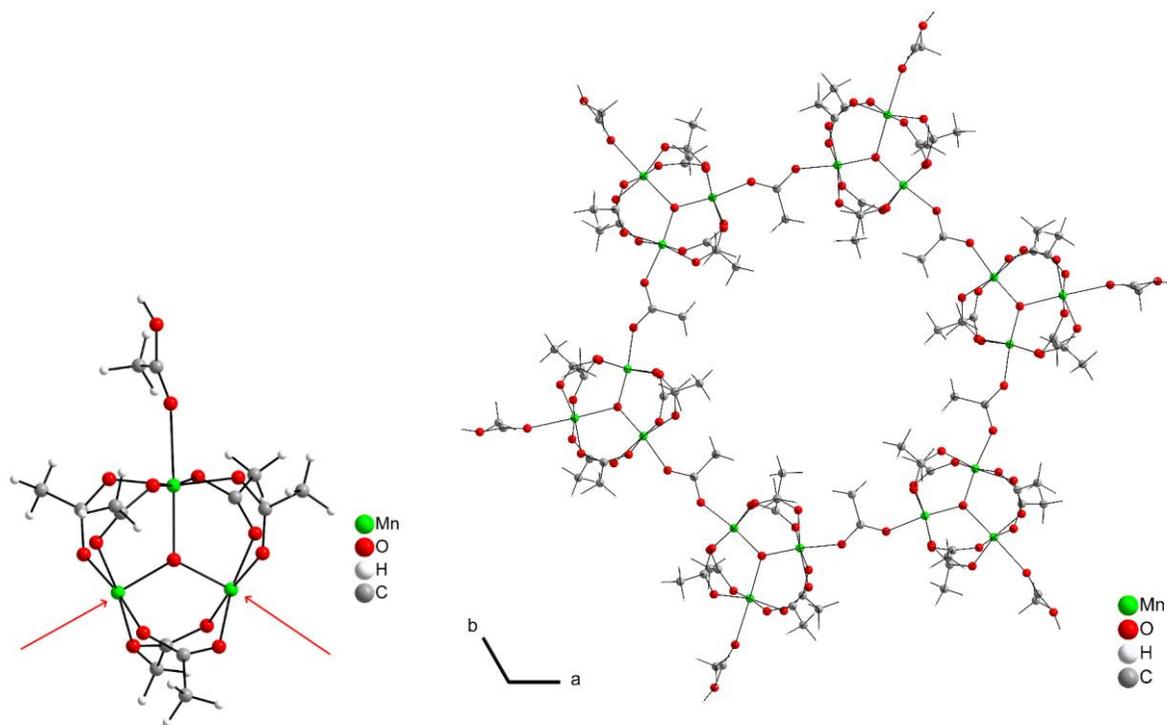


Abbildung 105. Links: $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheit in $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$. Die roten Pfeile zeigen auf die freie Koordinationsstelle der Mn-Atome, welche mit Acetatliganden miteinander verbunden sind. Rechts: Ring aus sechs $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheiten, der entsteht wenn die Einheiten mit Acetatliganden miteinander verbunden werden. In beiden Bildern sind alle Atome mit willkürlichem Radius dargestellt.

Solche molekularen Räder sind nicht ungewöhnlich und Räder bei welchen ebenfalls die Metallionen M über Carboxylliganden miteinander verknüpft sind wurden beispielweise für $M = \text{Be}$,^[347] Cr ,^[348,349] Gd ,^[350] Pd ,^[351,352] aber auch für heteroatomare Systeme beschrieben.^[353–355] Werden molekulare Räder, welche Mn-Atome enthalten betrachtet, sind diese ebenfalls für gemischtvalente Systeme beschrieben, welche Mn(II/III)-,^[356,357] Mn(II/IV)-^[358] und Mn(II/III/IV)-Atome enthalten.^[358–361] Lediglich Mn(III)-Ionen, welche über Carboxylliganden miteinander einen Ring bilden, wurden ebenfalls beschrieben, wobei der "Mn₈₄-Ring" $[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{OAc})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CHCl}_3$,^[362] der bisher größte beschriebene Ring ist.

In der Kristallstruktur von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$ sind zwei der Mn— μ_3 -O-Abstände mit 1,818(2) und 1,832(2) Å ähnlich, wobei der dritte, derjenige zu dem Essigsäuremolekül, mit 2,072(2) Å wesentlich größer ist. Die Mn— μ_3 -O—Mn-Bindungswinkel betragen 123,4(1), 117,6(1) und 118,9(1)° und weichen aufgrund der unterschiedlichen Mn—O-Abstände von den erwarteten 120° ab. Die Mn—O_{AcO}-Abstände der verbrückenden Acetatliganden sind zwischen 1,907(2) und 2,216(3) Å und der Mn—O_{AcOH} zu dem Essigsäuremolekül mit 2,286(2) Å etwas größer. Der O—C—O-Bindungswinkel der Carboxylgruppen innerhalb der $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6$ -Einheit beträgt zwischen 124,3(3) und 126,0(3)° und der welcher die Einheiten miteinander verbrückt 117,6(3)–119,2(4)°.

Es sind bereits einige Beispiel für Verbindungen mit einer ähnlichen $M_3\mu_3\text{-O}(\text{OAc})_6$ -Einheit, beschrieben ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OAc})_6]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[363], $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OAc})_6]\text{ClO}_4$ ^[364], $M_3\text{O}(\text{py})_3(\text{OAc})_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$)^[365], $M_3\text{O}(\text{OAc})_6]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ^[366] ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$)) und die für $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$ beobachteten Abstände und Winkel sind in guter Übereinstimmung mit den bisher berichteten.

Die Molekülräder bestehend aus 18 Mn-Atomen sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu einer zweidimensionalen unendlichen Schicht entlang der *ab*-Ebende verbunden, welche entlang der *c*-Achse in einer ABC-Stapelfolge angeordnet sind (Abbildung 106).

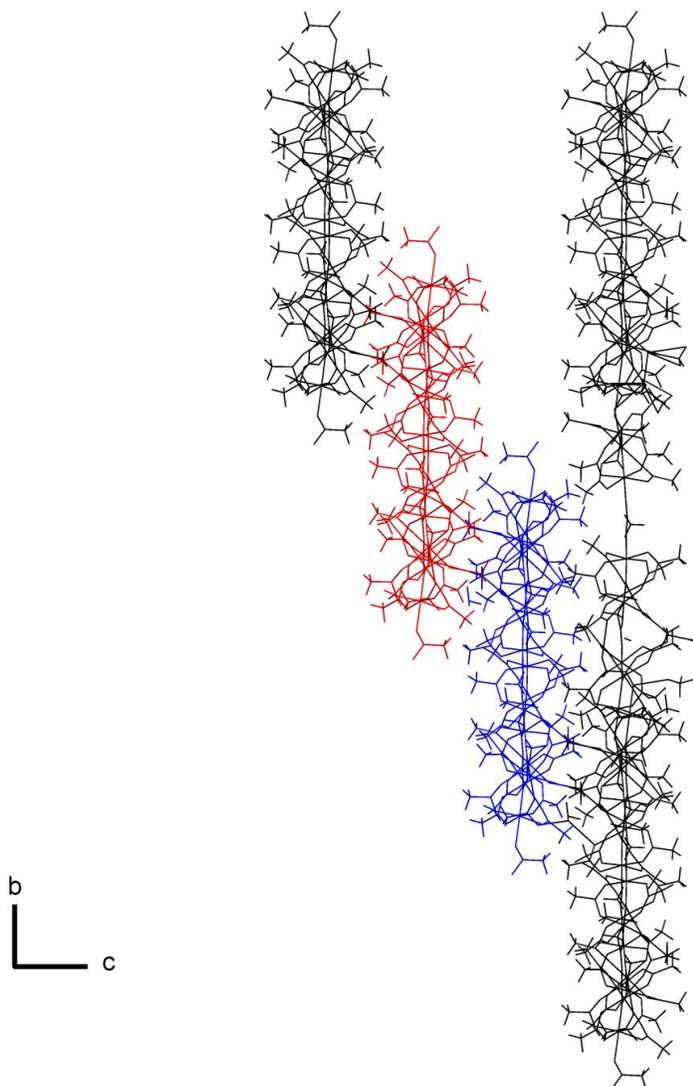


Abbildung 106. ABC-Stapelfolge der Schichten in $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$, welche von den Molekülrädern bestehend aus 18 Mn-Atomen gebildet werden. Zur besseren Veranschaulichung wurden alle Atome, welcher zur selben Schicht gehören, mit derselben Farbe gekennzeichnet.

In der gezeigten Kristallstruktur wurden einige stark fehlgeordnete Essigsäuremoleküle durch den "squeeze"-Befehl mit dem Programm PLATON entfernt, da deren genauen Atompositionen nicht bestimmbar waren. Die durch den "squeeze"-Befehl gelöschte Elektronendichte befand sich in der Mitte der Molekülräder in der Nähe der Wykoff-Position $3a$. In die Lücken mit einer Größe von 790 \AA^3 je Elementarzelle würden etwa 10 Essigsäuremoleküle passen (Volumen eines Moleküls zwischen $75,5$ und 80 \AA^3 , je nach Strukturmodell). Da sich 205 Elektronen in dieser Lücke befinden und ein Essigsäuremolekül 32 Elektronen besitzt, befinden sich etwa 6,4 Moleküle je Elementarzelle in diesen Lücken. Aufgrund dieser Bestimmung wird die anhand der Strukturbe-

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

stimmung erhaltene Zusammensetzung mit $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$ angegeben, wenn auch lediglich $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6$ verfeinert werden konnte. Die anhand dieser Zusammensetzung berechnete Dichte stimmt mit $1,646 \text{ g/cm}^3$ gut mit der bestimmten Dichte von $1,628(3) \text{ g/cm}^3$ überein.

Die Elementaranalyse dieser Kristalle ergab Mn: 21,93(6) (berechnet. 22,14), C: 30,33(5) (berechnet 30,66), H: 4,085(5) (berechnet 4,20), O: 40,8(7) % (berechnet 42,99), woraus sich $\text{Mn}_{3,000(8)}\text{C}_{19,02(3)}\text{H}_{30,74(4)}\text{O}_{19,2(3)}$, beziehungsweise in etwa $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ mit $x = 9$ ergibt. Diese Zusammensetzung enthält drei Essigsäuremoleküle mehr als die aus der Kristallstruktur bestimmte Zusammensetzung und die für diese Zusammensetzung erwartete Dichte von $1,715 \text{ g/cm}^3$, weicht stark von der experimentell bestimmten Dichte ab. Dennoch ist nicht auszuschließen dass durch eine inhomogene Probe oder unterschiedliche Zeitpunkte der Messung eine unterschiedliche Anzahl an Essigsäuremolekülen in diesen Lücken befindet, zumal die Probe nach Essigsäure riecht.

Auch von dieser Probe war es nicht möglich ein *Raman*-Spektrum aufzunehmen, da auch diese sich während der Messung zersetzte. Die Zersetzung wurde in diesem Fall durch kreisrunde Löcher innerhalb der Kristalle beobachtet, welche in Abbildung 107 gezeigt sind.

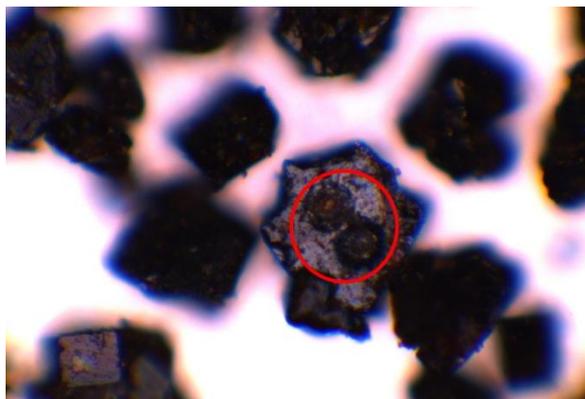


Abbildung 107. Probe von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$), nachdem sie, für die Aufnahme eines *Raman*-Spektrums, mit einem Laser bestrahlt wurde. Die Zersetzung der Probe ist anhand der runden Löcher innerhalb des roten Kreises zu erkennen.

Das IR-Spektrum der Probe ist in Abbildung 108 gezeigt und weist Banden an ähnlichen Positionen wie sie für "Mangan(III)-acetat-dihydrat" beschrieben wurden auf. Dies ist aufgrund der charakteristischen Banden für die jeweiligen beteiligten Moleküle zu erwarten, weshalb diese Analytik ungeeignet ist um auf die Reinheit der Probe zu schließen. Eine Bandenzuordnung und der Vergleich zu den im "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" vorhandenen Banden, ist in Tabelle 9 gegeben.

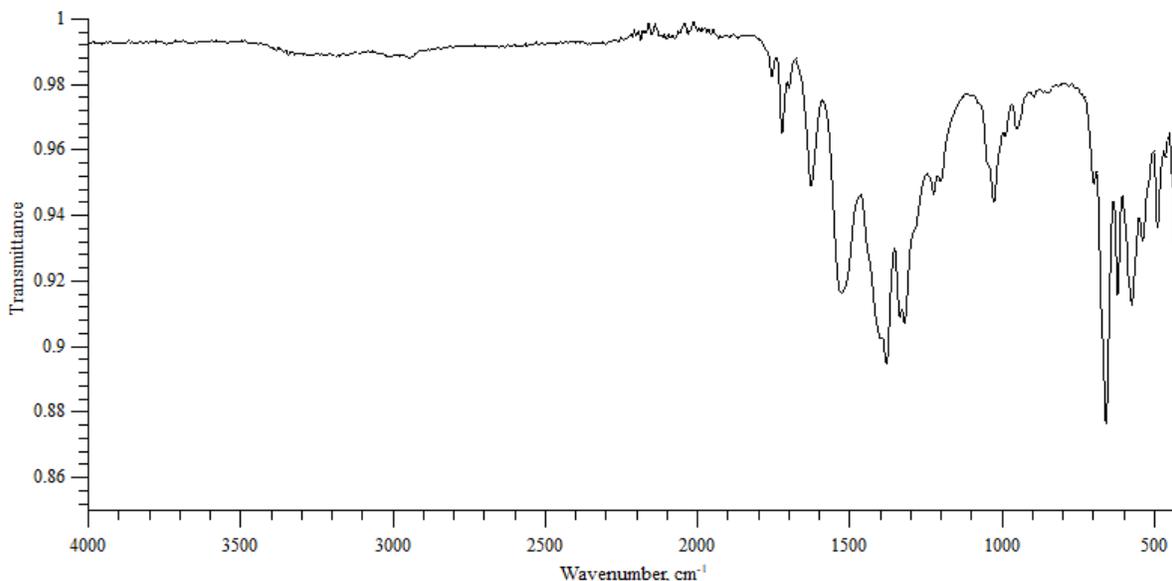


Abbildung 108. ATR-IR-Spektrum von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$), gemessen auf einem Diamantkristall.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Tabelle 9. IR-Banden von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$).

$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$)	Zuordnung ^[344]	
Beobachtet (ATR-IR)	Literatur (KBr-Pressling) ^[343]	Beobachtet (ATR-IR)	
3336 (breit)	3362	3410–3020 (breit, schwach)	v (OH)
		3014	
2933 (schwach)	2945	2943	v (CH)
1776		1754	
1697	1701	1719	δ (OH)
1662		1697	
		1623	
1546	1549		
1505		1525	v (COO)
1420	1425		
1403	1399	1399	
1362	1350	1379	
1350	1340	1334	δ (CH ₃)
1273	1277	1319	
		1224	
1144	1146	1199	
	1040	1044	ρ (CH ₃)
1044–1007	1019	1026	
	989	987	
963	962		v (CC)
934 (schwach)	941	948	
887	887		
765 (breit)			
675	676	665	
		655	
616	620	616	
561	562	571	
		534	δ (COO)
		486	
461	459	461	
434	437	412	

Auch von dieser Probe wurde die thermische Zersetzung mit einer Heizrate von 10 K/min gemessen, wobei ebenfalls eine mehrstufige Massenabnahme beobachtet wurde (Abbildung 109). Hierbei ist bis 230 °C ein mehrstufiger Zerfall zu beobachten, welcher jedoch nicht genauer aufgelöst werden konnte.

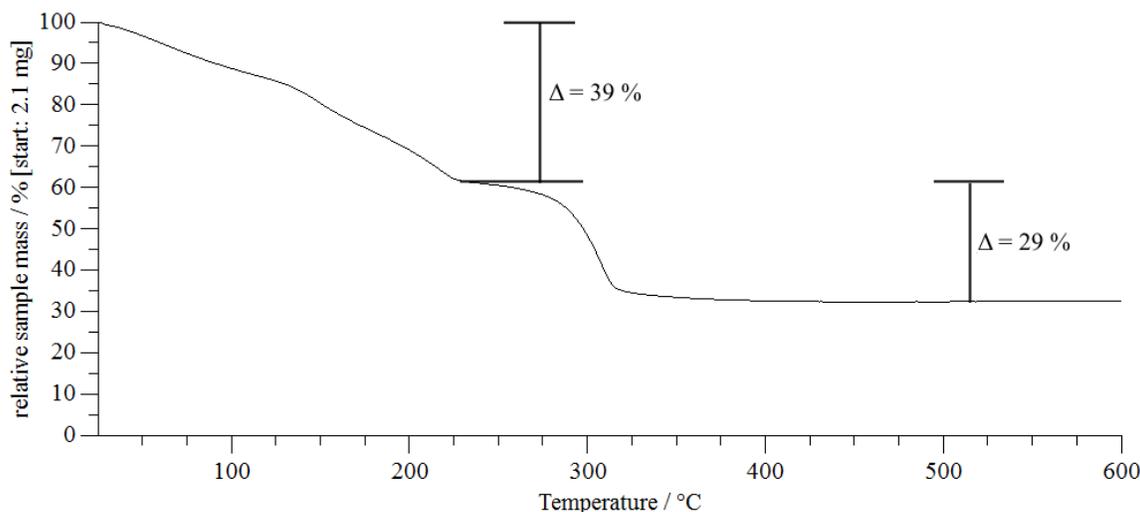


Abbildung 109. Massenverlust während der TGA-Messung von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$, aufgenommen mit einer Heizrate von 10 K/min).

Nach dem ersten Plateau bei 230 °C, wird die weitere Zersetzung, wie auch schon bei Mangan(III)-acetat-Dihydrat bei 250 °C beobachtet. Auch hier wurde der Rückstand mittels Pulverröntgendiffraktometrie als MnO identifiziert (Abbildung A 41). Dies und der Massenverlust, welcher für die einzelnen Stufen in Tabelle 10 aufgelistet ist, legen nahe dass es sich daher ebenfalls um $\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$ als Zwischenprodukt bei dieser Zersetzung handelt.

Tabelle 10. Massenverlust der einzelnen Stufen der thermischen Zersetzung von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$).

	Massenverlust (komplett)	Massenverlust (Stufe)	Möglicher Rückstand	Berechneter Massenverlust (Komplett)	
				$x = 6$	$x = 9$
Stufe I	39 %		$\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$	38 %	40 %
Stufe II	68 %	29 %	MnO^*	70%	71 %

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Da der Unterschied von drei Essigsäuremolekülen, in der beschriebenen Formel $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$), sehr gering ist, kann, wie Tabelle 10 zeigt, auch anhand dieser Analytik nicht gesagt werden welche Zusammensetzung die eingesetzte Verbindung genau hatte, weshalb diese abschließend mit der Formel $\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$) angegeben wird.

4.3.4 Teilweise Substitution der Metallatome von Fluoridometallaten(IV) mit Mn(IV)-Ionen

4.3.4.1 Experimentalteil

Da, wie bereits in Kapitel 4.3.1 erwähnt, Mangan unter den im Fluorierungssofen herrschenden Bedingungen in der Oxidationsstufe +IV erhalten wird, lag es nahe auf diesem Weg einen Teil der M^{4+} -Ionen in einer Wirtsstruktur durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen und so neue rote Phosphore zu erhalten. Die Synthese wurde daher analog zu denen der Wirtsstrukturen durchgeführt, indem geeignete Edukte in einem Achatmörser verrieben und in einem Korund- oder Stahlnetzschiffchen im Fluorierungssofen umgesetzt wurden. Alle erhaltenen Verbindungen wurden mit einer UV-Handtaschenlampe auf Lumineszenz untersucht und, sofern diese beobachtet wurde, ein Emissionsspektrum aufgenommen. Die Einwaagen für die Synthesen, welche zu lumineszierenden Verbindungen führten, sind in Tabelle 11 aufgeführt und die bei welchen keine Lumineszenz beobachtet wurde in Tabelle 12. Das Temperaturprofil und die Angaben über das Schiffchenmaterial, sowie den Fluorfluss und die Fluorkonzentration für diese Synthesen befinden sich im Anhang in Kapitel 8.3.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

4.3.4.1.1 Lumineszierende Verbindungen welche durch direkte Fluorierung erhalten wurden

Tabelle 11. Verwendete Edukte für die Synthesen von Mn⁴⁺-substituierten Fluoriden. Alle in dieser Tabelle aufgeführten substituierten Verbindungen zeigen rote Lumineszenz unter UV-Licht.

Zielverbindung	Edukte			Temperaturprofil
Li ₂ SiF ₆ :Mn*	LiCl (427,7 mg, 10,1 mmol)	SiO ₂ (299,6 mg, 5,0 mmol)	MnF ₂ (7,8 mg, 0,1 mmol)	Abbildung A 30
Li ₂ SiF ₆ :Mn	LiCl (61,0 mg, 1,4 mmol)	SiO ₂ (62,9 mg, 1,0 mmol)	LiMnO ₄ ·3H ₂ O (2,5 mg, 0,1 mmol)	Abbildung A 31
K ₂ SiF ₆ :Mn	KCl (593,6 mg, 7,96 mmol)	SiO ₂ (237,5 mg, 3,96 mmol)	KMnO ₄ (4,6 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 32
K ₂ SiF ₆ :Mn	KCl (597,7 mg, 8,0 mmol)	SiO ₂ (229,1 mg, 3,8 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (39,0 mg, 0,2 mmol)	Abbildung A 33
K ₂ SiF ₆ :Mn	KCl (726,6 mg, 9,75 mmol)	SiO ₂ (284,1 mg, 4,73 mmol)	KMnO ₄ (38,5 mg, 0,24 mmol)	Abbildung A 34
Cs ₂ CrF ₆ :Mn	CsCl (168,3 mg, 1,0 mmol)	CrCl ₃ ·6H ₂ O (136,5 mg, 0,48 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4,6 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 9
Li ₂ HfF ₆ :Mn	Li ₂ CO ₃ (74,3 mg, 1,01 mmol)	HfO ₂ (206,5 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4,0 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
Na ₂ HfF ₆ :Mn	NaCl (117,9 mg, 2,02 mmol)	HfO ₂ (207,1 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,6 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
K ₂ SnF ₆ :Mn	KCl (152,1 mg, 2,04 mmol)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (223,6 mg, 0,99 mmol)	KMnO ₄ (3,7 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 35
K ₂ CeF ₆ :Mn	KCl (148,3 mg, 1,99 mmol)	CeO ₂ (162,4 mg, 0,94 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (8,1 mg, 0,04 mmol)	Abbildung A 10
CdZrF ₆ :Mn	CdCl ₂ (92,0 mg, 0,50 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (157,7 mg, 0,49 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,3 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 36
SrGeF ₆ :Mn	SrCO ₃ (145,6 mg, 0,99 mmol)	GeO ₂ (104,2 mg, 1,00 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (5,9 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 36
SrGeF ₆ :Mn	SrCO ₃ (148,6 mg, 1,01 mmol)	GeO ₂ (102,1 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4,0 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
BaGeF ₆ :Mn	BaF ₂ (350,5 mg, 2,00 mmol)	GeO ₂ (205,4 mg, 1,96 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,9 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁ :Mn	RbCl (314,1 mg, 2,6 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (638,6 mg, 2,0 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (21,7 mg, 0,1 mmol)	Abbildung A 37
Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁ :Mn	RbCl (302,3 mg, 2,5 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (637,8 mg, 1,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,9 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
Ca ₅ Zr ₃ F ₂₂ :Mn	CaF ₂ (392,0 mg, 5,02 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (956,9 mg, 2,97 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (6,0 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 10
RbCaZrF ₇ :Mn	RbCl (120,8 mg, 1,00 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (319,5 mg, 0,99 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (2,2 mg, 0,01 mmol)	Abbildung A 10
RbCaZrF ₇ :Mn	CaF ₂ (78,3 mg, 1,00 mmol)			
RbCaZrF ₇ :Mn	RbCl (241,3 mg, 2,00 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (578,1 mg, 1,79 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (39,6 mg, 0,20 mmol)	Abbildung A 10
RbCaZrF ₇ :Mn	CaF ₂ (156,2 mg, 2,00 mmol)			

* Bei diesem Ansatz konnte keine Substitution von M⁴⁺-Ionen durch Mn⁴⁺-Ionen erreicht werden.

4.3.4.1.2 Gescheiterte Versuche lumineszierende Verbindungen zu erhalten

Tabelle 12. Verwendete Edukte für die Synthesen von Mn⁴⁺-substituierten Fluoriden und deren unsubstituierten Verbindungen, welche zum Vergleich hergestellt wurden. Bei keiner, der in dieser Tabelle aufgeführten Verbindungen, konnte eine Lumineszenz unter UV-Licht beobachtet werden.

Zielverbindung	Edukte			Temperaturprofil
ZrF ₄ :Mn	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (250 mg, 0,76 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (2,2 mg, 0,01 mmol)		Abbildung A 38
HfF ₄ :Mn	HfO ₂ (334,5 mg, 1,59 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (6,3 mg, 0,03 mmol)		Abbildung A 10
SrF ₂ :Mn	SrF ₂	etwas MnF ₂		*
K ₂ NiF ₆ :Mn	Gemenge aus 2 KCl und NiCl ₂ ·6H ₂ O und etwas MnCl ₂ ·4H ₂ O zugegeben.			Abbildung A 10
MgSnF ₆ :Mn	MgF ₂ (61,7 mg, 0,99 mmol)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (222,5 mg, 0,99 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (5,2 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 39
CdSnF ₆ :Mn	CdCl ₂ (91,4 mg, 0,50 mmol)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (110,5 mg, 0,49 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (5,4 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 36
SrPbF ₆ :Mn	SrCO ₃ (74,9 mg, 0,50 mmol)	PbCl ₂ (139,6 mg, 0,50 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (1,7 mg, 0,01 mmol)	Abbildung A 10
CaTiF ₆ :Mn	CaF ₂ (155,6 mg, 1,99 mmol)	TiO ₂ (77,4 mg, 0,97 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4,9 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
ZnTiF ₆ :Mn	ZnCO ₃ (124,7 mg, 0,99 mmol)	TiS ₂ (109,9 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,8 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
CdTiF ₆ :Mn	CdCl ₂ (183,4 mg, 1,00 mmol)	TiS ₂ (107,7 mg, 0,96 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4,6 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 10
MgZrF ₆ :Mn	MgF ₂ (65,2 mg, 1,05 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (317,4 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,5 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 14
SrZrF ₆ :Mn	SrCO ₃ (147,6 mg, 1,00 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (315,6 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (5,8 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 39
MgHfF ₆ :Mn	MgF ₂ (61,5 mg, 0,99 mmol)	HfO ₂ (205,9 mg, 0,98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3,2 mg, 0,02 mmol)	Abbildung A 14
CaCeF ₆ :Mn	CaF ₂ (79,1 mg, 1,01 mmol)	CeO ₂ (170,9 mg, 0,99 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (5,8 mg, 0,03 mmol)	Abbildung A 10
LaZr ₂ F ₁₁ :Mn	LaCl ₃ ·7H ₂ O (250,5 mg, 0,34 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (431,8 mg, 0,67 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (2,1 mg, 0,01 mmol)	Abbildung A 38

* Die Probe wurde mit einer Rate von 4 °C/min auf 450 °C erhitzt und diese Temperatur einige Tage gehalten.

4.3.4.2 Diskussion

Die Verbindungen in diesem Kapitel wurden alle mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht und von den lumineszierenden Verbindungen wurden Lumineszenzspektren aufgenommen. Da MnF_4 flüchtig ist und möglicherweise dadurch nicht mehr im Produkt vorhanden sein könnte wurde dieses stets durch Zugabe von Salpetersäure und PbO_2 zu einem Teil der nicht lumineszierenden Proben und kurzem Aufkochen mit einem *Teclu*-Brenner anhand der Lilafärbung des entstehenden Permangantions nachgewiesen.^[202]

4.3.4.2.1 Lumineszierende Verbindungen durch direkte Fluorierung

4.3.4.2.1.1 Synthese von $\text{Li}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}$

Die Dotierung von Li_2SiF_6 war ausgehend von MnF_2 als Manganquelle nicht möglich, da hier aufgrund der hohen Synthesetemperatur nur LiF nach der Fluorierung übrig blieb. Die Temperatur wurde so gewählt dass die Manganionen von der Oxidationsstufe +II zu +IV oxidiert werden. Wird hingegen $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Manganquelle verwendet, so reichen bereits niedrigere Temperaturen aus und $\text{Li}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}$ konnte dargestellt werden, was anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 110 gezeigt ist. Im IR-Spektrum der Probe sind drei Banden bei 712, 504 und 467 cm^{-1} zu sehen, wobei die Si—F-Streckschwingung des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anions zu etwas niedrigeren Wellenzahlen als in K_2SiF_6 (724 cm^{-1}) verschoben ist und im Gegensatz zu K_2SiF_6 , aufgrund von zwei symmetrieunabhängigen $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anionen mit unterschiedlicher, niedrigerer Lagesymmetrie als bei K_2SiF_6 , zwei Deformationsschwingungen zu beobachten sind. Diese Banden stimmen gut mit den für Li_2SiF_6 angegebenen Banden bei 705, 510 und 460 cm^{-1} überein.^[261] Die Mn—F-Streckschwingung des $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Ions, welche bei 620 cm^{-1} zu erwarten wäre,^[20,53,198] wird durch die intensiveren Banden der Si—F-Schwingungen des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ions überlagert. Das Lumineszenzspektrum von $\text{Li}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}$ ist bereits durch die Arbeit von *C. Stoll* bekannt.^[13]

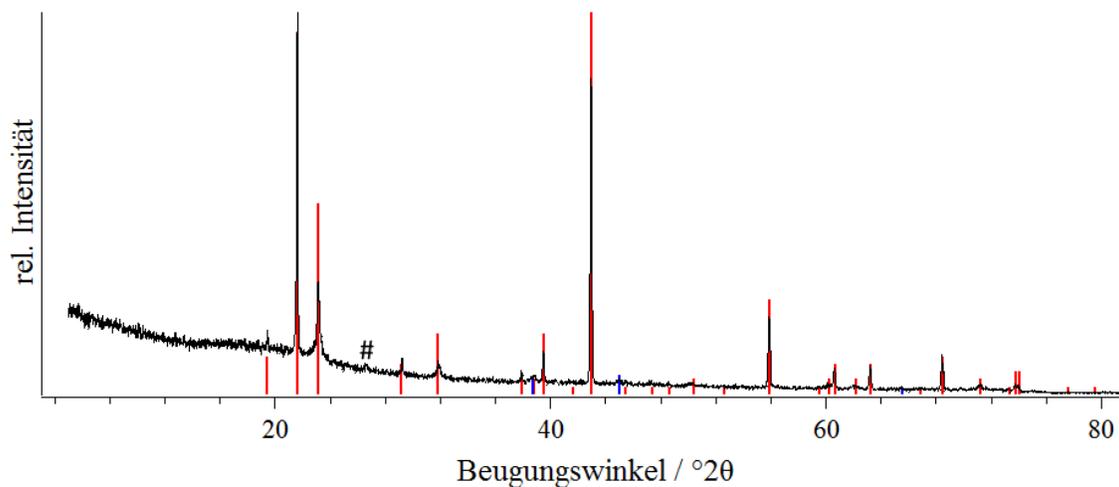


Abbildung 110. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Li_2SiF_6 ^[264] in rot und LiF ^[265] in blau abgebildet. Der mit # gekennzeichnete Reflex ist der Intensivste von SiO_2 und zeigt eine noch nicht vollständige Umsetzung an.^[266]

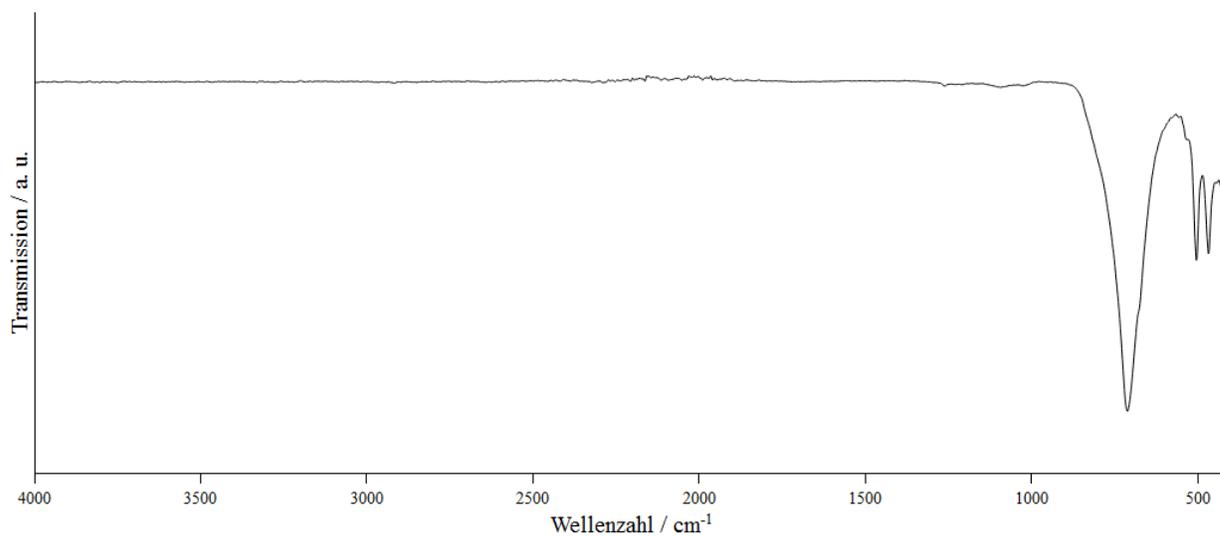


Abbildung 111. ATR-IR-Spektrum von $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$, gemessen auf einem Diamantkristall.

4.3.4.2.1.2 Synthesen von $K_2SiF_6:Mn$

$K_2SiF_6:Mn$ (KSF) ist das wohl bekannteste mit Mn^{4+} -Ionen dotierte Fluorid, welches auch in LED-Monitoren Anwendung findet.^[56] Dieses konnte erfolgreich durch direkte Fluorierung sowohl mit $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, als auch mit $KMnO_4$ erhalten werden. Das Lumineszenzspektrum in Abbildung 112 zeigt mehrere scharfe Banden, welche wie in der Einleitung beschrieben den Schwingungszuständen des ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ Übergangs zugeordnet werden können. Wie in der Literatur angegeben wird das Lumineszenzmaximum bei 631 nm beobachtet.^[7]

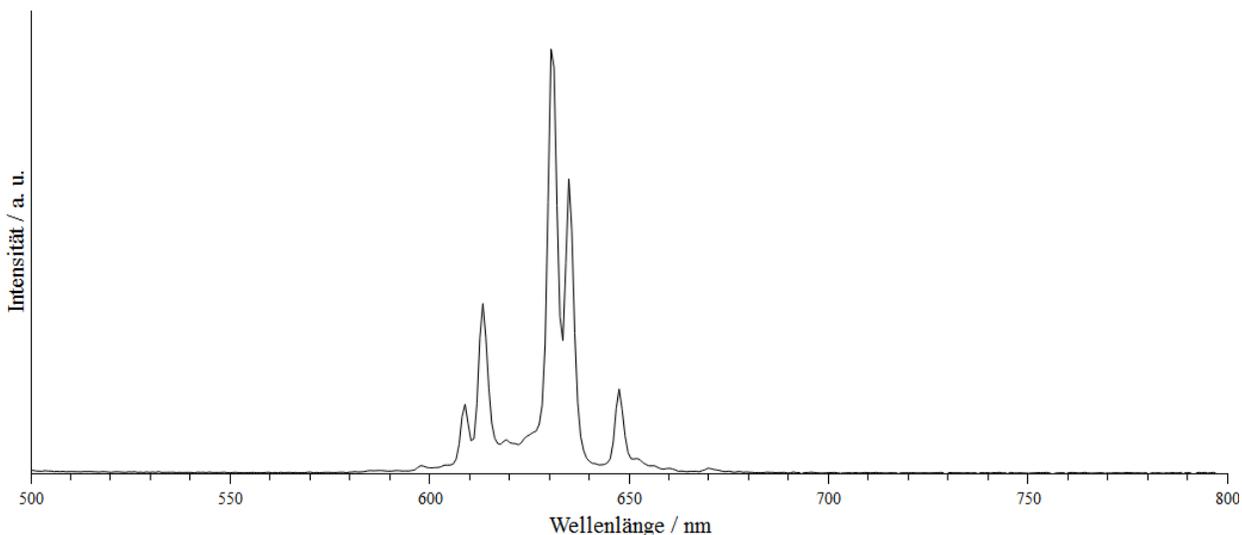


Abbildung 112. Lumineszenzspektrum von $K_2SiF_6:Mn$, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 460 nm. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 631 nm. Sieben Banden können beobachtet und zugeordnet werden. Diese sind bei 598, 609, 613, 620, 631, 635, 647 nm und können den $\nu_3(t_{1u})$, $\nu_4(t_{1u})$, $\nu_6(t_{2u})$, *zero-phonon-line* (ZPL), $\nu_6(t_{2u})$, $\nu_4(t_{1u})$ und $\nu_3(t_{1u})$ -Schwingungszuständen zugeordnet werden.^[7]

Durch die Verwendung von $KMnO_4$ konnte die Synthesetemperatur bei gerademal $130^\circ C$ gehalten werden, anstelle der $370^\circ C$, welche bei der Verwendung von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ nötig waren. Jedoch sind im Pulverröntgendiffraktogramm dieser Probe, welches in Abbildung 113 dargestellt ist, Verunreinigungen von KHF_2 zu beobachten, welche im Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung mit $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in Abbildung 114 mit wesentlich geringerer Intensität vorhanden sind.

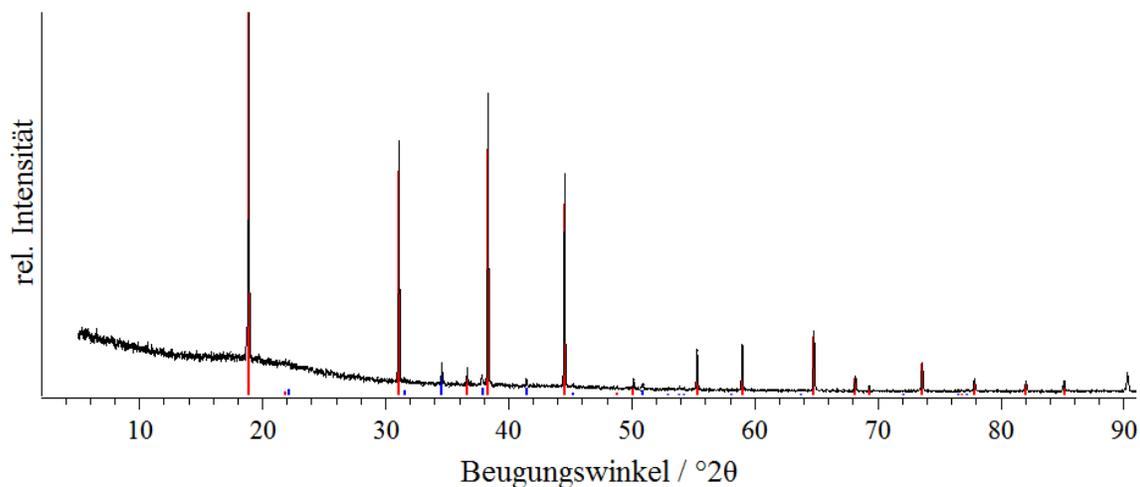


Abbildung 113. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ mit KMnO_4 als Manganquelle bei 130°C , gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2SiF_6 [268] in rot und KHF_2 [255] in blau abgebildet.

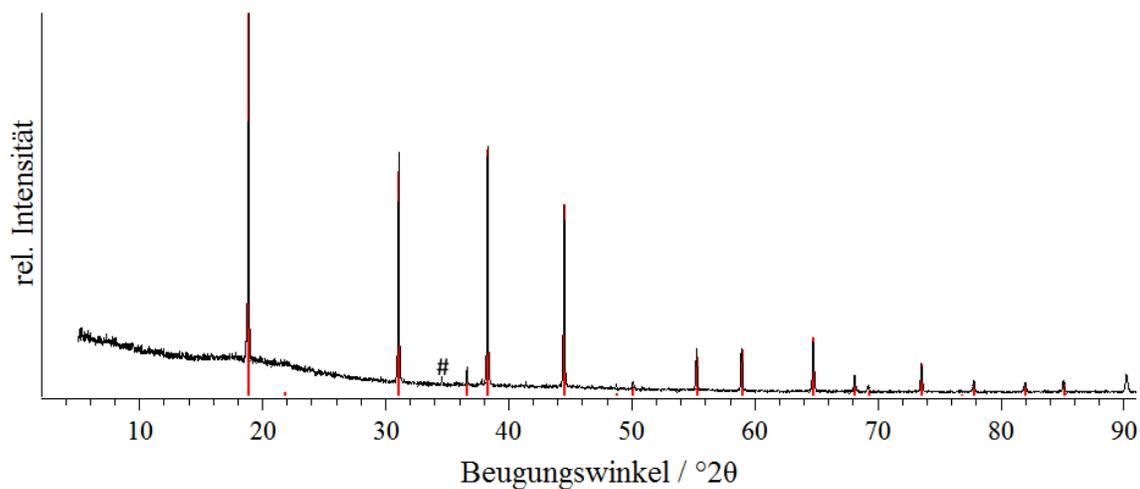


Abbildung 114. Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ hergestellt mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 370°C und gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2SiF_6 abgebildet. [268] Der mit # gekennzeichnete Reflex ist der intensivste Reflex von KHF_2 . [255]

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

In den IR-Spektren beider Proben sind überwiegend die Si—F-Streck- und -Deformationsschwingungen des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Ions zu beobachten. Neben diesen sind eine kleine Bande knapp über 600 cm^{-1} , welche der Mn—F-Streckschwingung des $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Anions zuzuordnen ist, und eine kleine Bande bei 642 cm^{-1} , welche keinem der kristallinen Verbindungen zugeordnet werden kann, zu beobachten. Außerdem sind in beiden IR-Spektren Banden des $[\text{HF}_2]^-$ -Anions von KHF_2 zu beobachten,^[260] wenn auch in dem der Synthese mit KMnO_4 (Abbildung 116) mit wesentlich intensiveren Banden. Dieses bildete sich vermutlich beim Mörsern der Proben durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit, wobei sich KHF_2 bei höheren Temperaturen wieder zersetzt und daher in der Probe welche auf 370 °C erhitzt wurde, kaum noch zu beobachten ist.^[154]

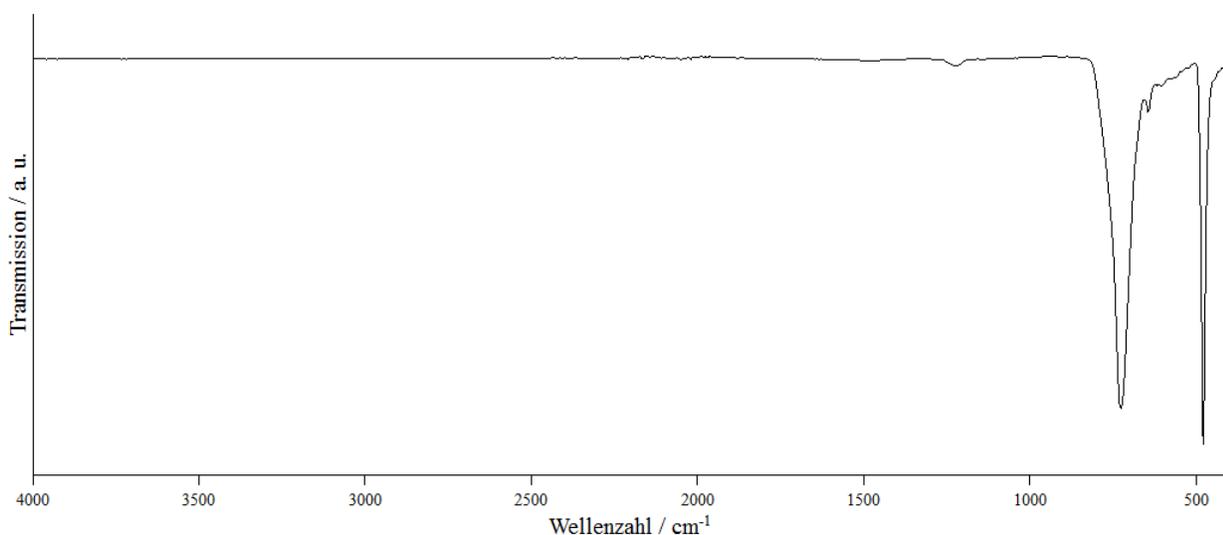


Abbildung 115. ATR-IR-Spektrum von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$, hergestellt aus KCl , SiO_2 und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gemessen auf einem Diamantkristall. Die Banden des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anions sind bei 726 und 477 cm^{-1} , die des $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Anions bei 606 cm^{-1} und die des $[\text{HF}_2]^-$ -Anions bei 1226 cm^{-1} zu beobachten.

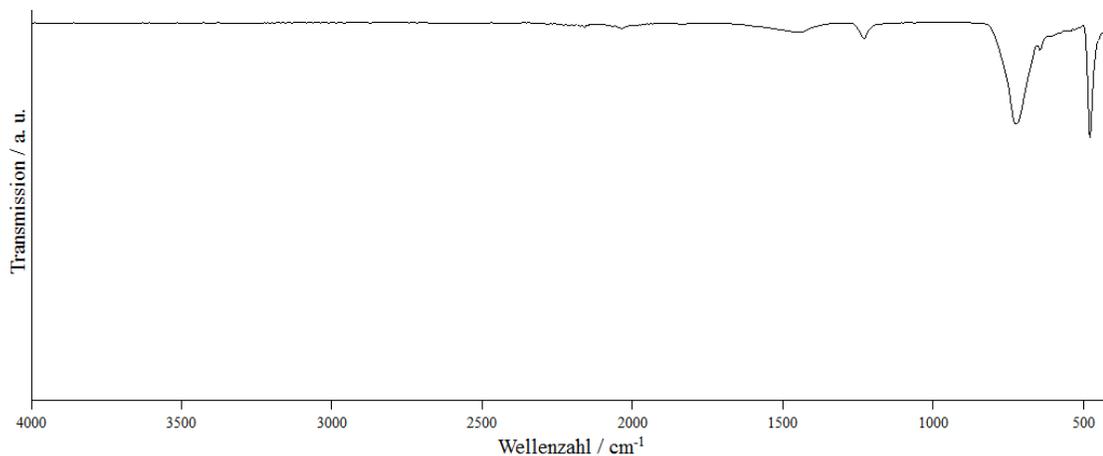


Abbildung 116. ATR-IR-Spektrum von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$, hergestellt aus KCl , SiO_2 und KMnO_4 , gemessen auf einem Diamantkristall. Die Banden des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anions sind bei 726 und 477 cm^{-1} , die des $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Anions bei 608 cm^{-1} und die des $[\text{HF}_2]^-$ -Anions bei 1446 und 1229 cm^{-1} zu beobachten.

Aufgrund der niedrigen Synthesetemperatur welche mit KMnO_4 möglich ist, wurde die Synthese von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ ebenfalls in einem Stahlnetzschiffchen durchgeführt, wobei bei maximal 200 °C fluoriert wurde und ebenfalls $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ mit KHF_2 als Verunreinigung erhalten wurde (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 117). Die Bildung von KHF_2 in allen hier beschriebenen Proben, kann trotz stöchiometrischer Einwaage damit erklärt werden, dass nicht sämtliches sich gebildetes SiF_4 direkt mit KF zu K_2SiF_6 umgesetzt wurde und gasförmig aus dem Ofen gespült wurde.

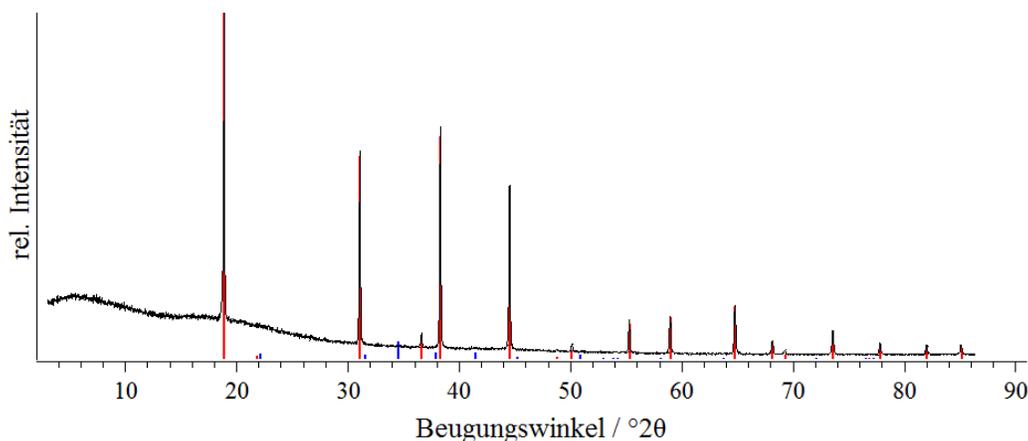


Abbildung 117. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ mit KMnO_4 bei 200 °C im Stahlnetzschiffchen. Das Diffraktogramm wurde zwischen röntgenamorphen Klebestreifen aufgenommen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2SiF_6 ^[268] in rot und KHF_2 ^[255] in blau abgebildet.

4.3.4.2.1.3 Synthese von $\text{Cs}_2\text{CrF}_6:\text{Mn}$

Ebenfalls wurde $\text{Cs}_2\text{CrF}_6:\text{Mn}$ durch direkte Fluorierung dargestellt. Anhand des Pulverröntgendiffraktogramms, welches in Abbildung 118 abgebildet ist, wurde gezeigt dass dies phasenrein erhalten wurde.

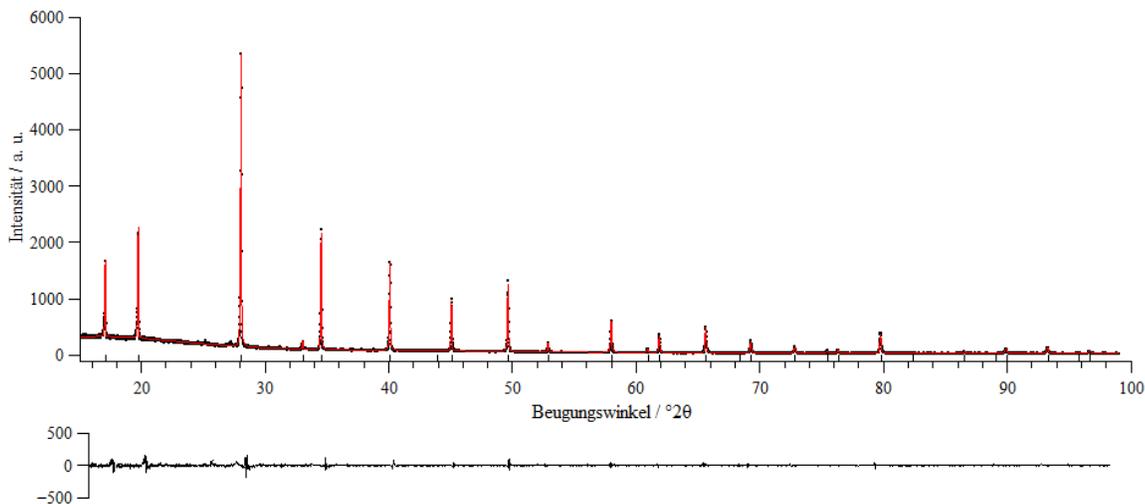


Abbildung 118. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Cs}_2\text{CrF}_6:\text{Mn}$ (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder, die Kurve darunter die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ zu $a = 8.9915(2) \text{ \AA}$, $V = 726.93(1) \text{ \AA}^3$ bei $GOF = 0,76$, $R_p = 4,64$ und $wRp = 6,33$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde nach *Berar & Baldinozz* angepasst. Der Untergrund wurde mit einem *Legendere*-Polynom mit 15 Termen angeglichen.

Die bestimmten Gitterparameter von $\text{Cs}_2\text{CrF}_6:\text{Mn}$ sind mit $a = 8.9915(2) \text{ \AA}$, $V = 726.93(1) \text{ \AA}^3$ im Vergleich zu $a = 8,991(2) \text{ \AA}$, $V = 726.79(2) \text{ \AA}^3$ der undotierten Verbindung (Abbildung 41, Kapitel 4.3.2.1.2.2) nicht signifikant anders. Da jedoch lediglich 4% der Cr^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen ersetzt wurden und der Ionenradius dieser mit $0,67 \text{ \AA}$ für Mn^{4+} und $0,69 \text{ \AA}$ für Cr^{4+} (jeweils mit sechs Liganden),^[213] nahezu gleich ist, ist dies zu erwarten. Die mit der UV-Handtaschenlampe beobachtete Lumineszenz war äußerst gering und die Probe konnte aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit nicht untersetzt bei der Firma OSRAM ankommen, so dass das Lumineszenzspektrum in Abbildung 119 von schlechter Qualität ist.

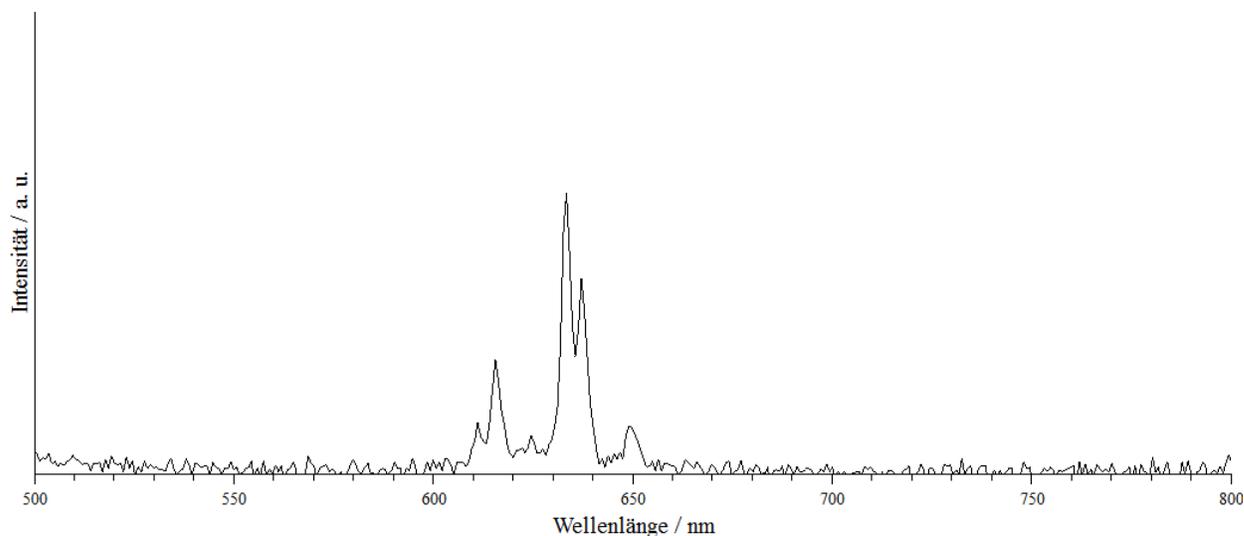


Abbildung 119. Lumineszenzspektrum von $\text{Cs}_2\text{CrF}_6:\text{Mn}$, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 460 nm. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 633 nm. Sechs Banden können beobachtet werden bei 610, 615, 624, 633, 637 und 649 nm und werden in Analogie zu den Banden bei KSF den Schwingungszuständen $\nu_4(t_{1u})$, $\nu_6(t_{2u})$, *zero-phonon-line* (ZPL), $\nu_6(t_{2u})$, $\nu_4(t_{1u})$ und $\nu_3(t_{1u})$ zugeordnet.^[7] Die $\nu_3(t_{1u})$ -Bande, welche knapp unterhalb von 600 nm zu erwarten wäre, wird aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnis nicht aufgelöst.

Dennoch kann das Maximum bei 633 nm beobachtet werden, was, genau wie die anderen fünf zu beobachtenden Banden, etwas rotverschoben im Vergleich zu $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ ist. Diese Banden können, analog zu denen von KSF den $\nu_4(t_{1u})$, $\nu_6(t_{2u})$, *zero-phonon-line* (ZPL), $\nu_6(t_{2u})$, $\nu_4(t_{1u})$ und $\nu_3(t_{1u})$ -Schwingungszuständen zugeordnet werden.^[7] Da die Intensität der Wahrnehmung des menschlichen Auges für rotes Licht mit steigender Wellenzahl rasch abnimmt,^[8,9] wäre eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen erstrebenswert, was mit dieser Verbindung nicht erreicht werden konnte. Dennoch handelt es sich hierbei um das bisher einzige beschriebene mit Mn^{4+} -Ionen substituierte Hexafluoridochromat(IV), wenn auch diese Verbindung, wie die meisten Chrom(IV)-Verbindungen, nicht sonderlich luftstabil ist und daher rasche Hydrolyse zeigt.

4.3.4.2.1.4 Synthesen von $A_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$)

Bei der Darstellung von $\text{Li}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ und $\text{Na}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ konnten in beiden Fällen unter UV-Licht lumineszierende Proben erhalten werden, wobei keine der Synthesen zu phasenreinen Produkten führte. Das Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 120 weist neben den Reflexen von Li_2HfF_6 Reflexe von HfF_4 und LiF , sowie einige nicht identifizierte Reflexe auf, so dass die Herkunft der Lumineszenz entweder auf $\text{Li}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ oder eine nicht identifizierte Verbindung zurückzuführen ist.

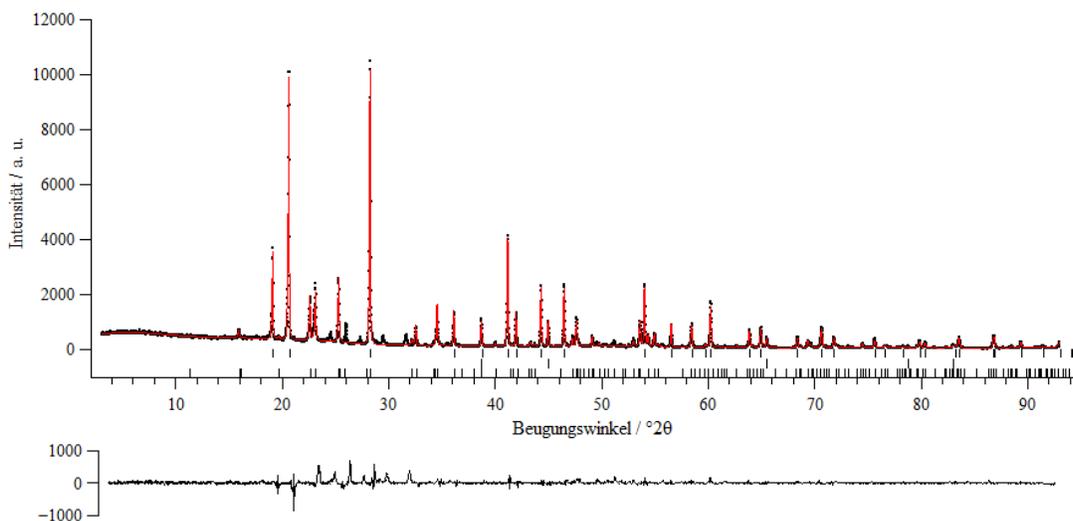


Abbildung 120. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms des Produkts der Synthese von $\text{Li}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ (schwarz), gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder, die oberste Reihe Li_2HfF_6 , die mittlere LiF und die unterste HfF_4 . Der Differenzplot befindet sich unter dem Diffraktogramm. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ zu $a = 4.9710(3)$, $c = 4.6427(4)$ Å, $V = 99.36(1)$ Å³ bei $GOF = 2,35$, $R_p = 8,67$ und $wR_p = 13,48$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen und der Untergrund wurde manuell angepasst. Die Atompositionen und Auslenkungsparameter der Atome wurden nicht verfeinert und alle auf 0.03 Å² fixiert. Einige wenige schwache Reflexe konnten keiner literaturbekannten Verbindung zugeordnet werden.

Das aufgenommene IR-Spektrum in Abbildung 121 ist von schlechter Qualität wobei dennoch Banden unterhalb von 500 cm^{-1} beobachtet werden können, die der Streckschwingungen des $[\text{HfF}_6]^{2-}$ -Anions zuzuordnen sind (Lit.: 490 und 448 cm^{-1}).^[293] Das Maximum des Lumineszenzspektrum in Abbildung 122 liegt bei 632 nm und ist damit um 1 nm verglichen mit KSF rotverschoben. Aufgrund der geringen Intensität der Lumineszenz ist das Lumineszenzspektrum von keiner guten Qualität, so dass nur vier Banden beobachtet werden und anhand dieser keine Aussage über die lumineszierende Verbindung getroffen werden kann.

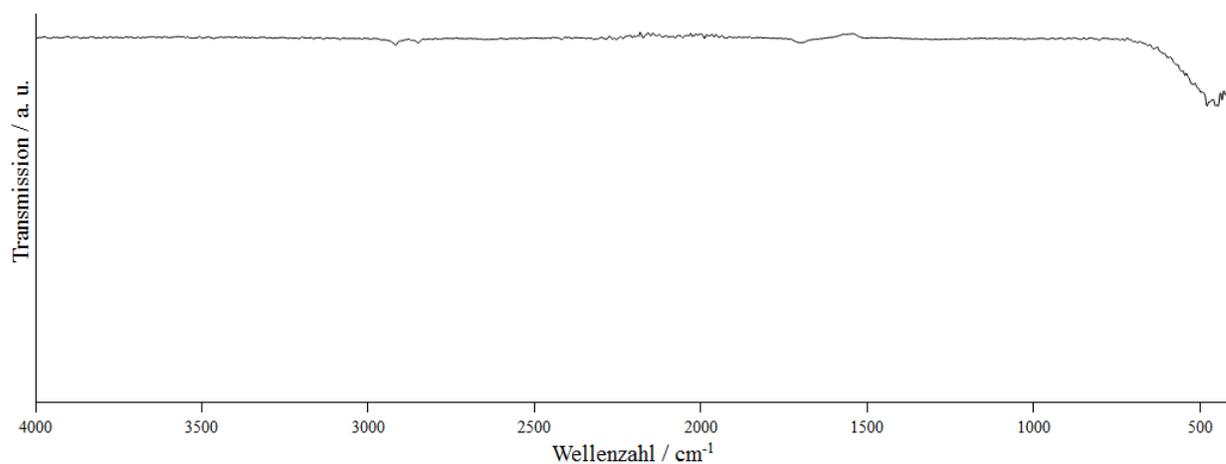


Abbildung 121. ATR-IR-Spektrum des Produkts der Synthese von $\text{Li}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$, gemessen auf einem Diamantkristall.

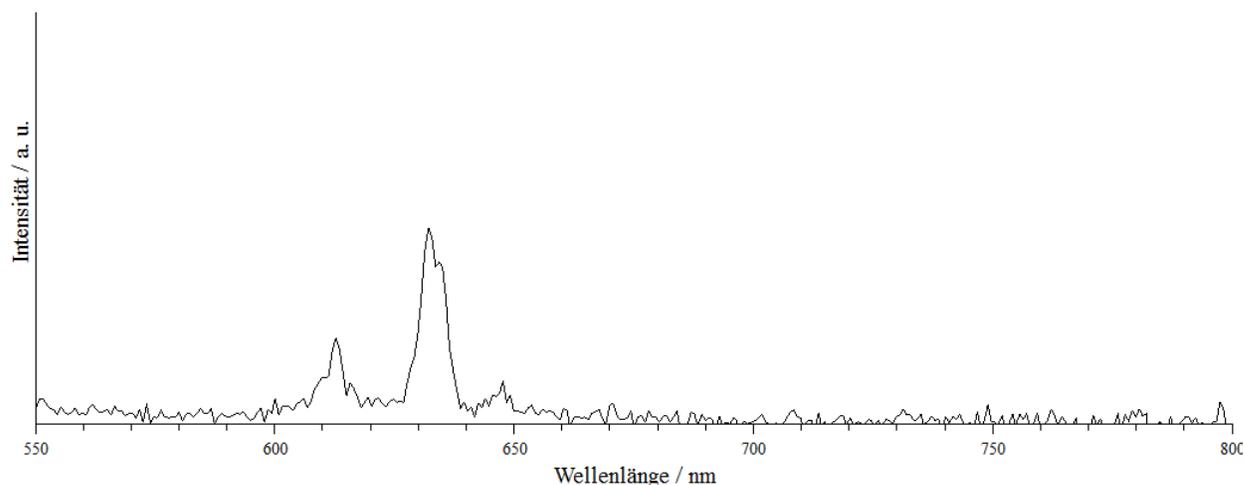


Abbildung 122. Lumineszenzspektrum von " $\text{Li}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ ", aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 500 nm . Das Lumineszenzmaximum liegt bei 632 nm . Außerdem können Banden bei 612 , 634 und 647 nm beobachtet werden.

Bei dem Produkt des Versuchs $\text{Na}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$ darzustellen handelt es sich laut dem Pulverröntgen-diffraktogramm in Abbildung 123 nicht um Na_2HfF_6 , sondern um ein Gemenge aus Na_3HfF_7 , $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$ und NaHF_2 . Daher ist auch bei diesem Versuch nicht klar von welcher der Verbindungen die beobachtete Lumineszenz stammt. Außerdem können ebenfalls kleine Reflexe einer unbekanntem Verbindung zusätzlich zu den drei beschriebenen Phasen beobachtet werden, womit die Lumineszenz der Probe auch von einer bisher nicht identifizierten Verbindung kommen kann.

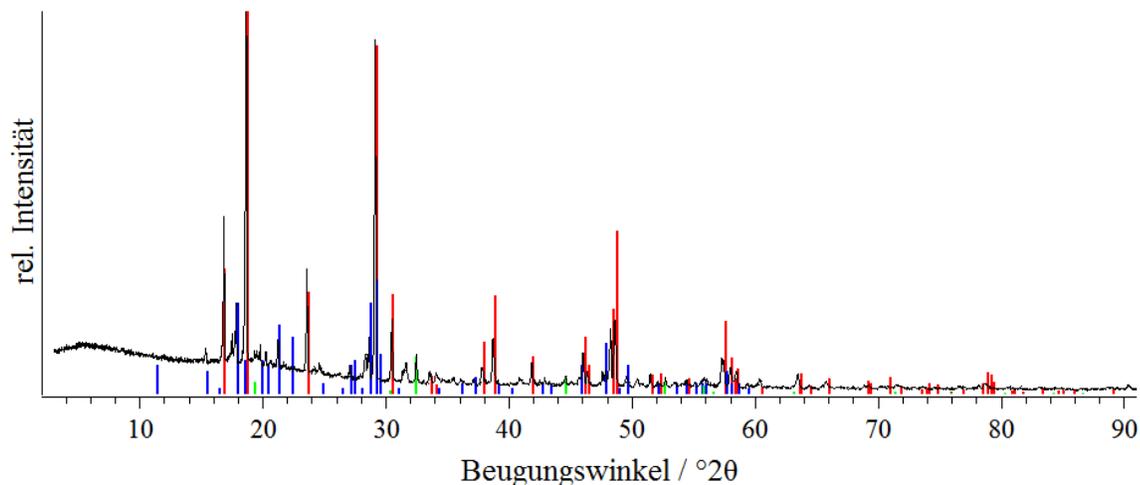


Abbildung 123. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{Na}_2\text{HfF}_6:\text{Mn}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Na_3HfF_7 ^[367] in rot und $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$ ^[368] in blau und NaHF_2 ^[267] in grün abgebildet.

Im IR-Spektrum in Abbildung 124 ist die intensivste Bande bei 446 cm^{-1} zu beobachten, welche im Bereich der Streckschwingung des $[\text{HfF}_6]^{2-}$ -Anions^[293] liegt und daher der Hf—F-Schwingungen in den erhaltenen Produkten zugeordnet wird. Ebenfalls kann die Bande bei 561 cm^{-1} einer Hf—F-Schwingung zugeordnet werden.^[293] Die Bande bei 604 cm^{-1} kann der F_{1u} -Mn—F-Streckschwingung eines $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Oktaeders zugeordnet werden, wohingegen die Bande bei 1211 cm^{-1} dem $[\text{HF}_2]^-$ -Anion zuzuordnen ist.^[260]

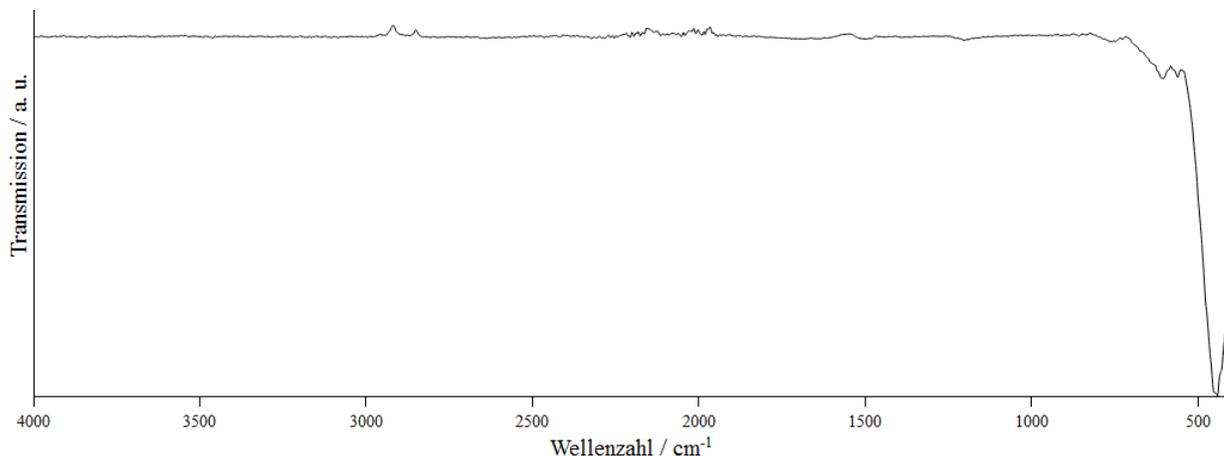


Abbildung 124. ATR-IR-Spektrum des Produkts der Synthese von $\text{Na}_2\text{Hf}_6:\text{Mn}$, welches Na_3HfF_7 , $\text{Na}_5\text{HF}_2\text{F}_{13}$ und NaHF_2 enthält, gemessen auf einem Diamantkristall. Die Banden knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} , welche ein Signal oberhalb der Basislinie der Transmission zeigen, sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

Im Lumineszenzspektrum in Abbildung 125 ist das Maximum bei 627 nm zu erkennen, was blauverschoben zu KSF ist, womit diese Verbindung ein potentieller Kandidat für eine Steigerung der Effizienz im Rotbereich einer LED wäre. Jedoch ist die Intensität äußerst gering, was an dem starken Rauschen der Messung im Vergleich zu den anderen Spektren gesehen werden kann. Aufgrund dieses Rauschens sind auch nur fünf Banden zu beobachten, wodurch eine Zuordnung der lumineszierenden Verbindung nicht möglich ist. So verbleibt es die in der Probe enthaltenen Verbindungen phasenrein darzustellen und einen Teil der Hf^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen um herauszufinden von welcher Verbindung die Lumineszenz kommt.

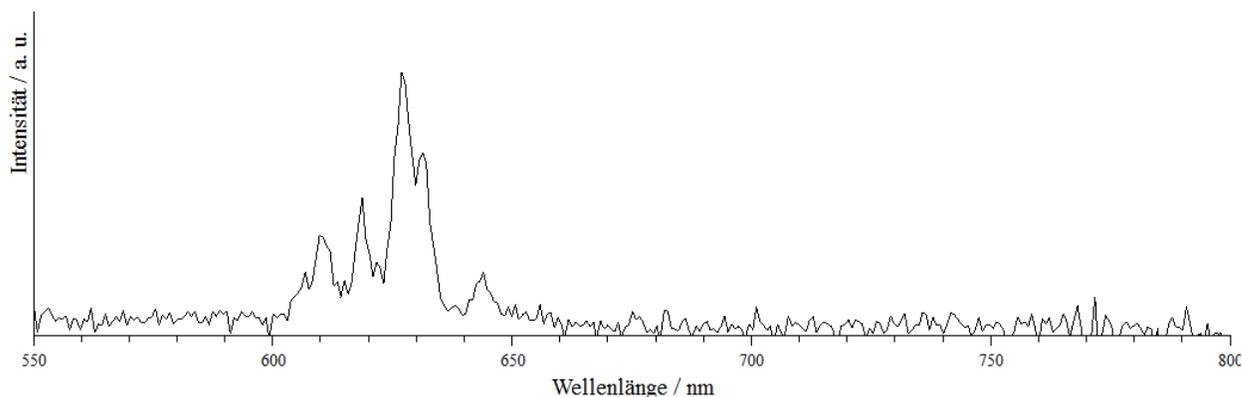


Abbildung 125. Lumineszenzspektrum von " $\text{Na}_2\text{Hf}_6:\text{Mn}$ " (beziehungsweise $\text{Na}_3\text{HfF}_7:\text{Mn}$ oder $\text{Na}_5\text{HF}_2\text{F}_{13}:\text{Mn}$), aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 470 nm . Das Lumineszenzmaximum liegt bei 627 nm . Fünf Banden können beobachtet werden bei $610, 619, 627, 632$ und 644 nm .

4.3.4.2.1.5 Syntheseversuch von $\text{K}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}$

Bei dem Versuch $\text{K}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}$ darzustellen, wurde ein unter UV-Licht lumineszierendes Produkt erhalten, jedoch konnten die Reflexe im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 126 keinem Kaliumfluoridostannat und auch keinem Aluminat oder KHF_2 zugeordnet werden. Daher kann keine Aussage über die lumineszierende Verbindung getroffen werden. Wie bei der erfolgreichen Synthese von $\text{Li}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}$ in Kapitel 4.3.4.2.1.1 wurde auch hier die Fluorierung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, womit unklar ist, warum die erhaltene Probe keinerlei Anzeichen für K_2SnF_6 zeigt. Daher sollte diese Synthese wiederholt und die Temperatur des Ofens genau überprüft werden um mögliche weitere Reaktionen, bei gegebenfalls zu hohen Temperaturen, oder eine unvollständige Reaktion, bei zu niedrigen Temperaturen, auszuschließen.

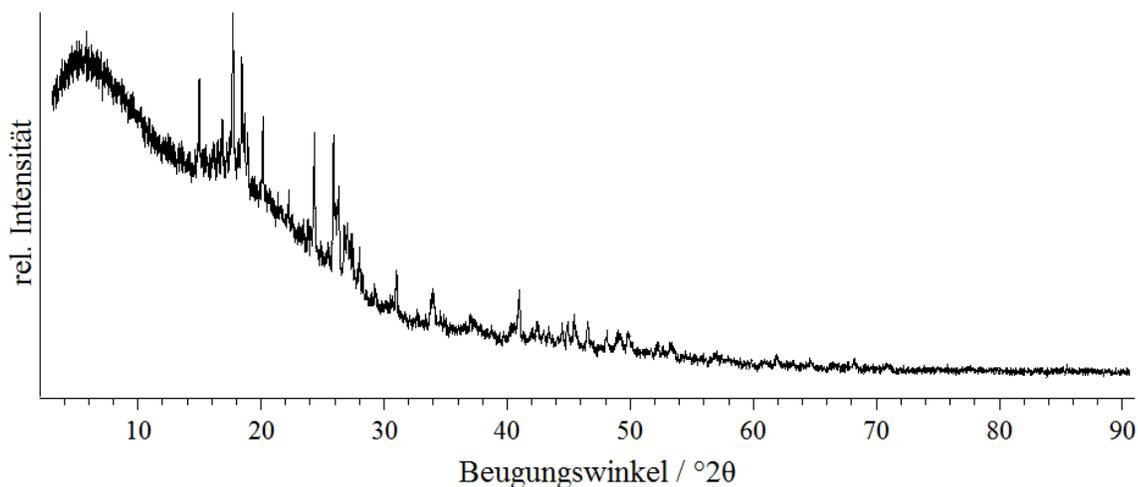


Abbildung 126. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{K}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen.

4.3.4.2.1.6 Synthese von $\text{K}_2\text{CeF}_6:\text{Mn}$

Auch bei dem Versuch $\text{K}_2\text{CeF}_6:\text{Mn}$ zu erhalten, wurde ein unter UV-Licht lumineszierendes Produkt erhalten, wobei jedoch ein Gemenge aus K_2CeF_6 und $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ entstand und daher auch hier eine klare Identifikation der lumineszierenden Verbindung nicht möglich ist (Abbildung 127). Wird das Pulverröntgendiffraktogramm des Versuchs undotiertes K_2CeF_6 zu erhalten mit dem hier erhaltenen verglichen (Abbildung 128), ist zu sehen, dass in beiden Fällen K_2CeF_6 und $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ erhalten wurde. Außerdem kann keine Verschiebung der Reflexlagen, trotz der stark unterschiedlichen Radien von Mn^{4+} - und Ce^{4+} -Ionen,^[213] beobachtet werden, womit auch durch diesen Vergleich nicht gesagt werden kann in welcher der beiden Verbindungen die Mn^{4+} -Ionen eingebaut wurden.

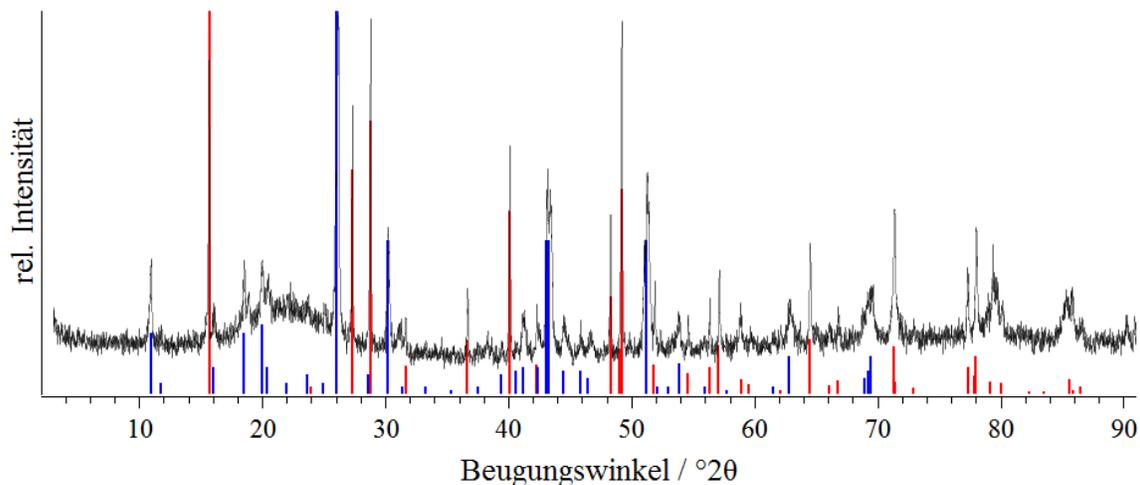


Abbildung 127. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{K}_2\text{CeF}_6:\text{Mn}$, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2CeF_6 ^[274] in rot und $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ ^[275] in blau abgebildet.

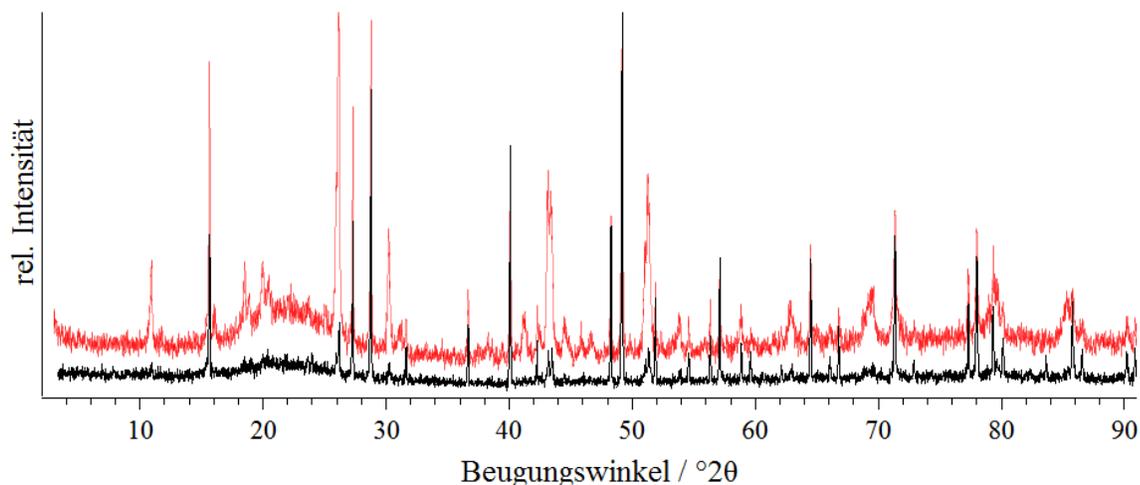


Abbildung 128. Vergleich der Pulverröntgendiffraktogramme von K₂CeF₆ in schwarz und K₂CeF₆:Mn in rot.

Im IR-Spektrum sind die intensivsten Banden bei 536 und 605 cm⁻¹ und eine kleine weitere Bande bei 740 cm⁻¹ zu beobachten. Für CeF₄ wurden Banden bei etwa 560 und 600 cm⁻¹ berichtet,^[369] wonach die beiden Banden bei 536 und 605 cm⁻¹ der Ce—F-Schwingungen zuzuordnen sind. Dennoch ist nicht klar ersichtlich zu welcher der vorhandenen Verbindungen diese Banden gehören, da die Banden beider Verbindungen an ähnlichen Positionen sein sollten. Die Mn—F-Schwingung trägt ebenfalls zur Intensität der Bande bei 605 cm⁻¹ bei, kann jedoch durch die geringe Intensität nicht aufgelöst werden.

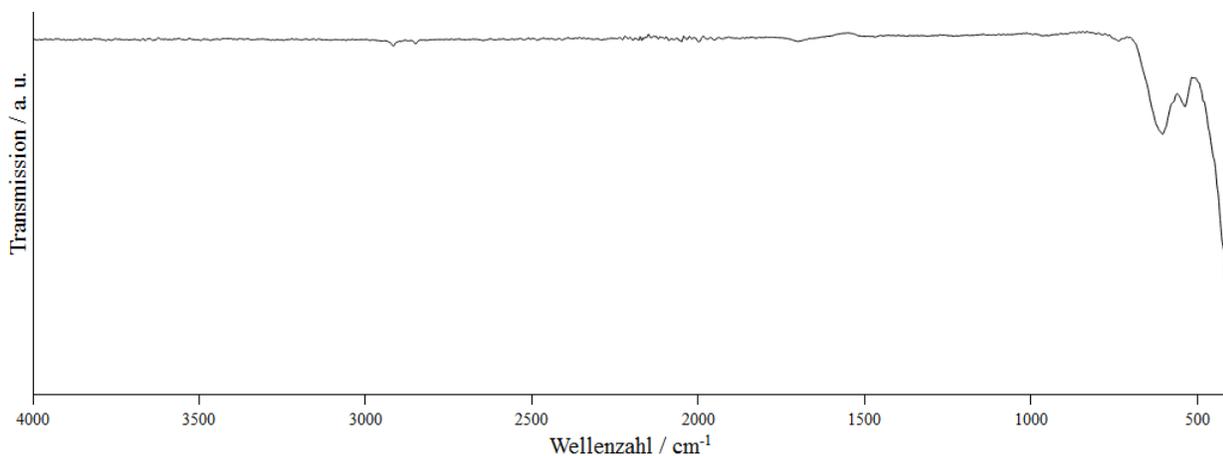


Abbildung 129. ATR-IR-Spektrum von K₂CeF₆:Mn, gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden knapp unterhalb von 3000 cm⁻¹ sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

Aufgrund weitgehendster Zersetzung der Probe beim Versand wurde das Lumineszenzspektrum, welches sich in Abbildung 130 befindet, mit dem Laser des *Raman*-Spektrometers aufgenommen. Das Lumineszenzmaximum konnte hier bei 627 nm beobachtet werden. Es sind weitaus mehr Banden als bei KSF zu beobachten, was aufgrund der anderen Symmetrie der Koordinationsumgebung des Mn^{4+} -Ions, unabhängig davon ob diese in K_2CeF_6 oder $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ eingebaut sind, zu erwarten ist. Denn das Ce-Atom in der Kristallstruktur von K_2CeF_6 ist zehnfach in Form eines dreifach-überkappten trigonalen Prisma umgeben und in $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$ in Form eines quadratischen Antiprisma. Von welchem dieser beiden Verbindungen die Lumineszenz kommt könnte daher eventuell anhand dieser Banden und einem quantenchemisch berechneten Lumineszenzspektrum unterschieden werden.

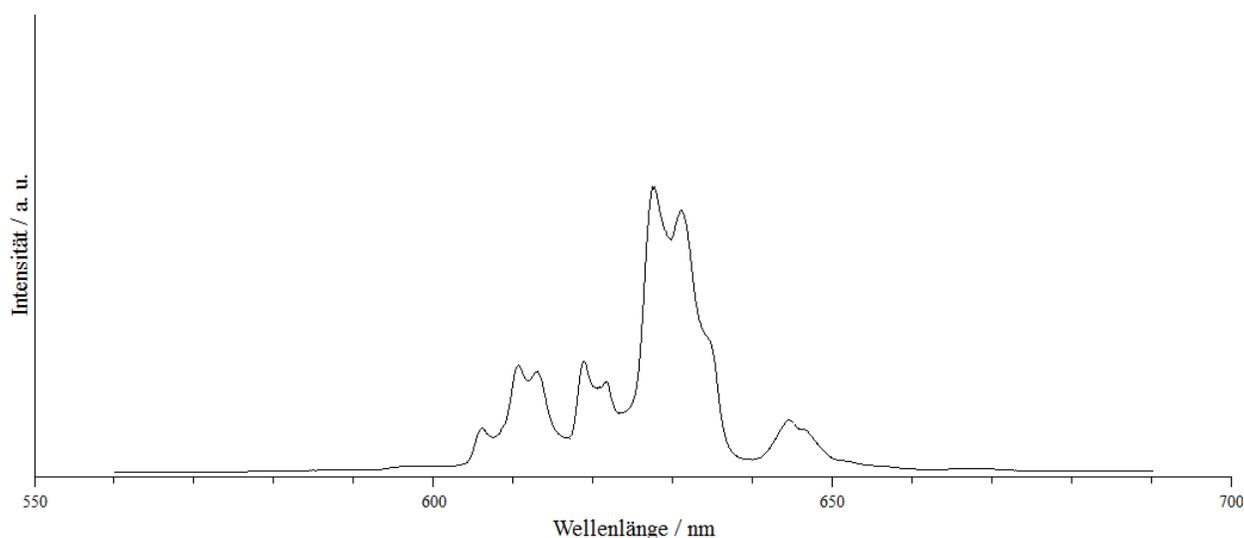


Abbildung 130. Lumineszenzspektrum von einem mit Mn^{4+} -Ionen dotiertem Gemenge aus K_2CeF_6 und $\text{K}_7\text{Ce}_6\text{F}_{31}$, angeregt mit einem 488 nm Laser. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 627 nm. Die weiteren Banden sind bei 606, 610, 613, 619, 621, 631 und 644 nm zu beobachten.

4.3.4.2.1.7 Synthese von $\text{CdZrF}_6:\text{Mn}$

Nachdem CdZrF_6 phasenrein erhalten werden konnte, was im kumulativen Teil der Arbeit beschrieben ist, wurde ebenfalls versucht $\text{CdZrF}_6:\text{Mn}$ zu erhalten. Als Produkt wurde eine unter UV-Licht lumineszierende Probe erhalten, jedoch ist im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 131 kein CdZrF_6 zu erkennen, und lediglich CdF_2 konnte anhand von Daten aus der Literatur zugeordnet werden.

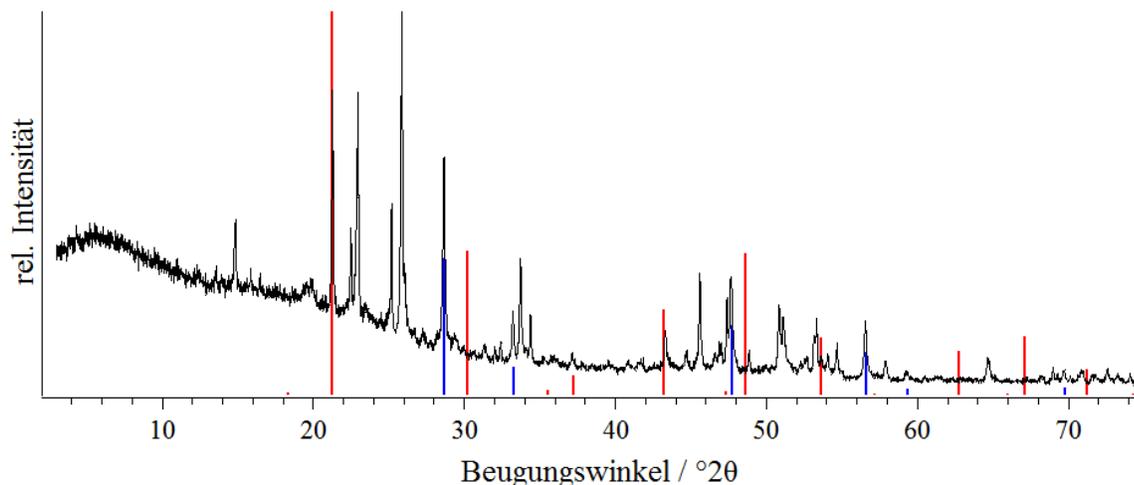


Abbildung 131. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{CdZrF}_6:\text{Mn}$ (schwarz), gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CdZrF_6 in rot und CdF_2 ^[282] in blau abgebildet.

Im IR-Spektrum ist lediglich eine breite Bande, mit einigen kleinen Schultern, mit dem Maximum knapp unterhalb von 500 cm^{-1} zu beobachten, welche einer $\text{Zr(IV)}\text{—F}$ -Schwingung zugeordnet werden kann.^[370] Dies zeigt jedoch lediglich dass die Umsetzung von $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zu einem Fluoridozirkonat(IV) stattgefunden hat, von welchem vermutlich, durch Einbau einiger Mn^{4+} -Ionen, die Lumineszenz der Probe ausgeht.

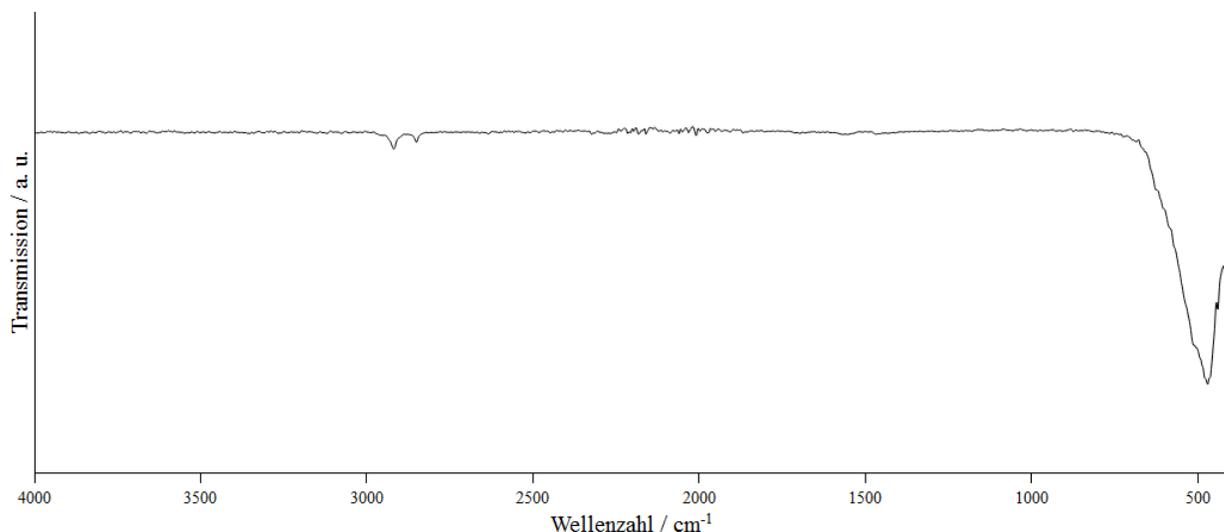


Abbildung 132. ATR-IR-Spektrum des Versuchs $\text{CdZrF}_6\text{:Mn}$ zu erhalten, gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

Anhand des Lumineszenzspektrums in Abbildung 133 kann immerhin die Aussage getroffen werden dass es sich um ein oktaedrisch koordiniertes Mn-Atom handeln müsste, da dieses Lumineszenzspektrum große Ähnlichkeiten mit denen von $\text{CaZrF}_6\text{:Mn}$ und anderen Hexafluoridozirkonaten(IV) aufweist. Insbesondere die beiden Banden bei 644 und 648 nm sind ebenfalls bei $\text{CaZrF}_6\text{:Mn}$ vorhanden, wohingegen bei KSF in diesem Bereich nur eine Bande zu beobachten ist. Ebenfalls sind hier einige Linien zwischen 614 und 630 nm vorhanden, wovon eine der ZPL zuzuordnen ist, welche so ebenfalls in anderen Mn^{4+} -dotierten Hexafluoridozirkonaten(IV) beobachtet werden. Das Maximum der Lumineszenz ist mit 630 nm nur gering blauverschoben zu dem von KSF, womit die Steigerung der Effizienz hier gering ausfallen dürfte.

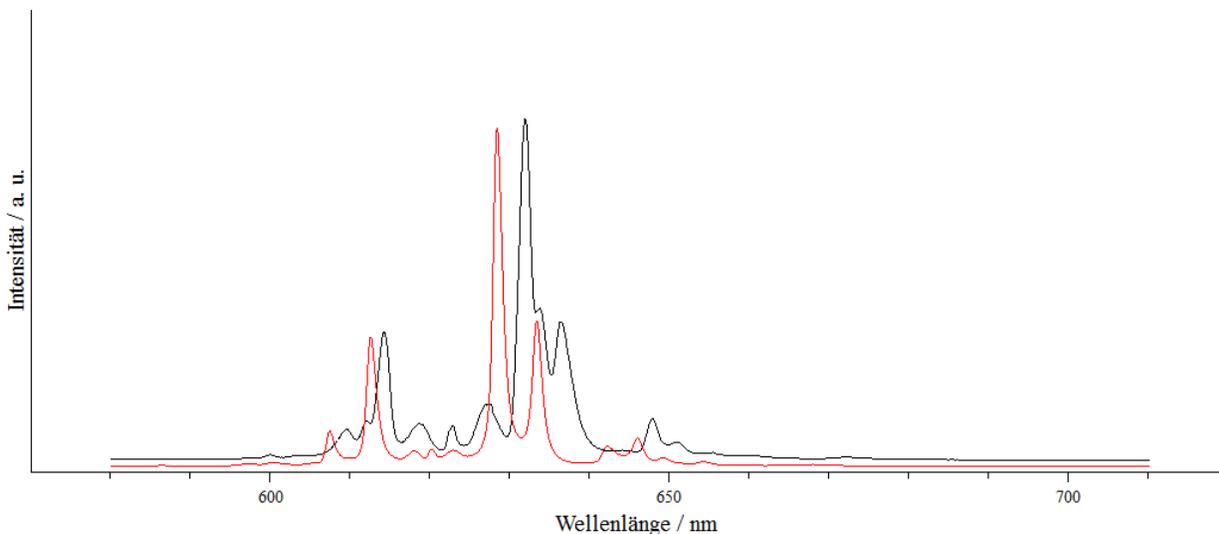


Abbildung 133. Lumineszenzspektrum von "CdZrF₆:Mn", angeregt mit einem 488 nm Laser (schwarz). Das Lumineszenzmaximum liegt bei 630 nm. Die weiteren Banden sind bei 609, 614, 635, 644 und 648 nm zu beobachten. In rot ist das Lumineszenzspektrum von CaZrF₆:Mn (ebenfalls mit einem 488 nm Laser angeregt) gezeigt.

Da die lumineszierende Verbindung in dieser Probe nicht abschließend geklärt werden kann und anhand des Pulverröntgendiffraktogramms ersichtlich ist, dass mehrere Verbindungen vorliegen, sollte dieser Versuch wiederholt werden und die Temperatur während der Synthese genauestens überprüft werden. Da die hier dargestellte Probe, wie auch die Probe für reines CdZrF₆ bei maximal 450 °C fluoriert wurde, könnte der Unterschied auf eine eventuell falsche Temperaturmessung, durch Verrutschen des Thermoelements, oder sublimiertes Produkt aus einer anderen Reaktion zurückgeführt werden. Um dies zu untersuchen, würde eine μ RFA oder EDX-Analyse besonders aufschlussreich sein, um die enthaltenen Elemente zu analysieren. Sofern die Synthesetemperatur zu hoch war, könnten Aluminiumverbindungen in der Probe vorhanden sein, sofern sie zu niedrig war, könnten noch größere Mengen eines Oxids nicht umgesetzt worden sein.

4.3.4.2.1.8 Syntheseversuch von $\text{SrGeF}_6\text{:Mn}$

Bei der Synthese von $\text{SrGeF}_6\text{:Mn}$ wurde eine unter UV-Licht lumineszierende Probe erhalten. Diese konnte anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 134 als SrF_2 identifiziert werden, wobei eine weitere unbekannte Phase beobachtet wurde. Da die Umsetzung von SrF_2 mit einer Mn-Verbindung im Fluorstrom zu keiner lumineszierenden Verbindung führte (vergleiche Kapitel 4.3.4.2.2.2), muss die beobachtete Lumineszenz von der nicht identifizierten Verbindung stammen. Eine Indizierung aus lediglich zwei Reflexen ist nicht sinnvoll und wurde daher nicht durchgeführt. Eine zweite dargestellte Probe zeigte ebenfalls Lumineszenz und die gleiche nicht identifizierte Phase. Zusätzlich konnte noch $\text{SrF}(\text{HF}_2)$ nachgewiesen werden (Abbildung 135).

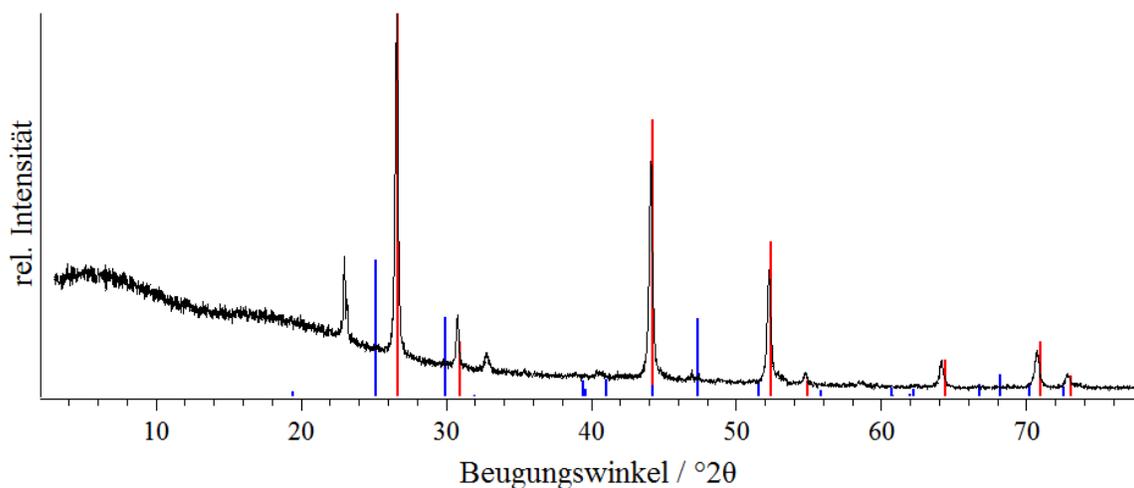


Abbildung 134. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{SrGeF}_6\text{:Mn}$ in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von SrF_2 ^[371] in rot und SrGeF_6 ^[283] in blau abgebildet.

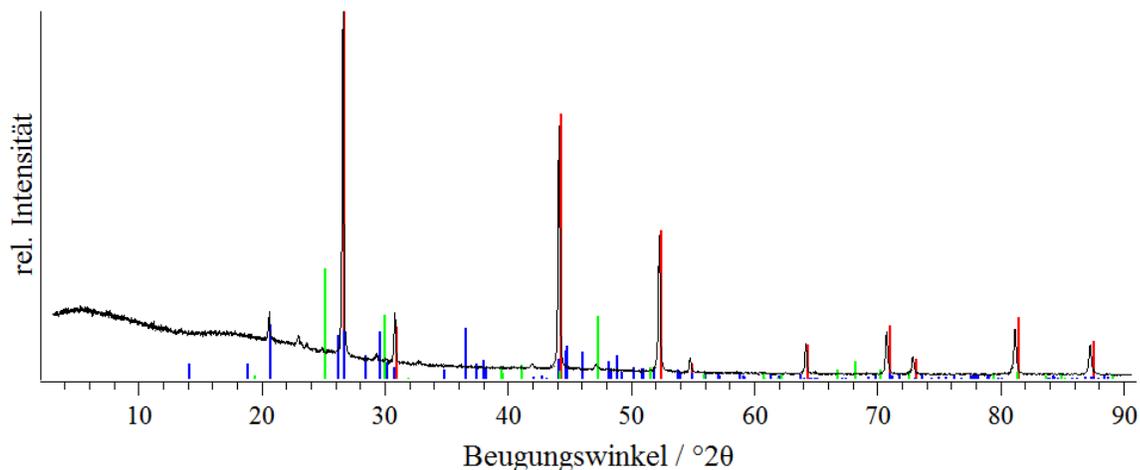


Abbildung 135. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{SrGeF}_6:\text{Mn}$ in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von SrF_2 ^[371] in rot, $\text{SrF}(\text{HF}_2)$ ^[291] in blau und SrGeF_6 ^[283] in grün abgebildet.

Die IR-Spektren der beiden Proben sind in Abbildung 136 und Abbildung 137 gezeigt und unterscheiden sich maßgeblich. So ist die intensivste Bande einmal bei 620 cm^{-1} und das andere Mal bei 572 cm^{-1} . Aufgrund dieser Unterschiede, kann anhand dieser beiden Spektren keine zuverlässige Aussage über die Probe getroffen werden und weitere Versuche, die hier dargestellte Verbindung zu charakterisieren, sollten angestrebt werden. So ist es sinnvoll die Synthese mit anderen Edukten, wie beispielsweise GeS_2 oder Ge-Pulver und SrCl_2 oder SrF_2 , sowie einem Ge-Überschuss zu wiederholen. So könnte überprüft werden ob diese bisher unbekannte Verbindung auch bei der Verwendung anderer Edukte entsteht und nicht auf Verunreinigungen oder unvollständige Fluorierung eines der verwendeten Edukte zurückzuführen ist. Der Überschuss an Germanium sollte gewählt werden, da in allen Proben immer mehr Sr als Ge verblieb und daher vermutlich GeF_4 aus dem Reaktionsraum verdampfte.

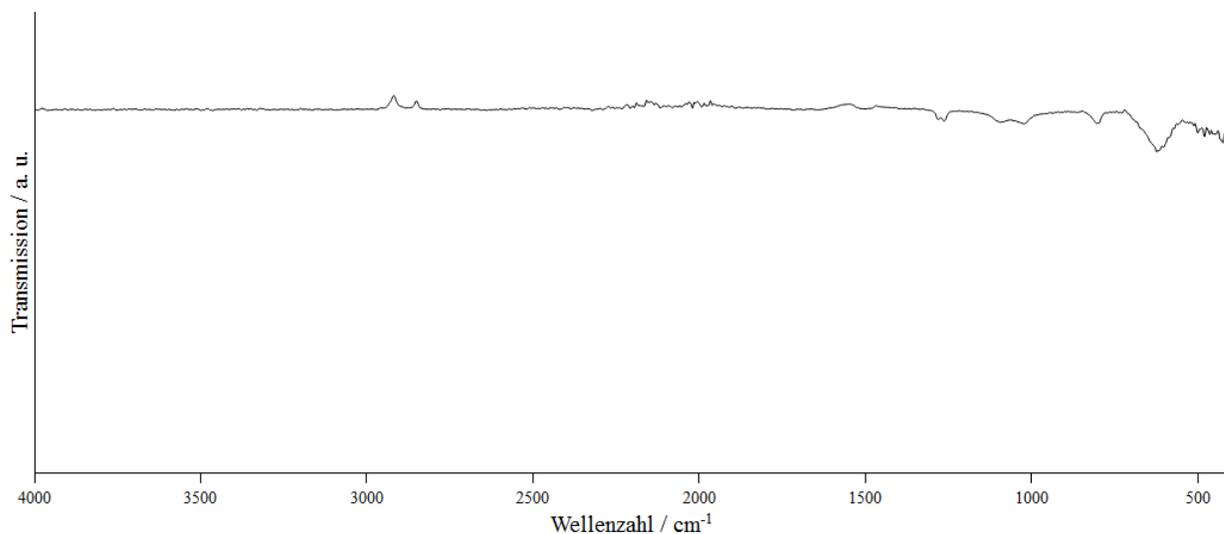


Abbildung 136. ATR-IR-Spektrum des Versuchs SrGeF₆:Mn zu erhalten, gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden knapp unterhalb von 3000 cm⁻¹ sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

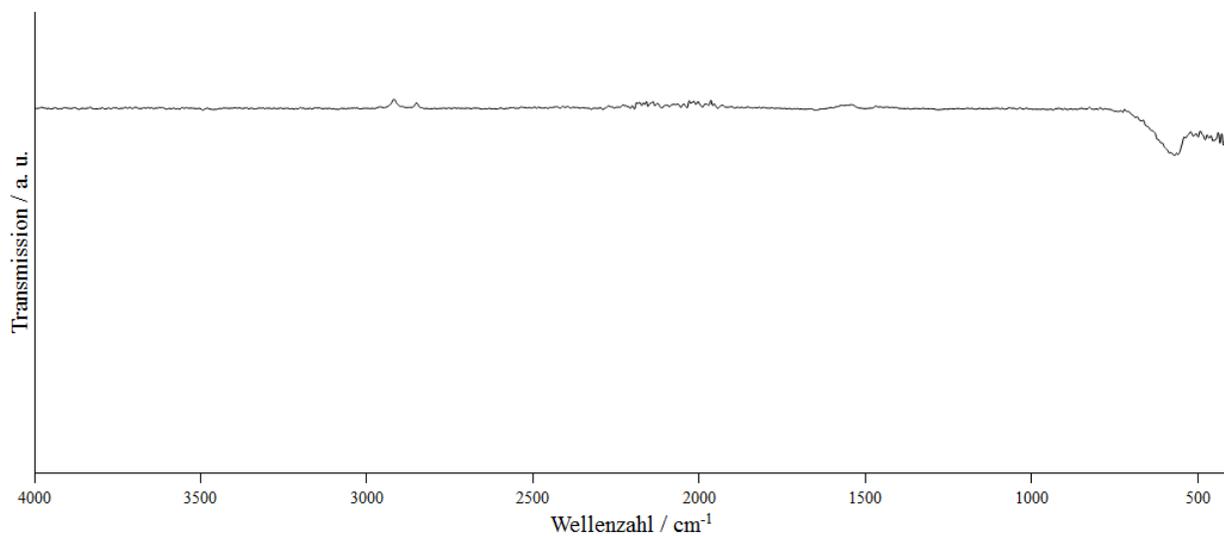


Abbildung 137. ATR-IR-Spektrum des Versuchs SrGeF₆:Mn zu erhalten, gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden knapp unterhalb von 3000 cm⁻¹ sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

Aufgrund von Zersetzung der Probe und sehr schwacher Intensität der üblichen Lumineszenzmessung bei der Firma OSRAM wurde auch von dieser Probe ein Lumineszenzspektrum mit dem Laser des *Raman*-Spektrometers aufgenommen. An diesem Spektrum in Abbildung 138 ist zu erkennen, dass die Bandenaufteilung keine große Ähnlichkeit zu der des $\text{MgGeF}_6:\text{Mn}$ aufweist und daher eine andere Koordinationsumgebung vorhanden sein müsste. Die Intensität der Lumineszenz ist auch mit dem intensiven Laser nicht sehr hoch gewesen, so dass die lumineszierende Verbindung nur in geringen Mengen erzeugt wurde oder diese eine sehr schlechte Emission zeigt. Mit 630 nm ist das Lumineszenzmaximum leicht blauverschoben zu dem von KSF, wobei diese Bande nur minimal intensiver als die breitere bei 634 nm ist.

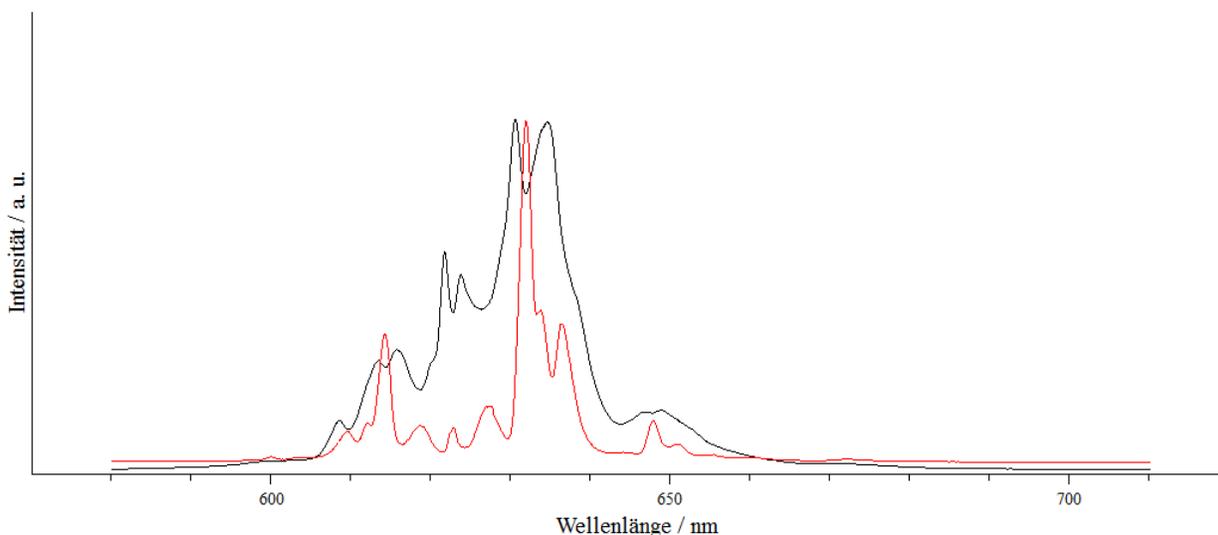


Abbildung 138. Lumineszenzspektrum von " $\text{SrGeF}_6:\text{Mn}$ ", angeregt mit einem 488 nm Laser (schwarz). Das Lumineszenzmaximum liegt bei 630 nm. Die breite Bande daneben bei 634 nm. In rot ist das Lumineszenzspektrum von $\text{MgGeF}_6:\text{Mn}$ dargestellt (ebenfalls mit dem 488 nm Laser angeregt).

4.3.4.2.1.9 Synthese von BaGeF₆:Mn

BaGeF₆:Mn ist bereits literaturbekannt und wurde nun erstmals durch direkte Fluorierung erhalten.^[372] Im Vergleich zu den bisher berichteten drei Banden für BaGeF₆:Mn kann im Lumineszenzspektrum in Abbildung 139 eine Aufspaltung der intensivsten Bande beobachtet werden.

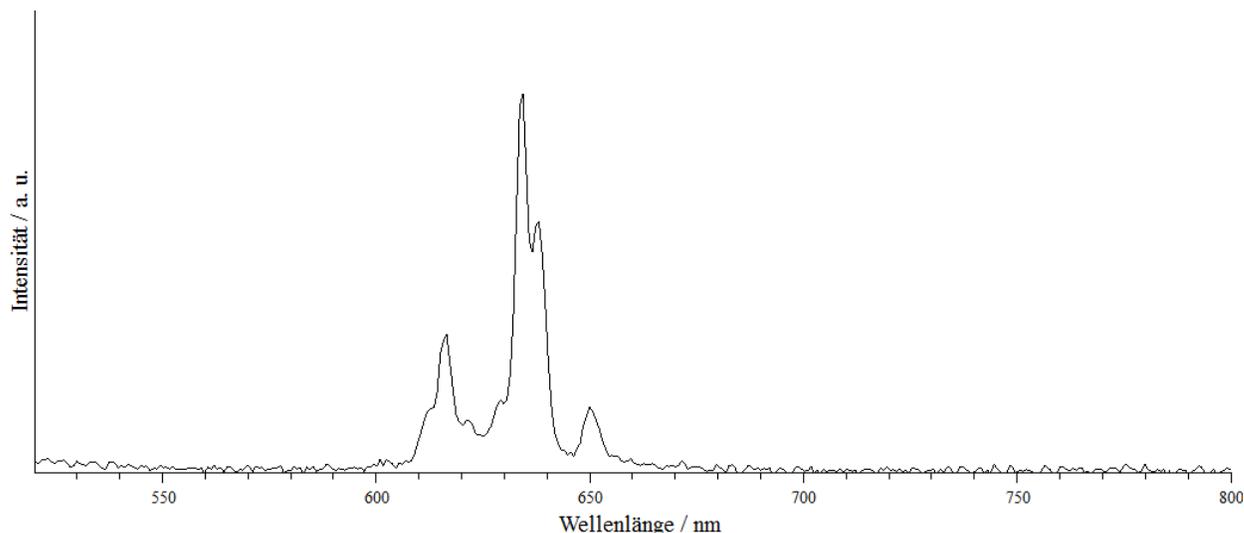


Abbildung 139. Lumineszenzspektrum von BaGeF₆:Mn, aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 470 nm. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 634 nm. Die weiteren Banden liegen bei 615, 638 und 649 nm. In der Literatur konnten die beiden intensivsten Banden nicht aufgelöst werden, so dass hier nur drei Banden bei 615, 634 und 649 nm beobachtet wurden.^[372]

Im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 140 sind Reflexe von BaGeF₆, BaF₂ und BaF(HF₂) zu sehen. Das aufgenommene IR-Spektrum der Probe befindet sich in Abbildung 141 und zeigt die Ge—F Streckschwingung des [GeF₆]²⁻-Oktaeders bei 589 cm⁻¹^[373] und die Banden der Streck- und Deformationsschwingung des [HF₂]⁻-Anions bei 1160 und 1625 cm⁻¹,^[260] wobei zusätzlich kleine Banden bei 726 und 2416 cm⁻¹ vorhanden sind, welche keiner der kristallinen Produkte zugeordnet werden konnten. Der Ba²⁺-Überschuss ist vermutlich auf GeF₄ zurückzuführen, welches während der Synthese verdampfte und somit nicht zur Bildung der Zielphase zur Verfügung stand. Um diese phasenrein zu erhalten, könnte ein Überschuss an GeO₂ eingesetzt werden, da überschüssiges GeF₄ voraussichtlich ebenfalls den Reaktionsraum verlässt und damit nicht stören sollte.

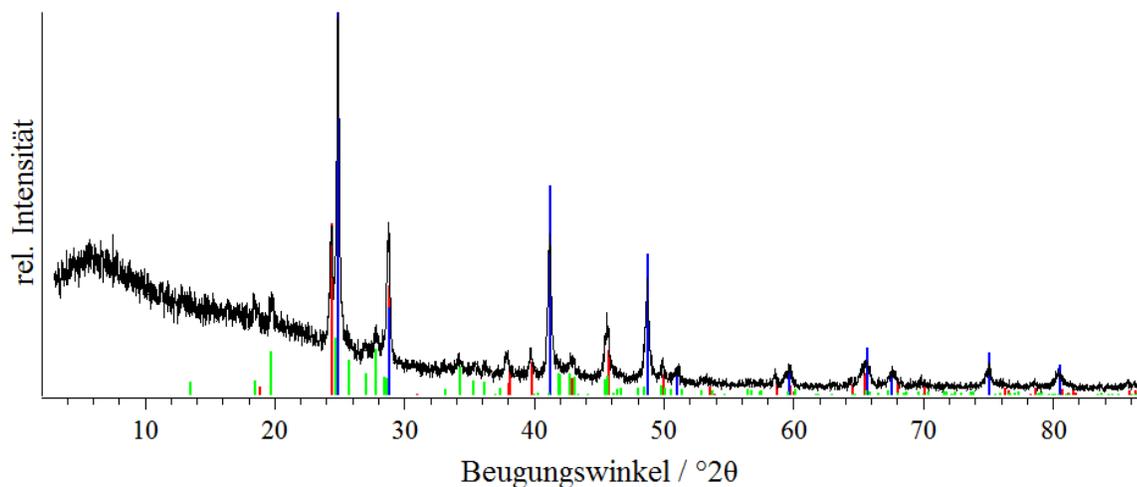


Abbildung 140. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}$ (BaSiF6-Typ, $R\bar{3}m$, Nr. 166) in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von BaGeF_6 [228] in rot, BaF_2 [374] in blau und $\text{BaF}(\text{HF}_2)$ [291] in grün abgebildet.

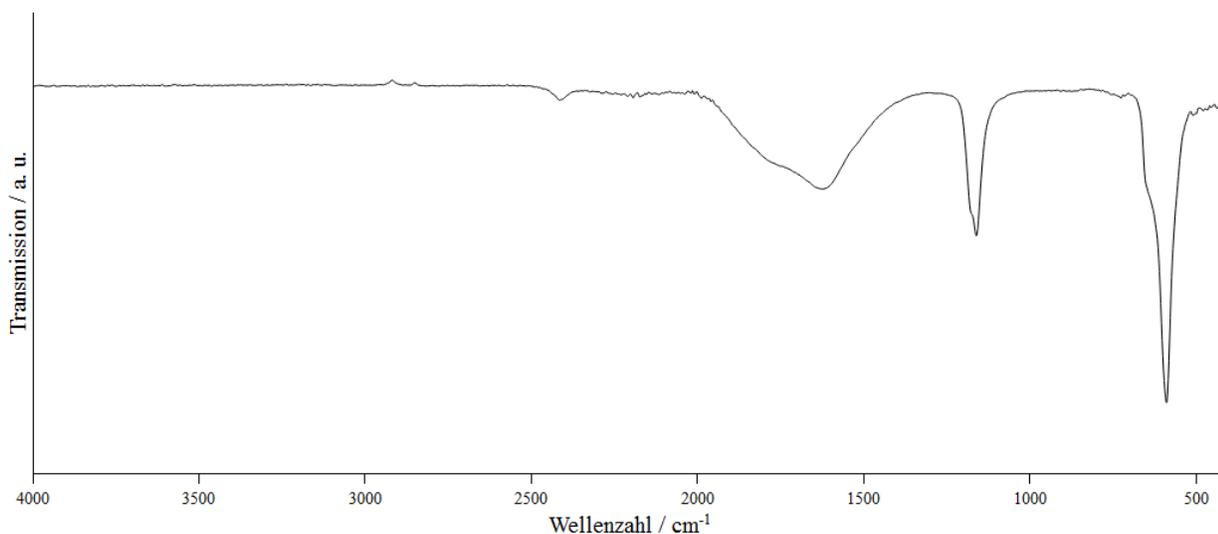


Abbildung 141. ATR-IR-Spektrum von $\text{BaGeF}_6:\text{Mn}$, gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden knapp unterhalb von 3000 cm^{-1} sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

4.3.4.2.1.10 Synthese von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}:\text{Mn}$

Wie bereits in Kapitel 4.3.2 beschrieben, konnte $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ phasenrein dargestellt werden und trotz der zweifach überkappten trigonal prismatischen Umgebung der Zr-Atome wurde ein Teil dieser Atome durch Mn^{4+} -Ionen ersetzt. Hierbei konnten jedoch keine phasenreinen Produkte erhalten werden. So ist in der Probe bei welcher 1 % der Zr-Atome durch Mn-Atome ersetzt wurden, neben den Reflexen von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ auch Rb_2ZrF_6 im Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 142) zu beobachten. Die zweite Probe, bei welcher der Mangengehalt 5 % entspricht besteht aus $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$, Rb_2ZrF_6 und RbZrF_5 . Die Gitterparameter der dotierten Verbindung wurden anhand der Probe bei welcher etwa 5 % der Zr-Atome durch Mn-Atome ersetzt wurden mit einer *Le Bail*-Anpassung (Abbildung 143) bestimmt und betragen für $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}:\text{Mn}$ $a = 7.7980(5)$, $b = 11.2089(7)$, $c = 11.4999(7)$ Å, $\beta = 98,509(5)^\circ$, $V = 994,1(1)$ Å³. Im Vergleich zu den Gitterparametern von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ mit $a = 7,8737(2)$, $b = 11,2370(3)$, $c = 11,5242(3)$ Å, $\beta = 98,287(1)^\circ$, $V = 1008,98(5)$ Å³ ist eindeutig eine kleinere Zelle festzustellen. Diese ist plausibel, da das Mn^{4+} -Ion mit 0.67 Å einen wesentlich kleineren Radius als das Zr^{4+} -Ion mit 0.86 Å besitzt und zeigt,^[213] dass Teile der Zr-Atome dieser Phase durch Mn-Atome substituiert wurden.

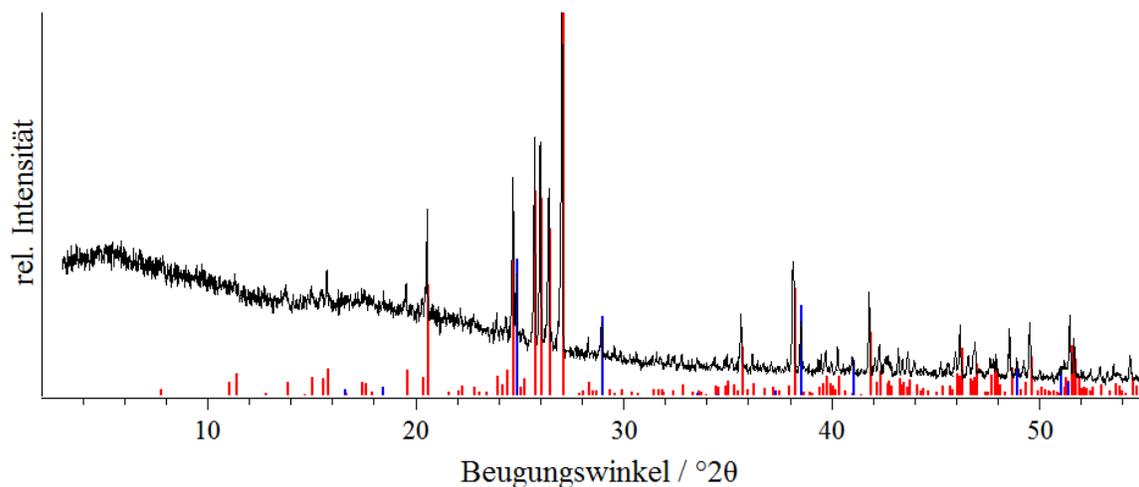


Abbildung 142. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}:\text{Mn}$ in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ ^[304] in rot und Rb_2ZrF_6 ^[306] in blau abgebildet.

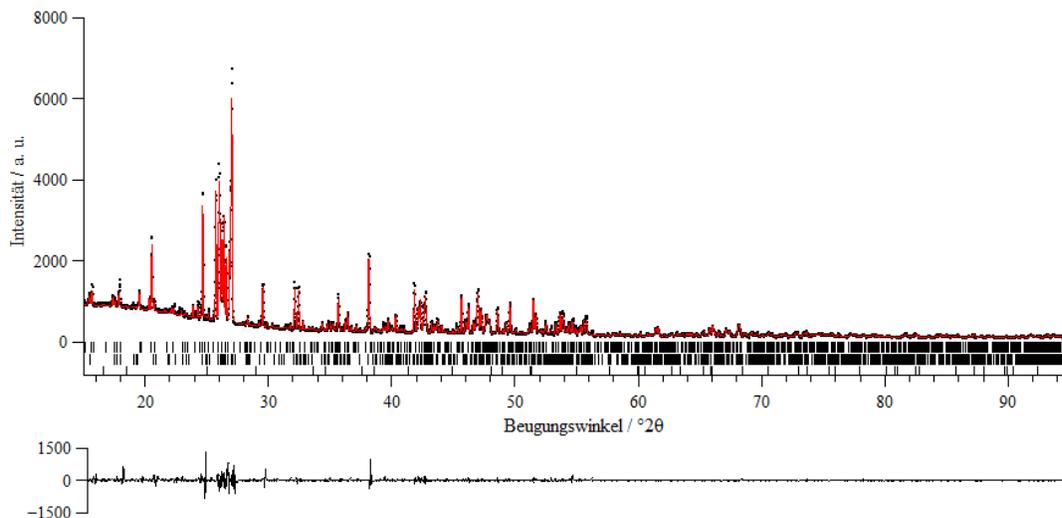


Abbildung 143. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}:\text{Mn}$ (schwarz), gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die verfeinerten Reflexpositionen wieder, oben $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$,^[304] in der Mitte RbZrF_5 ($P\bar{1}$)^[305] und unten Rb_2ZrF_6 ($P\bar{3}m1$)^[306]. Die Differenzkurve zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten befindet sich unter dem Diffraktogramm. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $P12_11$ zu $a = 7.7980(5)$, $b = 11.2089(7)$, $c = 11.4999(7)$ Å, $\beta = 98,509(5)^\circ$, $V = 994,1(1)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293$ K bei $GOF = 2,02$ $Rp = 7,01$ und $wRp = 10,60$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst.

Anhand des Lumineszenzspektrum, welches in Abbildung 144 gezeigt ist, kann angenommen werden, dass jedoch eher $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$ für die Lumineszenz verantwortlich ist. Diese Annahme wird getroffen, da die Aufteilung der fünf intensivsten Banden zu jenen in KSF identisch ist und in $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ im Gegensatz zu KSF und Rb_2ZrF_6 keine oktaedrische Umgebung um das Zr-Atom, und demnach auch um die Mn^{4+} -Ionen, vorhanden ist, womit das Lumineszenzspektrum anders aussehen müsste als in dem Fall einer oktaedrischen Umgebung. Außerdem ist das Lumineszenzmaximum mit 630 nm nahezu identisch zu dem in der Literatur angegeben mit 629 nm.^[27]

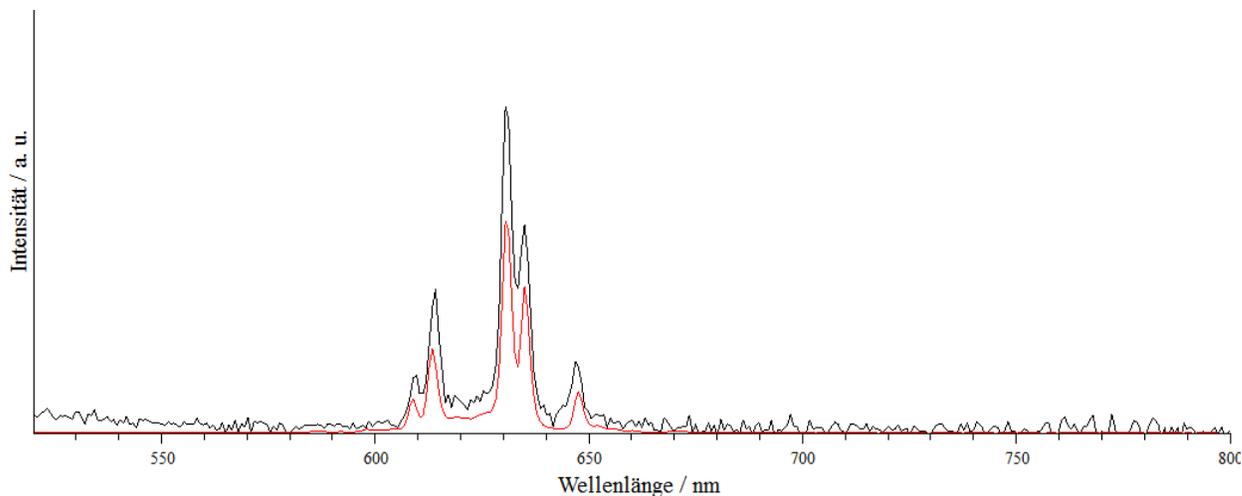


Abbildung 144. Lumineszenzspektrum von "Rb₅Zr₄F₂₁:Mn", aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 460 nm. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 630 nm. Die weiteren Banden liegen bei 609, 613, 634 und 647 nm. In rot ist das Lumineszenzspektrum von KSF zum Vergleich ebenfalls abgebildet.

4.3.4.2.1.11 Synthese von Ca₅Zr₃F₂₂:Mn

Bei dem Versuch Ca₅Zr₃F₂₂:Mn herzustellen, wurde eine unter UV-Licht lumineszierende Probe erhalten. Im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 145 ist etwas CaZrF₆ und CaF₂, neben einigen nicht zuzuordnenden Reflexen zu beobachten.

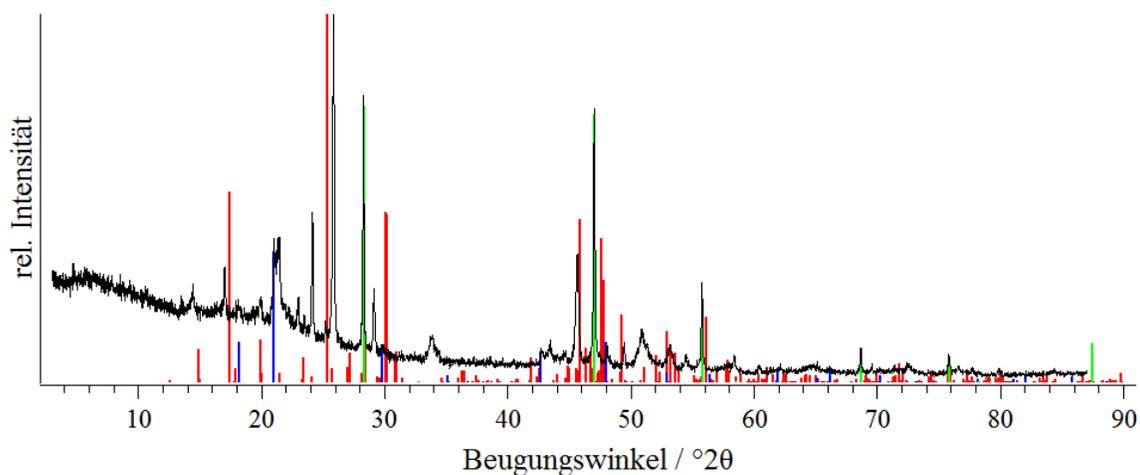


Abbildung 145. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von "Ca₅Zr₃F₂₂:Mn" in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von Ca₅Zr₃F₂₂^[375] in rot, CaZrF₆^[376] in blau und CaF₂^[284] in grün abgebildet.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Das Lumineszenzspektrum in Abbildung 146 unterscheidet sich von dem von $\text{CaZrF}_6:\text{Mn}$, so dass die Lumineszenz nicht von diesem kommt. Aufgrund der Aufteilung der Banden, im Vergleich zu KSF und $\text{CaZrF}_6:\text{Mn}$ ist davon auszugehen dass die Mn^{4+} -Ionen in der lumineszierende Verbindung eine oktaederähnliche Koordination aufweisen. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 631 nm, so wie auch das von KSF, womit kein Vorteil gegenüber KSF zu erwarten wäre und das blauverschobene und wesentlich sauberer darzustellende $\text{CaZrF}_6:\text{Mn}$ daher klar zu bevorzugen ist.

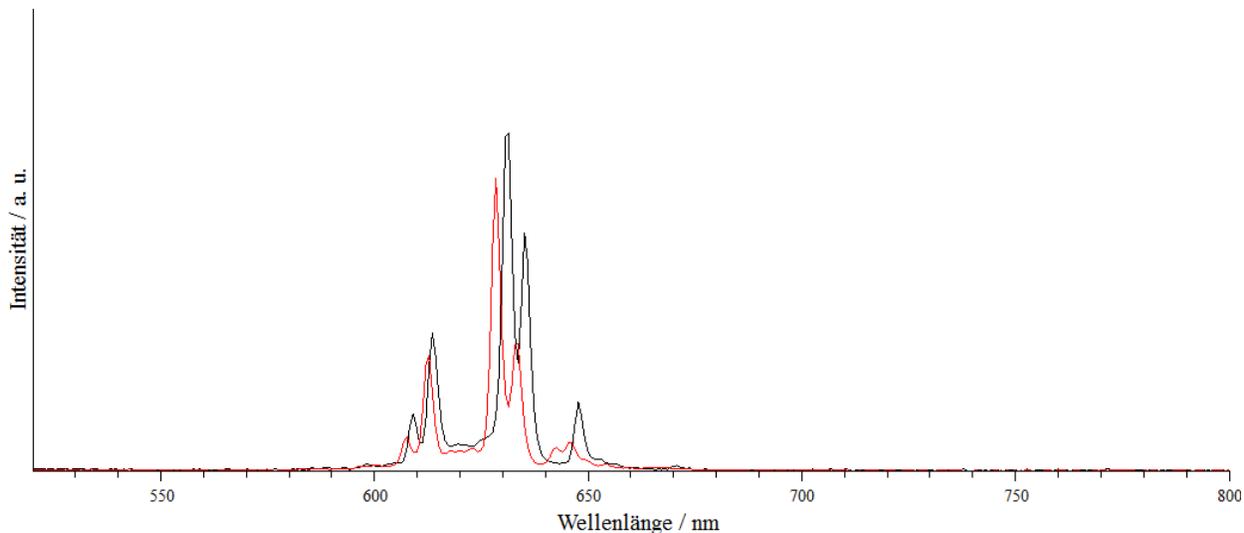


Abbildung 146. Lumineszenzspektrum von " $\text{Ca}_5\text{Zr}_3\text{F}_{22}:\text{Mn}$ ", aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 460 nm. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 630 nm. Die weiteren Banden liegen bei 609, 613, 634 und 647 nm. In rot das Lumineszenzspektrum von $\text{CaZrF}_6:\text{Mn}$ zum Vergleich.

4.3.4.2.1.12 Synthese von $\text{RbCaZrF}_7:\text{Mn}$

Da RbCaZrF_7 durch direkte Fluorierung erhalten wurde sollte auch bei diesem ein Teil der Zr-Atome durch Mn^{4+} -Ionen ersetzt werden. Hierbei wurden unter UV-Licht lumineszierende Proben erhalten, deren Pulverröntgendiffraktogramme in Abbildung 147 und Abbildung 148 gezeigt sind. An diesen ist zu erkennen, dass die erhaltenen Produkte nicht phasenrein sind und Rb_2ZrF_6 und CaF_2 in beiden Proben, neben RbCaZrF_7 entstanden sind. Die Abbildung 148 zeigt das Pulverröntgendiffraktogramm einer Probe in welcher 10 % der Zr^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen ersetzt wurden und weist keine signifikante Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu der anderen Probe, in welcher lediglich 1 % der Zr^{4+} -Ionen ersetzt wurden, auf. Jedoch sind im Pulverröntgendiffraktogramm dieser Probe klar Reflexe von Rb_2MnF_6 zu erkennen, womit nicht sämtliche Mn^{4+} -Ionen in ein Fluoridozirkonat eingebaut wurden.

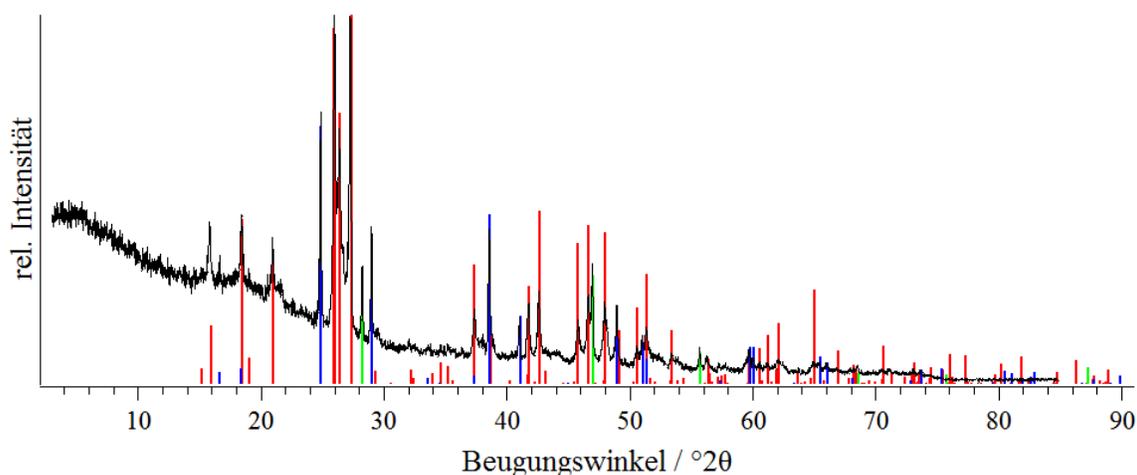


Abbildung 147. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{RbCaZrF}_7:\text{Mn}$ mit 1 % Mn^{4+} -Ionen in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von RbCaZrF_7 [248] in rot, Rb_2ZrF_6 [306] in blau und CaF_2 [284] in grün abgebildet.

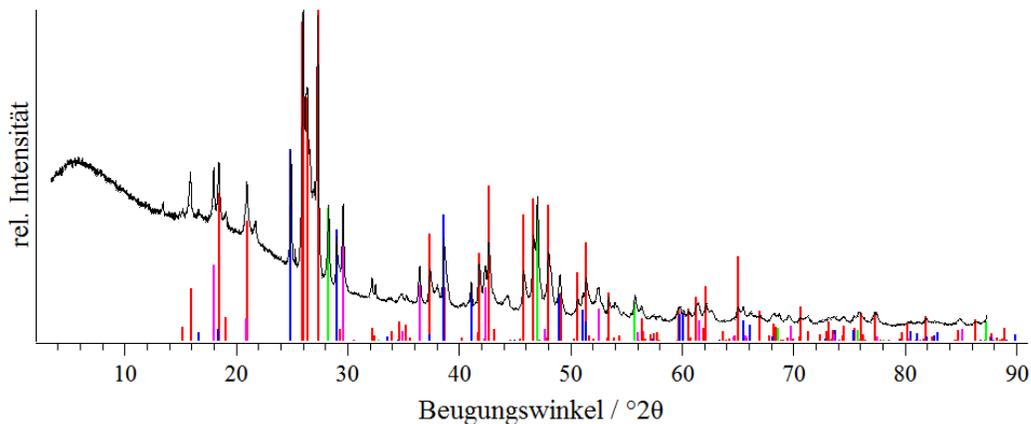


Abbildung 148. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von $\text{RbCaZrF}_7:\text{Mn}$ mit 10% Mn^{4+} -Ionen in schwarz, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von RbCaZrF_7 ^[248] in rot, Rb_2ZrF_6 ^[306] in blau, CaF_2 ^[284] in grün und Rb_2MnF_6 ^[377] in magenta abgebildet.

Das Lumineszenzspektrum in Abbildung 149 zeigt das Maximum bei 631 nm und eine Bandenaufteilung wie sie im $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$ oder auch KSF vorkommt.^[27] Das Lumineszenzmaximum für $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$ wird bei 629 nm angegeben,^[27] wobei der Unterschied womöglich auf unterschiedliche Messbedingungen zurückzuführen ist. Daher sollte $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$ ebenfalls dargestellt und mit dem Spektrum dieser Verbindung verglichen werden. Anhand dieser Messung sollte dann die Aussage möglich sein, ob die Lumineszenz dieser Probe von $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}$ oder eine andere Verbindung stammt.

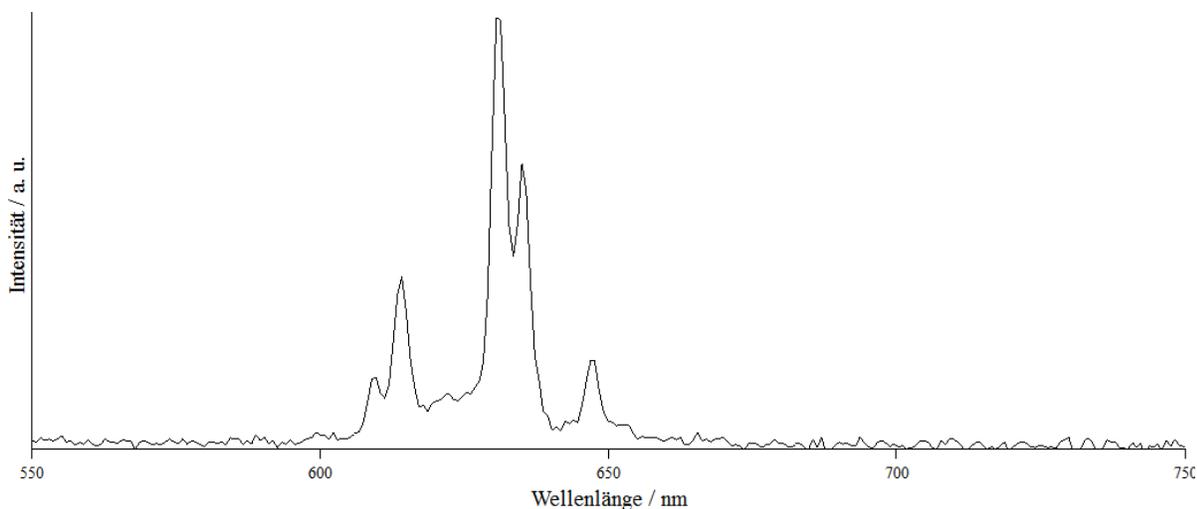


Abbildung 149. Lumineszenzspektrum von " $\text{RbCaZrF}_7:\text{Mn}$ ", aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 460 nm. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 631 nm. Die weiteren Banden sind bei 609, 614, 621, 635 und 647 nm.

4.3.4.2.2 Gescheiterte Versuche lumineszierende Verbindungen zu erhalten

4.3.4.2.2.1 Syntheseversuch von $\text{ZrF}_4:\text{Mn}$ und $\text{HfF}_4:\text{Mn}$

Um auszuschließen, dass die in Kapitel 4.3.4.2.1 beobachtete Lumineszenz von den oft als Verunreinigungen vorzufindenden binären Fluoriden ZrF_4 und HfF_4 stammt, sollten auch die M^{4+} -Ionen in diesen Verbindungen teilweise durch Mn^{4+} -Ionen substituiert werden. Die Produkte dieser Synthesen zeigten jedoch keine Lumineszenz unter UV-Einstrahlung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in lumineszierenden Proben, in welchen ZrF_4 oder HfF_4 als Fremdphase vorhanden ist, die Lumineszenz nicht von diesen kommt. Beim Versuch " $\text{ZrF}_4:\text{Mn}$ " zu erhalten, kann anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 150 phasenreines ZrF_4 festgestellt werden. Das Pulverröntgendiffraktogramm des Syntheseversuch von " $\text{HfF}_4:\text{Mn}$ " (Abbildung 151) zeigt Reflexe von HfF_4 und nicht umgesetztem HfO_2 .

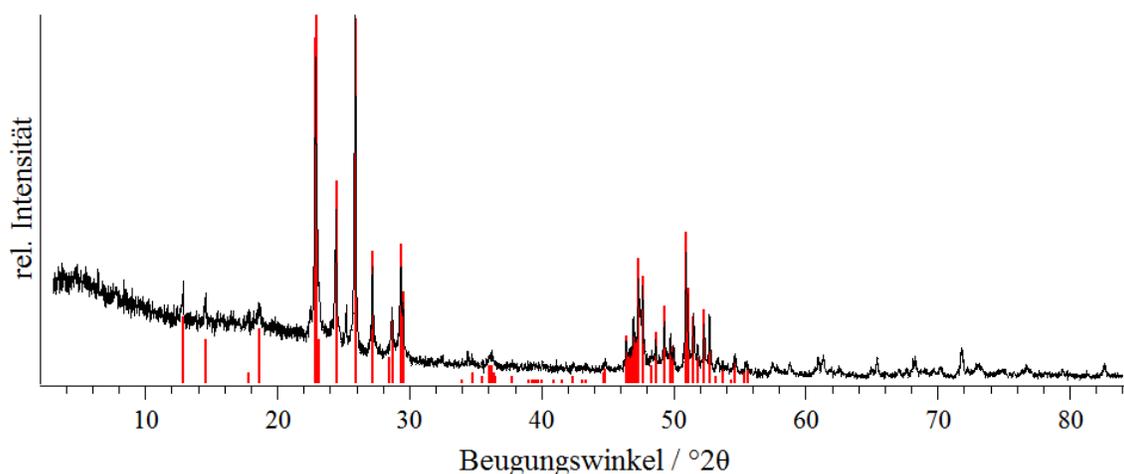


Abbildung 150. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von " $\text{ZrF}_4:\text{Mn}$ ", gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZrF_4 gegeben.^[309]

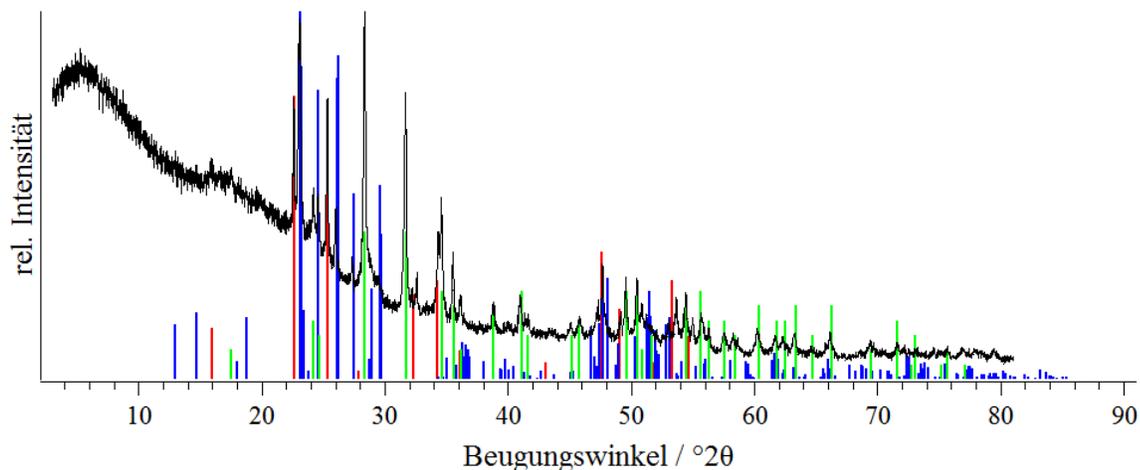


Abbildung 151. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Synthese von "HfF₄:Mn", gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von HfF₄ in rot^[378] und blau,^[289] sowie HfO₂^[290] in grün abgebildet.

4.3.4.2.2 Syntheseversuch von SrF₂:Mn

In einigen Proben sind Erdalkalimetallfluoride als Nebenprodukte vorhanden, so dass sich die Frage stellte ob diese mit Mn⁴⁺-Ionen eine Lumineszenz unter UV-Anregung aufweisen. Dafür wurde SrF₂ mit etwas MnF₂ bei 450 °C fluoriert und das Produkt mit einer UV-Taschenlampe beleuchtet, wobei keine Lumineszenz beobachtet wurde. Daher ist davon auszugehen, dass SrF₂ und andere Erdalkalimetallfluoride mit ähnlicher Kristallstruktur nicht für die Lumineszenz in den erhaltenen Phosphoren verantwortlich sind.

4.3.4.2.2.3 Syntheseversuch von $\text{K}_2\text{NiF}_6:\text{Mn}$

Bei dem Versuch einen Teil der Ni^{4+} -Ionen in K_2NiF_6 durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen, konnte keine unter UV-Licht lumineszierende Verbindung erhalten werden. Die erhaltene Verbindung hatte farblich die rosa Farbe des K_2NiF_6 und zeigte im Pulverröntgendiffraktogramm, welches in Abbildung 152 gezeigt ist, als Hauptphase K_2NiF_6 . Neben diesem wurden die Reflexe von NiF_2 beobachtet und einige weitere Reflexe, welche nicht zugeordnet werden konnten. Da die Probe daher unbekannte Verbindungen enthält und diese potentiell auch eine Manganverbindung sein könnten, kann nicht gesagt werden ob das Mn^{4+} in K_2NiF_6 eingebaut wurde. Selbst wenn ein Einbau stattfinden würde, wäre nicht sicher dass eine Lumineszenz beobachtet werden kann, da diese womöglich durch die rosa Körperfarbe der Verbindung nicht zur Geltung kommen könnte. Eine höhere Synthesetemperatur ist nicht möglich, da K_2NiF_6 sich dann zersetzt,^[318] so dass kein lumineszierendes $\text{K}_2\text{NiF}_6:\text{Mn}$ durch direkte Fluorierung erhalten werden kann.

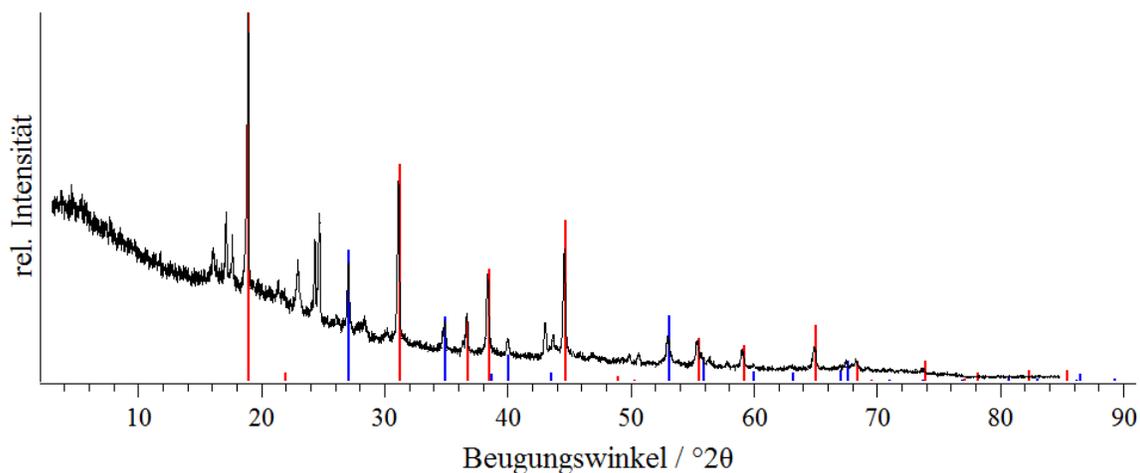


Abbildung 152. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von " $\text{K}_2\text{NiF}_6:\text{Mn}$ ", gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von K_2NiF_6 ^[276] in rot und NiF_2 ^[281] in blau abgebildet.

4.3.4.2.2.4 Syntheseversuch von $\text{MgSnF}_6\text{:Mn}$ und $\text{CdSnF}_6\text{:Mn}$

Bei den Versuchen einen Teil der Sn^{4+} -Ionen in MgSnF_6 und CdSnF_6 durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen wurden zwar MgSnF_6 und CdSnF_6 erhalten, jedoch keine unter UV-Licht lumineszierenden Verbindungen. Dies ist verwunderlich, da beide Verbindungen im LiSbF_6 -Typ kristallisieren^[379,380] und beispielweise $\text{ZnSnF}_6\text{:Mn}$, welches im selben Strukturtyp kristallisiert, eine Lumineszenz aufweist (vergleiche kumulativer Teil).

Im Pulverröntgendiffraktogramm von " $\text{MgSnF}_6\text{:Mn}$ " (Abbildung 153) konnte lediglich MgSnF_6 und MgF_2 nachgewiesen werden. Aufgrund des hohen Untergrunds und der breiten Reflexe ist anzunehmen, dass noch weitere, nicht gut kristalline Verbindungen, vorhanden sind. Diese enthalten vermutlich die Mn^{4+} -Ionen, wodurch die ausbleibende Lumineszenz der Probe erklärt werden kann. Da anhand eines nasschemischen Nachweis gezeigt wurde, dass die Probe Mn-Ionen enthält, könnte durch Tempern in einer Metallampulle bei höheren Temperaturen möglicherweise das noch nicht umgesetzte MnF_2 mit der vermutlich schlecht kristallinen manganhaltigen weiteren Verbindung und MgSnF_6 zu $\text{MgSnF}_6\text{:Mn}$ reagieren.

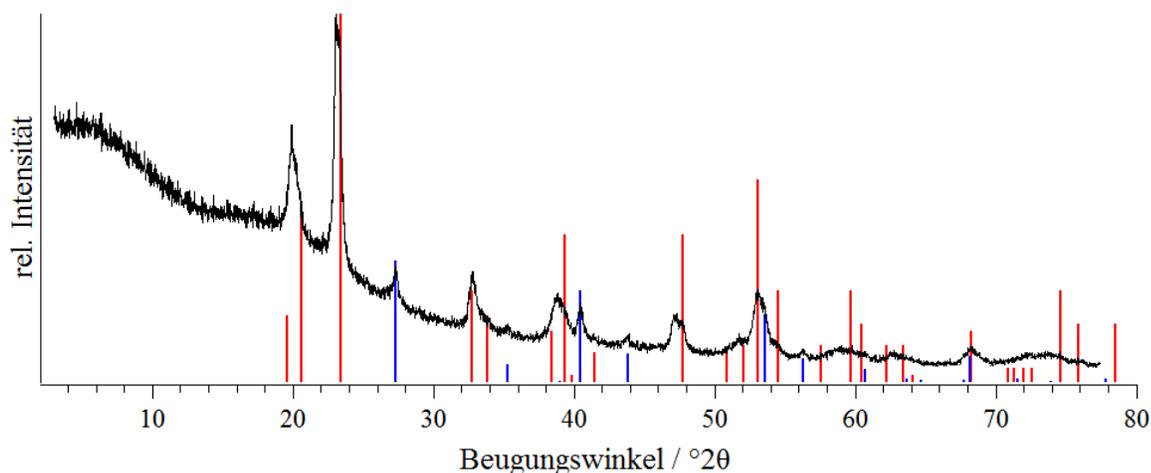


Abbildung 153. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von " $\text{MgSnF}_6\text{:Mn}$ ", gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von MgSnF_6 ^[379] in rot und MgF_2 ^[280] in blau abgebildet.

Das IR-Spektrum von "MgSnF₆:Mn" (Abbildung 154) zeigt die intensivste Bande bei 595 cm⁻¹, was verglichen mit den in der Literatur angegeben 559 cm⁻¹ für die Sn—F-Streckschwingung des [SnF₆]²⁻-Anions stark verschoben ist und daher vermutlich nur ein Teil dieser zu kleineren Wellenzahlen auslaufenden Bande von dieser Schwingung stammt.^[198] Eine weitere Bande bei 448 cm⁻¹ ist hingegen bei zu niedrigen Wellenzahlen um von der Sn—F-Streckschwingung zu stammen, was zeigt, dass noch weitere nicht kristalline Verunreinigungen in der Probe enthalten sind.

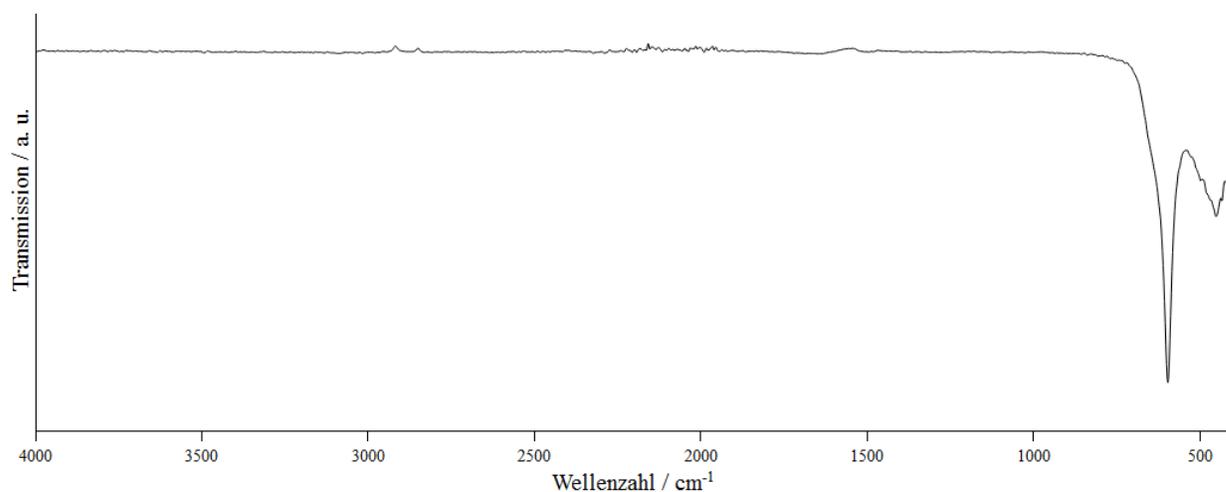


Abbildung 154. ATR-IR-Spektrum von "MgSnF₆:Mn", gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden unterhalb von 3000 cm⁻¹ sind auf Rückstände von einem Nitrilhandschuh zurückzuführen.

Das Pulverröntgendiffraktogramm von "CdSnF₆:Mn" (Abbildung 155) zeigt neben den Reflexen von CdSnF₆ Reflexe einer nicht identifizierten Phase, welche vermutlich die Mn⁴⁺-Ionen enthält und daher in dieser Probe keine Lumineszenz beobachtet wurde. Auch hier war ein nasschemischer Nachweis auf Mn-Ionen positiv, so dass auch hier die Möglichkeit besteht, CdSnF₆:Mn durch Tempern der erhaltenen Probe bei erhöhten Temperaturen zu erhalten.

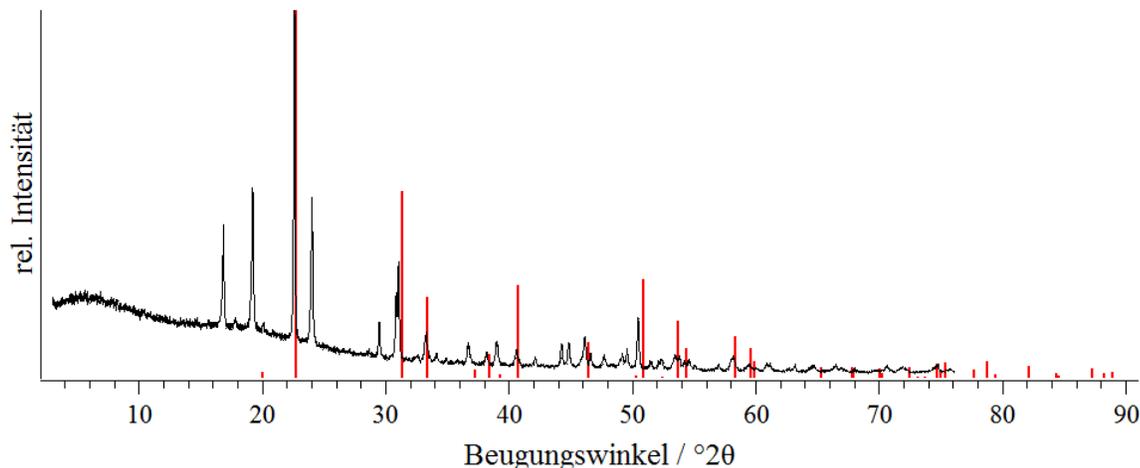


Abbildung 155. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von "CdSnF₆:Mn", gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CdSnF₆ in rot abgebildet.^[380]

Die zusätzlichen Reflexe konnten mit $a = 11.767(3)$, $c = 11.105(5)$ Å, $V = 1537.6(5)$ Å³ im tetragonalen Kristallsystem indiziert werden, jedoch kein Zusammenhang zu einer Verbindung mit ähnlicher Zusammensetzung gefunden werden. Werden die Volumina der binären Fluoride addiert ergibt dies 103,5 Å³ je Formeleinheit CdSnF₆, was bei der indizierten Zelle zu $Z = 14,9$ führt und nicht sonderlich plausibel ist. Daher scheint diese Zelle nicht sinnvoll, zumal bei der Zellbestimmung der Reflex bei 30,85°2θ mit einer relativen Intensität von 39% nicht indiziert werden konnte. Indizierungen im monoklinen Kristallsystem berücksichtigen alle Reflexe, wobei zehn mögliche monokline Zellen erhalten wurden. Als weitere mögliche Elementarzelle wurde $a = 10.51$, $b = 10.29$, $c = 3.70$ Å, $V = 400$ Å³ im orthorhombischen Kristallsystem indiziert was zu $Z = 3,9$ führt und daher mit $Z \approx 4$ wesentlich plausibler ist als die anderen bestimmten Elementarzellen. Aufgrund der schlechten Qualität des Pulverröntgendiffraktogramms war eine Strukturbestimmung aus diesen Daten allerdings nicht möglich.

Das IR-Spektrum dieser Probe ist in Abbildung 156 gezeigt und weist lediglich eine Bande bei einem Maximum von 560 cm⁻¹ auf, was vergleichbar mit den in der Literatur angegebenen 559 cm⁻¹ für die asymmetrische Sn—F-Steckschwingungen des [SnF₆]²⁻-Anions ist.^[198] Dies zeigt, dass die unbekannte Verbindung entweder keine Banden in dem aufgenommenen Bereich aufweist oder ebenfalls ein [SnF₆]²⁻-Anion in dieser vorliegt. Die Abwesenheit von O—H- und H—F-Banden, legt nahe dass es sich bei dieser Phase um kein Hydrolyseprodukt handelt.

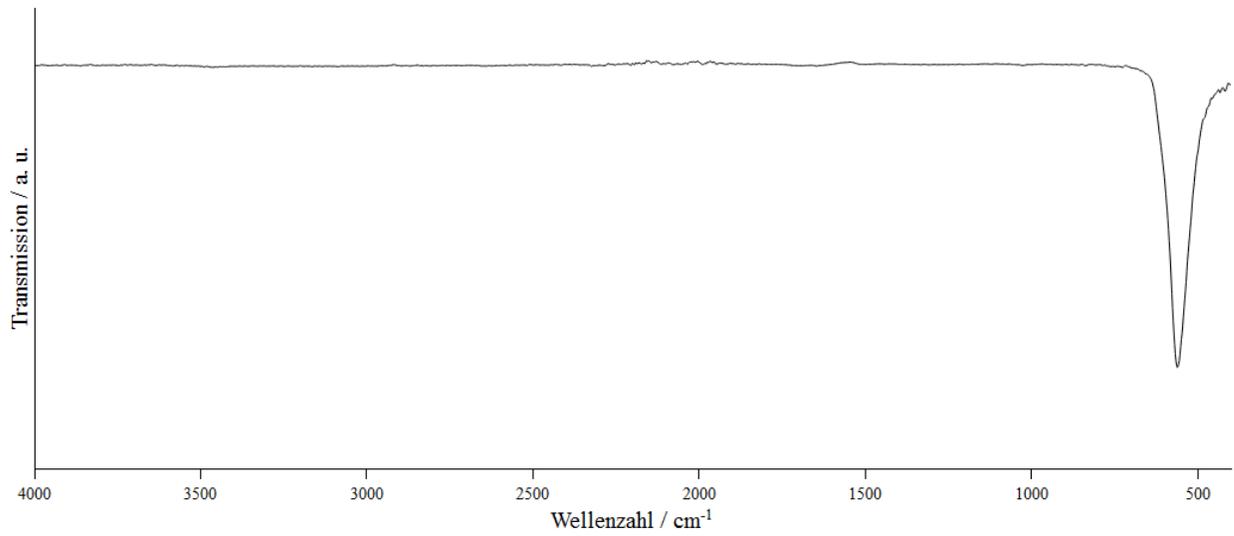


Abbildung 156. ATR-IR-Spektrum von der Probe die "CdSnF₆:Mn" und eine weitere unbekannte Verbindung enthält.

4.3.4.2.2.5 Syntheseversuch von SrPbF₆:Mn

Bei der Synthese von SrPbF₆:Mn wurde kein lumineszierendes Produkt erhalten. Im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 157 sind neben den Reflexen von SrPbF₆ weitere Reflexe, welcher bisher keiner Verbindung zugeordnet werden konnten, zu sehen. Daher ist nicht auszuschließen, dass die Mn⁴⁺-Ionen nicht in SrPbF₆ eingebaut wurden und es deshalb zu keiner Lumineszenz kam. In der Kristallstruktur sind oktaedrisch koordinierte Pb-Atome vorhanden,^[220] wodurch bei einer teilweisen Substitution dieser mit Mn⁴⁺-Ionen eine Lumineszenz zu erwarten wäre. Um auszuschließen, dass die Verunreinigungen auf unvollständig fluoridierte Edukte zurückzuführen sind, sollte dieser Versuch mit den für die Darstellung von phasenreinem SrPbF₆ verwendeten Edukten, Pb(NO₃)₂ und SrF₂ bei 450 °C durchgeführt werden,^[220] anstelle des hier eingesetzten SrCO₃ und PbCl₂ bei 400 °C.

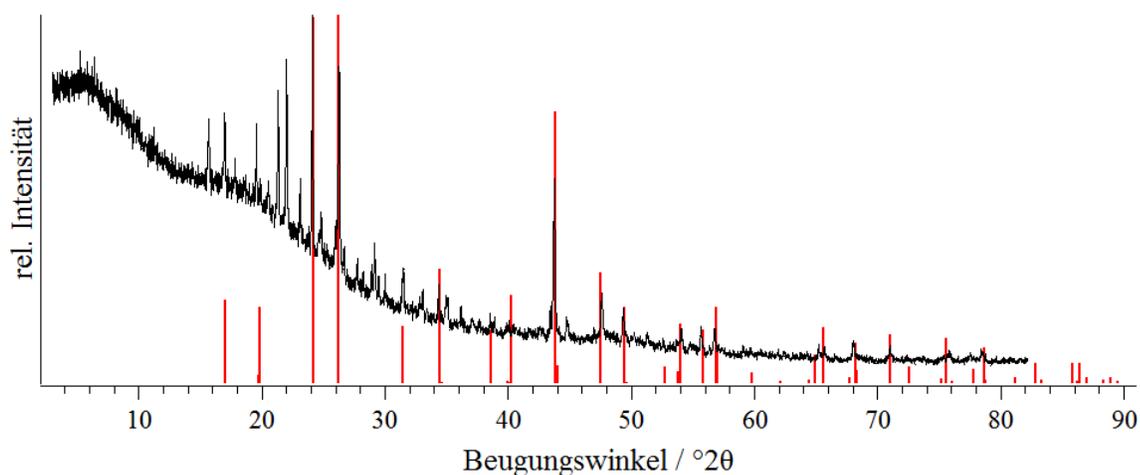


Abbildung 157. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von "SrPbF₆:Mn", gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von SrPbF₆ in rot abgebildet.^[220]

4.3.4.2.2.6 Syntheseversuche von $MTiF_6:Mn$ ($M = Ca, Zn$ und Cd)

Beim Versuch $MTiF_6:Mn$ ($M = Ca, Zn$ und Cd) zu erhalten wurden, aufgrund einer zu hohen Synthesetemperatur von $400^\circ C$, CaF_2 , ZnF_2 und CdF_2 erhalten. Nach der Messung der Pulverröntgendiffraktogramme (Abbildung 158–Abbildung 160), welche Reflexe dieser binären Fluoride zeigen, wurde auf einen qualitativen Mangannachweis für diese drei Proben verzichtet. Eventuell könnten diese Verbindungen erhalten werden indem die binären Fluoride in einer Metallampulle gemeinsam mit MnF_4 umgesetzt werden oder die Synthesetemperatur reduziert und Permanganate als Manganquelle eingesetzt werden. Dass lumineszierende Verbindungen erhalten werden könnten, erscheint vielversprechend, denn in allen drei Verbindungen sind die Ti-Atome oktaedrisch von F-Atomen umgeben,^[328,379,380] so dass eine teilweise Substitution durch Mn^{4+} -Ionen zu einer Lumineszenz führen sollte.

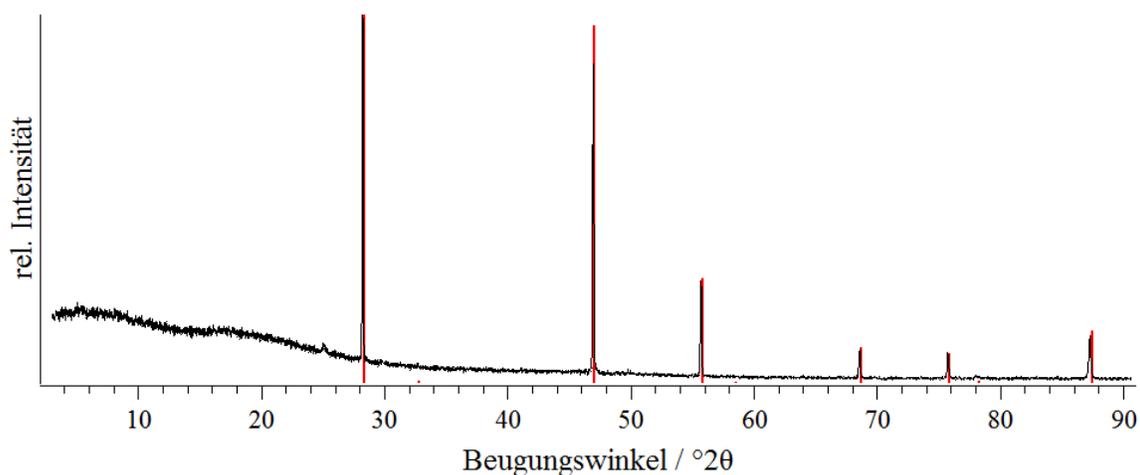


Abbildung 158. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuchs "CaTiF₆:Mn" darzustellen, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CaF₂ in rot abgebildet.^[284]

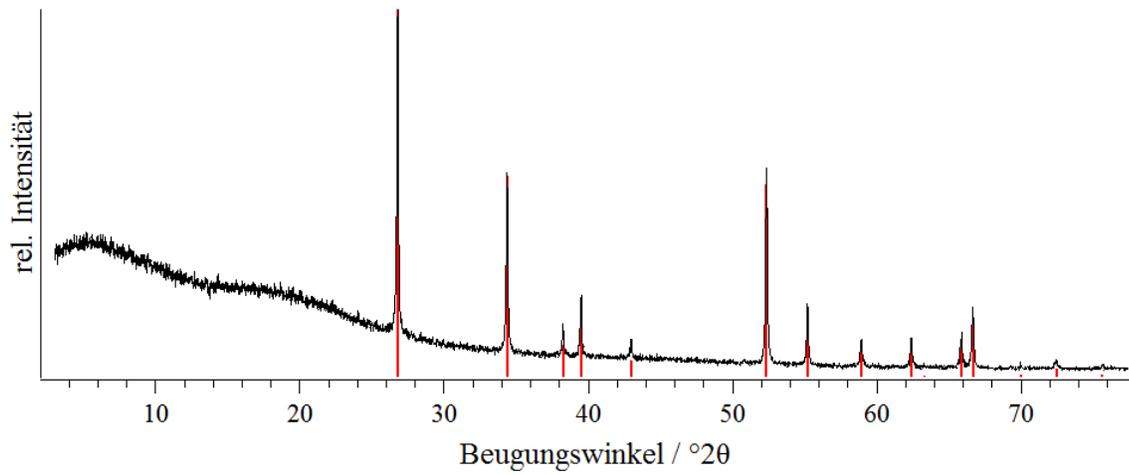


Abbildung 159. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuchs "ZnTiF₆:Mn" darzustellen, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZnF₂ in rot abgebildet.^[286]

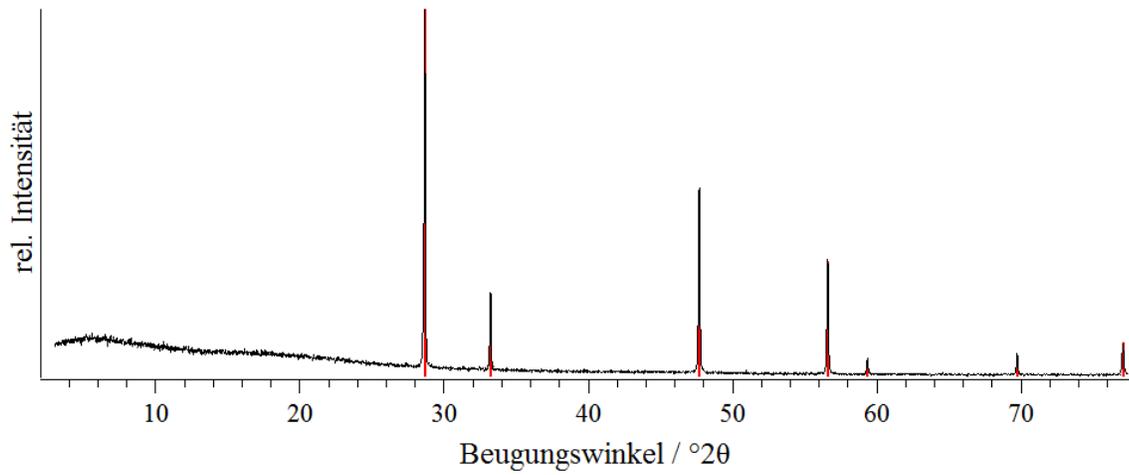


Abbildung 160. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuchs "CdTiF₆:Mn" darzustellen, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CdF₂ in rot abgebildet.^[282]

4.3.4.2.2.7 Syntheseversuch von $\text{MgZrF}_6:\text{Mn}$

Bei dem Versuch $\text{MgZrF}_6:\text{Mn}$ darzustellen konnten im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 161 hauptsächlich die Reflexe von ZrF_4 beobachtet werden. Neben diesem ist MgF_2 und MgZrF_6 ebenfalls, jedoch nur in kleinen Mengen, vorhanden. Da MgZrF_6 sowohl im NaSbF_6 - als auch im LiSbF_6 -Typ vorkommt und beide $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ -Oktaeder aufweisen,^[381–384] wäre eine Lumineszenz zu erwarten, sofern die Mn^{4+} -Ionen in diese Verbindung eingebaut wären. Es ist jedoch keine Lumineszenz zu beobachten, womit angenommen werden kann, dass keine Mn^{4+} -Ionen während dieser Synthese in MgZrF_6 eingebaut wurden. Da die Substitution von Zr^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen in einigen Fällen gelungen ist, ist davon auszugehen, dass die passenden Syntheseparameter daher noch nicht gefunden wurden. Um die in dieser Probe enthaltenen nicht reagierten binären Fluoride ebenfalls zu MgZrF_6 umzusetzen könnte eine längere Synthesedauer oder eine höhere Temperatur zielführend sein. Da MgZrF_6 in der Literatur bei 850 °C durch Tempern der binären Fluoride in einer Kupferampulle erhalten wurde,^[382] könnte auf diesem Weg womöglich ebenfalls ein $\text{MgZrF}_6:\text{Mn}$ erhalten werden.

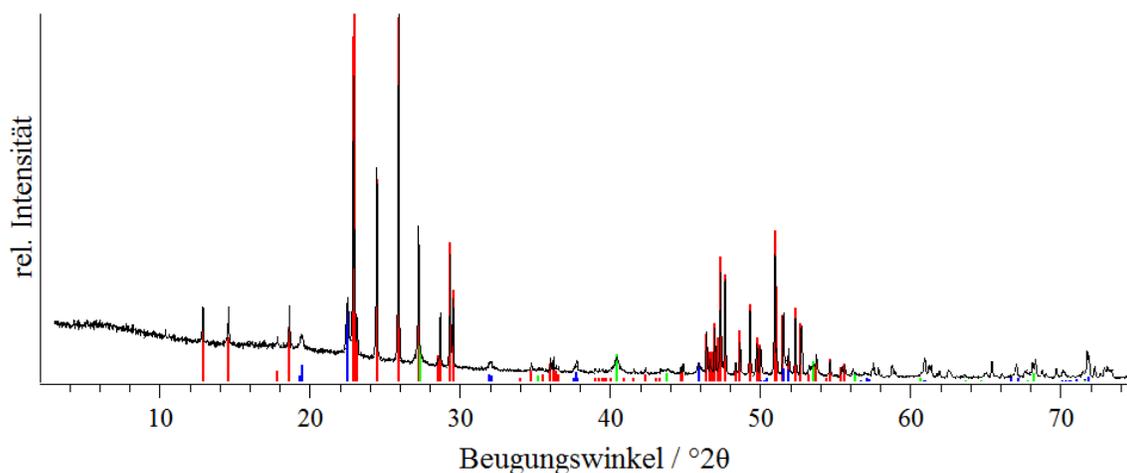


Abbildung 161. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuchs " $\text{MgZrF}_6:\text{Mn}$ " darzustellen, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von ZrF_4 ^[297] in rot, MgZrF_6 ^[382] in blau und MgF_2 ^[280] in grün abgebildet.

4.3.4.2.2.8 Syntheseversuch von SrZrF₆:Mn

Bei der Synthese von SrZrF₆:Mn wurde hauptsächlich SrZrF₆ erhalten, was anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 162 zu sehen ist. Dieses kristallisiert im RbPaF₆- und SrHfF₆-Strukturtyp,^[334,385,386] in welchen keine [ZrF₆]²⁻-Oktaeder vorkommen. Daher könnte, selbst wenn die Mn⁴⁺-Ionen in diese Verbindung, und nicht in eine der Nebenphasen, eingebaut wurden, keine Lumineszenz auftreten. Deshalb kann lediglich die Aussage gemacht werden, dass unter den hier verwendeten Synthesebedingungen kein Leuchtstoff erhalten wurde. Die zusätzlich zu SrZrF₆ und SrF₂ im Pulverröntgendiffraktogramm vorhandenen Reflexe konnten nicht zugeordnet werden und aufgrund der geringen Anzahl der Reflexe ist eine Indizierung dieser nicht sinnvoll.

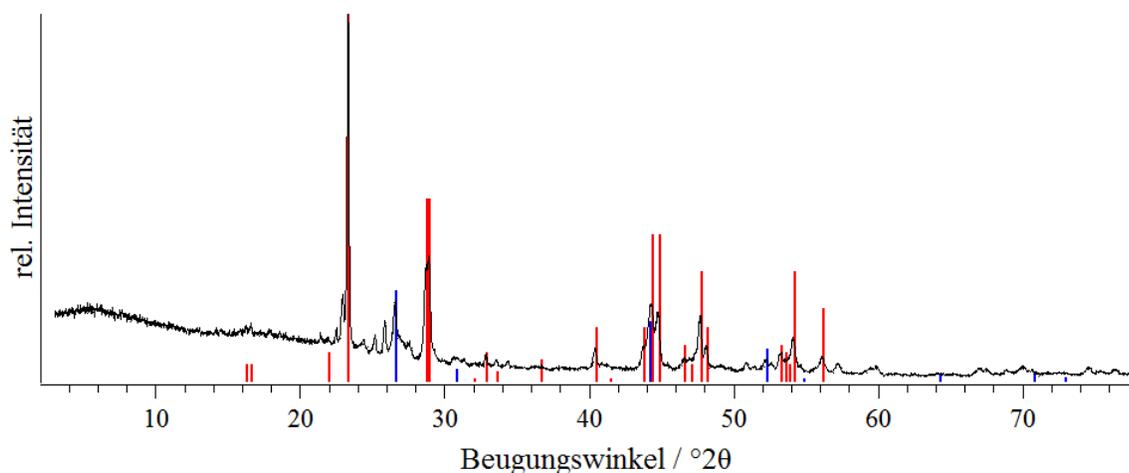


Abbildung 162. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuch "SrZrF₆:Mn" darzustellen, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von SrZrF₆^[334] in rot und SrF₂^[371] in blau abgebildet.

Im IR-Spektrum dieser Probe (Abbildung 163) sind zwei Banden bei 485 und 410 cm⁻¹ zu beobachten, welche zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben sind als die in der Literatur für eine Zr—F-Streckschwingung angegebenen 522 und 537 cm⁻¹.^[370] Jedoch ist die Bande bei 485 cm⁻¹ sehr breit und weist ein auffallendes Profil zu höheren Wellenzahlen auf, so dass hier vermutlich die Zr—F-Streckschwingung ebenfalls in dieser Bande vorhanden ist. Das Maximum dieser Bande, und die Bande bei 410 cm⁻¹ zeigen jedoch, dass neben einem Fluoridozirkonat(IV) noch weitere Verbindungen in der Probe enthalten sind, wobei Zr—O Schwingungen bei höheren

Wellenzahlen angeregt werden und daher eine unvollständige Fluorierung des Zirkonylchlorids auszuschließen ist.^[198]

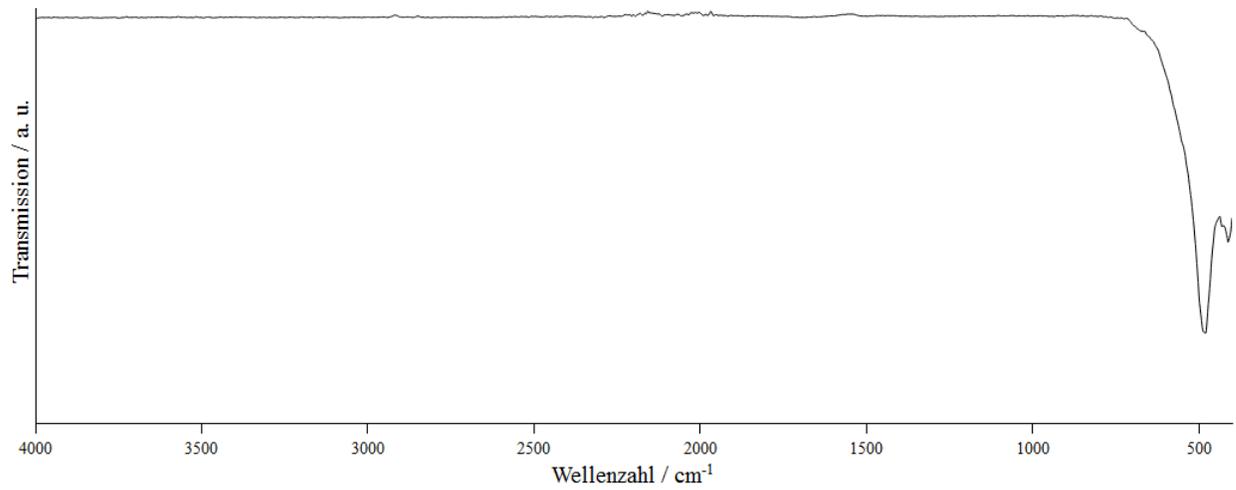


Abbildung 163. ATR-IR-Spektrum von "SrZrF₆:Mn", gemessen auf einem Diamantkristall.

4.3.4.2.9 Syntheseversuch von MgHfF₆:Mn

Da MgHfF₆ durch direkte Fluorierung erhalten werden konnte (siehe kumulativer Teil), sollte versucht werden einen Teil der Hf-Atome durch Mn⁴⁺-Ionen zu ersetzen. Im Pulverröntgendiffraktogramm der nicht lumineszierenden Probe in Abbildung 164, sind neben den schwachen Reflexen von MgHfF₆ (isotyp zu MgZrF₆) viele weitere Reflexe, welche unter anderem MgF₂ zugeordnet werden können, zu sehen. Da der Großteil der Reflexe nicht zugeordnet werden konnte, sollte diese Synthese erneut durchgeführt werden. Hierbei könnte anstelle des HfO₂ metallisches Hf verwendet werden, da HfO₂ häufig nicht vollständig fluoriert wird und womöglich einige der nicht zuzuordnenden Reflexe darauf zurückzuführen sind.

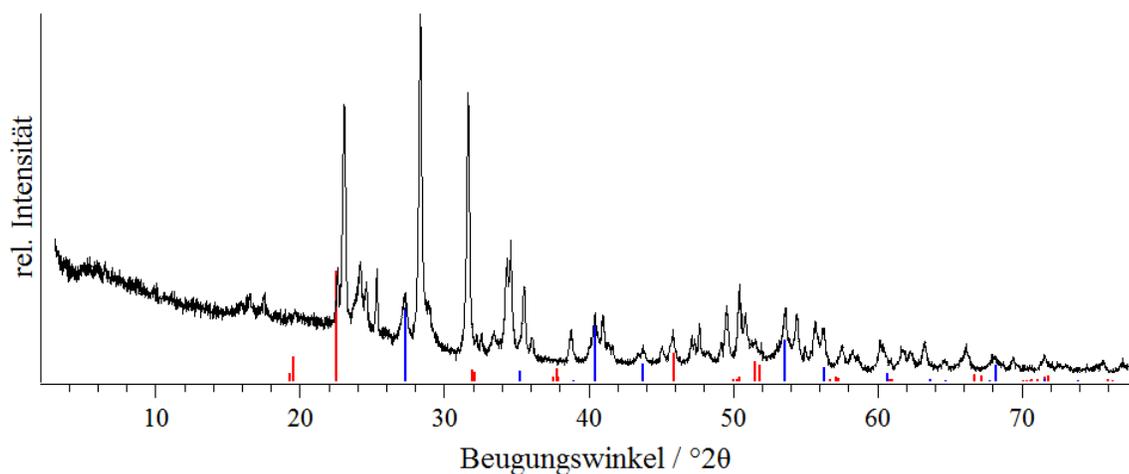


Abbildung 164. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuchs "MgHfF₆:Mn" darzustellen, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von MgZrF₆,^[382] welches isotyp zu MgHfF₆ ist, in rot und MgF₂,^[280] in blau abgebildet.

4.3.4.2.2.10 Syntheserversuch von $\text{CaCeF}_6:\text{Mn}$

Beim Versuch $\text{CaCeF}_6:\text{Mn}$ zu erhalten, kann anhand des Pulverröntgendiffraktogramms nur CaF_2 identifiziert werden. Alle weiteren in diesem Pulverröntgendiffraktogramm vorhandenen Reflexe konnten keiner Verbindung aus der ICDD-Datenbank^[189] zugeordnet werden und stimmen nicht mit den berichteten Reflexen von CaCeF_6 überein.^[387] Da CaCeF_6 daher nicht erhalten wurde, sollte geprüft werden ob diese Verbindung überhaupt durch eine direkte Fluorierung darstellbar ist. In der Literatur wurde CaCeF_6 durch die Reaktion von CeF_3 und CaCl_2 in BrF_3 dargestellt.^[387] Eine Synthese über eine direkte Fluorierung erscheint nach den Angaben der thermischen Zersetzung zu CaCeF_6 , wenn überhaupt, bis zu dessen Zersetzungstemperatur von 375 °C möglich zu sein,^[387] so dass die hier gewählte Synthesetemperatur zu hoch war und daher die Synthese zu CaCeF_6 unterhalb von 375 °C durchgeführt werden sollte. Außer den Gitterparametern sind keine weiteren Details zur Kristallstruktur berichtet, weshalb die Synthese von CaCeF_6 prinzipiell anzustreben ist um dessen Kristallstruktur zu bestimmen.^[387]

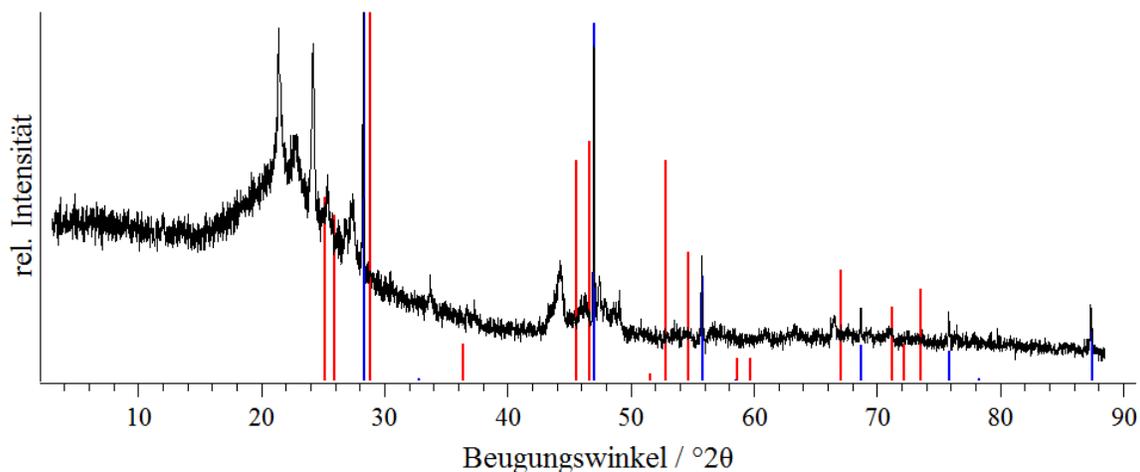


Abbildung 165. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Versuchs " $\text{CaCeF}_6:\text{Mn}$ " darzustellen, gemessen in einer $0,3\text{ mm}$ Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von CaCeF_6 ^[387] in rot und CaF_2 ^[284] in blau abgebildet.

4.3.4.2.2.11 Syntheseversuch von $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}:\text{Mn}$

Nach den Versuchen in Kapitel 4.3.2 scheint $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ unter den für die Direktfluorierung verwendeten Bedingungen das stabilste Lanthanfluoridozirkonat(IV) zu sein. Daher wurde versucht einen Teil der Zr^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen zu substituieren, was jedoch zu keiner lumineszierenden Verbindung führte. Im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 166 sind neben den Reflexen von $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ die von ZrF_4 zu beobachten. Daher könnten die über einen nasschemischen Nachweis nachgewiesenen Mn^{4+} -Ionen im ZrF_4 vorliegen, in welchem sie keine Lumineszenz zeigen (vergleiche 4.3.4.2.2.1, $\text{ZrF}_4:\text{Mn}$) oder in einer röntgenamorphen Verbindung, welche durch diese Analyse nicht erfasst wird.

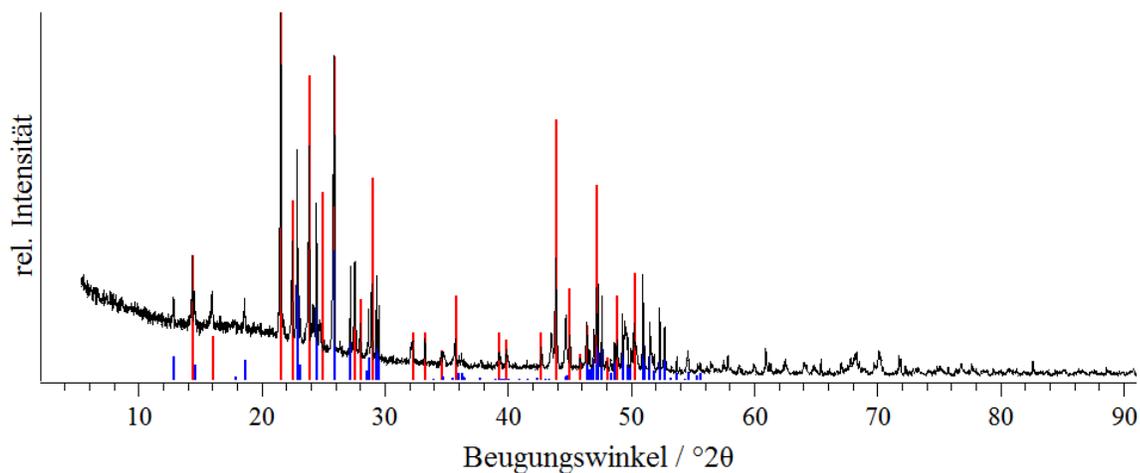


Abbildung 166. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts des Syntheseversuchs von $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}:\text{Mn}$, gemessen zwischen röntgenamorphen Klebestreifen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$ ^[298] in rot und ZrF_4 ^[309] in blau abgebildet.

4.3.4.3 Versuche zur Dotierung von Knasibfit

4.3.4.3.1 Versuch des Einbaus von Mn^{4+} -Ionen durch direkte Fluorierung

58,3 mg Knasibfit $\text{K}_2\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ wurden in ein Korundschiffchen gegeben und innerhalb von drei Stunden im Fluorstrom (10 % V/V, 10 mL/min) auf 250 °C erhitzt. Nach einem Tag wurde die Probe mit einer Rate von 4 °C/min auf 300 °C aufgeheizt und sechs weitere Tage fluoriert. MnF_2 wurde in einem Korundschiffchen vor diese Probe gestellt, so dass sublimierendes MnF_4 die Probe passieren muss. Das Korundschiffchen mit Knasibfit wurde an die vordere Seite des Ofens gezogen, so dass die Temperatur kälter als in der Mitte des Ofens war, wodurch sublimiertes MnF_4 auf diesem resublimieren kann. Der Ofen wurde mit einer Aufheizrate von 4 °C/min auf 400 °C erhitzt und nach zwei Tagen ein graues Pulver auf dem farblosen Knasibfit festgestellt. Die Probe wurde gemörsert, wieder mittig im Ofen platziert und drei weitere Tage bei 400 °C fluoriert, wobei keine Lumineszenz bei der erhaltenen Verbindung festgestellt werden konnte.

4.3.4.3.2 Hydrofluorothermaler Versuch des Einbaus von Mn^{4+} -Ionen in Knasibfit

K_2CO_3 (40,6 mg, 0,3 mmol), Na_2CO_3 (31,8 mg, 0,3 mmol), NaBF_4 (21,9 mg, 0,2 mmol), SiO_2 (35,7 mg, 0,59 mmol) und K_2MnF_6 (1,5 mg, 0,01 mmol) wurden in einen Tefloneinsatz ($V = 20 \text{ mL}$) eines Autoklaven gegeben und 1 mL Flusssäure (58–62 %, *Fisher chemicals*) zugegeben. Der Autoklav wurde geschlossen und einen Tag bei 200 °C in einen Kammerofen gestellt, bevor dieser ausgeschaltet wurde. Nach dem Abkühlen konnten farblose Kristalle und sowohl farbloses, als auch braunes Pulver erhalten werden.

Zur Analytik der teilweise lumineszierenden Kristalle wurden diese unter einem Mikroskop von den anderen Kristallen bestmöglich getrennt und von beiden so erhaltenen Proben ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen. Das der lumineszierenden Kristalle ist in Abbildung 167 dargestellt und zeigt überwiegend Reflexe von Na_2SiF_6 und NaKSiF_6 , das der restlichen Probe ist in Abbildung 168 dargestellt und beweist dass Knasibfit während dieser Synthese entstanden ist. Auch wenn beide Pulverröntgendiffraktogramme nicht phasenrein sind, so kann dennoch daran gezeigt werden, dass kein Einbau von Mn^{4+} -Ionen während dieser Synthese in Knasibfit stattgefunden hat.

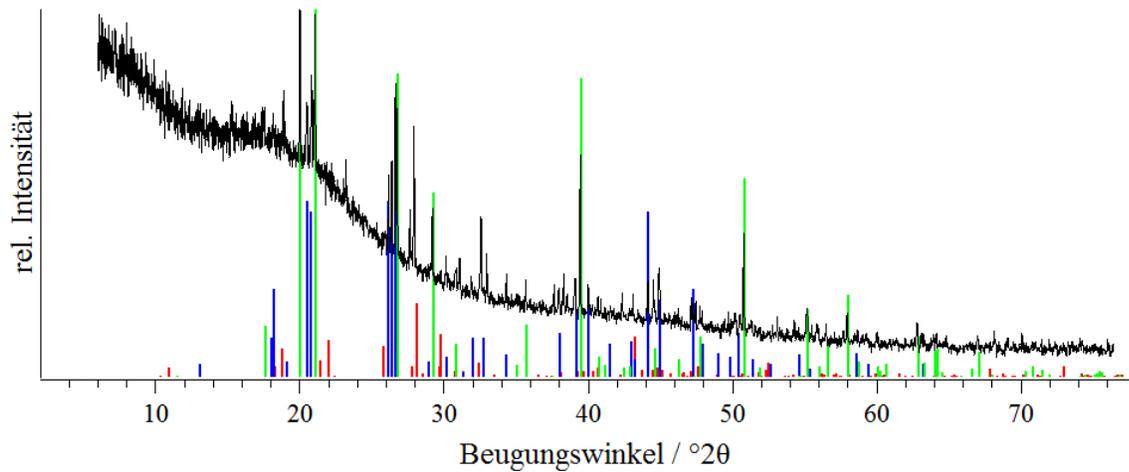


Abbildung 167. Pulverröntgendiffraktogramm der lumineszierenden Kristalle, welche bei dem Versuch Knasibfit:Mn darzustellen erhalten wurden. Die Messung wurde zwischen röntgenamorphen Klebestreifen durchgeführt. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ (Knasibfit)^[230] in rot, NaKSiF_6 ^[319] in blau und Na_2SiF_6 ^[259] in grün abgebildet.

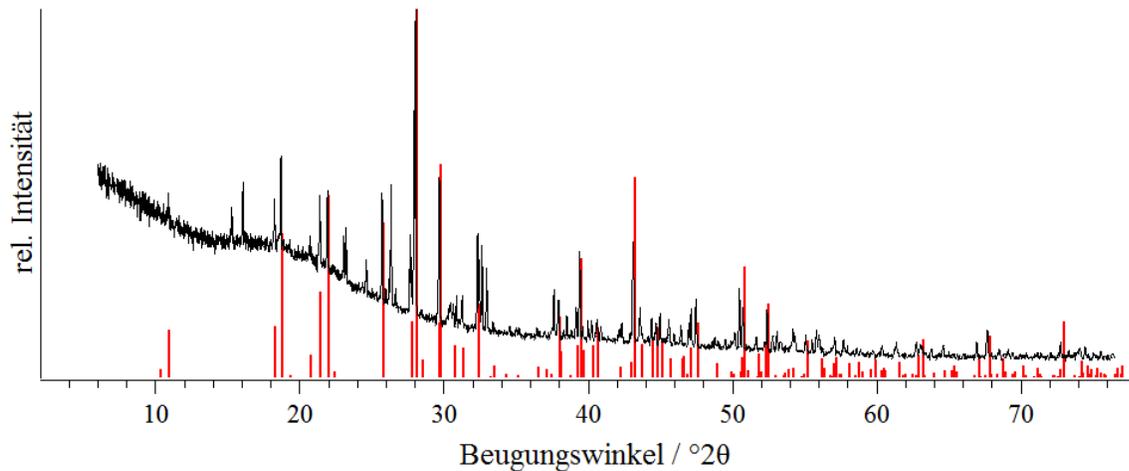


Abbildung 168. Pulverröntgendiffraktogramm des nicht lumineszierenden Anteils des Versuchs Knasibfit:Mn zu erhalten. Die Probe wurde zwischen röntgenamorphen Klebestreifen gemessen. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ (Knasibfit)^[230] in rot abgebildet.

4.4 Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

Wie bereits in Kapitel 1.1 erläutert, nimmt die Empfindlichkeit des Rotsehens des menschlichen Auges oberhalb von 564 nm stark ab.^[10] $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ wird zwar in kommerziellen Produkten eingesetzt,^[56] jedoch liegt das Lumineszenzmaximum mit 631 nm noch weit entfernt von dem Maximum der Rotempfindlichkeit, wodurch bereits durch geringe Verschiebungen hin zu kleineren Wellenlängen ein effizienterer roter Phosphor erhalten werden könnte. Wird das *Tanabe-Sugano* Diagramm in Kapitel 1.1 betrachtet, so ist klar, dass die spektrale Lage der Lumineszenz von der Ligandenfeldaufspaltung beeinflusst wird. Da diese sowohl von der Art der Liganden, als auch von dem Zentralatom abhängig ist, lässt sich hierdurch leicht der große Unterschied zwischen dem Maximum der Lumineszenzwellenlänge in Mn^{4+} -substituierten Oxiden und Fluoriden erklären. Werden jedoch nur die Fluoride betrachtet, so sind die Liganden identisch und da die Lumineszenz von dem $[\text{MnF}_6]^{2-}$ -Ion innerhalb der Wirtsstruktur ausgeht, auch das Zentralatom. Der einzige mögliche Unterschied besteht also darin, dass dieses Ion, durch den Einbau in die Wirtsstruktur von dieser beeinflusst wird und dadurch insbesondere der $M\text{—F}$ -Abstand eine Rolle spielen könnte. Dies haben bereits *Zhou* und Mitarbeiter in einer Veröffentlichung 2016 für oxidische Verbindungen festgestellt und einen Zusammenhang zwischen der Ligandenfeldstärke (Dq) und mehreren Parametern aufgestellt.^[388] Hierbei ist die Stärke des Ligandenfelds proportional zu der formalen Ladung des Komplexanions, welche bei allen Hexafluoridometallaten(IV) identisch ist, und umgekehrt proportional zu R^5 , wobei R der Abstand zwischen dem Zentralatom und dessen Ligand ist.^[388] Da jedoch von einigen Hexafluoridometallaten(IV) die Atompositionen der Fluoratome innerhalb der Kristallstrukturen nicht genau bestimmt sind, liegen hier nur wenige Werte vor. Wird jedoch angenommen, dass primär die Größe des Zentralatoms die Größe des oktaedrischen Komplex beeinflusst, was eine plausible Annahme ist, denn die Liganden sind in allen Fällen identisch und in allen Kristallstrukturen handelt es sich um nur wenig verzerrte Oktaeder, so kann diese als Maß für die Stärke des Ligandenfelds betrachtet werden. Da *Adachi* in einer vor kurzem erschienenen Veröffentlichung aufgrund der *zero-phonon-line* (ZPL) von Mn^{4+} -substituierten Verbindungen deren Ligandenfeldstärke berechnet hat,^[9] sind in Abbildung 169 diese berechneten Werte gegen den Ionenradius des Zentralatoms der bisher berichteten Metall(I)-hexafluoridometallate(IV) aufgetragen. Tabelle 13 gibt die in dieser und in den folgenden Abbildungen verwendeten Parametern wieder.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

Tabelle 13. Literaturbekannte und in dieser Arbeit dargestellte $A^I_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen, die Raumgruppe in welcher sie kristallisieren, das Lumineszenzmaximum der Verbindung, die berechnete Energie des angeregten Zustands, die berechnete Stärke des Ligandenfelds, die Ionenradien der Kationen, das Verhältnis der Radien zueinander und die Elektronegativität des vierwertigen Kations.

Verbindung	Raumgruppe (Nr.)	λ_{\max}	$E(^2E_g)/eV^{[9]}$	$Dq/cm^{-1[9]}$	$r(M^{IV})/\text{\AA}^{[213]}$	$r(M^I)/\text{\AA}^{[213]}$	$EN(M^{IV})^{[389]}$	$r(M^I)/r(M^{IV})$
Na ₂ GeF ₆ :Mn ^[15]	<i>P</i> 321 (150)	627	2,008	1920	0,67	1,53	2,02	2,283
Rb ₂ SnF ₆ :Mn ^[23]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	629	1,999	1905	0,83	1,86	1,72	2,240
Rb ₂ ZrF ₆ :Mn ^[27]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	629	1,999	1855	0,86	1,86	1,22	2,162
(NH ₄) ₂ GeF ₆ :Mn ^[390]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,986	1975	0,67		2,02	
(NH ₄) ₂ SiF ₆ :Mn ^[390]	<i>F</i> $\bar{3}m$ (225)	630	1,987	2025	0,54		1,74	
(NH ₄) ₂ SnF ₆ :Mn ^[390]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,985	1920	0,83		1,72	
(NH ₄) ₂ TiF ₆ :Mn ^[390]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,986	1920	0,745		1,32	
Cs ₂ HfF ₆ :Mn ^[29]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,991	1870	0,85	2,02	1,23	2,376
Cs ₂ TiF ₆ :Mn ^[25]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,994	1950	0,745	2,02	1,32	2,711
Li ₂ SiF ₆ :Mn ^[13]	<i>P</i> 321 (150)	630	2,000	2010	0,54	0,9	1,74	1,666
Li ₂ ZrF ₆ :Mn ^[2]	<i>P</i> $\bar{3}1m$ (162)	630	2,005	1790	0,86	0,9	1,22	1,046
Na ₂ SiF ₆ :Mn ^[14]	<i>P</i> 321 (150)	630	2,007	1970	0,54	1,53	1,74	2,833
Na ₂ TiF ₆ :Mn ^[25]	<i>P</i> 321 (150)	630	2,006	2010	0,745	1,53	1,32	2,053
Rb ₂ GeF ₆ :Mn ^[21]	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> (186)	630	1,992	1945	0,67	1,86	2,02	2,776
Rb ₂ HfF ₆ :Mn ^[29]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,994	1830	0,85	1,86	1,23	2,188
Rb ₂ SiF ₆ :Mn ^[17]	<i>F</i> $\bar{3}m$ (225)	630	1,992	2000	0,54	1,86	1,74	3,444
Rb ₂ TiF ₆ :Mn ^[17]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	630	1,991	1890	0,745	1,86	1,32	2,496
Cs ₂ SnF ₆ :Mn ^[22]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	631	1,989	1920	0,83	2,02	1,72	2,433
Cs ₂ ZrF ₆ :Mn ^[28]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	631	1,992	1785	0,86	2,02	1,22	2,348
K ₂ GeF ₆ :Mn ^[19]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	631	1,99	1960	0,67	1,78	2,02	2,656
K ₂ SiF ₆ :Mn ^[16]	<i>F</i> $\bar{3}m$ (225)	631	1,993	1975	0,54	1,78	1,74	3,296
Na ₂ SnF ₆ :Mn ^[22]	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (136)	631	2,005	1930	0,83	1,53	1,72	1,843
K ₂ TiF ₆ :Mn ^[25]	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	632	1,991	2000	0,745	1,78	1,32	2,389
Cs ₂ GeF ₆ :Mn ^[18]	<i>F</i> $\bar{3}m$ (225)	633	1,987	1955	0,67	2,02	2,02	3,014
Cs ₂ SiF ₆ :Mn ^[18]	<i>F</i> $\bar{3}m$ (225)	633	1,986	1930	0,54	2,02	1,74	3,740
Na ₂ PbF ₆ :Mn	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (136)	627			0,915	1,53	1,55	1,672
Li ₂ GeF ₆ :Mn	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (136)	630			0,67	0,9	2,02	1,343
K ₂ SiF ₆ :Mn	<i>F</i> $\bar{3}m$ (225)	631			0,54	1,78	1,74	3,296
K ₂ PbF ₆ :Mn	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	631			0,915	1,78	1,55	1,945
Rb ₂ PbF ₆ :Mn	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	631			0,915	1,86	1,55	2,032
Li ₂ TiF ₆ :Mn	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (136)	631			0,745	0,9	1,32	1,208
Li ₂ SnF ₆ :Mn	<i>P</i> $\bar{3}1m$ (162)	631			0,83	0,9	1,72	1,084
Cs ₂ PbF ₆ :Mn	<i>P</i> $\bar{3}m$ 1 (164)	632			0,915	2,02	1,55	2,207
Li ₂ PbF ₆ :Mn	<i>P</i> $\bar{3}1m$ (162)	633			0,915	0,9	1,55	0,983

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

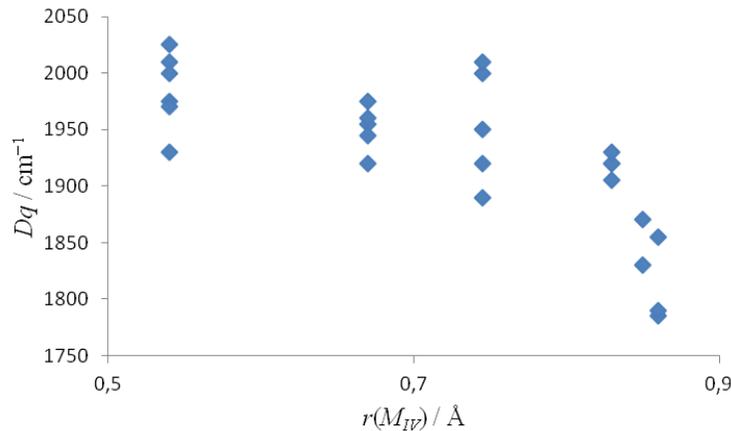


Abbildung 169. Auftragung der, anhand der Lumineszenzspektren berechneten, Stärke des Ligandenfelds der literaturbekanntesten $A_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen gegen den Radius des Zentralatoms dieser.^[9]

Anhand dieser Abbildung ist zu sehen, dass der Zusammenhang zwischen der Größe des Zentralatoms und der Ligandenfeldstärke vorhanden ist und mit steigendem Ionenradius die Ligandenfeldstärke abnimmt. Die Energie des 2E_g -Energieniveau, aus welchem die Lumineszenz stattfindet, wurde ebenfalls von *Adachi* aufgrund der berichteten spektroskopischen Daten in Bezug zum Grundzustand (${}^4A_{2g}$, $E = 0$ eV) berechnet.^[9] Jedoch ergibt sich aus einer Auftragung dieser Energie gegen den Ionenradius des Zentralatoms kein Trend (Abbildung 170), so dass diese wohl von einem anderen Parameter beeinflusst wird.

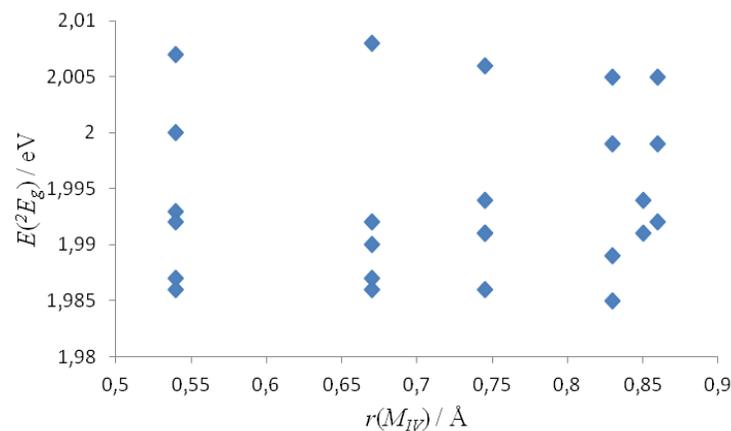


Abbildung 170. Auftragung der, anhand der Lumineszenzspektren berechneten, Energie des 2E_g -Niveaus der literaturbekanntesten $A_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen gegen den Radius des Zentralatoms dieser.^[9]

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

Wird diese Energie für den schwingungslosen Übergang mit dem Lumineszenzmaximum der berichteten Verbindungen in Bezug gesetzt (Abbildung 171), so ist zu sehen, dass mit steigender Energie, das Lumineszenzmaximum weiter blauverschoben ist. Dies ist auch zu erwarten, denn wenn die ZPL zu höheren Energien (= niedrigere Wellenlängen) verschoben ist, ist auch das Maximum der Lumineszenz verschoben, sofern nicht aufgrund einer vollkommen anderen strukturellen Umgebung eine andere Bandenaufteilung mit anderen Intensitätsverhältnissen vorhanden ist.

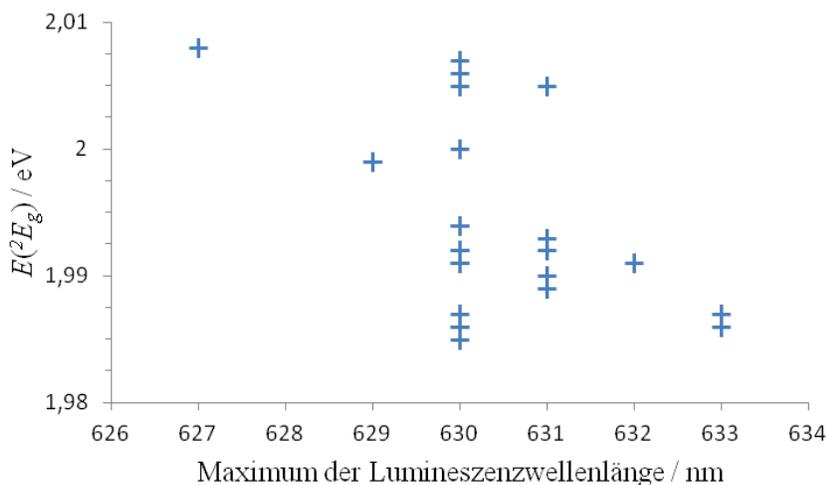


Abbildung 171. Auftragung der, anhand der Lumineszenzspektren berechneten, Energie des 2E_g -Niveaus der literaturbekannten $A^I_2M^V F_6$:Mn-Verbindungen gegen das Lumineszenzmaximum dieser.^[9]

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

Konsequenterweise ist aus diesen Auftragnungen auch klar, dass kein Trend zwischen dem Radius des Zentralatoms und der Lumineszenzwellenlänge zu sehen ist, was in Abbildung 172 dargestellt ist.

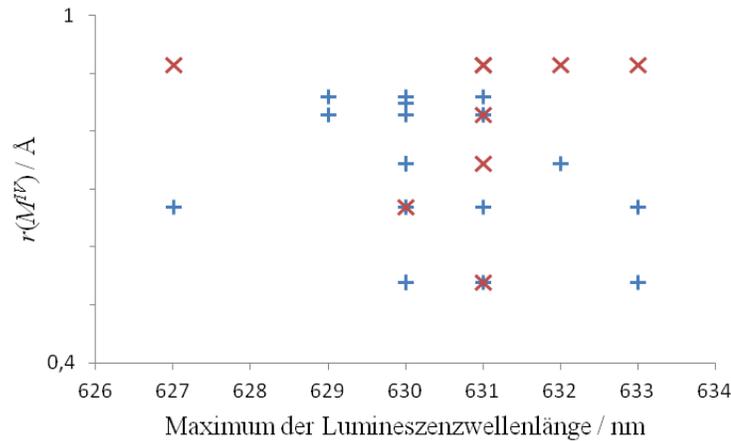


Abbildung 172. Auftragung des Radius des Zentralatoms der literaturbekannten (blau) und in dieser Arbeit dargestellten (rot) $A_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen gegen das Lumineszenzmaximum dieser.

Daher wurde versucht einen Zusammenhang zwischen anderen strukturellen Daten und dem Maximum der Lumineszenzwellenlänge zu finden, wobei kein Zusammenhang zwischen dieser und dem Radius des Kations (Abbildung 173 links), dem Radienverhältnis von Kation zu Zentralatom (Abbildung 173 rechts), der Elektronegativität des Zentralatoms (Abbildung 174 links) und der Raumgruppe in welcher die Wirtsstruktur kristallisiert (Abbildung 174 rechts) klar ersichtlich ist.

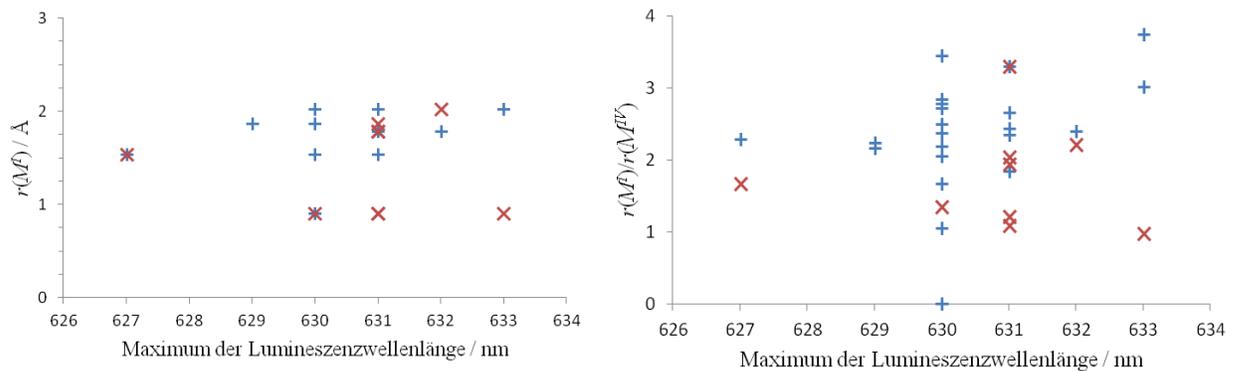


Abbildung 173. Links: Auftragung des Radius des einwertigen Kations der literaturbekannten $A_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen (blau) und der in dieser Arbeit dargestellten (rot) gegen das Lumineszenzmaximum der Verbindungen. Rechts: Auftragung des Radienverhältnis zwischen dem einwertigen und vierwertigen Kation der literaturbekannten $A_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen (blau) und der in dieser Arbeit dargestellten (rot) gegen das Lumineszenzmaximum der Verbindungen.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

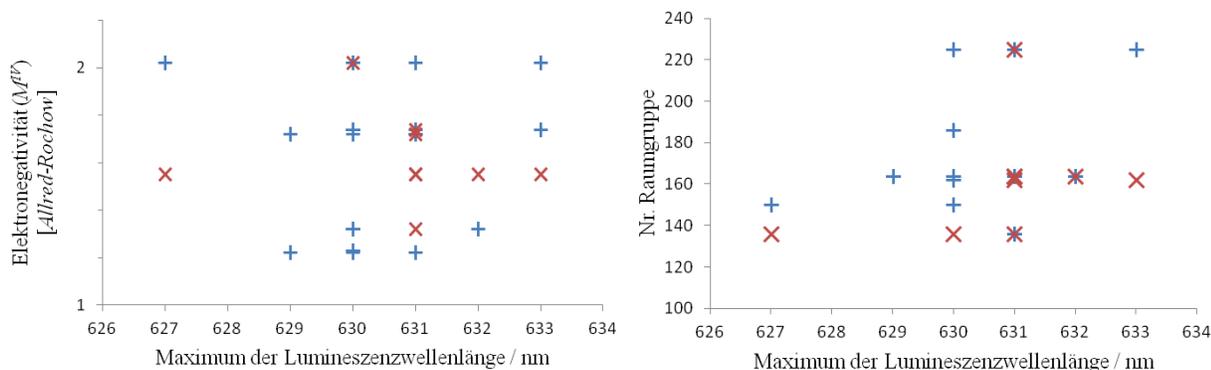


Abbildung 174. Links: Auftragung der Elektronegativität des Zentralatoms der bekannten $A^I_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen (blau) und der in dieser Arbeit dargestellten (rot) gegen das Lumineszenzmaximum der Verbindungen. Rechts: Auftragung der Raumgruppe der Kristallstruktur der bekannten $A^I_2M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen (blau) und der in dieser Arbeit dargestellten (rot) gegen das Lumineszenzmaximum der Verbindungen.

Ein mögliches Problem bei der Suche nach einem Zusammenhang könnte hierbei die Messung an unterschiedlichen Geräten sein, so sind beispielsweise für Na_2MF_6 :Mn^[14] ($M = \text{Si}^{[14]}$ und $\text{Ti}^{[25]}$) jeweils zwei unterschiedliche Maxima durch unterschiedliche Autoren berichtet. Ebenso ist die Auflösung beispielsweise des Spektrums von BaGeF_6 :Mn nicht hoch,^[372] so dass eine Doppelbande als lediglich eine Bande gemessen wurde, was teilweise zu falschen Lumineszenzmaxima führen könnte. Da die Maxima der berichteten Verbindungen alle zwischen 627 und 633 nm liegen, macht hier ein kleiner Unterschied in der Messung bereits viel aus, was die Auftragung in den Graphen angeht.

In dieser Arbeit wurden unter den Alkalimetallhexafluoridometallaten(IV) lediglich K_2SiF_6 :Mn, Li_2MF_6 :Mn ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$) und A_2PbF_6 :Mn ($A = \text{Li}–\text{Cs}$) gemessen, welche ebenfalls in den zuvor gezeigten Abbildungen eingetragen sind (rote Kreuze). Auch nur aus diesen Messwerten, lässt sich kein klarer Trend erkennen. Festzuhalten ist jedoch, dass Na_2PbF_6 :Mn mit 627 nm im Vergleich zu 631 nm von K_2SiF_6 :Mn klar blauverschoben ist, so wie auch alle weiteren berichteten Mn⁴⁺-substituierten Natriumhexafluoridometallate(IV) entweder bei 631 nm ihr Maximum haben (Na_2SnF_6 :Mn)^[22] oder blauverschoben sind (Na_2MF_6 :Mn ($M = \text{Si},^{[14]} \text{Ge},^{[14]} \text{Ti},^{[25]} \text{Zr}^{[26]}$)).

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

Da in dieser Arbeit jedoch 18 Metall(II)-hexafluoridometallate(IV) dargestellt und deren Lumineszenzspektren gemessen wurden, liegt hier ein etwas größerer Datensatz, welcher nahezu vollständig an demselben Gerät gemessen wurde, vor. Auch hierbei ergibt keine der schon für die Mn^{4+} -substituierten Alkalimetallhexafluoridometallate(IV) gezeigten Auftragungen einen klaren Zusammenhang zwischen dem Lumineszenzmaximum und dem Radius der Ionen (Abbildung 175), dem Verhältnis der Ionenradien zueinander (Abbildung 176 links) oder der Elektronegativität (Abbildung 176 rechts). Die für diese Auftragungen verwendeten Daten sind in Tabelle 14 gegeben.

Tabelle 14. In dieser Arbeit dargestellte $M^{II}M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen, der Strukturtyp in welchem sie kristallisieren, das Lumineszenzmaximum der Verbindung, die Ionenradien der Kationen, das Verhältnis der Radien zueinander und die Elektronegativität des vierwertigen Kations.

Verbindung	Strukturtyp	λ_{\max}	$r(M^{IV})$	$r(M^{II})$	$r(M^{II})/r(M^{IV})$	$EN(M^{IV})$
SrSnF ₆ :Mn	NaSbF ₆	627	0,83	1,32	1,590	1,72
CdHfF ₆ :Mn	NaSbF ₆	627	0,85	1,09	1,282	1,23
CaZrF ₆ :Mn	NaSbF ₆	628	0,86	1,14	1,325	1,22
CaHfF ₆ :Mn	NaSbF ₆	628	0,85	1,14	1,341	1,23
SrTiF ₆ :Mn	?	628	0,745	1,32	1,771	1,32
CaGeF ₆ :Mn	LiSbF ₆	629	0,67	1,14	1,701	2,02
CaPbF ₆ :Mn	NaSbF ₆	629	0,915	1,14	1,245	1,55
CdPbF ₆ :Mn	VF ₃	632	0,915	1,09	1,191	1,55
MgGeF ₆ :Mn	LiSbF ₆	632	0,67	0,86	1,283	2,02
BaPbF ₆ :Mn	BaSiF ₆	633	0,915	1,49	1,628	1,55
ZnSnF ₆ :Mn	LiSbF ₆	633	0,83	0,88	1,060	1,72
ZnHfF ₆ :Mn	LiSbF ₆	633	0,85	0,88	1,0352	1,23
ZnPbF ₆ :Mn	LiSbF ₆	633	0,915	0,88	0,961	1,55
ZnZrF ₆ :Mn	NaSbF ₆	633	0,86	0,88	1,023	1,22
MgPbF ₆ :Mn	LiSbF ₆	633	0,915	0,86	0,939	1,55
CaSnF ₆ :Mn	NaSbF ₆	629	0,83	1,14	1,373	1,72
BaGeF ₆ :Mn	BaSiF ₆	634	0,67	1,49	2,223	2,02

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

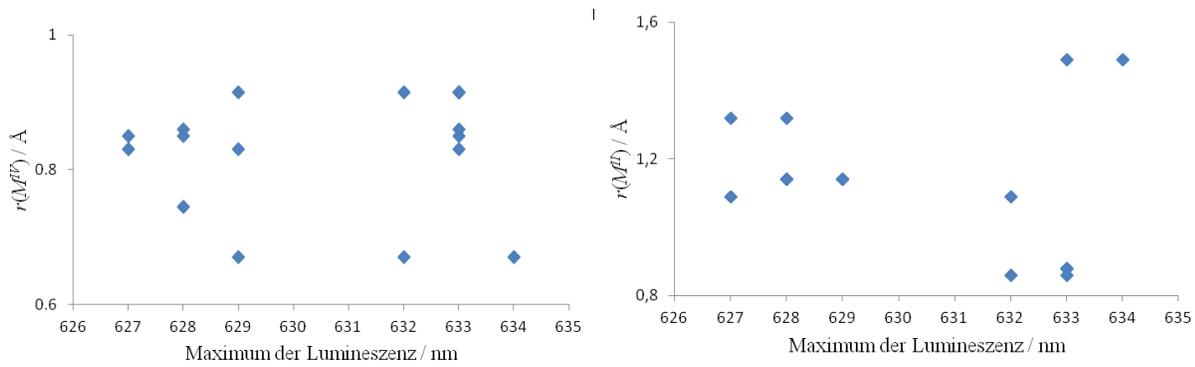


Abbildung 175. Auftragung des Radius des Zentralatoms der in dieser Arbeit dargestellten $M^{II}M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen (links) und des Radius des zweiwertigen Kations (rechts) gegen das Lumineszenzmaximum der Verbindungen.

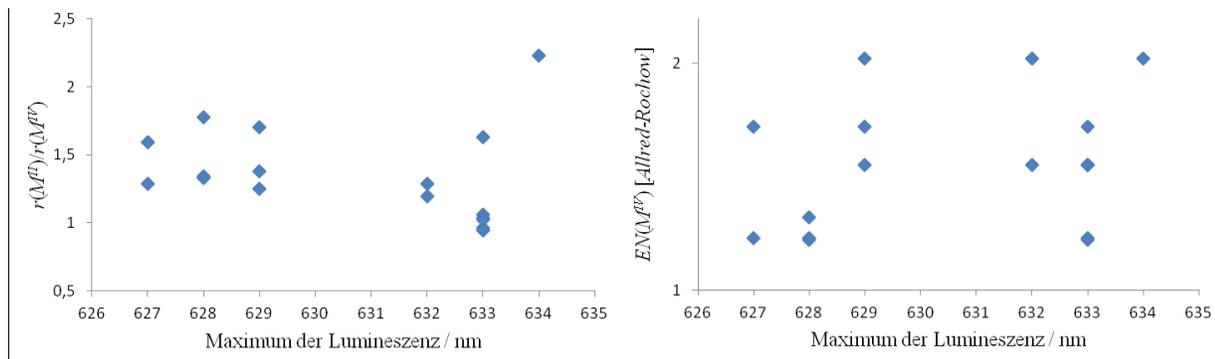


Abbildung 176. Links: Auftragung des Radienverhältnis der in dieser Arbeit dargestellten $M^{II}M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen gegen das Lumineszenzmaximum dieser. Rechts: Auftragung der Elektronegativität des Zentralatoms der $M^{II}M^{IV}F_6$:Mn-Verbindungen gegen das Lumineszenzmaximum dieser.

Wird Tabelle 14 betrachtet, so fällt auf, dass sämtliche hier untersuchte Zn-Verbindungen mit einem Lumineszenzmaximum von 633 nm eine Rotverschiebung im Vergleich zu KSF (631 nm) aufweisen. Jedoch ist bereits das $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}$ bekannt, welches ein Lumineszenzmaximum von 630 nm aufweist,^[49] wodurch auch hier keine Aussage getroffen werden kann, dass Zn-Ionen eine Rotverschiebung begünstigen. Ebenso verhält es sich bei den Ba-Verbindungen. Die Lumineszenzmaxima aller hier neu dargestellten Ba-Verbindungen sind rotverschoben, jedoch ist das Maximum von $\text{BaSiF}_6:\text{Mn}$ mit 360 nm blauverschoben.^[42]

Werden jedoch die Lumineszenzmaxima der Ca-Verbindungen betrachtet, so sind diese alle blauverschoben, im Vergleich zu KSF und in der Literatur sind bisher keine Mn^{4+} -substituierten Ca-Verbindungen berichtet. Diese Tatsache und die das bei den

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Diskussion: Einfluss der Struktur auf das Maximum der Lumineszenzwellenlänge

Alkalimetallhexafluoridometallaten(IV) alle Na-Verbindungen blauverschoben sind, lässt zu erwarten, dass diese beiden, relativ leichten Ionen einen positiven Einfluss auf die Verschiebung des Lumineszenzmaximums haben. Die leichteren Homologen Li^+ und Mg^{2+} hingegen zeigen wieder keine Tendenz zu einer Rot- oder Blauverschiebung (verglichen mit KSF), so dass, wie an obenstehenden Abbildungen gezeigt, nicht gesagt werden kann, dass leichte Ionen einen positiven Einfluss auf das Lumineszenzmaximum haben.

Auch ein Zusammenhang zu einem Kristallsystem oder einer Raumgruppe konnte nicht klar ausgemacht werden, wobei, bei den $M^II M^IV \text{F}_6:\text{Mn}$ -Verbindungen die Verbindungen welche im kubischen Kristallsystem kristallisieren gehäuft, jedoch nicht ausschließlich, eine Blauverschiebung aufweisen. Für eine Untersuchung, wie groß der Einfluss des Kristallsystems ist, wäre daher die Synthese mehrerer Polymorphe einer Mn^{4+} -substituierten Verbindung besonders aussagekräftig.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese von Hexafluoridomanganaten(IV) durch Direktfluorierung gelingt ausgehend von vielen möglichen Manganverbindungen, die einzige Bedingung scheint zu sein, dass die weiteren im Edukt befindlichen Elemente rückstandslos in flüchtige Fluoride überführt werden und somit zur Bildung des Produkts nicht zur Verfügung stehen. Sofern dies nicht der Fall ist, wie beispielsweise bei KMnO_4 , so ist dieses, in diesem Beispiel, nur für die Synthese einer Kaliumverbindung geeignet. Soll eine niedrige Synthesetemperatur angestrebt werden, so ist es möglich Permanganate als Edukte zu verwenden.

Für die Synthese von partiell Mn^{4+} -substituierten Leuchtstoffen gilt selbiges. Sämtliche in den für die Wirtsstruktur eingesetzten Edukten vorhandenen Elemente, welche nicht im Produkt verbleiben sollen, müssen leichtflüchtige Fluoride bilden. Hierbei sind die Carbonate, Halogenide, Sulfide, Nitride und Oxide besonders gut geeignet, wobei letztere, für eine vollständige Umsetzung, meist höhere Synthesetemperaturen benötigen. So ist es in dieser Arbeit gelungen einige bisher nicht beschriebene Mn^{4+} -substituierte Verbindungen zu erhalten, welche unter UV-Bestrahlung eine rote Lumineszenz aufweisen. Verglichen mit der bisher üblichen Synthese für Leuchtstoffe dieser Art wird durch die direkte Fluorierung der Einsatz von Flusssäure umgangen und die Mn^{4+} -Konzentration kann einfach über die Einwaage bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind alle in Tabelle 15 aufgelistet, wobei bei nicht allen Synthesen bestimmt werden konnte von welcher Verbindung die Lumineszenz ausgeht, da einige Proben nicht phasenrein erhalten werden konnten. Wie anhand dieser Tabelle zu sehen ist, ist es möglich sowohl die kleinen Si^{4+} -Ionen als auch große Ionen wie Pb^{4+} oder Ce^{4+} durch Mn^{4+} -Ionen zu ersetzen um eine lumineszierende Verbindung zu erhalten.

Mn(IV)-substituierte Fluoridometallate(IV)–Zusammenfassung und Ausblick

Tabelle 15. Übersicht über die dargestellten lumineszierenden Verbindungen, sortiert nach ihrem Lumineszenzmaximum. Aufgelistet ist das Lumineszenzmaximum, der Strukturtyp, Pearson-Symbol und die Lagesymmetrie des Metallatoms, welches durch Mn⁴⁺-Ionen ersetzt wurde. Wenn nicht klar ist, von welcher Verbindung die Lumineszenz kommt sind letztere beiden nicht angegeben.

Verbindung	λ_{max}	Strukturtyp	Pearson-Symbol	Lagesymmetrie
SrSnF ₆ :Mn	627	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
CdHfF ₆ :Mn	627	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
Na ₂ PbF ₆ :Mn	627	Ta ₂ FeO ₆	<i>tP18</i>	<i>m.mm</i>
"Na ₂ HfF ₆ :Mn"	627	-	-	-
"K ₂ CeF ₆ :Mn"	627	-	-	-
CaZrF ₆ :Mn	628	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
CaHfF ₆ :Mn	628	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
"SrTiF ₆ :Mn"	628	-	-	-
CaSnF ₆ :Mn	629	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
CaGeF ₆ :Mn	629	LiSbF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
CaPbF ₆ :Mn	629	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
Li ₂ SiF ₆ :Mn	630	Na ₂ SiF ₆	<i>hP27</i>	32., 3..
Li ₂ GeF ₆ :Mn	630	Na ₂ SiF ₆	<i>hP27</i>	32., 3..
"Rb ₅ Zr ₄ F ₂₁ :Mn"	630	-	-	-
"CdZrF ₆ :Mn"	630	-	-	-
"Ca ₅ Zr ₃ F ₂₂ :Mn"	630	-	-	-
"SrGeF ₆ :Mn"	630	-	-	-
K ₂ SiF ₆ :Mn	631	K ₂ PtCl ₆	<i>cF36</i>	$m\bar{3}m$
KLiSiF ₆ :Mn	631	KLiSiF ₆	<i>oP72</i>	1
Li ₂ TiF ₆ :Mn	631	Ta ₂ FeO ₆	<i>tP18</i>	<i>m.mm</i>
Li ₂ SnF ₆ :Mn	631	PbSb ₂ O ₆	<i>hP9</i>	$\bar{3}.m$
K ₂ PbF ₆ :Mn	631	K ₂ GeF ₆	<i>hP9</i>	$\bar{3}m$.
Rb ₂ PbF ₆ :Mn	631	K ₂ GeF ₆	<i>hP9</i>	$\bar{3}m$.
"RbCaZrF ₇ :Mn"	631	-	-	-
CdPbF ₆ :Mn	632	VF ₃	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
MgGeF ₆ :Mn	632	LiSbF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
Cs ₂ PbF ₆ :Mn	632	K ₂ GeF ₆	<i>hP9</i>	$\bar{3}m$.
"Li ₂ HfF ₆ :Mn"	632	-	-	-
BaPbF ₆ :Mn	633	BaSiF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}m$
ZnSnF ₆ :Mn	633	LiSbF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
ZnHfF ₆ :Mn	633	LiSbF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
ZnPbF ₆ :Mn	633	LiSbF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
ZnZrF ₆ :Mn	633	NaSbF ₆	<i>cF32</i>	$m\bar{3}m$
MgPbF ₆ :Mn	633	LiSbF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}$.
Cs ₂ CrF ₆ :Mn	633	K ₂ PtCl ₆	<i>cF36</i>	$m\bar{3}m$
Li ₂ PbF ₆ :Mn	633	PbSb ₂ O ₆	<i>hP9</i>	$\bar{3}.m$
BaGeF ₆ :Mn	634	BaSiF ₆	<i>hR24</i>	$\bar{3}m$

Wie an der Auflistung dieser lumineszierenden Verbindungen zu sehen ist haben $\text{SrSnF}_6\text{:Mn}$, $\text{CdHfF}_6\text{:Mn}$ und $\text{Na}_2\text{PbF}_6\text{:Mn}$ die Lumineszenzmaxima mit der kleinsten Wellenlänge und sind damit am weitesten blauverschoben. Da die Empfindlichkeit des menschlichen Auges mit steigender Wellenlänge abnimmt,^[8,9] sind diese drei Verbindungen die für einen roten Leuchtstoff am besten geeigneten Verbindungen, welche in dieser Arbeit dargestellt wurden. Neben der Lage des Maximums der Lumineszenz wäre noch die Intensität der Emission zu untersuchen, was durch Optimierung, sowohl der Syntheseroute als auch des Mangengehalts erst an Aussagekraft gewinnt. Aufgrund dessen, dass die Lumineszenzmaxima der hier untersuchten Verbindungen allesamt sehr nahe beieinander liegen, ist kein klarer Trend zwischen der Lage von diesem und der verwendeten Wirtsstruktur zu erkennen. Auffallend ist jedoch, dass sämtliche untersuchten Zn-Verbindungen ein Maximum bei 633 nm aufweisen und somit rotverschoben zu $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}$ (KSF) sind, wobei auch dieser scheinbare Trend durch das literaturbekannte $\text{ZnGeF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{:Mn}$ wieder zerstört wird, da dieses das Lumineszenzmaximum bei 630 nm aufweist.^[49] Selbiges gilt für die Ba-Verbindungen, die hier bestimmten sind alle rotverschoben zu KSF, jedoch ist das literaturbekannte $\text{BaSiF}_6\text{:Mn}$ mit 360 nm leicht blauverschoben.^[42] Dennoch können Gruppen von Verbindungen ausgemacht werden welche eine Tendenz zeigen. So ist das Maximum sämtlicher Verbindungen der Zusammensetzung Na_2MF_6 ($M = \text{Si},^{[14]} \text{Ge},^{[14]} \text{Sn},^{[22]} \text{Ti},^{[25]} \text{Pb}, \text{Zr}^{[26]}$) entweder bei 631 nm ($\text{Na}_2\text{SnF}_6\text{:Mn}$) oder darunter, und auch sämtliche hier bestimmten und daher bekannten Mn^{4+} -substituierten Ca-Verbindungen sind blauverschoben zu KSF. Daher scheint es so als ob leichtere Gegenionen tendenziell eine Blauverschiebung begünstigen, wobei Lithium- und Magnesiumionen dieser Tendenz nicht folgen. Außerdem sind die meisten Verbindungen, welche in einem kubischen Kristallsystem kristallisieren blauverschoben im Vergleich zu denen in anderen Kristallsystemen.

Die M^{4+} -Ionen mehrerer polymorpher Verbindungen sollten teilweise durch Mn^{4+} -Ionen substituiert werden um so den Einfluss des Kristallsystems besser untersuchen zu können. Desweiteren sind sowohl in Tabelle 15 als auch in der Literatur bisher keine mit Mn^{4+} -Ionen substituierten Fluoridometallate mit $M^{4+} = \text{Th}, \text{Tb}$ und Pt aufgeführt, welche jeweils durch direkte Fluorierung erhalten werden könnten. Ebenso ist mit $\text{Cs}_2\text{CrF}_6\text{:Mn}$ ein Beispiel für ein durch Mn^{4+} -Substitution lumineszierendes Hexafluoridochromat(IV) gegeben, jedoch bisher keine weiteren beschrieben, so dass durch Synthese sowohl von den Verbindungen der Zusammensetzung $\text{A}_2\text{CrF}_6\text{:Mn}$ ($A = \text{Li–Rb}$) als auch $M^{\text{II}}\text{CrF}_6\text{:Mn}$ ($M^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mg}$) ebenfalls durch

direkte Fluorierung weitere lumineszierende Verbindungen erhalten werden könnten. Die Auflistung der M^{II} -Ionen zeigt zudem eine weitere Möglichkeit, so sind bisher keine Verbindungen der Zusammensetzung $Hg^{II}MF_6:Mn$ ($M = Si-Pb, Ti-Hf, Th, Tb, Pt$) berichtet, wobei auch diese durch direkte Fluorierung zugänglich sein sollten. Neben diesen Verbindungen, welche aufgrund der stabilsten Oxidationsstufen im Fluorstrom einfach zugänglich erscheinen, könnte durch Synthesen in Metallampullen möglicherweise auch die Darstellung von beispielsweise Mn^{4+} -enthaltenden Hexafluoridoniobaten(IV) möglich sein, wobei in einem Fluorstrom lediglich Niobate(V) erhalten werden würden.^[154] Hierzu könnte NbF_4 dargestellt werden und mit einem einwertigen oder zweiwertigen Kation, sowie MnF_4 in einer Niobampulle bis zur Reaktion erhitzt werden.^[391] Da jedoch bisher nur wenige Niobate(IV) beschrieben wurden,^[190] wäre hier zuvor die Darstellung dieser erstrebenswert. Selbiges wäre möglich für die Darstellung von Hexafluoridomolybdaten(IV), von welchen bisher lediglich die Kristallstruktur von $CuMoF_6$ berichtet wurde.^[392] Desweiteren wurden bisher keine Thallium(I)-hexafluoridometallate(IV), welche Mn^{4+} -Ionen enthalten, berichtet, wobei diese ebenfalls nicht durch direkte Fluorierung erhalten werden können, da die Tl^+ -Ionen zu Tl^{3+} -Ionen oxidiert werden, und daher ebenfalls in einer Metallampulle oder in Fluorwasserstoff dargestellt werden könnten.^[164] Die Darstellung von Mn^{4+} -substituierten Silber(I)-hexafluoridometallaten(IV) hingegen könnte in Brom(III)-fluorid durchgeführt werden, da Silber(I)-Ionen in diesem nicht oxidiert werden und Manganate(IV) so ebenfalls erhalten werden können.^[71] Außerdem zeigt ein Blick auf das Strukturfelddiagramm der bisher kristallographisch aufgeklärten Verbindungen der Zusammensetzung $M^{II}M^{IV}F_6$ in Abbildung 22 (Kapitel 4.1.1) noch einige bisher nicht kristallographisch charakterisierte Verbindungen, bei welchen daher auch noch keine teilweise Substitution der M^{4+} -Ionen durch Mn^{4+} -Ionen unternommen wurde. Durch alle diese Möglichkeiten, sowohl Synthese im Fluorstrom, sofern die Kationen in diesem nicht oxidiert werden, als auch Synthesen in Metallampullen, Fluorwasserstoff oder BrF_3 , könnte die Menge der Mn^{4+} -substituierten lumineszierenden Verbindungen erhöht werden und so möglicherweise ein Trend in der Verschiebung der Lumineszenzwellenlänge identifiziert werden.

Bei der Synthese von möglichen Wirtsstrukturen für die Dotierung mit Mn^{4+} -Ionen wurden einige Kristallstrukturen neu bestimmt. Dies waren die von MgHfF_6 , CdHfF_6 , CdZrF_6 , CaPbF_6 , CaZrF_6 und CaHfF_6 , welche alle im NaSbF_6 -Typ kristallisieren. Lediglich für CaMF_6 ($M = \text{Pb}$,^[393,394] Zr ,^[381,395] Hf ^[395]) waren Strukturvorschläge, jedoch keine verfeinerten Atompositionen in der Literatur vorhanden. Desweiteren konnten die Kristallstrukturen der Hexafluoridoplumbate(IV) A_2PbF_6 ($A = \text{Li}$,^[220] Na , K , Rb , Cs) und SrPbF_6 ,^[220] anhand von Röntgenbeugung am Pulver bestimmt werden. Hierbei waren ebenfalls bereits Strukturvorschläge für die Hexafluoridoplumbate(IV) berichtet, jedoch bisher keine Atompositionen verfeinert.^[221,396–398] Li_2PbF_6 kristallisiert im PbSb_2O_6 -Typ ($P\bar{3}1m$, Nr. 162, *hP9*)^[216], Na_2PbF_6 im Trirutil-Typ ($P4_2/mnm$, Nr. 136, *tP18*) und die anderen drei im K_2GeF_6 -Typ ($P\bar{3}m1$, Nr. 164, *hP9*). Für SrPbF_6 wurde die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P4_2/mmc$ (Nr. 131) berichtet und konnte zu $P4_2/mcm$ (Nr. 132), *tP16* mit $a = 5,21719(3)$, $c = 8,92771(11)$ Å, $V = 243,004(4)$ Å³, $Z = 2$ bei $T = 293$ K korrigiert werden.^[220] Für die Kristallstruktur von CrHfF_6 wird, aufgrund vorliegender Röntgendaten am Pulver, eine Kristallstruktur im NaSbF_6 -Typ angenommen. CrHfF_6 wurde bisher nur in einer tetragonalen Kristallstruktur berichtet, wohingegen CrZrF_6 als polymorph beschrieben wurde.^[328,329] Nun konnte auch für CrHfF_6 eine zweite Modifikation erhalten werden, wobei beide Modifikationen von CrHfF_6 isotyp zu den jeweiligen CrZrF_6 -Modifikationen sind.

Außerdem konnten durch Hilfestellungen bei der Messung der Einkristalle und Strukturbestimmungen aus den erhaltenen Daten die Kristallstrukturen von A_2SiF_6 ($A = \text{Rb}$, Cs , Tl) und Tl_3SiF_7 bestimmt werden. So wurden die Kristallstrukturen von den Verbindungen mit der Zusammensetzung A_2SiF_6 ($A = \text{Rb}$, Cs , Tl) alle im K_2PtCl_6 -Strukturtyp bestimmt. Für Tl_3SiF_7 wurde die bekannte Kristallstruktur korrigiert, so dass diese nun in der Raumgruppe $P6_3mc$, beschrieben wird. Durch diese Korrektur ist es nun möglich die Kristallstruktur ohne eine Teilbesetzung und Fehlordnung der Fluoratome zu beschreiben. Außerdem wurde eine zweite Modifikation von Tl_3SiF_7 im $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ -Strukturtyp bestimmt. Durch Synthese der Edukte für die Darstellung von KLiSiF_6 und CsLiSiF_6 konnte zu der Aufklärung der Kristallstrukturen dieser Verbindungen sowie zur Darstellung des Mn^{4+} -substituierten Leuchtstoffs $\text{KLiSiF}_6:\text{Mn}$ beigetragen werden.^[312] Außerdem wurde gezeigt, dass der rote Phosphor $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$, welcher durch eine Hochdrucksynthese dargestellt wurde, nicht auf dem herkömmlichen nasschemischen Weg erhalten werden kann.^[13]

Die bisher lediglich als Mineral Knasibfit gefundene Verbindung $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ sowie auch die analoge Germaniumverbindung $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ konnten durch Hydrofluorothermalsynthesen dargestellt werden.^[231] Beide Verbindungen sind dimorph und kommen sowohl in einer monoklinen Tieftemperatur- als auch in einer orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation vor, wobei die Kristallstrukturen der Si- und Ge-Verbindung isotyp zueinander sind und in diesen $[MF_6]^{2-}$ -Oktaeder vorzufinden sind. Die Umwandlungstemperatur der beiden Modifikationen ineinander wurde bestimmt und befindet sich in beiden Fällen knapp oberhalb der Raumtemperatur. Eine partielle Substitution der Si-Atome in Knasibfit durch Mn^{4+} -Ionen wurde versucht, führte jedoch zu keiner unter UV-Licht lumineszierenden Verbindung.

Während dieser Arbeit konnten in Kooperation mit dem AK Huppertz an der Universität Innsbruck die Kristallstrukturen der binären Fluoride von MnF_3 berichtigt und die von Mn_2F_5 und Mn_3F_8 bestimmt werden.^[399] So kann die Kristallstruktur von MnF_3 nun in einer lediglich 1/3 so großen Elementarzelle mit drei anstelle der bisher sieben kristallographisch unabhängigen Atomen beschrieben werden. Zu Mn_2F_5 waren bisher lediglich Gitterparameter berichtet.^[400] Mn_2F_5 kristallisiert isotyp zu $CaCrF_5$ in der Raumgruppe $C2/c$ und weist $[Mn^{III}F_6]^{3-}$ -Oktaeder auf. Mn_3F_8 scheint in einem eigenen Strukturtyp zu kristallisieren wobei als einziges Strukturmotiv verzerrte und miteinander verbrückte MnF_6 -Oktaeder vorhanden sind. Außerdem wurde durch die nasschemische Synthese und Analytik von MnF_4 , sowie MAPLE- und CHARDI-Rechnungen Beiträge zur Bestimmung der Kristallstruktur von β - MnF_4 geleistet.^[401]

Desweiteren konnten Beiträge zur Bestimmung der Kristallstruktur und magnetischen Eigenschaften des ternären Fluorids K_3MnF_6 geleistet werden in dessen Kristallstruktur zwei kristallographisch unabhängige Mn-Atom, eins mit gestauchter- und eins mit gestreckter *Jahn-Teller*-Verzerrung, vorkommen. Als Edukt für Fluoridomanganate(III) im wässrigen System ist das "Mangan(III)-acetat-Dihydrat" geeignet, da dieses keine schwerlöslichen Anionen aufweist. Dieses wurde erfolgreich hergestellt und dessen Kristallstruktur anhand von Einkristallen und Pulverdaten bestätigt.^[343] Durch Entwässern dieser Verbindung in Eisessig unter Zugabe von Essigsäureanhydrid wurde eine wasserfreie aber Essigsäurehaltige Verbindung erhalten in dessen Kristallstruktur 18 Mn-Atome durch Acetatliganden verbrückt in einem großen Molekülrad angeordnet sind, in dessen Mitten sich stark fehlgeordnete Essigsäuremoleküle befinden.

5. Chemie mit Brom(III)-fluorid

5.1 Motivation und Zielsetzung

Brom(III)-fluorid ist bei Raumtemperatur eine fahlgelbe Flüssigkeit^[172] mit einem Schmelzpunkt von 8,8 °C^[172] und einem Siedepunkt von 125,8 °C.^[173] Die Darstellung erfolgt nach Gleichung 5.1, indem Fluor durch Brom geleitet wird, wobei durch Kühlung auf 0 °C die Entstehung von BrF₅ vermieden wird.^[99,102] Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von BrF₃ ist die Umsetzung eines Bromids, wie beispielsweise KBr mit elementarem Fluor, wie in Gleichung 5.2 gezeigt.^[100,171]



Sofern in trockenen und HF-freien Gefäßen gearbeitet wird, soll sogar Pyrex-Glas für die Handhabung von BrF₃ geeignet sein,^[402] wobei bei dem Einsatz von hydrolyseempfindlichen Fluoriden, was BrF₃ ebenfalls ist,^[99,172,403] stets durch die Verwendung von perfluorierten Kunststoffen die Entstehung von HF vermieden werden kann. Die Reaktion mit Wasser kann sehr heftig verlaufen, wobei Sauerstoff, Flusssäure, Hypobromige Säure und Bromsäure entsteht.^[99,403] BrF₃ ist ein starkes Oxidationsmittel, welches mit den meisten Elementen und organischen Verbindungen unter Feuererscheinung oder Explosion reagieren kann.^[171,402]

Flüssiges BrF₃ zeigt Autoprotolyse weshalb sowohl [BrF₂]⁺-Kationen als auch [BrF₄]⁻-Anionen in diesem vorkommen.^[404,405] Sofern die Fluoride anderer Elemente nicht unlöslich oder flüchtig in BrF₃ sind, werden diese unter Komplexbildung gelöst, wobei im Fall von Fluoridionenakzeptoren Verbindungen mit dem [BrF₂]⁺-Kation und im Fall von Fluoridionendonoren mit dem [BrF₄]⁻-Anion erhalten werden können.^[402] Das [BrF₂]⁺-Kation wurde bisher in den Verbindungen [BrF₂][MF₆] (*M* = V^[406], Nb^[407], Ta^[407], P^[408], As^[409], Sb,^[128,129,409] Bi^[407]), [BrF₂]₂[MF₆] (*M* = Ti,^[410] Ge,^[409,411,412] Sn^[128]) und [BrF₂][AuF₄]^[413] nachgewiesen beziehungsweise angenommen. Durch Addition weiterer BrF₃-Moleküle an dieses [BrF₂]⁺-Kation wurden die [Br₂F₅]⁺- und [Br₃F₈]⁺-Kationen mit verbrückenden Fluoridionen erhalten, wobei diese bisher nur mit [SbF₆]²⁻-Anionen als Gegenionen berichtet wurden.^[130] Unter den hier beschriebenen Verbindungen ist jedoch die Kristallstruktur nicht von allen bestimmt worden, so wurde die Synthese von [BrF₂]₂[SnF₆]^[128] sowie [BrF₂][M^VF₆] (*M^V* = Nb^[407], Ta^[407], Bi^[407]) lediglich durch Elemen-

taranalytik nachgewiesen, und $[\text{BrF}_2][\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{V}^{[406]}, \text{P}^{[408]}$) und $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]^{[410]}$ lediglich aufgrund ihrer Reaktivität postuliert. Von $[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$ ist die Kristallstruktur ebenso nicht berichtet, jedoch wird diese, aufgrund der IR-Banden, als ähnlich zu $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ angenommen.^[409] Bei den bisher kristallographisch aufgeklärten Verbindungen $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]^{[128,129,409]}$, $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]^{[409,411,412]}$ und $[\text{BrF}_2][\text{AuF}_4]^{[413]}$ kommen, mit Ausnahme des quadratisch planaren $[\text{AuF}_4]^-$ -Anions, stets oktaedrische Anionen vor, welche über die gewinkelten $[\text{BrF}_2]^+$ -Kationen miteinander verbrückt sind.

Verbindungen welche das quadratisch planare Tetrafluoridobromat(III)-Anion enthalten sind $\text{A}[\text{BrF}_4]$ ($\text{A} = \text{Na},^{[414-416]} \text{K},^{[131,132,404,415-421]} \text{Rb},^{[143,415,416,422,423]} \text{Cs},^{[131,133,424]} \text{Ag},^{[404,425]} \text{NO},^{[131]} \text{NO}_2,^{[131]} \text{NF}_4,^{[426]} \text{NMe}_4^{[427]}$ und $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2^{[404,414]}$ wobei hier lediglich die Kristallstrukturen von $\text{A}[\text{BrF}_4]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ bestimmt wurden. Die Verbindungen $\text{A}[\text{BrF}_4]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) kristallisieren im $\text{K}[\text{BrF}_4]$ -Typ ($I4/mcm$, Nr. 140, $tI24$), $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$ im $\text{Cs}[\text{AuF}_4]$ -Typ ($Immm$, Nr. 71, $oI24$) und $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ im $\text{Ba}[\text{AuF}_4]_2$ -Typ ($I\bar{4}$, Nr. 82, $tI44$), wonach diese Verbindungen teilweise isotyp zu den jeweiligen Gold-Verbindungen kristallisieren.^[428] Auch hier ist es möglich durch Kondensation weiterer BrF_3 -Moleküle größere Anionen zu erhalten, wobei zu Beginn dieser Arbeit das $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ - und $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ -Anion bekannt waren.^[133,134,429,430]

Wie bereits erwähnt wurde die Existenz der Verbindung $[\text{BrF}_2][\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{V}^{[406]}, \text{P}^{[408]}$) und $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]^{[410]}$ nicht kristallographisch bestätigt sondern lediglich aufgrund der in Tabelle 16 gezeigten Umsetzungen postuliert.

Tabelle 16. Eingesetzte Edukte, die erhaltenen Produkte und die aus der Reaktion postulierten Reaktionspartner, welche zu der Annahmen führten dass $[\text{BrF}_2][\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{V}^{[406]}, \text{P}^{[408]}$) und $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]^{[410]}$ existieren.

Edukte		Produkt	postulierte Reaktionspartner		Literatur
Ag	VCl_3	$\text{Ag}[\text{VF}_6]$	$\text{Ag}[\text{BrF}_4]$	$[\text{BrF}_2][\text{VF}_6]$	[406]
AgCl	VCl_3	$\text{Ag}[\text{VF}_6]$	$\text{Ag}[\text{BrF}_4]$	$[\text{BrF}_2][\text{VF}_6]$	[406]
KCl	VCl_3	$\text{K}[\text{VF}_6]$	$\text{K}[\text{BrF}_4]$	$[\text{BrF}_2][\text{VF}_6]$	[406]
$(\text{KPO}_3)_\infty$		$\text{K}[\text{PF}_6]$	$\text{K}[\text{BrF}_4]$	$[\text{BrF}_2][\text{PF}_6]$	[408]
KBr	TiO_2	" $\text{K}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ "	$\text{K}[\text{BrF}_4]$	$[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]$	[410]

Chemie mit Brom(III)-fluorid–Motivation und Zielsetzung

Diese Reaktionen zeigen, wie auch einige weitere Beispiele aus der Literatur,^[402] dass BrF_3 als Lösungsmittel für *Lewis*-Säure-Base-Reaktionen von Verbindungen mit Fluoridobromat(III)-Anionen oder Fluoridobrom(III)-Kationen dienen kann. Daher kann BrF_3 in einigen Fällen auch als Lösungsmittel genutzt werden um Fluoride umzukristallisieren oder nach einer Reaktion zu kristallisieren.

Ziel dieses Teils der Arbeit war es die Kristallstrukturen der bereits beschriebenen Verbindungen, deren Kristallstrukturen jedoch nicht aufgeklärt wurden, zu bestimmen, sowie weitere, bisher nicht beschriebene Verbindungen, welche sowohl Fluoridobromat(III)-Anionen als auch Fluoridobrom(III)-Kationen enthalten, darzustellen. Außerdem sollte versucht werden die so erhaltenen Verbindungen in Säure-Base-Reaktionen miteinander umzusetzen umso bisher nicht dargestellte Salze zu erhalten.

5.2 Kumulativer Teil

5.2.1 The binary lead fluoride Pb_3F_8

H. L. Deubner, M. Sachs, **J. Bandemehr**, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, J. Herritsch, J. M. Gottfried, J. N. M. Aman, J. Schmedt auf der Günne, F. Kraus.

Chem. Eur. J. **2019**, *25*, 15656–15661.

[DOI: 10.1002/chem.201903954](https://doi.org/10.1002/chem.201903954).

Das binäre Blei(II/IV)-fluorid Pb_3F_8 wurde durch die partielle Oxidation von Blei(II)-fluorid in Brom(III)-fluorid, in Form eines farblosen Pulvers, und durch die Umsetzung von Pb_3O_4 mit wasserfreiem Fluorwasserstoff, in Form von farblosen Kristallen, erhalten. Die Kristallstruktur dieses binären Bleifluorids wurde durch Einkristall- und Pulverröntgendiffraktometrie aufgeklärt und die Verbindung durch IR-, *Raman*-, Festkörper-MAS ^{19}F -NMR-, XP (*X-ray photoelectron*)-sowie NEXAFS (*near edge X-ray absorption fine structure*)-Spektroskopie und thermogravimetrische Analyse genauer charakterisiert. Zur Zuordnung der Banden in den Schwingungsspektren wurden zudem quantenchemische Rechnungen am Festkörper durchgeführt.

Beiträge der Autoren:

Die Synthese von Pb_3F_8 in Brom(III)-fluorid, die Pulverröntgenaufnahme sowie diese und weitere *Rietveld*-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden von J. Bandemehr durchgeführt. Die Synthesen in wasserfreiem Fluorwasserstoff, Einkristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und Auswertung der thermogravimetrischen Messung wurden durch H. L. Deubner ausgeführt. M. Sachs und A. J. Karttunen waren für die quantenchemischen Rechnungen verantwortlich. J. N. M. Aman und J. Schmedt auf der Günne nahmen die ^{19}F -NMR-Spektren auf und werteten diese aus. S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, J. Herritsch, J. M. Gottfried waren für die XP- und NEXAFS-Spektroskopie verantwortlich. Das Schreiben des Manuskripts erfolgte durch H. L. Deubner, M. Sachs und F. Kraus, unter Beteiligung von J. Bandemehr und den anderen Co-Autoren. F. Kraus leitete das Projekt.

5.2.2 PbF[Br₂F₇], a Fluoridobromate(III) of a p-Block Metal

J. Bandemehr, M. Sachs, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus

Eur. J. Inorg. Chem. **2020**, 64–70

[DOI: 10.1002/ejic.201901041](https://doi.org/10.1002/ejic.201901041)

Mit PbF[Br₂F₇], konnte das erste Fluoridobromat(III)-Anion erhalten werden, welches ein p-Block Element enthält. Die Synthese fand durch Zugabe von Brom(III)-fluorid zu Blei(II)-fluorid in einem perfluorierten Gefäß statt, wobei im Produkt geringe Verunreinigungen durch Pb₂F₆ und Pb₃F₈ verblieben. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle wurden mittels Röntgenbeugung am Einkristall sowie Pulverröntgendiffraktometrie, IR- und *Raman*-Spektroskopie untersucht. PbF[Br₂F₇] kristallisiert bei 100 K in der Raumgruppe *P2₁/c* (Nr.14) mit $a = 4,3698(3)$, $b = 13,3767(7)$, $c = 12,0836(8)$ Å, $\beta = 97,509(5)^\circ$, $V = 700,27(8)$ Å³, $Z = 4$. In der Kristallstruktur kommt das zweikernige [Br₂F₇][−]-Anion, welches formal durch die Addition eines BrF₃-Moleküls an ein [BrF₄][−]-Anion gebildet wird, neben leiterförmigen Ketten, bestehend aus Pb- und F-Atomen, vor. Die Verbindung zersetzt sich oberhalb von 50 °C, wobei PbF₂ zurück bleibt. Zur Zuordnung der Banden in den Schwingungsspektren wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt und zur Verifizierung der Oxidationsstufen CHARDI-Rechnungen angefertigt.

Beiträge der Autoren:

Die Synthese des PbF[Br₂F₇] wurde durch J. Bandemehr durchgeführt. Dieser nahm auch die Pulverröntgendiffraktogramme und IR-Spektren auf und wertete diese und die thermischen Analysen aus. Für die Selektion und Messung der Kristalle, sowie die Strukturbestimmung war S. I. Ivlev verantwortlich und die quantenchemischen Rechnungen wurden von S. I. Ivlev, M. Sachs und A. J. Karttunen ausgeführt. Das Manuskript wurde von J. Bandemehr, mit Beiträgen der anderen Autoren unter Anleitung von F. Kraus, welcher auch das Projekt leitete, verfasst. Das Cover der Ausgabe, in welcher dieser Artikel erschien, wurde von J. Bandemehr, unter Anleitung von F. Kraus, erstellt.

5.2.3 Preparation of Two Quantum-Chemically Predicted, Isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ Anions in the Solid State

J. Bandemehr, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus

Eur. J. Inorg. Chem. **2020**, 4568–4576.

[DOI: 10.1022/ejic.202000875](https://doi.org/10.1022/ejic.202000875)

$\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}][\text{Br}_4\text{F}_{13}]$ wurde durch die Umsetzung von Bariumfluorid mit Brom(III)-fluorid erhalten. In dieser Verbindung sind zwei isomere $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ -Anionen vorhanden, welche beide bereits anhand von quantenchemischen Rechnungen vorhergesagt, jedoch nicht experimentell nachgewiesen, wurden. Formal können diese beiden Anionen durch unterschiedliche Addition von drei BrF_3 -Molekülen an ein $[\text{BrF}_4]^-$ -Anion erhalten werden. Die Verbindung $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}][\text{Br}_4\text{F}_{13}]$, von welcher bei etwa 10 °C Kristalle isoliert wurden, kristallisiert bei 100 K in der Raumgruppe $P1n1$ (Nr. 7) mit $a = 8,8519(18)$, $b = 15,217(3)$, $c = 14,628(3)$ Å, $\beta = 90,34(3)^\circ$, $V = 1970,4(7)$ Å³ und $Z = 2$. Sie konnte nicht als Bulk-Probe erhalten werden, da nach dem teilweisen Entfernen des BrF_3 stets $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}] \cdot \text{BrF}_3$ und nach dem vollständigen Evakuieren bei Raumtemperatur $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ als Rückstand verblieb. Das Strukturmodell von $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}][\text{Br}_4\text{F}_{13}]$ wurde ebenfalls anhand von quantenchemischen Rechnungen bestimmt und sowohl IR- als auch *Raman*-Spektren rechnerisch erhalten. Werden die Kristalle bei Raumtemperatur isoliert, so wird eine kubische Elementarzelle mit demselben Volumen erhalten, wobei fehlgeordnetes Kristall BrF_3 beobachtet wird. Das hierbei erhaltene $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}] \cdot \text{BrF}_3$ kristallisiert bei 100 K in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Nr. 205) mit $a = 12,4903(14)$ Å, $V = 1948,6(7)$ Å³, $Z = 4$. Da diese Verbindung wesentlich einfacher handzuhaben war konnte diese zusätzlich mittels Pulverröntgendiffraktometrie, IR und *Raman*-Spektroskopie charakterisiert werden.

Beiträge der Autoren:

J. Bandemehr war für die Synthese und die Charakterisierung der Verbindungen mittels Röntgendiffraktometrie am Einkristall und Pulver, sowie IR-Spektroskopie verantwortlich. Hierbei wurde er unterstützt durch S. I. Ivlev welcher auch die quantenchemischen Rechnungen mit A. J. Karttunen durchführte. Ebenfalls wertete J. Bandemehr die *Raman*-Spektren aus und verfasste das Manuskript unter Beteiligung der anderen Autoren und Anleitung von F. Kraus, welcher Leiter des Projekts war.

5.3 Nicht veröffentlichte Ergebnisse

5.3.1 Experimentaltteil

Für sämtliche Synthesen wurden kleinste Mengen der Edukte in ein 3/8" perfluoriertes Kunststoffgefäß, dessen Herstellung in Kapitel 2.1.5 beschrieben ist, gegeben und vorsichtig, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, BrF_3 auf dieses pipettiert. Nach Ende der meist eintretenden Br_2 -Entwicklung wurde das Gefäß mit einem PFA-Ventil verschlossen und mit einem Heißluftföhn erhitzt. Während der Synthese ist darauf zu achten, dass Brom(III)-fluorid und seine Verbindungen starke Oxidations- und Fluorierungsmittel sind und daher sowohl Brände verursachen können als auch toxisch auf den Körper wirken.^[171] Die nötigen Sicherheitsmaßnahmen sind bereits in Kapitel 2.4 erläutert. Nach 1–2 h wurde der Heißluftföhn entfernt und die Probe dadurch langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Sofern beim Abkühlen Kristalle entstanden, wurden diese äußerst vorsichtig, mit einem Spatel aus dem Gefäß entnommen, in perfluorierten Ether (beispielsweise Fomblin YR1800 oder Galden HT270, beide *Solvay GmbH*) überführt und unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Waren diese von ausreichend guter Qualität für eine Einkristall-Röntgendiffraktometrie, wurde ein Kristall ausgewählt und dieser, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, auf den Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers transferiert. Falls die gewünschte Verbindung auch bei Raumtemperatur vollständig löslich war, wurde durch teilweises oder vollständiges Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum (siehe hierzu ebenfalls Kapitel 2.4) versucht Kristalle zu erhalten. Wenn keine ausreichend guten Kristalle erhalten werden konnten, wurde das Produkt mittels Pulverröntgendiffraktometrie analysiert.

In Tabelle 17 sind die Einwaagen jeweils eines Versuchs gegeben, die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Tabelle 17. Einwaagen der Umsetzungen diverser Verbindungen mit BrF_3 . Die Zielverbindung beziehungsweise die erhaltene Verbindung ist in der ersten Spalte angegeben und die maximale Synthesetemperatur, welche mit einem Heißluftföhn für 1–2 Stunden gehalten wurde, steht in der letzten Spalte.

Zielverbindung	Edukte	$m(\text{BrF}_3)$	Max. Temperatur	
PbF_4	PbF_4 (25,23 mg, 0,1 mmol)	Überschuss	120 °C	
TlF_3	TlF (91,3 mg, 0,4 mmol)	0,39 g (2,8 mmol)	150 °C	
SrF_2	SrCl_2 (56,0 mg, 0,4 mmol)	Überschuss	150 °C	
CaF_2	CaF_2 (40,2 mg, 0,5 mmol)	0,32 g (2,3 mmol)	80 °C	
CuF_2	CuF_2 (20,38 mg, 0,2 mmol)	0,75 g (5,5 mmol)	130 °C	
HfF_4	HfF_4 (39,25 mg, 0,2 mmol)	0,25 g (1,8 mmol)	80 °C	
ZrF_4	ZrF_4 (23,77 mg, 0,1 mmol)	0,34 g (2,5 mmol)	130 °C	
VF_5	VCl_3 (19,91 mg, 0,1 mmol)	0,21 g (1,5 mmol)	20 °C	
VF_5	V_2O_5 (22 mg, 0,1 mmol)	0,22 g (1,6 mmol)	80 °C	
BiF_5	BiF_5 (81,26 mg, 0,3 mmol)	0,2 g (1,5 mmol)	20 °C	
BiF_5	Bi_2O_3 (18,4 mg, 0,04 mmol)	Überschuss	120 °C	
$\text{CrF}_3/\text{CrF}_4$	CrF_3 (15,9 mg, 0,1 mmol)	0,19 g (1,4 mmol)	20 °C	
Cu	Etwas Cu-Pulver	Überschuss	170 °C	
CuBr	CuBr (7,89 mg, 0,1 mmol)	0,31 g (2,2 mmol)	20 °C	
CuCl	etwas CuCl	0,3 g (2,2 mmol)	20 °C	
$[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$	Ge-Pulver (23 mg, 0,3 mmol)	Überschuss	20 °C	
ZnF_2	ZnF_2 (37,2 mg, 0,4 mmol)	0,04 g (0,3 mmol)	120 °C	
HgF_2	Hg_2Cl_2 (21,5 mg, 0,05 mmol)	0,20 g (1,5 mmol)	120 °C	
YF_3	YF_3 (26,8 mg, 0,2 mmol)	0,26 g (1,9 mmol)	120 °C	
$[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$	As_2O_5 (33 mg, 0,1 mmol)	0,15 g (1,1 mmol)	120 °C	
$[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]$	TiO_2 (10,4 mg, 0,1 mmol)	Überschuss	20 °C	
$\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$	BaF_2 (53,3 mg, 0,30 mmol)	Nb_2O_5 (35,5 mg, 0,13 mmol)	0,5 g (3,7 mmol)	20 °C
$\text{Ag}[\text{BrF}_4]$	Ag (24,0 mg, 0,2 mmol)	0,17 g (1,2 mmol)	80 °C	
$\text{Ag}[\text{BrF}_4]$	AgF_2 (22,88 mg, 0,2 mmol)	Überschuss	80 °C	
$\text{BrF}_2[\text{NbF}_6]$	NbF_5 (18,72 mg, 0,1 mmol)	0,30 g (2,2 mmol)	20 °C	
$\text{BrF}_2[\text{TaF}_6]$	TaCl_5 (22,06 mg, 0,06 mmol)	0,25 g (1,8 mmol)	20 °C	
$[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$	SnF_2 (43,92 mg, 0,3 mmol)	0,18 g (1,3 mmol)	20 °C	
$\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$	Ag (27,2 mg, 0,25 mmol)	SnF_2 (24,2 mg, 0,15 mmol)	0,37 g (2,7 mmol)	150 °C
$\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$	Ag (24,5 mg, 0,23 mmol)	TiO_2 (8,7 mg, 0,11 mmol)	0,26 g (1,9 mmol)	20 °C
$\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$	Ag (32,8 mg, 0,30 mmol)	GeO_2 (14,5 mg, 0,14 mmol)	0,34 g (2,5 mmol)	20 °C
$\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$	Ag (10,9 mg, 0,10 mmol)	Ti (3,6 mg, 0,08 mmol)	0,3 g (2,2 mmol)	150 °C
$\text{Ag}[\text{NbF}_6]$	Ag (22,5 mg, 0,21 mmol)	Nb_2O_5 (25,7 mg, 0,097 mmol)	1,06 g (7,7 mmol)	20 °C
$\text{Ag}[\text{TaF}_6]$	Ag (12,1 mg, 0,11 mmol)	Ta_2O_5 (33,0 mg, 0,075 mmol)	0,36 g (2,1 mmol)	20 °C

5.3.2 Diskussion

5.3.2.1 Umsetzung von SrCl_2 mit BrF_3

SrCl_2 wurde mit einem Überschuss BrF_3 auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dabei überwiegend zu SrF_2 umgesetzt, wobei einige Reflexe im Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 177) nicht zugeordnet werden konnten. Wenige kleine Kristalle, von geringer Qualität, konnten ebenfalls beobachtet werden und wurden am Einkristalldiffraktometer gemessen, wobei eine monokline Elementarzelle mit $a = 6,1886(6)$, $b = 7,0790(8)$, $c = 9,0148(9)\text{ \AA}$, $\beta = 96,882(8)^\circ$, $V = 392,08(7)\text{ \AA}^3$ indiziert werden konnte. Jedoch wurden lediglich 34 % der aufgenommenen Daten verwendet und aus den restlichen Daten keine weitere Elementarzelle erhalten. Anhand dieser Messung war es daher nicht möglich einen Strukturvorschlag zu geben. Das erhaltene Volumen der Elementarzelle von etwa 392 \AA^3 weicht außerdem stark von dem zu erwartenden Volumen, welches sich durch Addition der Volumen von SrF_2 ^[371] und BrF_3 ^[431] zu 352 \AA^3 für $\text{Sr}[\text{BrF}_4]_2$ mit $Z = 2$ beziehungsweise 448 \AA^3 für $\text{SrF}[\text{BrF}_4]$ mit $Z = 4$ ergibt, ab. Eine Reproduktion des Versuchs, unter Verwendung von SrF_2 , scheiterte, da der Heißluftföhn überhitzte und das PFA-Rohr zum Schmelzen brachte und eine weitere Reproduktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt und sollte daher angestrebt werden.

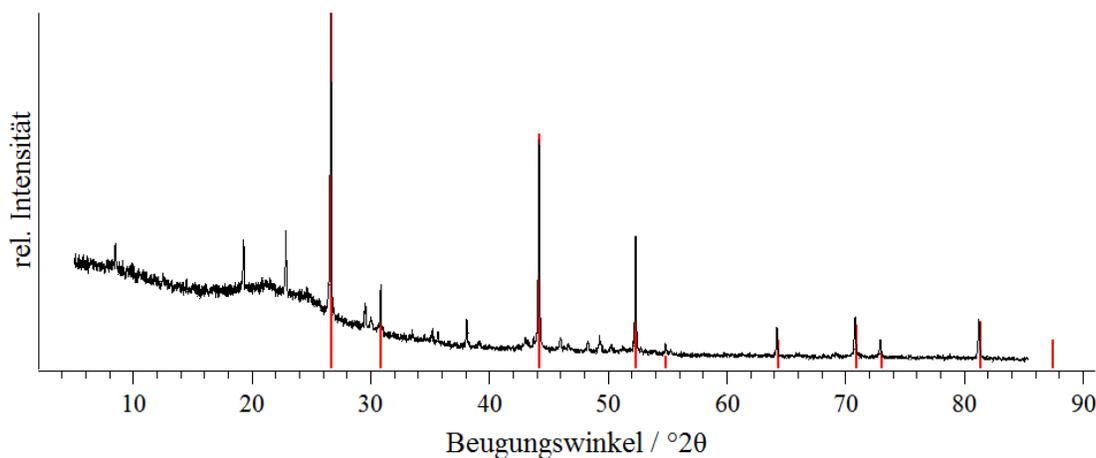


Abbildung 177. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von SrCl_2 mit BrF_3 , gemessen in einer $0,3\text{ mm}$ Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von SrF_2 in rot dargestellt.^[432]

5.3.2.2 Umsetzungen von CaF_2 und ZnF_2 mit BrF_3

Bei der Umsetzung von CaF_2 mit BrF_3 fand bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ keine Reaktion statt (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung A 43). ZnF_2 zeigte ebenfalls wie CaF_2 keine Reaktion bis $120\text{ }^\circ\text{C}$, was auch anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung A 44 gesehen werden kann. Bei beiden Versuchen könnte die schlechte Löslichkeit der binären Fluoride in BrF_3 ausschlaggebend sein, da auch beim Erhitzen weiterhin Feststoff verblieb und so womöglich kein Reaktionsprodukt mit dem BrF_3 gebildet werden konnte.

5.3.2.3 Kupferverbindungen in BrF_3

Bei der Umsetzung von elementarem Kupfer mit BrF_3 konnte keine Reaktion bis $170\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Das eingesetzte Kupferpulver befand sich nach dem Reaktionsversuch noch unverändert unter dem eingesetzten BrF_3 . Daher ist anzunehmen, dass hier keine Reaktion stattgefunden hat und eine solche Reaktion erst bei höheren Temperaturen eintritt. Die Umsetzungen von CuBr und CuCl mit BrF_3 zeigten ebenfalls kaum eine Reaktion bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ und die Reflexe der eingesetzten Kupfer(I)-halogenide konnten in den Pulverröntgendiffraktogrammen in Abbildung 178 und Abbildung 179 beobachtet werden. Im Fall der Umsetzung von CuCl mit BrF_3 entstand zudem zusätzlich eine geringe Menge an CuF_2 , was die Synthese eines möglichen CuF auf diesem Weg unwahrscheinlich erscheinen lässt. Kupfer(II)-fluorid hingegen reagierte bis $120\text{ }^\circ\text{C}$ nicht mit BrF_3 , so dass nach dem Entfernen des Lösungsmittels erneut CuF_2 nachgewiesen wurde (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung A 45). Da CuF_2 bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ visuell noch ungelöst vorlag, ist dieses vermutlich wie CaF_2 und ZnF_2 schlecht löslich in BrF_3 .

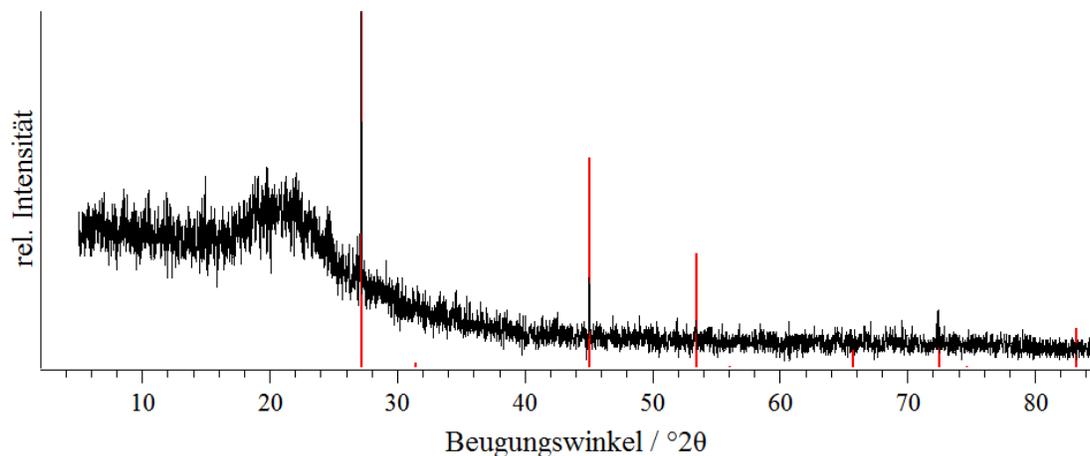


Abbildung 178. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von CuBr mit BrF₃, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von CuBr in rot dargestellt.^[433]

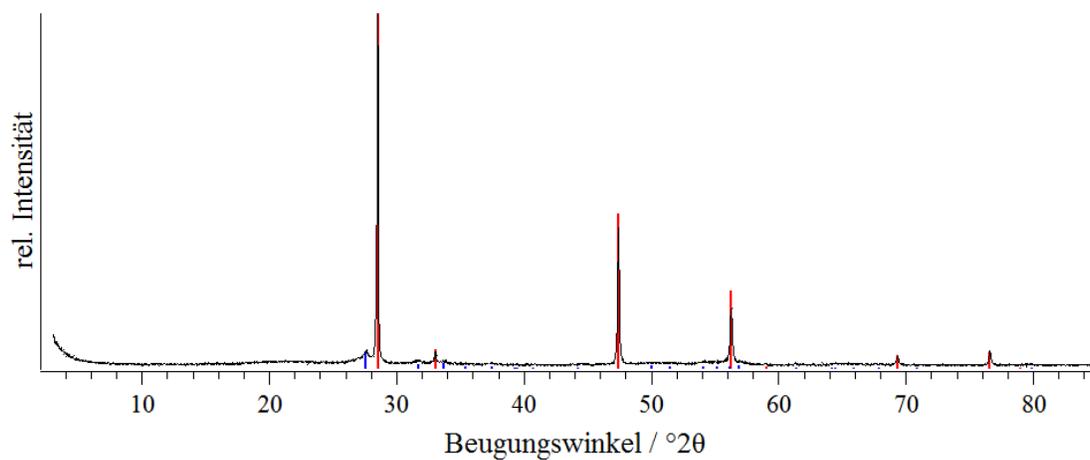


Abbildung 179. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von CuCl mit BrF₃, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Reflexpositionen und -intensitäten von CuCl^[434] sind in rot und die von CuF₂^[316] in blau dargestellt.

5.3.2.4 Umsetzung von Hg_2Cl_2 mit BrF_3

Wird Quecksilber(I)-chlorid mit BrF_3 bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht, so entsteht größtenteils HgF_2 , wobei auch nicht reagiertes Hg_2Cl_2 anhand der Reflexe im Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 180) nachgewiesen werden konnte. Kleine, breite Reflexe von Hg_2F_2 lassen sich zudem ebenfalls erkennen, so dass die Reaktion offensichtlich noch nicht abgeschlossen war und daher die Reaktionszeit oder die Temperatur erhöht werden sollte um eine vollständige Reaktion und möglicherweise ein Produkt aus BrF_3 und HgF_2 zu erhalten.

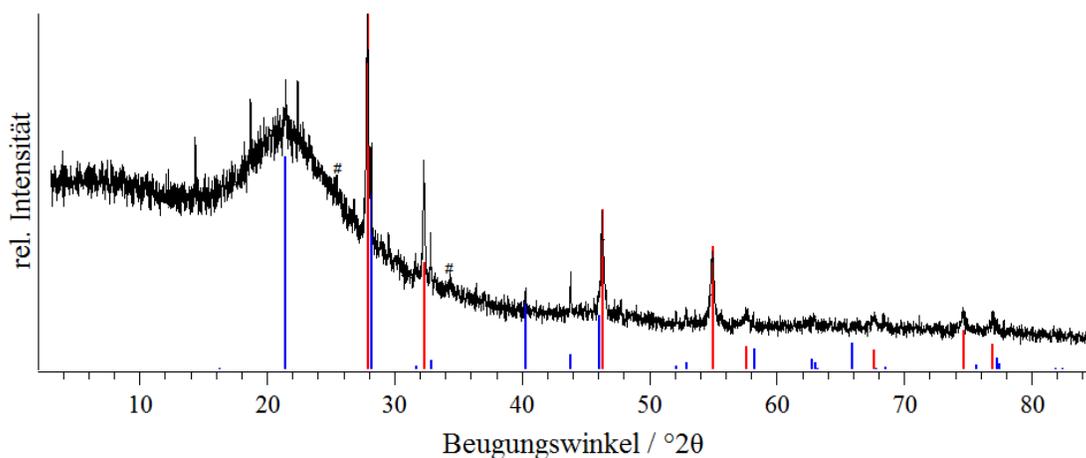


Abbildung 180. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von Hg_2Cl_2 mit BrF_3 , gemessen in einer $0,3\text{ mm}$ Borosilikatglas-Kapillare. Die Reflexpositionen und -intensitäten von HgF_2 ^[435] sind in rot und die von Hg_2Cl_2 ^[436] in blau dargestellt. Die mit # gekennzeichneten kleinen Abweichungen von der Grundlinie, könnten von den intensivsten Reflexe von Hg_2F_2 stammen.^[437]

5.3.2.5 Umsetzungen von TlF , YF_3 und CrF_3 mit BrF_3

TlF wurde bei 150 °C lediglich zu TlF_3 oxidiert (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung A 46), YF_3 zeigte bis 120 °C keine Reaktion (Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung A 47) und bei der Umsetzung von CrF_3 bei Raumtemperatur konnten rote Kristalle beobachtet werden. Diese erwiesen sich nach der Zellbestimmung ($a = 15,127$, $b = 10,278$, $c = 7,021\text{ Å}$, $\beta = 104,84^\circ$) als CrF_4 (Literatur: $a = 14,570(9)$, $b = 9,720(6)$, $c = 7,190(4)\text{ Å}$, $\beta = 102,68(2)^\circ$)^[438] und wurden daher nicht weiter untersucht. Das Reaktionsgemenge bestand überwiegend aus grünem Pulver, welches anhand der Reflexe im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 181 als CrF_3 identifiziert werden kann, jedoch tauchen auch wenige weitere Reflexe auf welche nicht zugeordnet oder indiziert werden konnten. Aufgrund des nicht reagierten CrF_3 und der identifizierten Kristalle von CrF_4 ist davon auszugehen dass keine Fluordiobromat(III)-Anionen und Fluoridobrom(III)-Kationen mit Chrom(III)- oder Chrom(IV)-fluorid bei Raumtemperatur gebildet werden und hierfür möglicherweise höhere Temperaturen benötigt werden.

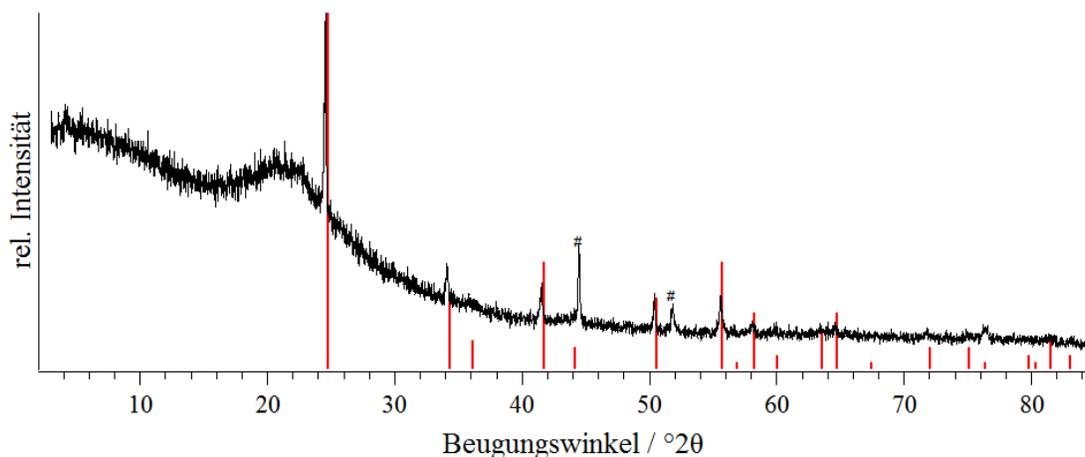


Abbildung 181. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von CrF_3 mit BrF_3 , gemessen in einer $0,3\text{ mm}$ Borosilikatglas-Kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von CrF_3 in rot dargestellt.^[439] Die mit # gekennzeichneten Reflexe konnten keiner plausiblen entsprechenden Verbindung zugeordnet werden.

5.3.2.6 Umsetzung von PbF_4 mit BrF_3

Bei der Umsetzung von PbF_4 mit einem Überschuss BrF_3 bei $120\text{ }^\circ\text{C}$, wurden einige kleine, nicht gut kristallisierte Plättchen erhalten, welche nach einer Zellbestimmung ($a = 4,241(3)$, $c = 7,893(4)\text{ \AA}$) sich als PbF_4 (Literatur: $a = 4,2475(6)$, $c = 7,977(1)\text{ \AA}$ ^[300]) herausstellten. Diese Kristalle waren von farblosem Pulver umgeben, so dass anhand des Pulverröntgendiffraktogramms in Abbildung 182 die Zusammensetzung des kristallinen Bestandteils der Bulk-Phase analysiert werden kann. Neben PbF_4 sind hierbei Reflexe von Pb_2F_6 zu beobachten, was auf eine teilweise Zersetzung des PbF_4 in BrF_3 schließen lässt.

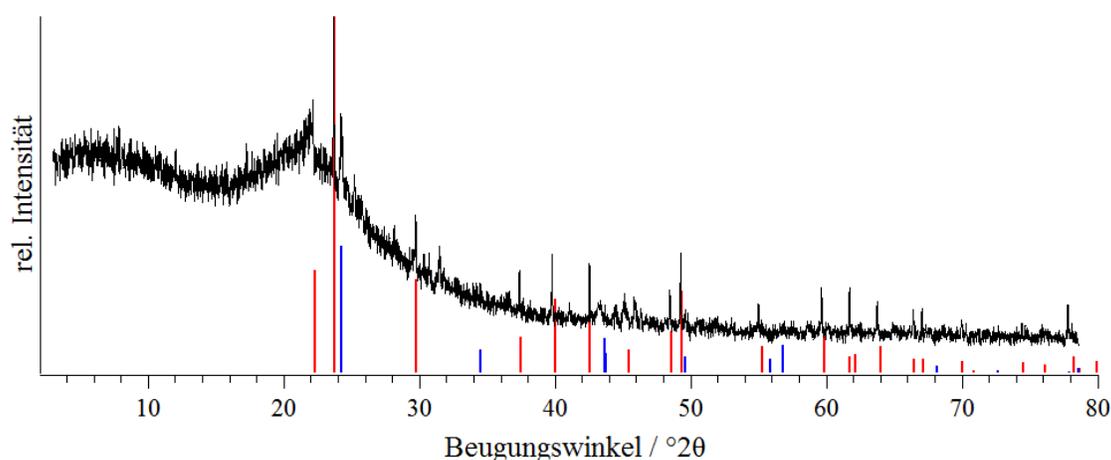


Abbildung 182. Pulverröntgendiffraktogramm des Produkts der Umsetzung von PbF_4 mit BrF_3 , gemessen in einer $0,3\text{ mm}$ Borosilikatglas-Kapillare. Die Reflexpositionen und -intensitäten von PbF_4 ^[300] sind in rot und die von Pb_2F_6 ^[440] in blau dargestellt.

5.3.2.7 Umsetzungen von ZrF_4 und HfF_4 mit BrF_3

Die Umsetzungen von HfF_4 und ZrF_4 in BrF_3 ergaben ebenfalls lediglich Pulverröntgendiffraktogramme (Abbildung A 48 und Abbildung A 49) in welchen die Reflexe der Tetrafluoride beobachtet wurden. Daher erscheint eine Verbindung wie $[\text{BrF}_2]_2[\text{HfF}_6]$ oder die entsprechende Zr-Verbindung, aufgrund der schlechten Löslichkeit von ZrF_4 und HfF_4 bei den hier verwendeten $80\text{ }^\circ\text{C}$ (HfF_4), bzw. $130\text{ }^\circ\text{C}$ (ZrF_4) unwahrscheinlich.

5.3.2.8 Versuche der Synthesen von $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ und $[\text{BrF}_2][\text{VF}_6]$

Bei dem Versuch die bereits beschriebenen Verbindungen $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ ^[409,411,412] und $[\text{BrF}_2][\text{VF}_6]$ ^[406] zu erhalten, konnten keine Produkte isoliert werden. Hierfür wurde sowohl VCl_3 , V_2O_5 als auch Ge-Pulver mit einem Überschuss BrF_3 umgesetzt, wobei die Umsetzungen mit VCl_3 und Ge-Pulver bereits bei Raumtemperatur zu einer roten Lösung führten und der Versuch mit V_2O_5 hierfür auf 80 °C erhitzt werden musste. Vermutlich haben sich lediglich GeF_4 und VF_5 gebildet, welche nach dem Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls unter Vakuum aus dem Reaktionsgefäß entfernt wurden. Daher ist von diesen Umsetzungen keine Analytik vorhanden. Eine mögliche Synthese dieser wäre die Reaktion in einer Mischung aus BrF_3 und wasserfreier HF durchzuführen, da durch den Fluorwasserstoff die Löslichkeit der entstanden Verbindungen herabgesetzt werden könnte.

5.3.2.9 Umsetzung von BiF_5 in BrF_3

Bei der Umsetzung von BiF_5 mit BrF_3 bei Raumtemperatur wurden farblose Kristalle erhalten, welche jedoch aus mehreren Individuen bestanden und daher kein plausibler Strukturvorschlag gemacht werden konnte. Bei der Zellbestimmung wurden zwei mögliche trikline Elementarzellen erhalten ($a = 5,173$, $b = 5,417$, $c = 5,765$ Å, $\alpha = 90,99$, $\beta = 92,26$, $\gamma = 94,18^\circ$, $V = 161,0$ Å³ und $a = 5,162$, $b = 5,756$, $c = 10,765$ Å, $\alpha = 91,31$, $\beta = 94,10$, $\gamma = 92,15^\circ$, $V = 318,7$ Å³) welche durch Verdopplung einer der Achsen ineinander überführbar sind. Es ist anzunehmen, dass $[\text{BrF}_2][\text{BiF}_6]$ isotyp zu $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ kristallisiert, wonach eine trikline Zelle unwahrscheinlich erscheint.^[128,129,409] Wird das Volumen der Elementarzelle von $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ welches etwas 644 Å³ beträgt (Temperatur nicht angegeben),^[128,129,409] betrachtet, so scheint es plausibel dass die erhaltenen Kristalle $[\text{BrF}_2][\text{BiF}_6]$ sind, denn die Volumen der erhaltenen Elementarzellen betragen mit 318,7 Å³ in etwa die Hälfte, beziehungsweise mit 161,0 Å³ in etwa ein Viertel des Volumen der Elementarzelle von $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$.

Im IR-Spektrum in Abbildung 183 sind anstatt der erwarteten $[\text{BrF}_2]^+$ -Banden, die von BrF_3 und BiF_5 zu beobachten,^[441,442] so dass hier womöglich eine Verbindung mit Kristall- BrF_3 vorliegt und daher als $\text{BiF}_5 \cdot \text{BrF}_3$ beschrieben werden könnte. Um dies abschließend zu klären, sollten weitere Kristalle dargestellt und aus BrF_3 umkristallisiert werden, um einen besseren Datensatz aufnehmen zu können.

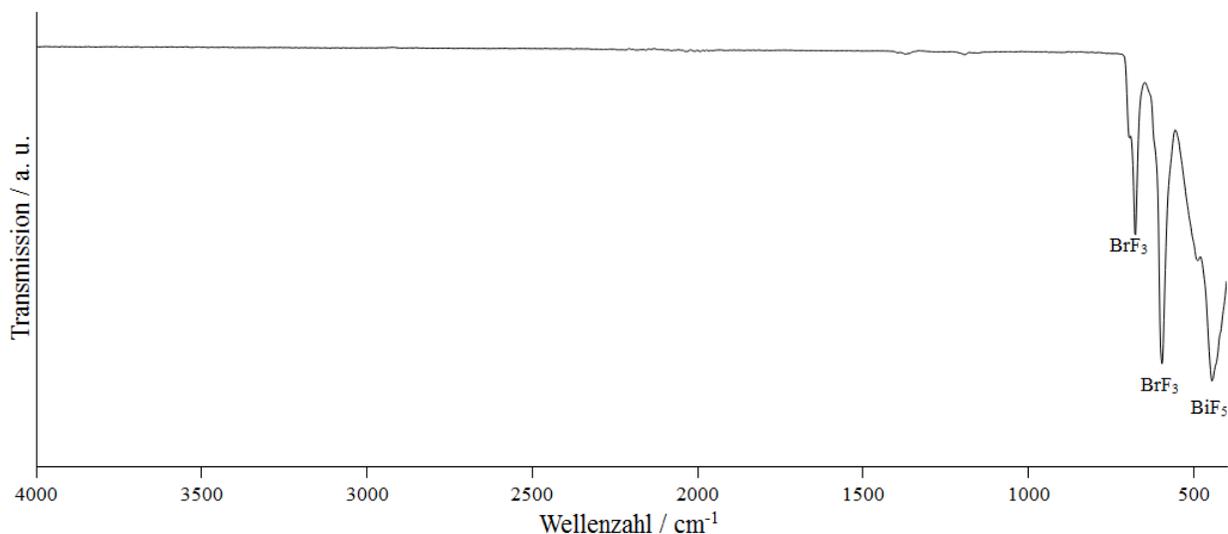


Abbildung 183. ATR-IR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von BiF_5 mit BrF_3 . An den Banden ist jeweils angegeben welcher Verbindung diese zugeordnet wurden.

5.3.2.10 Versuch der Synthese von $[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$

Mit $120\text{ }^\circ\text{C}$ war die Synthesetemperatur dieses Versuchs vermutlich nicht hoch genug, so dass überwiegend die Reflexe von nicht reagiertem As_2O_5 , neben weiteren nicht identifizierten Reflexen im Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung A 50 zu sehen sind. Daher ist diese Synthese bei höheren Temperaturen oder längerer Reaktionszeit zu wiederholen um so eine vollständige Umsetzung und vermutlich $[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$ zu erhalten.

5.3.2.11 Versuch der Synthese von $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]$

Bei der Umsetzung von TiO_2 mit BrF_3 war bereits bei Raumtemperatur eine rote Lösung zu beobachten, wobei jedoch nach dem Evakuieren des Lösungsmittels kein isolierbares Produkt erhalten wurde. Dies ist verwunderlich, denn zumindest TiF_4 hätte nach dem Evakuieren übrig bleiben sollen. Daher sollte erneut versucht werden $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]$ beziehungsweise TiF_4 auf diesem Weg darzustellen, wobei ein größerer Ansatz sinnvoll wäre um genügend Produkt zu erhalten.

5.3.2.12 *Synthese von Ba[NbF₆]₂*

Bei der Umsetzung von BaF₂ und Nb₂O₅ in BrF₃ konnte, ohne Erhitzen der Probe, ein farbloses Pulver erhalten werden. Das aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 184) dieser Probe lässt sich kubisch indizieren. Ebenfalls kubisch, mit etwas kleineren Elementarzellen, kristallisieren die isotypen Verbindungen Sr[AuF₆]₂, Sr[AsF₆]₂, Ba[AuF₆]₂ und Ba[AsF₆]₂.^[443] Ba[NbF₆]₂ wurde daher ebenfalls in diesem Strukturtyp verfeinert. Die *Le Bail*-Anpassung liefert $a = 9,9164(5) \text{ \AA}$, $V = 975,1 \text{ \AA}^3$ als Gitterparameter. Jedoch führt eine Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparametern stets dazu, dass die Ba-Atome den größten Auslenkungsparameter aufweisen, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Außerdem wird die Position der F-Atome sehr nahe an die Nb-Atome verfeinert, wodurch sich Nb—F- Abstände von unter $0,9 \text{ \AA}$ ergeben, was ebenfalls nicht plausibel ist. Daher scheint eine Kristallstruktur in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$ isotyp zu Ba[AsF₆]₂ nicht zutreffend. Der Versuch die Kristallstruktur mit JANA2006^[194] in anderen kubischen Raumgruppen zu bestimmen, führte bisher ebenfalls zu keinen plausiblen Ergebnissen, so dass zwar angenommen werden kann, dass Ba[NbF₆]₂ entstanden ist, jedoch die Kristallstruktur bisher nicht aufgeklärt ist.

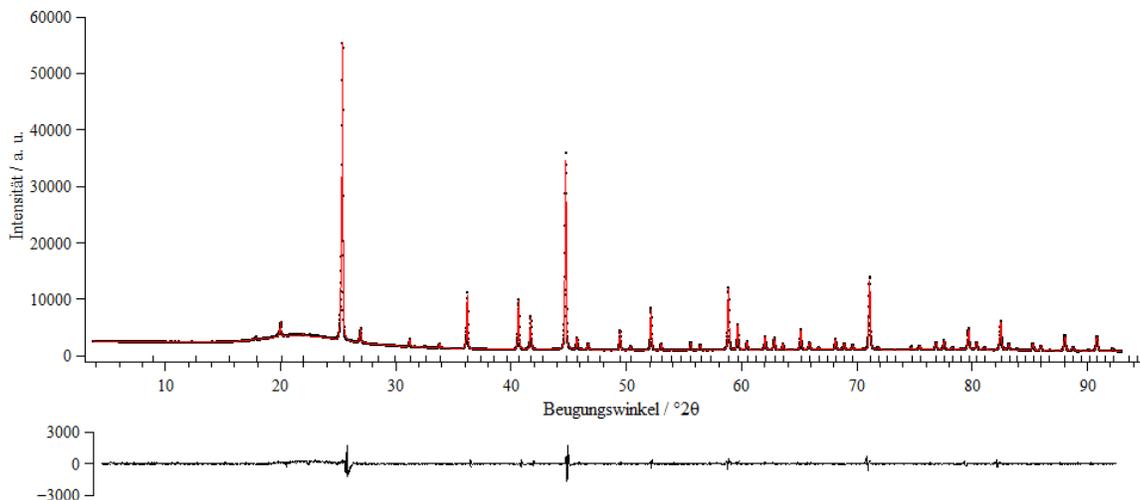
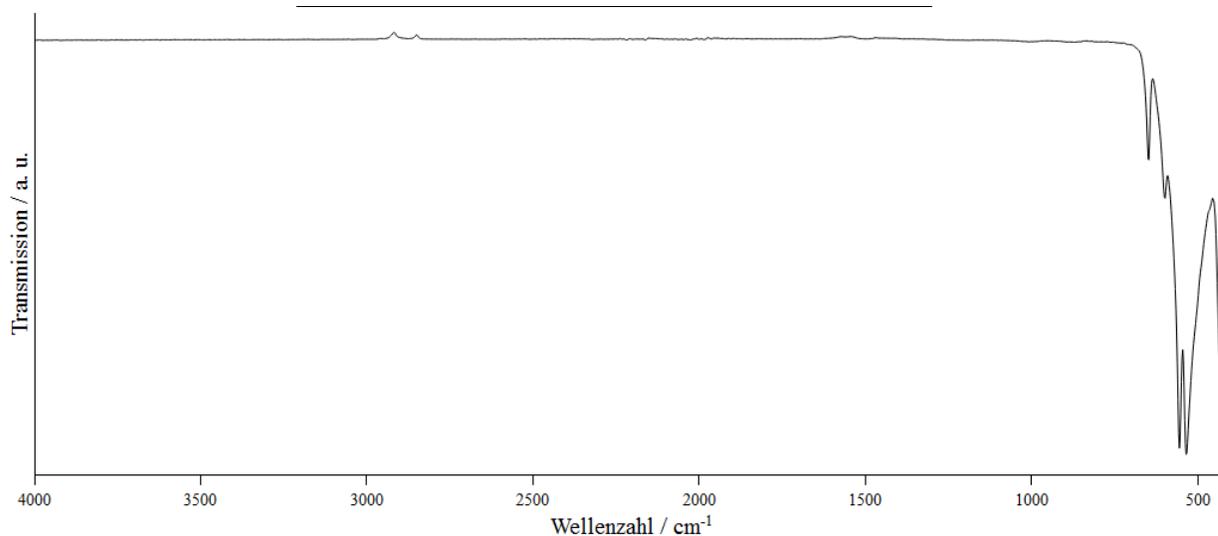


Abbildung 184. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von Ba[NbF₆]₂, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die berechneten Reflexpositionen an, wobei die Kurve darunter die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Daten zeigt. $GOF = 1,45$, $Rp = 2,65$, $wRp = 3,51$.

Das IR-Spektrum (Abbildung 185) der Probe zeigt einige Banden unterhalb von 670 cm^{-1} , welche alle in Tabelle 18 aufgeführt sind. Das $[\text{NbF}_6]^{2-}$ -Anion zeigt nur eine Bande bei etwa 602 cm^{-1} in diesem Bereich, wobei durch die angenommene niedrige Symmetrie des oktaederähnlichen Anions diese in der hier vorliegenden Verbindung zu mehreren Banden aufspalten würde und es demnach plausibel ist, dass mehrere Banden in diesem Bereich beobachtet werden. Eine genaue Zuordnung und auch Bestimmung wie viele Banden beobachtet werden müssten ist daher erst nach einer Strukturbestimmung möglich. Anhand des IR-Spektrums ist zu sehen, dass die erhaltene Probe frei von $[\text{BrF}_2]^+$ -Kationen ist, da die Br—F-Schwingungen des Kations bei etwa 700 cm^{-1} zu sehen wären.^[409] Daher ist es ausgeschlossen, dass das entstandene Produkt $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ enthält. Jedoch ist nicht ausgeschlossen, dass ein Teil der beobachteten Banden von einem Tetrafluoridobromat(III)-Anion wie in $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ stammt, da dessen Banden ebenfalls zwischen 400 und 600 cm^{-1} beobachtet werden.^[414]

Tabelle 18. Position der IR-Banden von $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$.

IR-Bande in cm^{-1}
658
600
555
534
428

Abbildung 185. ATR-IR-Spektrum von $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$ aufgenommen auf einem Diamantkristall.

5.3.2.13 Synthese von $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$

Sowohl bei der Umsetzung von Silber, als auch AgF_2 mit BrF_3 wurden, nach dem Erhitzen auf $80\text{ }^\circ\text{C}$, farblose Kristalle erhalten. Sowohl die Bulk-Probe als auch diese Einkristalle konnten in beiden Fällen anhand von Röntgenbeugung als $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$ identifiziert werden. Aufgrund der Röntgenbeugung am Einkristall kristallisiert $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$ nicht wie bisher beschrieben mit den Gitterparametern $a = 7,53(1)$, $c = 11,74(1)\text{ \AA}$, $V = 665\text{ \AA}^3$, $Z = 6$,^[425] sondern isotyp zu $\text{K}[\text{BrF}_4]$ mit $a = 5,8688(6)$, $c = 10,5006(13)\text{ \AA}$, $V = 361,67(9)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 100\text{ K}$, $I4/mcm$ (Nr. 140). In Abbildung 186 ist ein Teil der Kristallstruktur abgebildet, wobei zu erkennen ist, dass die planaren $[\text{BrF}_4]^-$ -Anionen, jeweils um 90° gekippt zueinander entlang der Flächenmitten der tetragonalen Elementarzelle angeordnet sind. Die Br—F-Abstände betragen $1,895(2)\text{ \AA}$ und sind aufgrund der Lagesymmetrie des Anions, alle identisch.

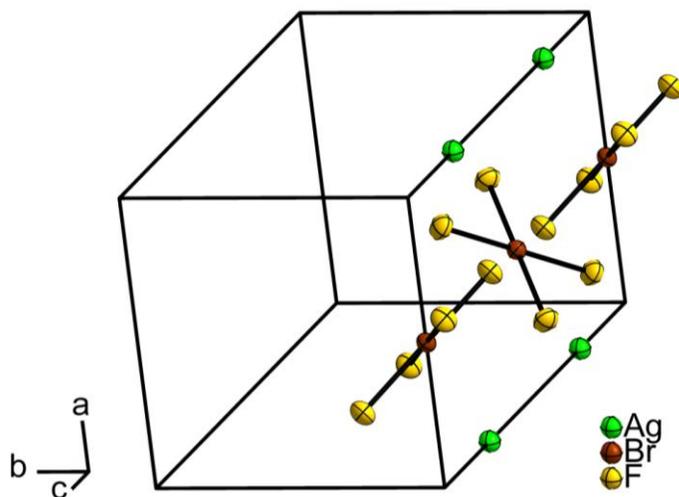


Abbildung 186. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$. Zur besseren Übersicht sind nur die Anionen und Kationen auf einer Fläche der Elementarzelle dargestellt, diese sind auf allen Flächen vorhanden und die Ag-Atome zusätzlich um $1/2\ 1/2\ 0$ verschoben innerhalb der Elementarzelle. Alle Atome sind anisotrop dargestellt, die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlich bei 100 K abgebildet.

Werden nur die Ag- und Br-Atome betrachtet, bildet sie gemeinsam eine verzerrte kubisch-dichteste Packung wobei die F-Atome in allen Tetraederlücken dieser sitzen und die Struktur daher eine Verwandtschaft zum Fluorit-Typ aufweist.^[444] Dies ist in Abbildung 187 veranschaulicht, in welcher in rot das Äquivalent der kubisch-dichtesten Elementarzelle eingezeichnet ist; auch wenn nicht alle Kanten gleich lang sind und es sich um keine Elementarzelle handelt.

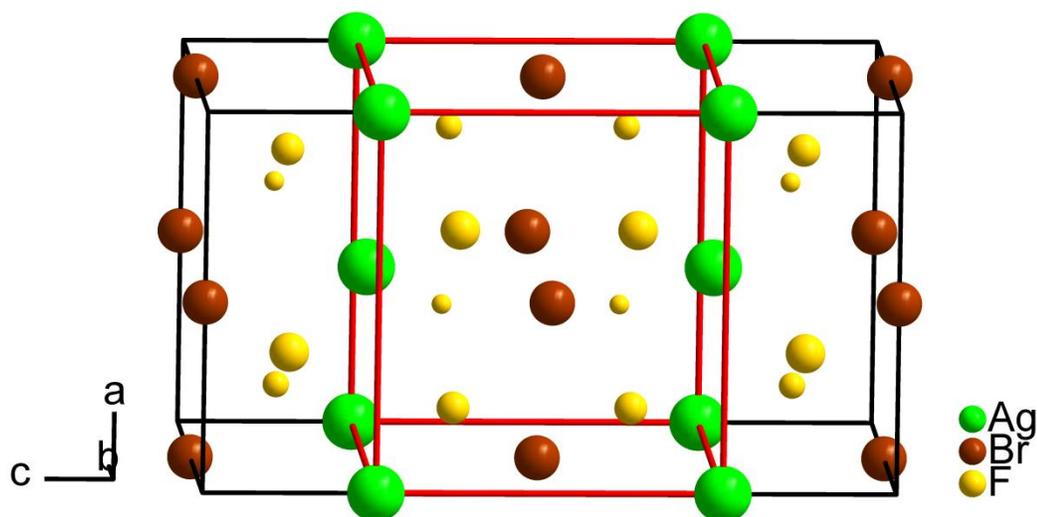


Abbildung 187. Kristallstruktur von AgBrF_4 , die Elementarzelle ist in schwarz gezeigt. In rot ist zur Veranschaulichung eine Zelle eingezeichnet, die den Zusammenhang zur kubisch-dichtesten Packung zeigt, jedoch keiner Elementarzelle entspricht. Alle Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt, wobei die Größe der gelben F-Atome mit zunehmender b -Koordinate kleiner wird.

Anhand einer *Rietveld*-Verfeinerung (Abbildung 188) konnte bestätigt werden, dass bei Raumtemperatur ebenfalls der $\text{K}[\text{BrF}_4]$ -Typ vorliegt, sowie dass die Bulk-Phase keine kristallinen Verunreinigungen enthält. Die aus dieser Verfeinerung erhaltenen Gitterparameter sind $a = 5,93041(16)$, $c = 10,5783(3)$ Å, $V = 372,038(19)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293$ K und damit wie, aufgrund der höheren Temperatur zu erwarten, etwas größer als die Gitterparameter welche aus der Einkristallbestimmung erhalten wurden.

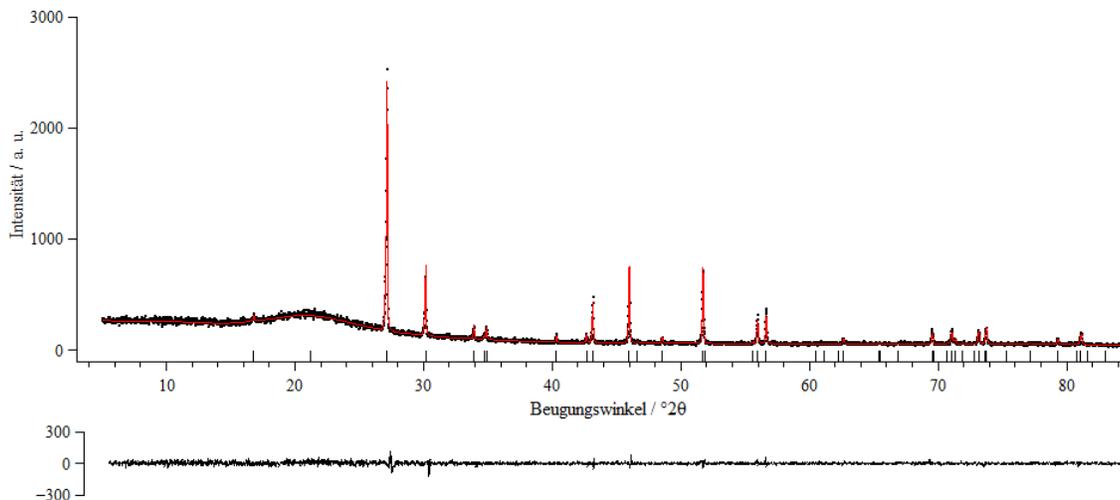


Abbildung 188. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Der Differenzplot befindet sich unter dem Diffraktogramm. $GOF = 0,95$, $Rp = 6,29$ und $wRp = 8,18$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen und der Untergrund wurde manuell angepasst. Atompositionen und Auslenkungsparameter aller Atome wurden verfeinert.

Wird das Pulverröntgendiffraktogramm, welches von *Sukhoverkhov* und *Moltasova* berichtet wurde ($a = 7,53(1)$, $c = 11,74(1)$ Å, $V = 665$ Å³, $Z = 6$,^[425]) mit den aus dem Einkristall simulierten Reflexpositionen verglichen (Abbildung 199), ist zu sehen, dass diese nahezu identisch sind. Die größten Unterschiede sind in einem zusätzlichen Reflex bei etwa 32 °2θ (+) und wenigen nicht beobachteten Reflexen, wie etwa bei ≈ 17 °2θ (#), festzustellen. Dies zeigt, dass *Sukhoverkhov* und *Moltasova* die gleiche Verbindung erhalten hatten, jedoch möglicherweise aufgrund eines eingeschränkten Messbereichs den Reflex bei 17 °2θ (#) nicht beobachten konnten, aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses die schwachen Reflexe nicht zu sehen waren, die Auflösung es nicht ermöglichte einige Reflexe zu separieren und vermutlich eine nicht phasenreine Probe erhalten wurde (Reflex bei 32 °2θ (+)), was zu der abweichenden Zellbestimmung führte.

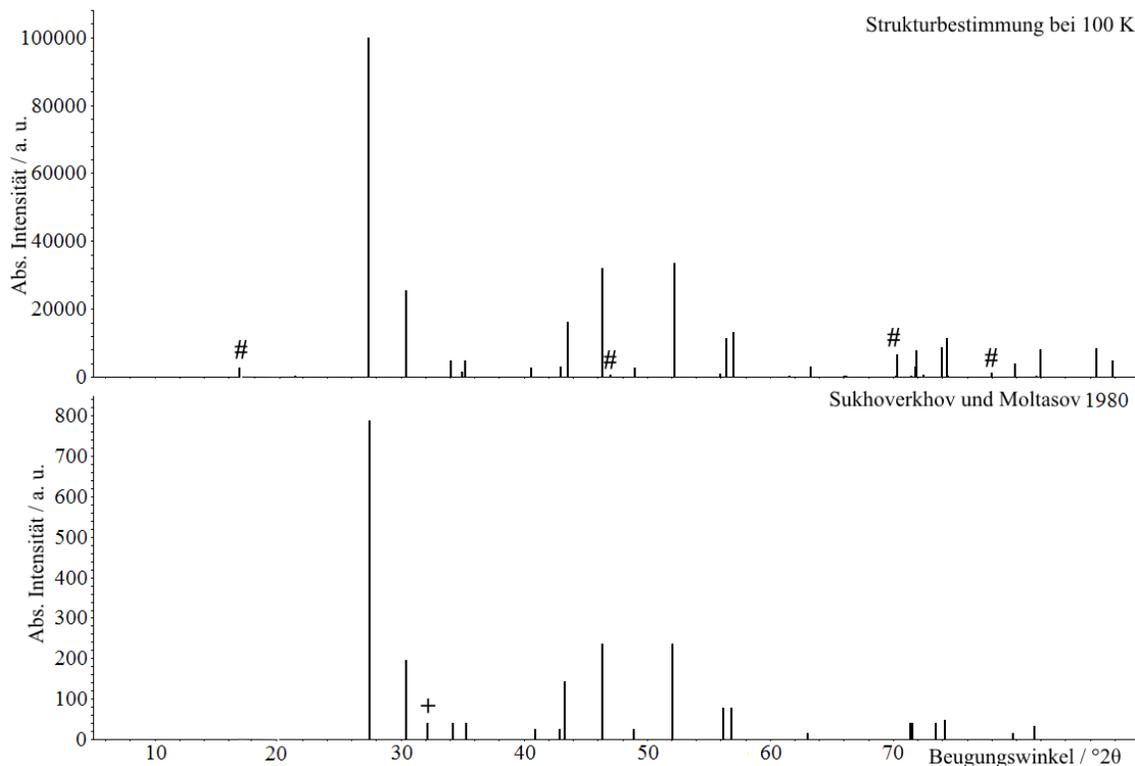


Abbildung 189. Vergleich eines anhand der Kristallstruktur bei 100 K simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms mit dem welches *Sukhoverkhov* und *Moltasova* 1980 erhalten hatten.^[425] Ein 1980 zusätzlich beobachteter Reflex ist mit + gekennzeichnet und weist auf eine Fremdphase hin. Die mit # gekennzeichneten Reflexen hätten beobachtet werden müssen, sind jedoch nicht berichtet. Einige weitere zusätzliche Reflexe, welche anhand der Strukturbestimmung bei 100 K zu erwarten wären, konnten womöglich aufgrund einer geringen Auflösung nicht separiert werden und sind daher nicht markiert.

Im IR-Spektrum in Abbildung 190 ist eine schwache Bande, ohne klar erkennbares Maximum, knapp oberhalb von 500 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande überlappt mit einer wesentlich intensiveren Bande, welche jedoch, aufgrund des gemessenen Bereichs, nicht vollständig aufgezeichnet wurde. In der Literatur sind die IR-aktiven Banden des Tetrafluoridobromat(III)-Anions bei $317 (A_{2u})$, $410\text{--}580 (E_u)$ und $194 (E_u)\text{ cm}^{-1}$ beschrieben,^[131] womit hier wahrscheinlich die E_u -Valenzschwingung zwischen 410 und 580 cm^{-1} gerade so am rechten Rand der Abbildung beobachtet werden kann.

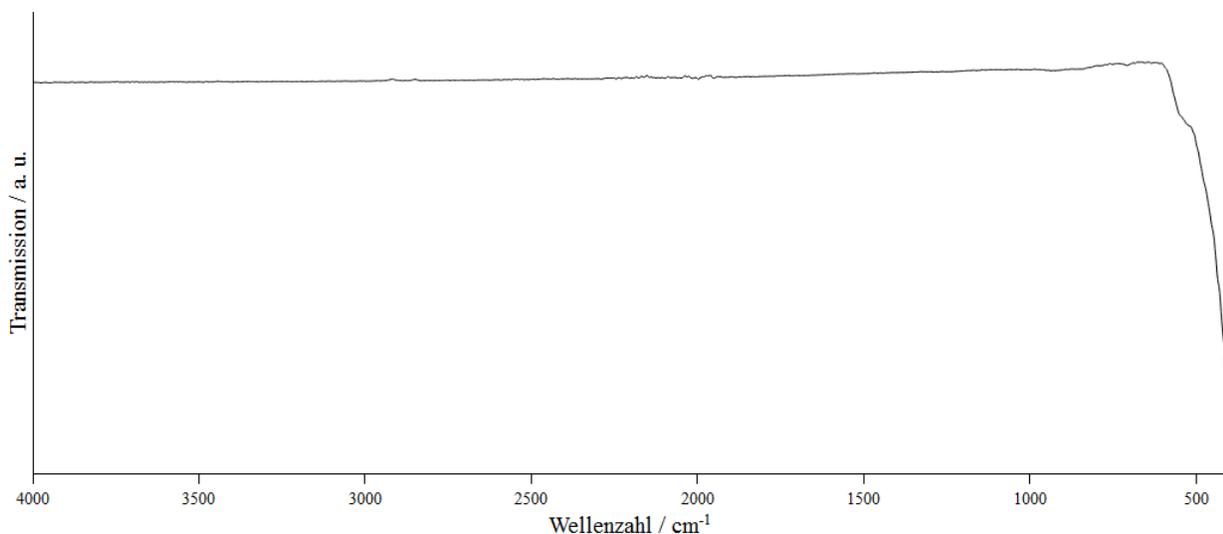


Abbildung 190. ATR-IR-Spektrum von Ag[BrF₄], gemessen auf einem Diamantkristall. Aufgrund des Messaufbaus sind keine Daten unterhalb von 400 cm⁻¹ aufgenommen.

In Abbildung 191 ist die thermogravimetrische Zersetzung der Probe in einem Korundtiegel dargestellt. Hieran ist zu erkennen, dass Ag[BrF₄] sich oberhalb von 70 °C zersetzt und nach der Zersetzung ein Produkt mit 51 % der ursprünglichen Masse verbleibt. Der berechnete Massenverlust für die Zersetzung zu AgF beträgt 52 %, womit angenommen werden kann, dass bei dieser Zersetzung BrF₃ aus der Probe entweicht und AgF zurückbleibt.

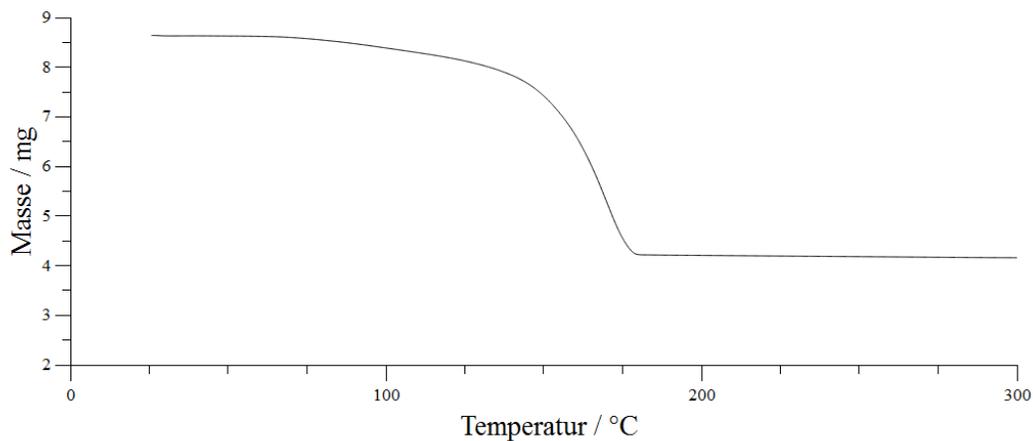


Abbildung 191. Thermogravimetrische Zersetzung von Ag[BrF₄]. Aufheizrate 10 °C/min, in einem Stickstoffstrom von 30 mL/min.

5.3.2.14 Synthese von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$, ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Sowohl die Umsetzung der Pentachloride, als auch die der Pentafluoride von Niob und Tantal führten bei Raumtemperatur zu einer roten Lösung, aus welcher durch Entfernen des Lösungsmittels farblose Kristalle von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) erhalten wurden. Werden die Oxide eingesetzt, so musste das Reaktionsgemenge auf 120 °C erhitzt werden, so dass die beginnende Reaktion anhand einer Br_2 -Entwicklung festgestellt werden konnte. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp zu den Verbindungen $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$, $[\text{ClF}_2][\text{NbF}_6]$ und $[\text{ClF}_2][\text{TaF}_6]$ in der Raumgruppe *Pcca* (Nr. 54, *oP40*).^[124,129] Die Gitterparameter betragen $a = 9,9294(5)$, $b = 5,9172(4)$, $c = 10,5619(5)$ Å, $V = 620,56(6)$ Å³ für $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ und $a = 9,9506(5)$, $b = 5,8942(2)$, $c = 10,6195(6)$ Å, $V = 622,84(5)$ Å³ für $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$, beide mit 4 Formeleinheiten je Elementarzelle und bei 100 K gemessen. Bei beiden Kristallen handelte es sich um Zwillinge, wobei die Separation der beiden Domänen bei $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ schlecht war und diese so nicht separat integriert werden konnten. Bei $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$ war es möglich diese beiden Domänen separat zu integrieren, wobei für die anschließende Strukturbestimmung nur die Domäne mit größerem Anteil berücksichtigt wurde.

In den Kristallstrukturen kommen $[\text{MF}_6]^{2-}$ -Oktaeder vor, in welchen die Nb—F-Abstände zwischen 1,8357(18) und 1,9671(17) Å und die Ta—F-Abstände zwischen 1,8470(19) und 1,9619(18) Å sind. Damit sind diese vergleichbar zu den Abständen in den jeweiligen $[\text{ClF}_2]^+$ -Verbindungen.^[124] Als Kation ist das $[\text{BrF}_2]^+$ vorhanden, welches aus einem Br-Atom und zwei Symmetrieäquivalenten F-Atomen gebildet wird und der F—Br—F-Winkel mit 93,10(14) und 93,39(15)° vergleichbar zu dem des $[\text{BrF}_2]^+$ -Kations in $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ mit 95,3(14)° ist.^[129] Ebenso ist auch der Br—F-Abstand mit 1,7128(17) Å in der Nb- und 1,7125(19) in der Ta-Verbindung vergleichbar zu dem in $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ (1,69(2) Å).^[129]

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ ist in Abbildung 192 gezeigt. Die Anionen und Kationen in dieser Kristallstruktur sind miteinander über gemeinsame Fluoratome zu einer Helix entlang der *a*-Achse verbrückt. Der Br—F-Abstand zwischen den Kationen und den $[\text{MF}_6]^-$ -Anionen stimmt mit 2,2180(17) Å in $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ und 2,2341(18) Å in $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$ gut mit dem in $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ (2,29(2) Å) überein.^[129] Die längsten *M*—F-Abstände ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) innerhalb der Anionen sind jene welche ein μ_2 -verbrückendes F-Atom beinhalten, wobei die *trans* zu diesem μ_2 -F-Atom die kürzesten Abstände sind.

Werden lediglich die Br- und *M*-Atome betrachtet sind diese jeweils verzerrt kubisch voneinander umgeben und daher ähnlich wie im CsCl-Strukturtyp angeordnet.

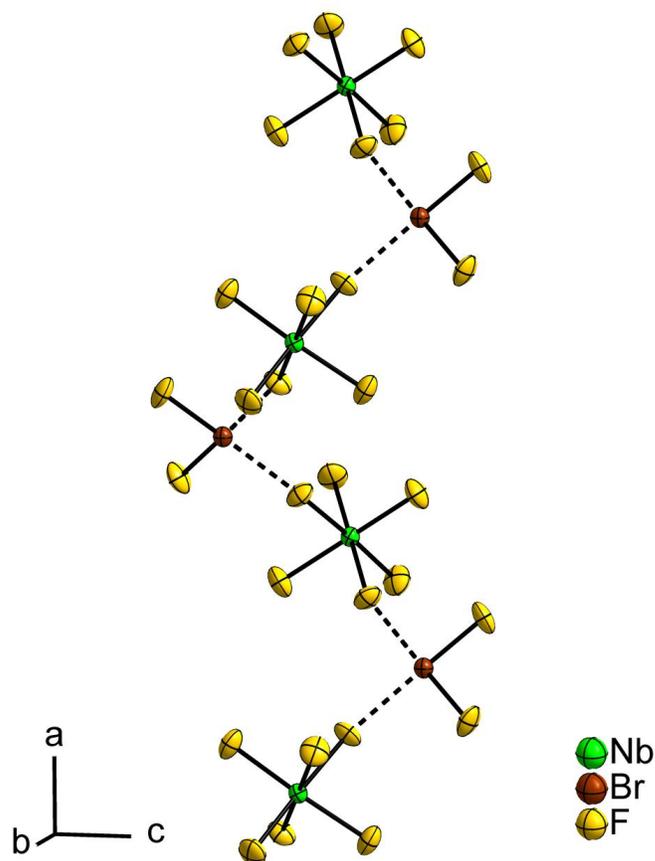


Abbildung 192. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [BrF₂][NbF₆]. Alle Atome sind anisotrop dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlich bei 100 K abgebildet.

Um die Bulk-Zusammensetzung zu untersuchen wurden Pulverröntgendiffraktogramme und IR-Spektren aufgenommen. [BrF₂][TaF₆] enthält eine kleine, nicht identifizierte Verunreinigung, welche lediglich durch den vermutlich stärksten Reflex dieser bei 20,6 °2θ (markiert mit #) auffindig gemacht wurde, [BrF₂][NbF₆] hingegen ist phasenrein. Beide Verbindungen haben bei Raumtemperatur die gleiche Kristallstruktur wie bei 100 K, was anhand der *Rietveld*-Verfeinerungen aus den Pulverröntgendiffraktogrammen in Abbildung 193 und Abbildung 194 hervorgeht. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur sind $a = 10,0757(2)$, $b = 5,98432(13)$, $c = 10,7458(2)$ Å, $V = 647,93(2)$ Å³ für [BrF₂][NbF₆] und $a = 10,1095(3)$, $b = 5,95345(15)$, $c = 10,7991(3)$ Å, $V = 649,96(3)$ Å³ für [BrF₂][TaF₆] und damit aufgrund der höheren Temperatur größer als die bei 100 K.

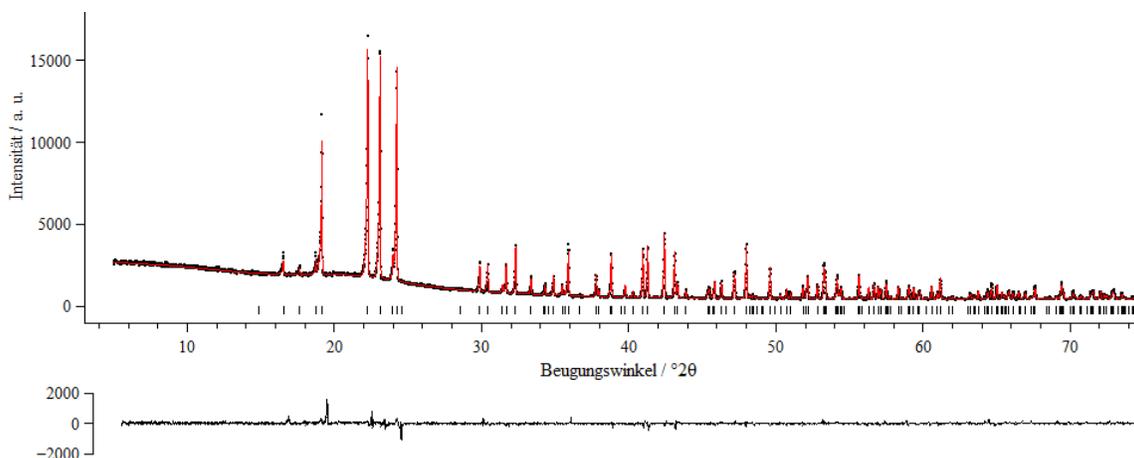


Abbildung 193. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$, gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Der Differenzplot befindet sich unter dem Diffraktogramm. $GOF = 1,64$, $Rp = 3,43$ und $wRp = 4,66$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen und der Untergrund wurde manuell angepasst. Atompositionen und Auslenkungsparameter aller Atome wurden verfeinert.

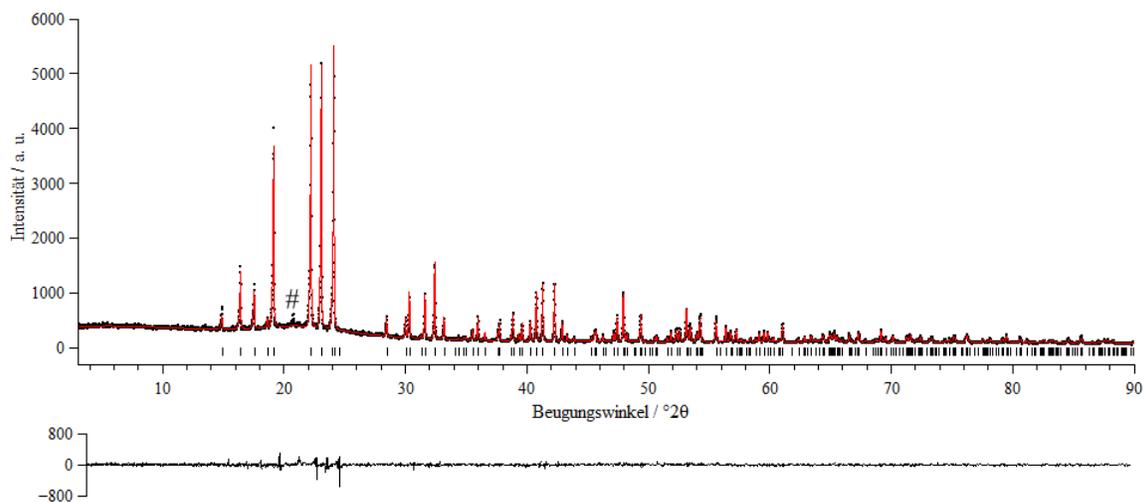


Abbildung 194. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$, gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Der Differenzplot befindet sich unter dem Diffraktogramm. $GOF = 1,17$, $Rp = 5,73$ und $wRp = 7,49$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen und der Untergrund wurde manuell angepasst. Atompositionen und Auslenkungsparameter aller Atome wurden verfeinert. Der mit # gekennzeichnete Reflex ist vermutlich der intensivste Reflex einer bisher nicht identifizierten Verunreinigung.

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen befinden sich in Abbildung 195 und Abbildung 196. Die Valenzschwingungen der $[MF_6]^-$ -Oktaeder werden bei idealen Oktaedern bei etwa 600 cm^{-1} beobachtet,^[198,445,446] weshalb es naheliegend ist, dass, aufgrund der niedrigeren Symmetrie des Anions (Lagesymmetrie $M: .2.$), die vielen Banden zwischen 600 und 730 cm^{-1} den $M-F$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Ebenso sind die Valenzschwingungen des $[\text{BrF}_2]^+$ -Kations bei etwa 700 cm^{-1} berichtet,^[409] so dass es nicht möglich ist die Banden der Anionen und der Kationen anhand dieser Spektren zu unterscheiden. Die Banden bei 405 beziehungsweise 426 cm^{-1} könnten durch die Verbrückung der Anionen und Kationen zustande kommen. Dieser Abstand ist wesentlich länger als die $\text{Br}-\text{F}$ -Bindung im $[\text{BrF}_2]^+$ -Kation und daher energieärmer, womit die $\text{Br}\cdots\text{F}$ -Bande bei niedrigeren Wellenzahlen als die $\text{Br}-\text{F}$ -Bande kommen müsste. Es könnte sich hierbei jedoch auch um die Deformationsschwingung des $[\text{BrF}_2]^+$ -Kations handeln, welche knapp unterhalb 400 cm^{-1} in $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ beobachtet wird.^[409] Für eine klare Zuordnung wären daher quantenchemische Rechnungen von großem Wert.

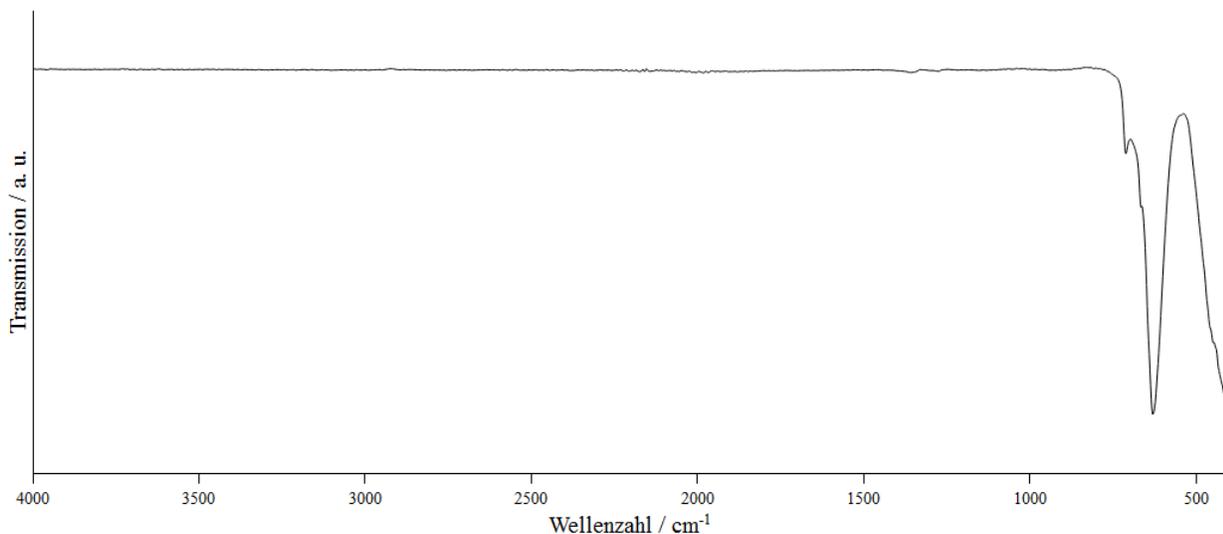


Abbildung 195. ATR-IR-Spektrum von $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$, gemessen auf einem Diamantkristall. Aufgrund des Messaufbaus sind keine Daten unterhalb von 400 cm^{-1} aufgenommen.

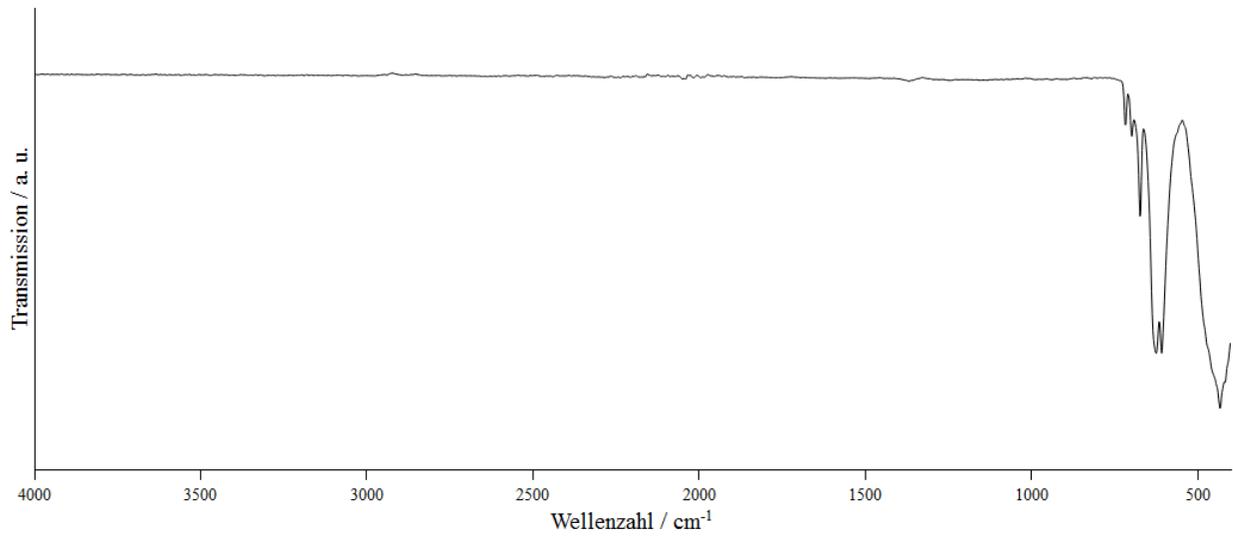


Abbildung 196. ATR-IR-Spektrum von $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$, gemessen auf einem Diamantkristall. Aufgrund des Messaufbaus sind keine Daten unterhalb von 400 cm^{-1} aufgenommen.

5.3.2.15 Synthese von $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$

Bei der Umsetzung von SnF_2 mit BrF_3 bei Raumtemperatur wurde das SnF_2 oxidiert und $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ konnte in Form farbloser Kristalle erhalten werden. $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ kristallisiert isotyp zu $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, $mP26$) mit $a = 5,3513(4)$, $b = 12,8119(11)$, $c = 6,8069(5)$ Å, $\beta = 117,327(6)^\circ$, $V = 414,60(6)$ Å³, $Z = 2$ bei $T = 100$ K.^[411] In der Kristallstruktur sind oktaederähnliche $[\text{SnF}_6]^{2-}$ -Baueinheiten mit Sn—F-Abständen zwischen 1,905(3) und 1,990(3) Å vorhanden, was vergleichbar zu 1,96 Å in Na_2SnF_6 ist.^[447] Desweiteren kommen $[\text{BrF}_2]^+$ -Kationen mit zwei, innerhalb der Standardunsicherheit, identischen Br—F-Abständen von 1,723(3) und 1,729(3) Å vor, was mit dem Abstand in $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ vergleichbar ist (1,69(2) Å).^[129] Ebenso wie in der Kristallstruktur von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Sb}, \text{Nb}$ und Ta) sind in dieser Kristallstruktur die Kationen und Anionen über gemeinsame F-Atome miteinander verbunden, wobei die Br—F-Abstände mit 2,168(3) und 2,221(3) Å ebenso vergleichbar zu den Abständen in den Kristallstrukturen von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Sb}, \text{Nb}$ und Ta) sind.^[129] Die Verknüpfung ist hier jedoch anders, jedes $[\text{SnF}_6]^{2-}$ -Anion ist mit insgesamt vier Kationen verbunden und bildet somit einen eindimensionalen Strang, welcher im Inneren die Anionen und außen die Kationen enthält. Dieser verläuft entlang der a -Achse. In Abbildung 197 ist auf der linken Seite die Verknüpfung der Anionen und Kationen dargestellt und auf der rechten Seite die Kristallstruktur mit Blick entlang dieser Stränge.

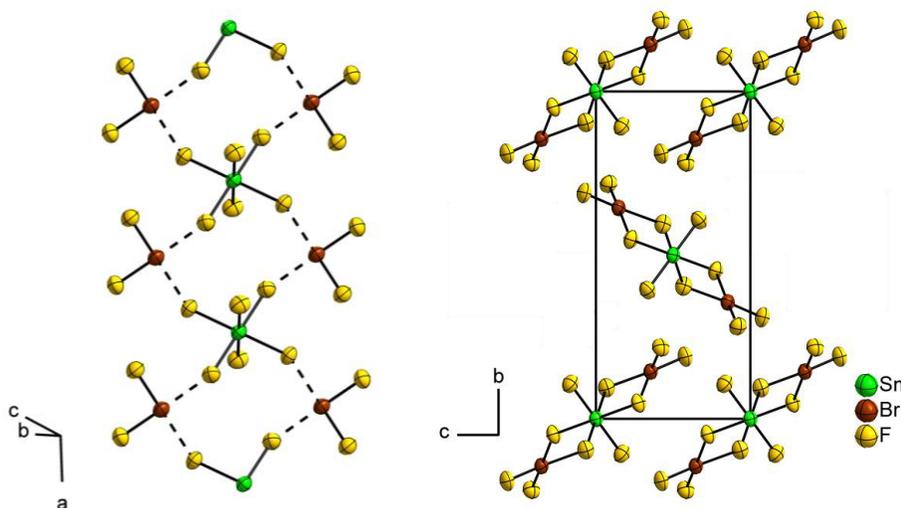


Abbildung 197. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$. Alle Atome sind anisotrop dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet.

Wird die Koordination der Sn-Atome zueinander angeschaut sind diese verzerrt würfelförmig voneinander umgeben und bilden somit eine Art kubisch innenzentriertes Gitter. Jedes Sn-Atom ist hierbei oktaedrisch von F-Atomen, jedoch auch oktaedrisch von Br-Atomen umgeben, letzteres ist in Abbildung 198 veranschaulicht. Die so gebildeten Oktaeder von Br-Atomen um die Sn-Atome sind entlang der *ac*-Ebene über Kantenverknüpfungen miteinander verbunden und bilden so Ebenen welche in einer AB-Stapelfolge entlang der *b*-Achse angeordnet sind.

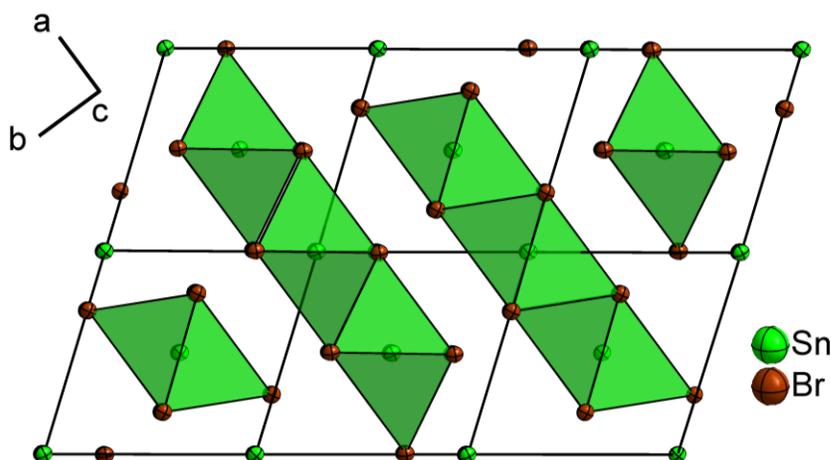


Abbildung 198. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$. Alle Atome sind anisotrop dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlich bei 100 K abgebildet. Die grünen Polyeder sind oktaederähnlich und zeigen die Koordination der Br-Atome um die Sn-Atome. Die eingezeichneten schwarzen Linien, stellen keine Elementarzellen dar, sondern verdeutlichen die ähnlich zu der kubisch innenzentrierten Packung angeordneten Sn-Atome.

In Abbildung 199 ist das aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm mit den Reflexpositionen, welche aus der Kristallstruktur berechnet wurden, verglichen. Hierbei wurden die Gitterparameter an die der Indizierung, welche mit WINXPOW^[188] durchgeführt wurde, angepasst, wobei diese $a = 6,4540(8)$, $b = 13,1771(17)$, $c = 5,3823(7)$ Å, $\beta = 109,965(10)^\circ$, $V = 430.23(6)$ Å³ bei $T = 293$ K sind. Anhand dieses Vergleichs kann die Aussage getroffen werden, dass die Probe phasenrein oder Verunreinigungen nur in sehr kleinem Maße vorhanden sind.

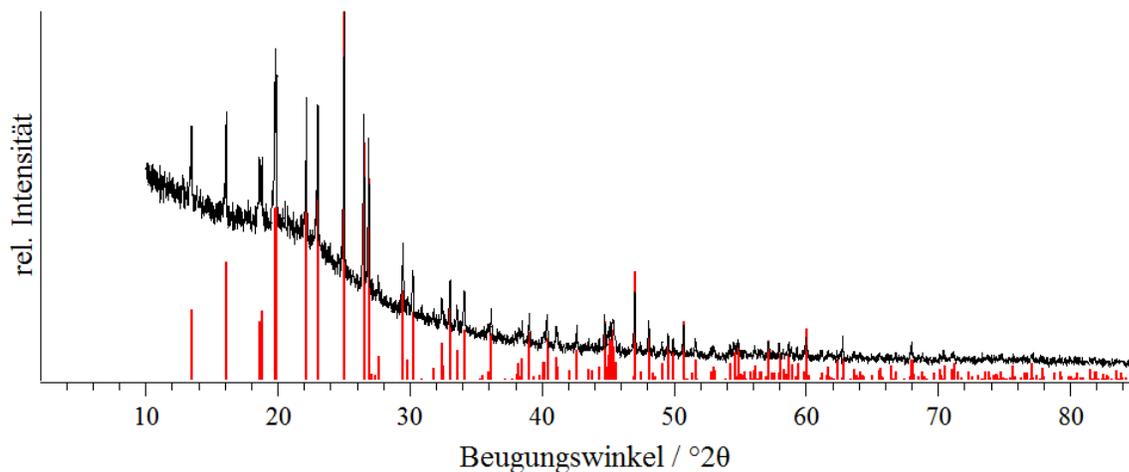


Abbildung 199. Pulverröntgendiffraktogramms von $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$, gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare (schwarz). Die Reflexpositionen, welche aus der bei 100 K bestimmten Kristallstruktur berechnet und an die bei Raumtemperatur bestimmten Gitterparameter angepasst wurden, sind in rot dargestellt.

Im IR-Spektrum in Abbildung 200 sind im Wesentlichen drei Banden bei 679 , 645 und 461 cm^{-1} zu sehen, wobei letztere aufgrund der Profilform aus mindestens drei Banden besteht. Die Banden des $[\text{BrF}_2]^+$ -Kations sind bei etwa 700 cm^{-1} ^[409] und die des $[\text{SnF}_6]^{2-}$ -Anions bei etwa 560 cm^{-1} berichtet.^[198] Daher müsste sowohl die Bande bei 679 cm^{-1} als auch die bei 654 cm^{-1} dem Kation zuzuordnen sein, welches aufgrund der niedrigeren Lagesymmetrie des Br-Atoms (1, allgemeine Lage), im Vergleich zu der Lagesymmetrie des Br-Atoms (..2) in den Kristallstrukturen von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), mehrere Banden aufweisen müsste. Wie bereits bei $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) angenommen, wird auch hier die Bande bei 461 cm^{-1} auf die verbrückenden Br---F-Abstände zurückgeführt. Diese Bande zeigt eine starke Verbreiterung hin zu höheren Wellenzahlen, wodurch die Streckenschwingungen des Anions vermutlich ebenfalls in dieser Bande vorhanden sind. Um eine genaue Zuordnung der Banden vornehmen zu können sollten quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden.

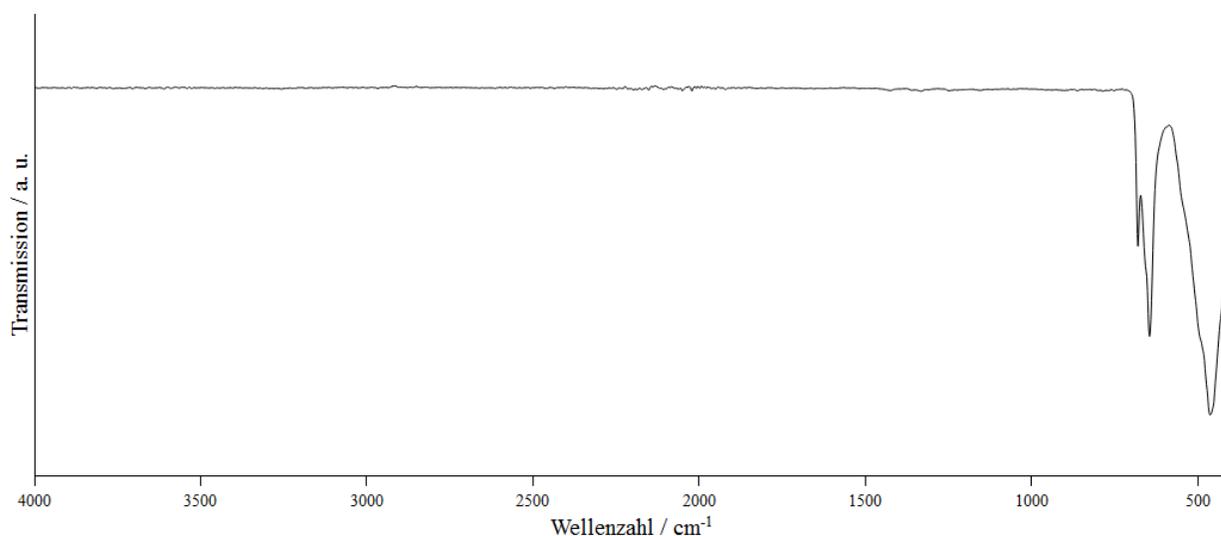


Abbildung 200. ATR-IR-Spektrum von $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$, gemessen auf einem Diamantkristall.

5.3.2.16 Synthese von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$

Bei der Umsetzung von Silberpulver mit SnF_2 in $150\text{ }^\circ\text{C}$ heißem BrF_3 wurden beim Abkühlen auf Raumtemperatur farblose Kristalle von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$, wie bei der Säure-Base-Reaktion von $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$ und $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ zu erwarten ist, erhalten. Dieses kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147, $hP9$) mit $a = 5,6491(4)$, $c = 4,9109(6)$ Å, $V = 135,72(3)$ Å³, $Z = 1$, $T = 100$ K. Die farblosen Zwillingskristalle wurden mit einem Zwillingsgesetz verfeinert, welches dem Abstieg von der Raumgruppe $P\bar{3}1m$ in $P\bar{3}$ entspricht ($0\ \bar{1}\ 0\ \bar{1}\ 0\ 0\ 0\ \bar{1}$). Die Kristallstrukturen anderer Silber(I)-hexafluoridometallate(IV) mit Metallkationen der Gruppe 4 oder 14 sind bisher nicht beschrieben, so dass ein Vergleich mit diesen nicht möglich ist.^[190] Die Verfeinerung der Kristallstruktur in der Raumgruppe $P\bar{3}1m$, in welcher die Verbindungen Li_2MF_6 ($M = \text{Sn},^{[217]}\ \text{Zr},^{[218]}\ \text{Hf},^{[219]}\ \text{Pb}^{[220,221]}$) kristallisieren, führte zu weitaus schlechteren R -Werten und die Auslenkungsellipsoide, insbesondere die des Ag-Atoms, waren zigarrenförmig in die Länge gezogen. Ebenfalls weitaus plausibler, aufgrund einiger bereits bekannter Vertreter vergleichbarer Zusammensetzung, wäre die Raumgruppe $P\bar{3}m1$ gewesen,^[190] in welcher jedoch alle Fluoratome physikalisch nicht sinnvolle, negative Auslenkungsellipsoide aufwiesen. Demnach ist $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$ das einzige Hexafluoridometallat(IV) dessen Kristallstruktur in der Raumgruppe $P\bar{3}$ beschrieben wird.^[190] Damit kristallisiert diese Verbindung isotyp zu $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sofern die Cyanidionen als ein Anion betrachtet werden. Die Fluoridionen sitzen auf der Position der CN^- -Ionen, die Ag-Kationen auf der

des Cd-Atoms und die Sn-Kationen auf der des Fe-Atoms. Da nur ein symmetrieunabhängiges F-Atom in der Kristallstruktur vorkommt, sind die Abstände der F-Atome zu dem Sn-Atom innerhalb des oktaederähnlichen Anions mit $1,9602(13) \text{ \AA}$ alle identisch und vergleichbar zu dem Sn—F-Abstand in Na_2SnF_6 mit $1,96 \text{ \AA}$.^[447] Auch das Ag-Atom ist oktaedrisch von F-Atomen umgeben, wobei dieser Oktaeder leicht verzerrt ist. Wie bei den Verbindungen Li_2MF_6 ($M = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Pb}$) im PbSb_2O_6 -Typ sind auch in dieser Kristallstruktur die Fluoratome hexagonal dichtest gepackt und die Metallatome besetzen die Oktaederlücken dieser Packung. Prinzipiell ist auch hier dadurch eine $A\gamma_{2/3}B\gamma'_{1/3}$ -Stapelfolge vorhanden, wobei die Ag-Atome der $\gamma'_{1/3}$ -Schicht leichte Abweichungen von der Ebene zeigen. Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$ ist in Abbildung 201 gezeigt.

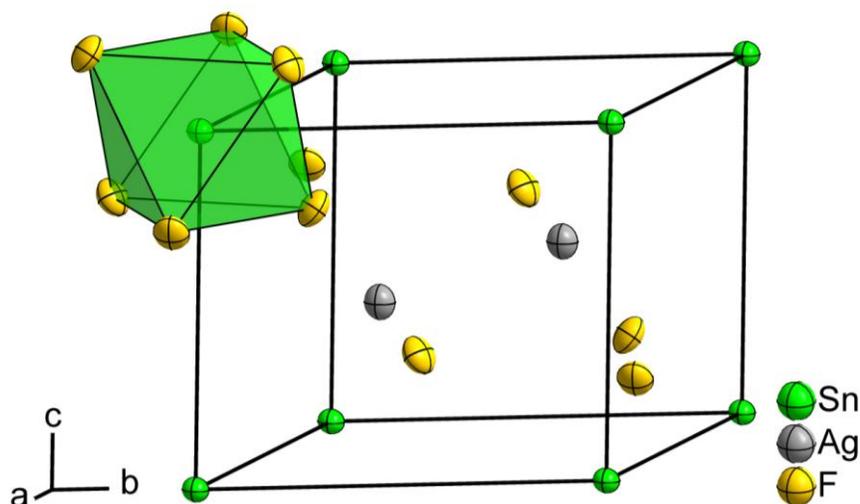


Abbildung 201. Kristallstruktur von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$ in der Raumgruppe $P\bar{3}$. Alle Atome sind anisotrop dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet.

Im Pulverröntgendiffraktogramm, welches in Abbildung 202 gezeigt ist, ist neben dem $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$ eine Verunreinigung durch $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ zu sehen. Die *Le Bail*-Anpassung zeigt, dass das Pulverröntgendiffraktogramm gut mit den Reflexpositionen dieser Kristallstruktur beschrieben werden kann und hebt die Verunreinigungen im Differenzplot hervor. Eine Anpassung inklusive dieser Verunreinigungen führte zu keinem guten Ergebnis. Da nicht alle Reflexe angepasst werden konnten, wird nicht nur $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ als Verunreinigung angenommen. Hier sollte eine weitere Probe mit genauerer Einwaage angefertigt werden um ein phasenreines Produkt zu erhalten.

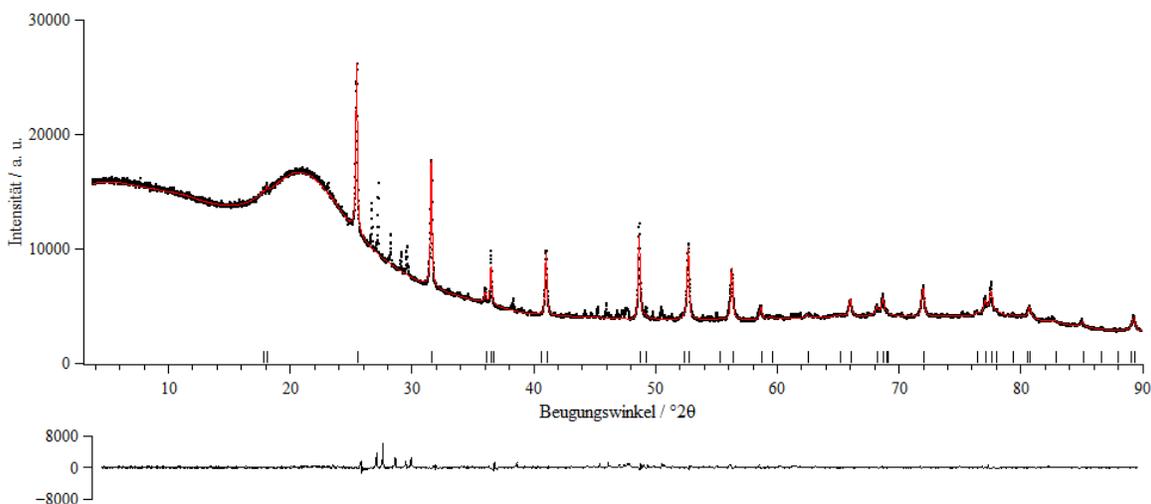


Abbildung 202. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die berechneten Reflexpositionen an, wobei die Kurve darunter die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Daten zeigt. $GOF = 2,84$, $Rp = 1,78$, $wRp = 3,33$.

Außerdem wurden ein IR- und ein *Raman*-Spektrum von der Probe aufgenommen welche in Abbildung 203 und Abbildung 204 zu sehen sind. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 19 gegeben, wobei die beiden breiten Banden bei 673 und 534 cm^{-1} im *Raman*-Spektrum nicht dem Produkt und alle weiteren Banden entweder $[\text{SnF}_6]^{2-}$ -Anionen oder $[\text{BrF}_2]^+$ -Kationen zugeordnet werden konnten. Diese beiden breiten Banden, welche nicht zu $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$ gehören, könnten von, in dem perfluorierten Kunststoff gelöstem, BrF_3 stammen und passen gut zu den in der Literatur angegebenen Banden bei 672 und 523 cm^{-1} .^[441]

Chemie mit Brom(III)-fluorid–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

Tabelle 19. Zuordnung der IR- und *Raman*-Banden von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$, welches etwas $[\text{BrF}_2][\text{SnF}_6]$ und eine unbekannte Verbindung enthält. Die Positionen der Banden sind in cm^{-1} gegeben.

Zuordnung ^[198]	IR	<i>Raman</i>	Literatur
ν $[\text{BrF}_2]^+$		733	705 ^[409]
ν $[\text{BrF}_3]$		673 (br)	672 ^[441]
ν_1 $[\text{SnF}_6]^{2-}$		592	592 ^[198]
ν_3 $[\text{SnF}_6]^{2-}$	530		559 ^[198]
ν $[\text{BrF}_3]$		534 (br)	547 ^[441]
ν_2 $[\text{SnF}_6]^{2-}$		458	477 ^[198]
δ $[\text{BrF}_2]^+$		367	362 ^[409]
ν_4 $[\text{SnF}_6]^{2-}$		321	300 ^[198]
ν_4 $[\text{SnF}_6]^{2-}$		291	300 ^[198]
ν_5 $[\text{SnF}_6]^{2-}$		251	252 ^[198]

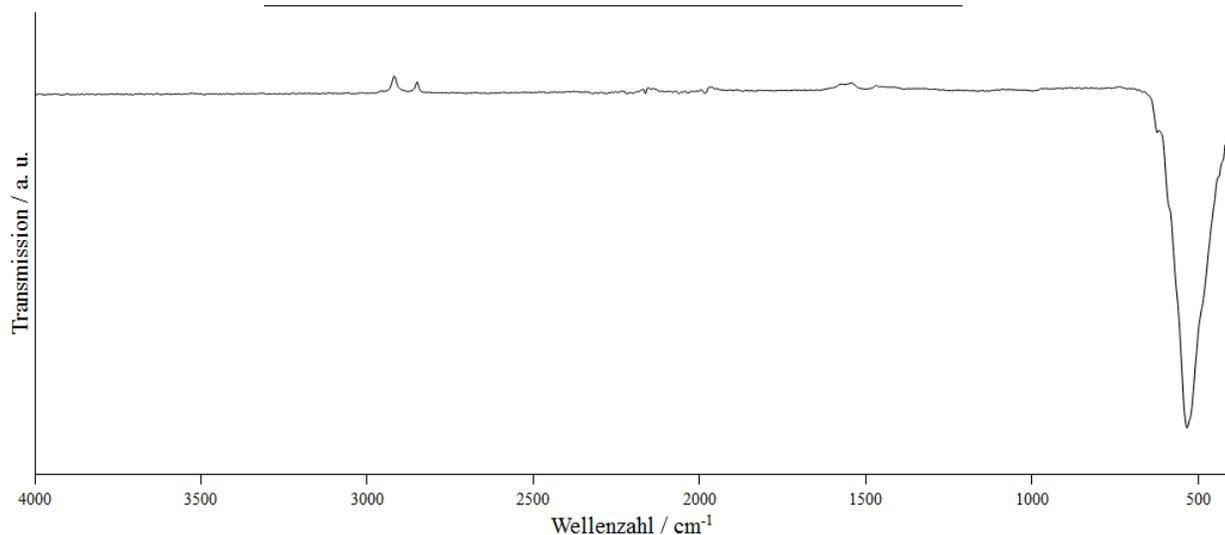


Abbildung 203. ATR-IR-Spektrum von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$, gemessen auf einem Diamantkristall. Die beiden Banden bei etwa 3000 cm^{-1} stammen von Rückständen eines Nitril-Handschuh.

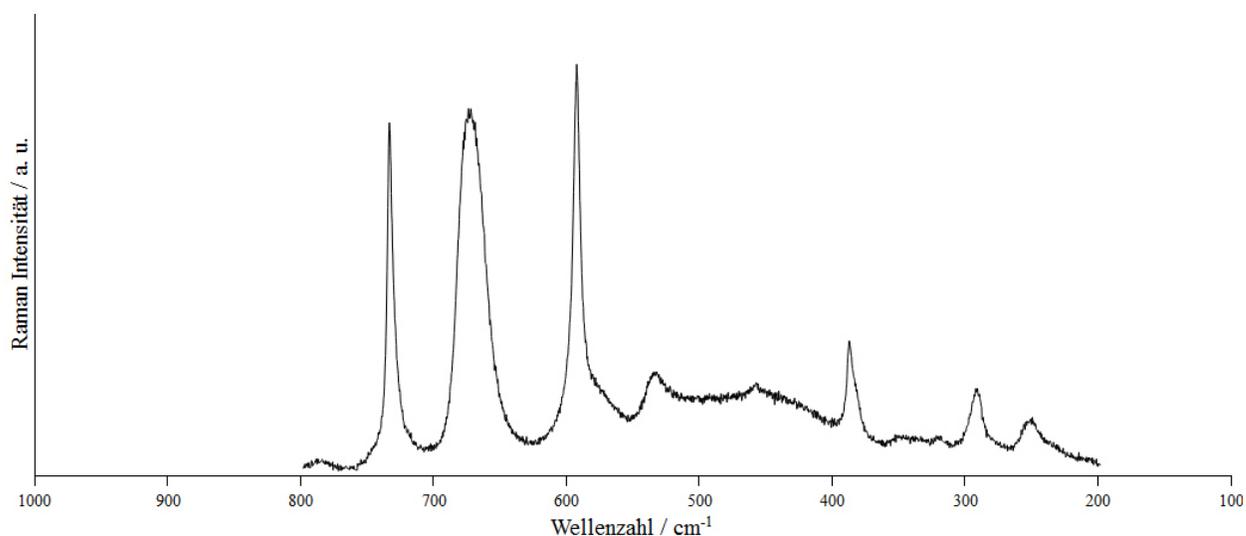


Abbildung 204. Raman-Spektrum von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$, aufgenommen in einem FEP-Röhrchen mit dem 532 nm Laser. Die beiden breiten Banden bei 673 und 534 cm^{-1} könnten von, in dem FEP gelösten, BrF_3 -Molekülen stammen.^[441]

5.3.2.17 Synthesen von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ und $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$

Bei dem Versuch $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6]$ und $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]$ aus BrF_3 zu kristallisieren wurden jeweils Silberpulver und die Oxide TiO_2 oder GeO_2 bei Raumtemperatur mit BrF_3 umgesetzt und die Verbindungen $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ und $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$, welche jeweils ein BrF_3 Molekül innerhalb der Kristallstruktur aufweisen, erhalten. Eine Verbindung mit ähnlicher Zusammensetzung, welche ebenfalls Kristall- BrF_3 aufweisen müsste, wurde bereits 1950 von *Sharpe* beschrieben.^[410] Hierbei wurde durch die Umsetzung von KBr und TiO_2 mit BrF_3 oder durch Auflösen von $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ in BrF_3 ein Produkt erhalten, welches als $\text{K}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ identifiziert wurde.^[410]

Die Kristalle sowohl von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ als auch $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ waren von keiner guten Qualität und Zwillinge, so dass es bei beiden Strukturbestimmungen nicht möglich war die beiden Individuen separat zu integrieren. Im Verlauf der Strukturverfeinerung war es außerdem nötig einige Atome fehlgeordnet zu verfeinern, so dass womöglich die gewählte Raumgruppe noch nicht zutreffend ist oder die Elementarzelle zu klein gewählt wurde.

Es könnte angenommen werden beide Verbindungen kristallisieren isotyp zueinander, jedoch ist die bisher plausibelste Strukturbestimmung für $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15, $mC104$), mit $a = 23,064(4)$, $b = 8,2057(15)$, $c = 8,2264(15)\text{ \AA}$, $\beta = 100,513(14)^\circ$, $V = 1530,8(5)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$ und für $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, $mP52$) mit

$a = 11,3894(9)$, $b = 8,1586(5)$, $c = 8,1405(6)$ Å, $\beta = 100,470(6)^\circ$, $V = 743,83(9)$ Å³, $Z = 4$, beide bei 100 K gemessen. Es ist auffallend dass die a -Achse bei $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ etwa doppelt so lang wie die der Ge-Verbindung ist und das Volumen dementsprechend auch etwa doppelt so groß. Jedoch führten die Versuche die Kristallstrukturen isotyp zueinander zu beschreiben zu keinem Erfolg. In beiden Verbindungen ist das Ge-, beziehungsweise Ti-Atom oktaederähnlich von F-Atomen umgeben, wobei vier dieser nur fehlgeordnet verfeinert wurden und daher in Tabelle 20 zehn M —F-Abstände für jede Verbindung angegeben sind. F1 und F2 konnten ohne Fehlordnung verfeinert werden, wobei alle weiteren F-Atome fehlgeordnet verfeinert wurden. Als Besetzungsfaktor für diese fehlgeordneten Atome ergibt sich nahezu 1/2.

Tabelle 20. Atomabstände des Anions und innerhalb des Kristall- BrF_3 -Moleküls in den Kristallstrukturen von $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ und $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$, angegeben in Å.

$\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$				$\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$			
			Besetzungsfaktor				Besetzungsfaktor
Gel	F3	1,829(14)	0,49(3)	Ti1	F9	1,94(4)	= F5
Gel	F4	1,821(16)	= 1–F3	Ti1	F5	1,94(3)	0,47(6)
Gel	F7	1,811(13)	= F3	Ti1	F12	1,91(4)	= 1–F5
Gel	F5	1,795(15)	= F3	Ti1	F1	1,868(15)	
Gel	F9	1,794(14)	= F3	Ti1	F7	1,86(4)	= F5
Gel	F1	1,791(7)		Ti1	F11	1,85(4)	= F5
Gel	F6	1,783(13)	= 1–F3	Ti1	F8	1,85(4)	= 1–F5
Gel	F8	1,776(14)	= 1–F3	Ti1	F2	1,845(14)	
Gel	F10	1,774(12)	= 1–F3	Ti1	F10	1,84(3)	= 1–F5
Gel	F2	1,774(6)		Ti1	F6	1,84(3)	= 1–F5
Br1	F13	1,859(6)		Br1	F15	1,867(16)	
Br1	F12	1,853(7)		Br1	F14	1,841(18)	
Br1	F11	1,720(7)		Br1	F13	1,740(16)	

Durch Entfernen der zweizähligen Drehachse, welche die fehlgeordneten Atome miteinander in Beziehung setzt, könnte eine Strukturlösung in der Raumgruppe Cc (Nr. 9) für $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ oder Pc (Nr. 7) für $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ ohne diese Fehlordnung möglich sein, was jedoch zu keiner guten Strukturlösung führte. Auch Versuche eine größere Elementarzelle zu wählen und so die Fehlordnung der Fluoratome zu umgehen führten zu keinen guten Strukturlösungen, so dass für beide Verbindungen die Strukturmodelle mit Fehlordnung die bisher besten Beschreibungen sind.

Die Ti—F-Abstände liegen zwischen 1,84(3) und 1,94(4) Å und die Ge—F-Abstände zwischen 1,774(6) und 1,829(14) Å, was verglichen mit 1,917 Å in K_2TiF_6 ^[448] und 1,783–1,804 Å in Na_2GeF_6 ^[449] gut übereinstimmt. Die Br—F-Abstände der BrF_3 -Moleküle zeigen einen kurzen Abstand mit 1,720(7), beziehungsweise 1,740(16) Å und zwei längere Abstände mit 1,859(6) und 1,853(7) Å in der Ge- und 1,867(16) und 1,841(18) Å in der Ti-Verbindung und sind damit in guter Übereinstimmung zu den bestimmten Atomabständen im BrF_3 mit 1,72, 1,85 und 1,84 Å.^[450]

Wird die Anordnung der Metallatome umeinander betrachtet, ergeben sich verzerrte Kuboktaeder, welche miteinander über Flächen zu einer zweidimensional unendlichen Ebene innerhalb der bc -Ebene verknüpft sind, welche in Abbildung 205 gezeigt ist. Diese Ebenen sind, durch BrF_3 -Moleküle getrennt, in einer AB-Stapelfolge angeordnet. An vier Ecken der Kuboktaeder befinden sich $[\text{MF}_6]^{2-}$ -Oktaeder, welche jeweils so an gegenüberliegenden Ecken angeordnet sind, so dass die Ti/Ge-Atome untereinander einen Tetraeder bilden.

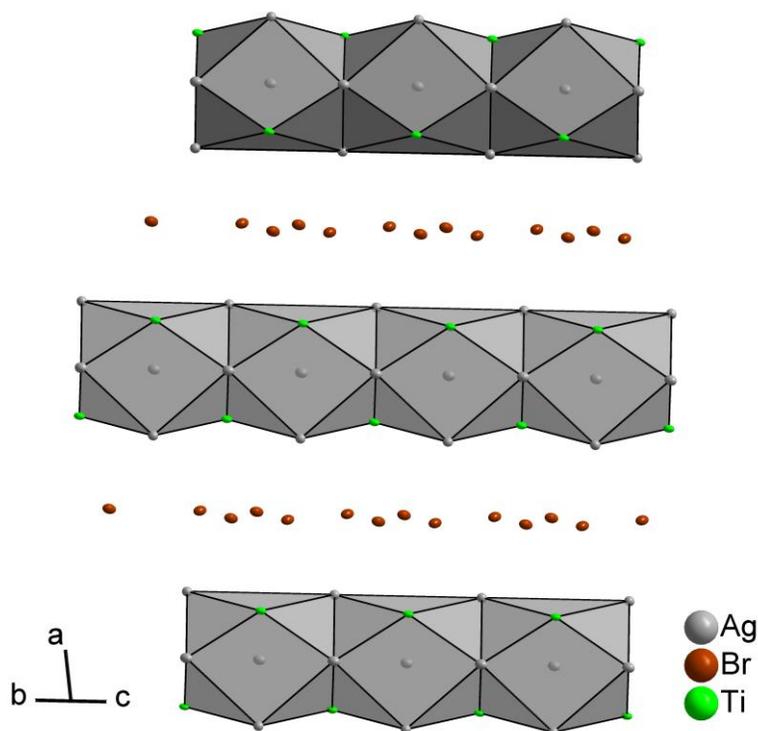


Abbildung 205. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$. Alle Atome sind mit willkürlichem Radius dargestellt und die F-Atome zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die fehlgeordneten F-Atome befinden sich innerhalb der bc -Ebene und die beiden voll besetzten Atome ragen aus der Ebene heraus. Ein Bild in welcher dieses verzerrte, fehlgeordnete Oktaeder zu sehen ist, befindet sich in Abbildung 206. Dieser grundlegende Aufbau ist bei beiden Verbindungen vorhanden, so dass aufgrund dieser Ähnlichkeit in den Kristallstrukturen wieder darauf geschlossen werden kann, dass diese eigentlich isotyp kristallisieren.

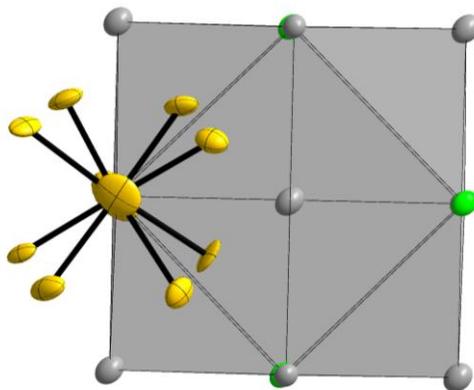


Abbildung 206. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$. Nur die F-Atome (gelb) sind anisotrop dargestellt, die Farbzuordnung entspricht der aus Abbildung 205. Die Blickrichtung ist entlang der a -Achse auf einen in grau dargestellten Kuboktaeder. Die Auslenkungsellipsoide der Fluoratome sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet, die der anderen Atome mit willkürlichem Radius.

Von dem aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ wurde eine *Le Bail*-Anpassung (Abbildung 207) durchgeführt, welche zeigt, dass diese Verbindung nicht phasenrein ist. Aufgrund der Vielzahl der Reflexe und der vermutlich noch nicht passenden Raumgruppe wurde kein Versuch unternommen diese zu identifizieren. Die Qualität des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ war weitaus schlechter, weshalb hier keine *Le Bail*-Anpassung vorgenommen wurde und in Abbildung 208 ein Vergleich der Pulverdaten mit den Reflexpositionen aus der Strukturbestimmung am Einkristall gegeben wird. Dieser zeigt, dass auch diese Probe nicht phasenrein ist. Als wahrscheinlichste Nebenprodukte kommen $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$ und $[\text{BrF}_2]_2[\text{MF}_6]$ ($M = \text{Ge}, \text{Ti}$) in Frage, wobei von $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]$ die Kristallstruktur bisher nicht bestimmt wurde und anhand der aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramme sowohl $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$ als auch $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ als Verunreinigungen ausgeschlossen werden können.

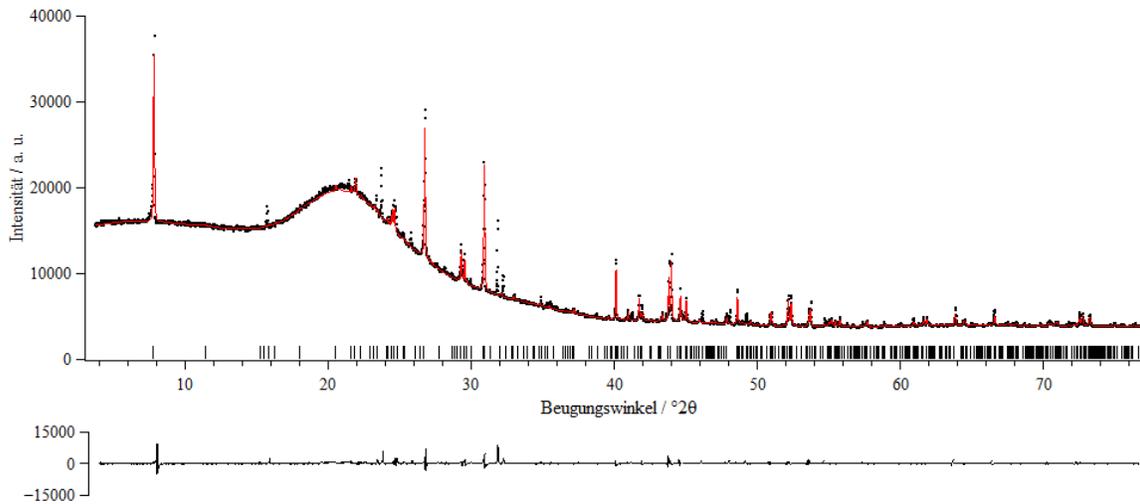


Abbildung 207. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die berechneten Reflexpositionen an, wobei die Kurve darunter die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Daten zeigt. Die Anpassung konvergierte mit den üblicherweise verwendeten Kriterien nicht, so dass keine Gütefaktoren für diese Anpassung angegeben werden. Die bestimmten Gitterparameter betragen $a = 23,219(2)$, $b = 8,2455(6)$, $c = 8,2777(6)$ Å, $\beta = 100,688(7)^\circ$, $V = 1557,3(3)$ Å³.

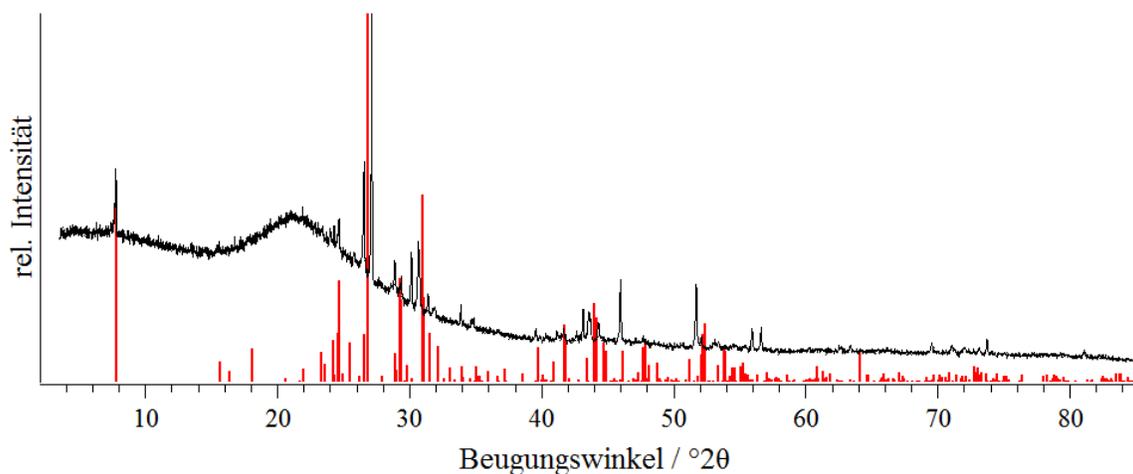


Abbildung 208. Vergleich des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ in schwarz mit den Reflexpositionen, welche aus der bei 100 K bestimmten Kristallstruktur berechnet wurden, in rot. Aufgrund der unterschiedlichen Messtemperatur sind die Reflexpositionen im Vergleich zu dem gemessenen Diffraktogramm nach rechts verschoben.

In den IR-Spektren beider Verbindungen (Abbildung 209 und Abbildung 210), können sowohl die $[MF_6]^{2-}$ -Banden, wenn auch eher schwach, als auch intensive Banden des Kristall- BrF_3 -Moleküls beobachtet werden. Die beiden Banden bei 481 und etwa 500 cm^{-1} stammen vermutlich ebenfalls von BrF_3 , da dieses als Kristall- BrF_3 mehr Schwingungsbänder als das freie BrF_3 -Molekül in der angegebenen Literatur aufweisen müsste.^[441]

Tabelle 21. Zuordnung der IR-Banden von $Ag_2MF_6 \cdot BrF_3$ ($M = Ti, Ge$).

$Ag_2[TiF_6] \cdot BrF_3$	$Ag_2[GeF_6] \cdot BrF_3$	$[TiF_6]^{2-}$ ^[293]	$[GeF_6]^{2-}$ ^[373]	BrF_3 ^[441]
481	481			ν^*
502	504			ν^*
545	547			547, $\nu (A_1)$
575	579			597, $\nu (B_1)$
622	622	615, $\nu_3 (F_{1u})$	624, $\nu_3 (F_{1u})$	
665	667	660, $\nu_3 (F_{1u})$		
676	677			672, $\nu (A_1)$

*Aufgrund dessen dass es sich in diesen Verbindungen um Kristall- BrF_3 -Moleküle und nicht um freie BrF_3 -Moleküle handelt, wird davon ausgegangen, dass diese beiden Banden ebenfalls von Valenzschwingungen dieser Moleküle stammen.

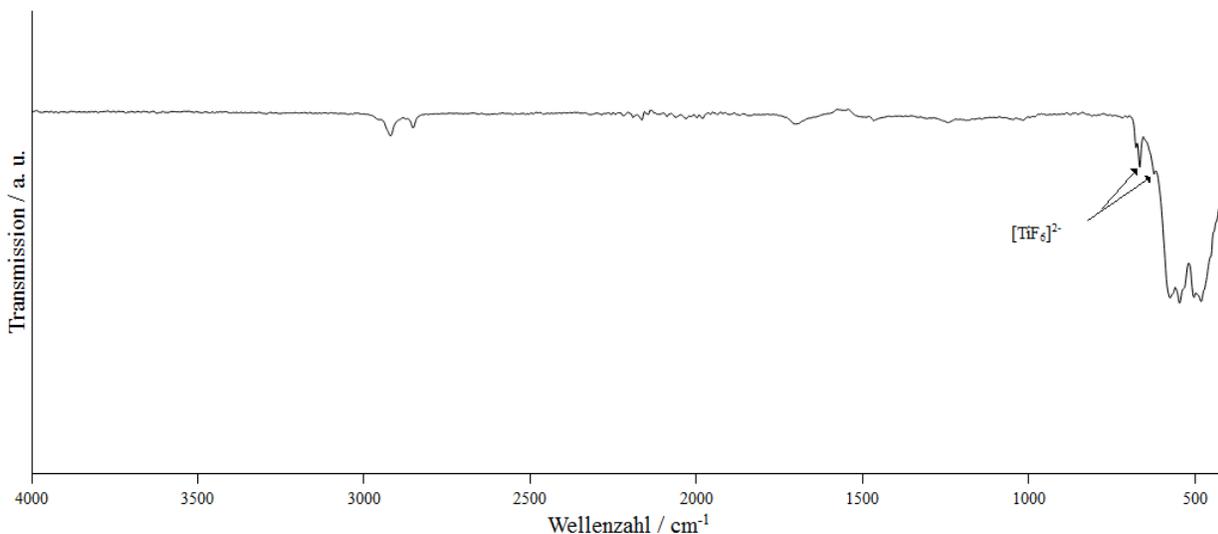


Abbildung 209. ATR-IR-Spektrum von $Ag_2[TiF_6] \cdot BrF_3$, gemessen auf einem Diamantkristall. Die Banden bei etwa 3000 cm^{-1} sind auf Rückstände eines Nitril-Handschuh zurückzuführen und gehören demnach nicht zur Probe.

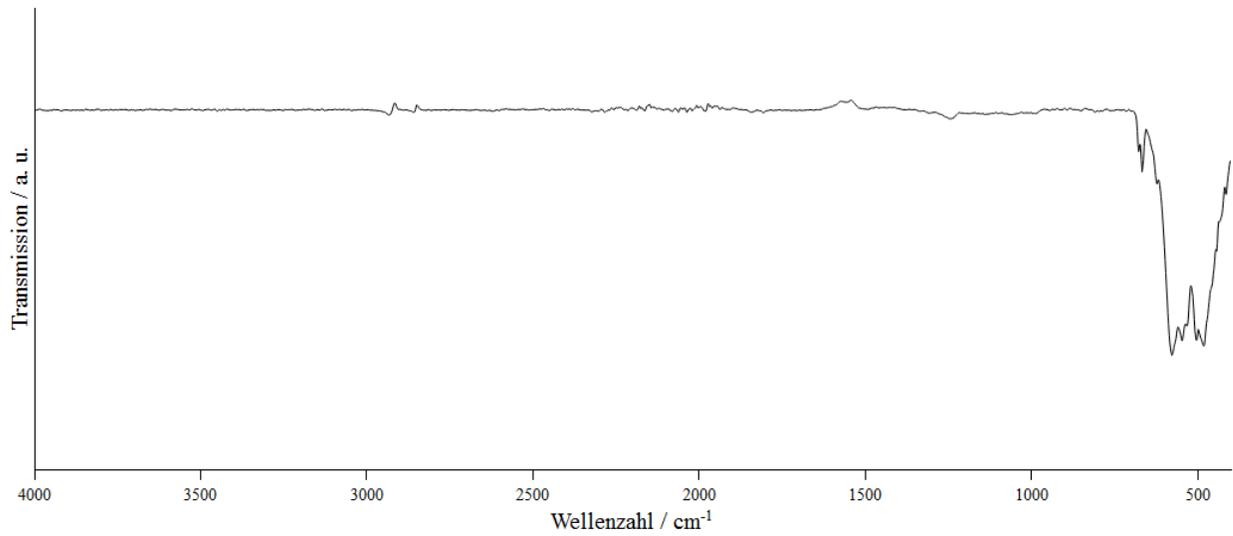


Abbildung 210. ATR-IR-Spektrum von $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$, gemessen auf einem Diamantkristall. Die Banden bei etwa 3000 cm^{-1} sind auf Rückstände eines Nitril-Handschuh zurückzuführen und gehören demnach nicht zur Probe.

5.3.2.18 Synthese von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$

Bei der Umsetzung von Silber- und Titan-Pulver im Verhältnis von etwa 5:4 mit 150 °C heißem BrF_3 , wurden farblose Kristalle von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ erhalten. Wie nahezu alle Kristalle aus BrF_3 waren auch diese Zwillinge, so dass zwei Domänen integriert wurden, die Strukturbestimmung jedoch ordentlichere Ergebnisse lieferte wenn nur die größere Domäne berücksichtigt wurde.

$\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ kristallisiert in der Raumpuppe $P\bar{1}$ (Nr. 2, *aP*46) mit $a = 6,9882(11)$, $b = 9,5622(14)$, $c = 10,7514(16)$ Å, $\alpha = 105,985(12)$, $\beta = 98,976(12)$, $\gamma = 109,891(12)^\circ$, $V = 624,18(17)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100$ K. In der Kristallstruktur sind $[\text{TiF}_6]^{x-}$ -Oktaeder vorhanden, wobei drei dieser miteinander über gemeinsame Ecken verbrückt sind und so ein $[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Anion mit der *Niggli*-Formel $^0_{\infty}\left\{[(\text{TiF}_{5/1}\text{F}_{1/2})_2(\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2})]^{4-}\right\}$ bilden. Diese verknüpften Oktaeder sind in Abbildung 211 gezeigt. Von dem Oktaeder in der Mitte sind dabei die beiden *cis* zueinander liegenden F-Atome mit den beiden anderen Oktaedern verbunden. Sowohl diese *cis*- als auch eine mögliche *trans*-Anordnung wurden quantenchemisch von *T. Graubner* berechnet,^[451–457] wonach die *cis*-Anordnung (bei 0 K) die um 4,2 kJ/mol stabilere Konfiguration ist.

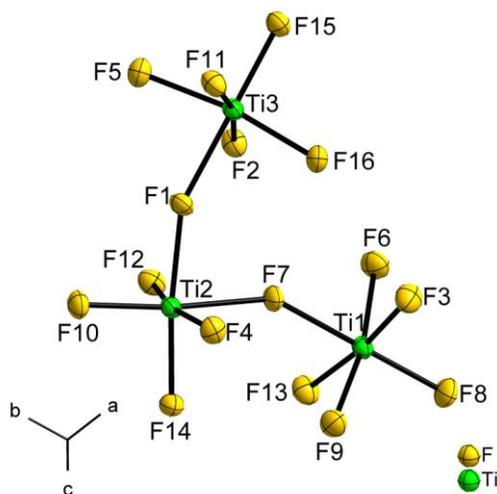


Abbildung 211. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, in welchem das $[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Anion dargestellt ist. Alle Atome sind anisotrop dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet.

Die Ti—F-Abstände sind in Tabelle 22 aufgeführt und mit denen der quantenchemisch optimierten Kristallstruktur verglichen,^[458–462] was eine Abweichung von kleiner 2 % ergibt. Als Gitterparameter wurden aus der quantenchemischen Rechnung $a = 7,0853$, $b = 9,5991$, $c = 10,9564$ Å, $\alpha = 105,21$, $\beta = 99,85$, $\gamma = 109,85^\circ$, $V = 648,0$ Å³, $Z = 2$, $T = 0$ K erhalten, welche wie auch die Atomabstände nur geringfügig größer als die aus der Kristallstruktur sind. Die Ti— μ_2 -F-Abstände sind, wie es bei verbrückten Atomen zu erwarten ist, wesentlich länger als die anderen Ti—F-Abstände und die *trans* dazu befindlichen F-Atome weisen die kürzesten Abstände auf. Alle anderen Ti—F-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den 1,917 Å in K₂TiF₆^[448].

Tabelle 22. Atomabstände (in Å) innerhalb des Anions in der Kristallstruktur von Ag₄[Ti₃F₁₆], verglichen mit denen der quantenchemisch berechneten Kristallstruktur. Innerhalb eines [TiF₆]²⁻-Oktaeders, sind die Atomabstände in dieser Tabelle aufsteigen sortiert.

		Einkristall	Rechnung
Ti1	F8	1,789(3)	1,800
Ti1	F6	1,847(3)	1,861
Ti1	F9	1,861(3)	1,877
Ti1	F13	1,867(3)	1,884
Ti1	F3	1,866(3)	1,875
Ti1	μ_2 -F7	1,960(3)	1,978
Ti2	F10	1,775(3)	1,793
Ti2	F14	1,838(2)	1,854
Ti2	F4	1,838(3)	1,843
Ti2	F12	1,851(3)	1,872
Ti2	μ_2 -F1	1,934(2)	1,941
Ti2	μ_2 -F7	1,961(3)	1,980
Ti3	F15	1,806(3)	1,811
Ti3	F16	1,834(3)	1,849
Ti3	F11	1,840(3)	1,851
Ti3	F2	1,858(3)	1,875
Ti3	F5	1,876(3)	1,877
Ti3	μ_2 -F1	2,018(2)	2,051

Miteinander verknüpfte $[\text{TiF}_6]$ -Baueinheiten sind nicht außergewöhnlich und einige dieser wurden bereits beschrieben. Hierbei kommen sowohl unendliche verknüpfte Ketten, wie beispielsweise in $\text{XeF}_5[\text{TiF}_5]$,^[463] $[\text{XeF}_5][\text{Ti}_3\text{F}_{13}]$,^[463] $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Ti}_2\text{F}_9]$ ^[464] oder $[\text{H}_3\text{O}][\text{Ti}_2\text{F}_9]$ ^[464] aber auch abgeschlossene Baueinheiten, wie ein Ring bestehend aus vier Ti-Atomen in $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4[\text{Ti}_4\text{F}_{20}]$ ^[464], oder anderweitig in sich geschlossene Oligomere, wie in $[\text{XeF}_5]_5[\text{Ti}_{10}\text{F}_{45}]$,^[463] $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{Ti}_6\text{F}_{27}] \cdot \text{SO}_2$,^[464] $[\text{H}_5\text{O}_2]_4[\text{Ti}_8\text{F}_{36}]$ ^[464] oder $[\text{XeF}_5]_3[\text{Ti}_4\text{F}_{19}]$,^[465] vor. Ein $[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Anion scheint in der Literatur bisher jedoch nicht beschrieben zu sein.

Wird die Anordnung der Metallatome zueinander betrachtet, so ergeben sich Schichten dieser, welche eine AB-Stapelfolge entlang der *a*-Achse aufweisen. Diese Stapelfolge ist in Abbildung 212 dargestellt und besteht sowohl aus den Ti- als auch den Ag-Atomen, welche nahezu innerhalb einer Ebenen liegen.

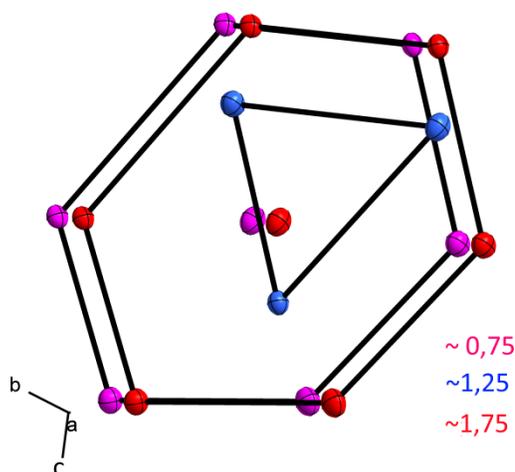


Abbildung 212. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, in welcher lediglich die ABA-Stapelfolge der *M*-Atome (*M* = Ag, Ti) gezeigt ist. Die einzelnen Schichten sind, unabhängig ihrer Atomsorte (Ag oder Ti), in einer Farbe gekennzeichnet, wobei die ungefähre Position der Ebene entlang der *a*-Achse mit der entsprechenden Farbe neben der Abbildung steht. Zur klareren Darstellung sind einige Metallatome innerhalb einer Ebene miteinander verbunden und die Blickrichtung weicht minimal von der entlang der *a*-Achse ab, da sonst die rote- und magenta-Ebene übereinanderliegen würden.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm dieser Probe (Abbildung 213) zeigt großteils $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, wobei sich die Gitterparameter anhand einer *Le Bail*-Anpassung zu $a = 6,979(1)$, $b = 9,617(1)$, $c = 10,781(1)$ Å, $\alpha = 106,519(7)$, $\beta = 99,119(6)$, $\gamma = 109,736(6)^\circ$, $V = 626,5(2)$ Å³, $T = 293$ K ergeben und damit nur geringfügig größer sind als die der Kristallstrukturbestimmung bei 100 K. Anhand des Differenzplots in Abbildung 213 ist außerdem zu sehen, dass einige Reflexe nicht zu $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ gehören. Es war jedoch nicht möglich diese zuzuordnen, insbesondere da die Kristallstruktur der wahrscheinlichsten Verunreinigung $[\text{BrF}_2]_2[\text{TiF}_6]$ noch nicht bekannt ist.

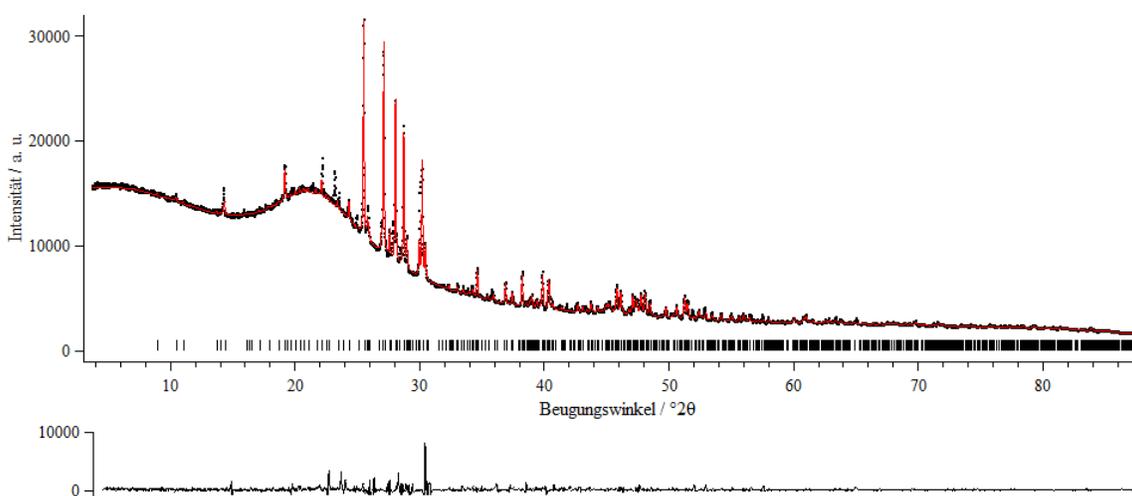


Abbildung 213. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die berechneten Reflexpositionen an, wobei die Kurve darunter die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Daten zeigt. $GOF = 3,15$, $Rp = 2,07$, $wRp = 3,97$.

Die aufgenommenen IR- und *Raman*-Spektren (Abbildung 214 und Abbildung 215) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Spektren,^[458–462] wobei jede der beobachteten Banden aus vielen nahe beieinander liegenden berechneten Banden besteht. Im *Raman*-Spektrum weichen wenige mit # markierte Banden von dem berechneten Spektrum stark ab, wobei diese durch eine Vergleichsmessung dem Probenröhrchen zugeordnet werden konnten.

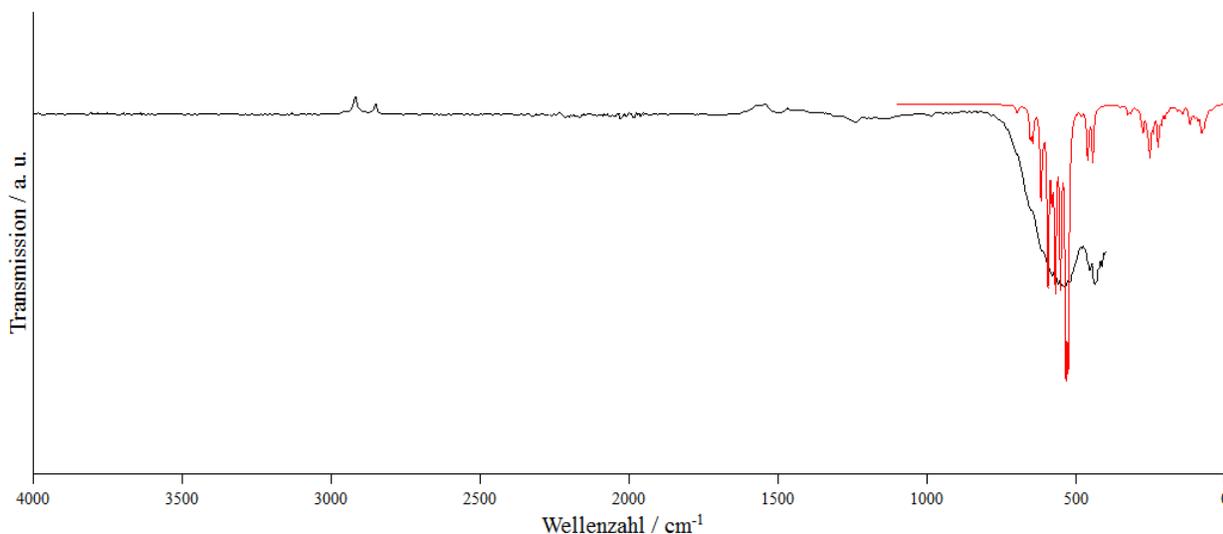


Abbildung 214. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) IR-Spektrum von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$. Für die Messung wurde eine ATR-Einheit mit einem Diamantkristall verwendet, welche sich in einem Handschuhkasten unter Argon-Atmosphäre befand. Die Banden bei etwa 3000 cm^{-1} stammen von Rückständen eines Nitril-Handschuh.

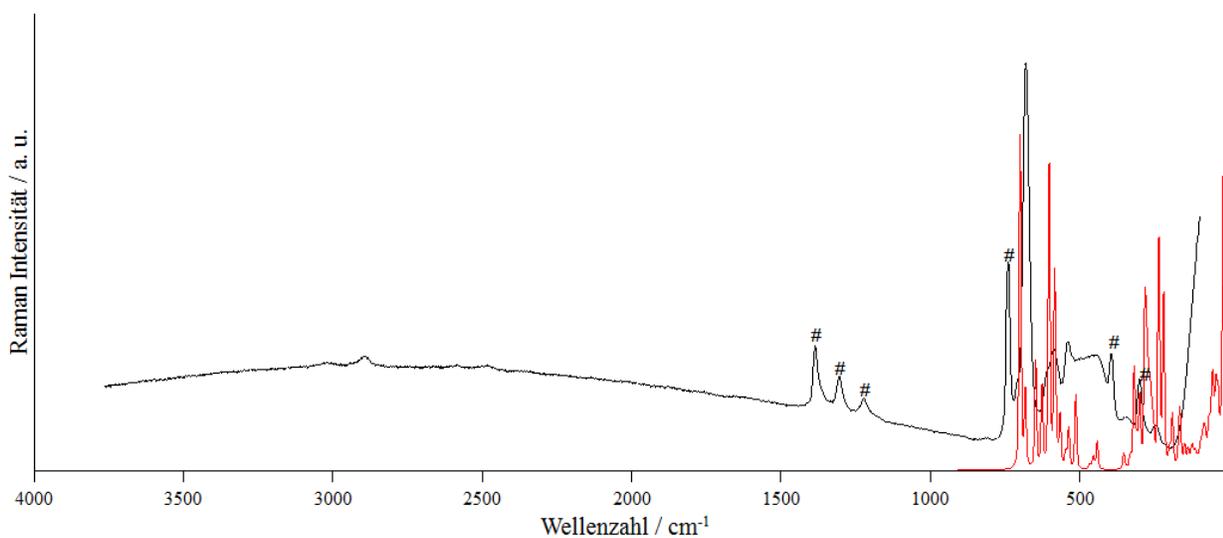


Abbildung 215. Raman-Spektrum (schwarz) von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ verglichen mit dem berechneten Spektrum (rot). Das experimentell erhaltene Spektrum wurde mit dem 532 nm Laser aufgenommen, wobei sich die Probe in einem FEP-Röhrchen befand. Die mit # markierten Banden stammen von dem verwendeten FEP-Rohr.

5.3.2.19 Synthese von $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Die Umsetzung von Silberpulver mit Niob(V)-oxid oder Tantal(V)-oxid in BrF_3 führte bei Raumtemperatur zu Kristallen des entsprechenden Silberhexafluoridometallats(V). Diese wurden bisher in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132, $tP16$, $T = \text{Raumtemperatur}$) isotyp zu $\text{Ag}[\text{UF}_6]$ beschrieben.^[466,467] Für die hier erhaltenen farblosen Zwillingskristalle konnte die Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60, $oP64$) erhalten werden, wobei die Gitterparameter $a = 9,7998(5)$, $b = 9,5574(4)$, $c = 9,9307(4)$ Å, $V = 930,12(7)$ Å³ für $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ und $a = 9,8420(11)$, $b = 9,5680(12)$, $c = 9,9244(10)$ Å, $V = 934,56(18)$ Å³ für $\text{Ag}[\text{TaF}_6]$ und $Z = 8$, $T = 100$ K für beide Verbindungen, sind. Dies entspricht dem vierfachen Volumen der Kristallstrukturbeschreibung bei Raumtemperatur. Anhand der Gitterparameter des in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132, $tP16$) beschriebenen $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ mit $a_{\text{Lit}} = 4,978(1)$, $c_{\text{Lit}} = 9,604(1)$ Å ist zu erkennen,^[466] dass durch eine Verdoppelung der a -Achse in etwa die Gitterparameter der Kristallstrukturbestimmung in der Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60, $oP64$) erhalten werden. Diese entsprechen dann $a_{\text{Lit}'} = 9,956$, $c_{\text{Lit}} = 9,604$ Å was in etwa der Beziehung $a = a_{\text{Lit}'} = 2 a_{\text{Lit}}$, $b = c_{\text{Lit}}$ und $c = a_{\text{Lit}'} = 2 a_{\text{Lit}}$ entspricht. Desweiteren lässt sich eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der bereits berichteten^[466] und der hier bestimmten Kristallstruktur aufstellen, welche in Abbildung 216 dargestellt ist. Hierbei wurde ausgehend von den Atompositionen der *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ bei Raumtemperatur (Raumgruppe $P4_2/mcm$) die Symmetriebeziehung über den $\text{K}[\text{UF}_6]$ -Strukturtyp (Raumgruppe $Pccm$ (Nr. 49)) und eine Zellvergrößerung in den nächsten beiden Schritten, wobei zunächst die a -Achse beim Übergang zur Raumgruppe $Pcca$ (Nr. 54) und anschließend die b -Achse, beim Übergang zur Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60) verdoppelt wurde, hergeleitet. Die aus der Kristallstrukturbestimmung bei 100 K erhaltenen Atompositionen sind ebenfalls in dem *Bärnighausen*-Stammbaum, in den letzten Zeilen, eingefügt, wobei der Zusammenhang zu den berechneten Atompositionen klar ersichtlich ist. Die Gitterparameter der Kristallstrukturbestimmung weichen von $a = c$ ab, wodurch die durch die Symmetrierniedrigung ohnehin schon verstärkte Verzerrung der Oktaeder noch stärker ausgeprägt ist. Daher sind die in der Tieftemperaturmodifikation (100 K, $Pbcn$, Nr. 60, $oP64$) vorhandenen $[\text{NbF}_6]^{2-}$ -Oktaeder wesentlich stärker verzerrt als die der Raumtemperaturmodifikation ($P4_2/mcm$, Nr. 132, $tP16$). Die Nb—F-Abstände innerhalb dieser Oktaeder betragen 1,8780(19)–1,9073(19) Å und die Ta—F-Abstände in der isotypen Struktur des $\text{Ag}[\text{TaF}_6]$ 1,888(9)–1,910(8) Å und sind damit vergleichbar zu den mittleren Abständen der $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ -Verbindungen aus Kapitel 5.3.2.14.

Chemie mit Brom(III)-fluorid–Nicht veröffentlichte Ergebnisse

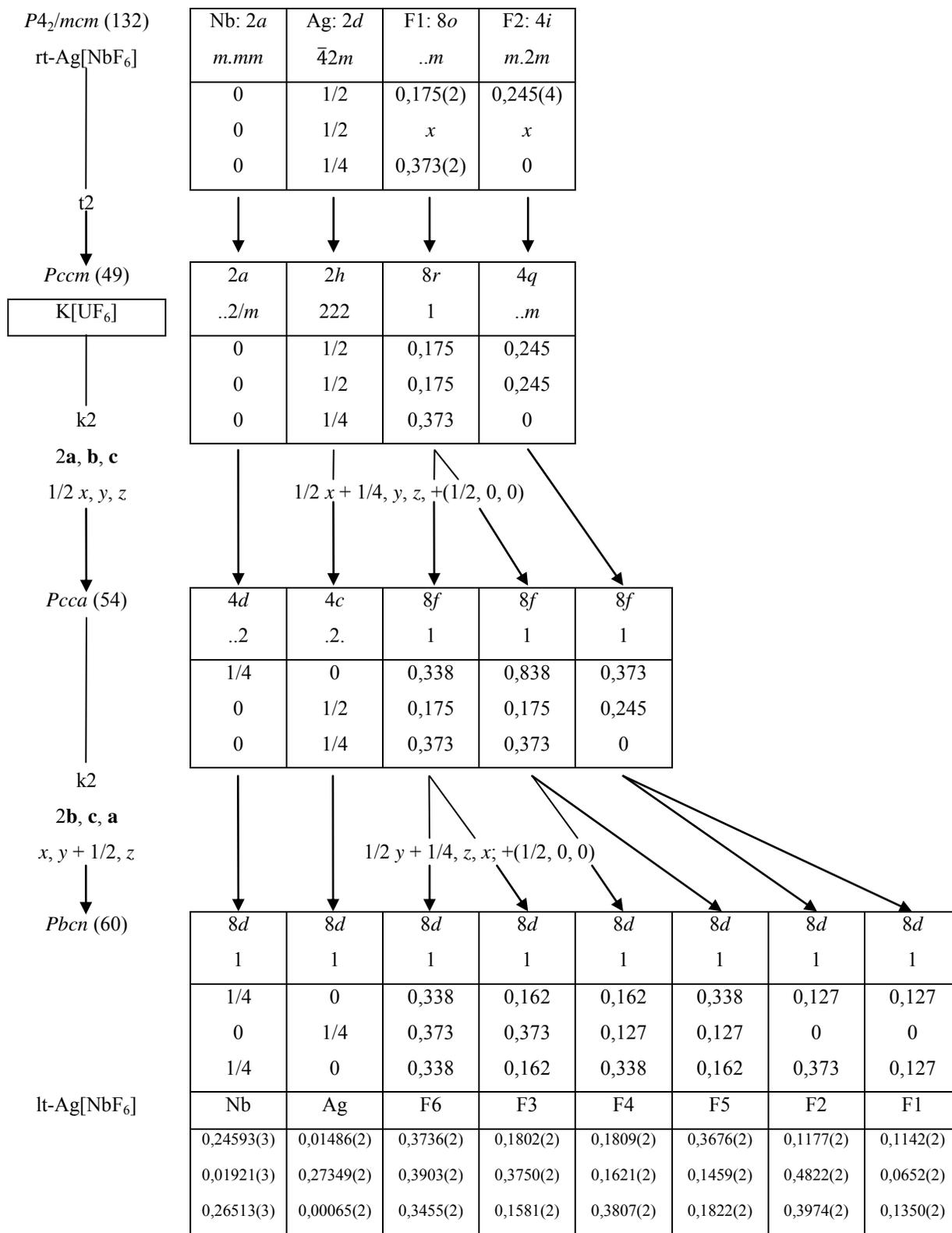


Abbildung 216. Symmetriebeziehung zwischen der bei Raumtemperatur gemessenen Modifikation von Ag[NbF₆] (rt-Ag[NbF₆]) und der bei 100 K gemessenen (lt-Ag[NbF₆]).

Aufgrund der Strukturverwandtschaft zwischen der Raum- und Tieftemperaturmodifikation sind nicht nur die Oktaeder vergleichbar sondern auch die Position der anderen Atome. So sind die Metallatome (Nb/Ag) in beiden Strukturen, jeweils würfelförmig von acht Metallatomen der anderen Sorte umgeben, wodurch diese ähnlich zum CsCl-Typ gepackt sind (siehe Abbildung 217). Daher könnten die Strukturen, werden die $[\text{NbF}_6]^{2-}$ -Oktaeder als ein Atom betrachtet, vom CsCl-Strukturtyp abgeleitet und die Struktur der Tieftemperaturmodifikation als orthorhombisch verzerrte $2 \times 2 \times 2$ -Überstruktur des CsCl-Typs betrachtet werden.

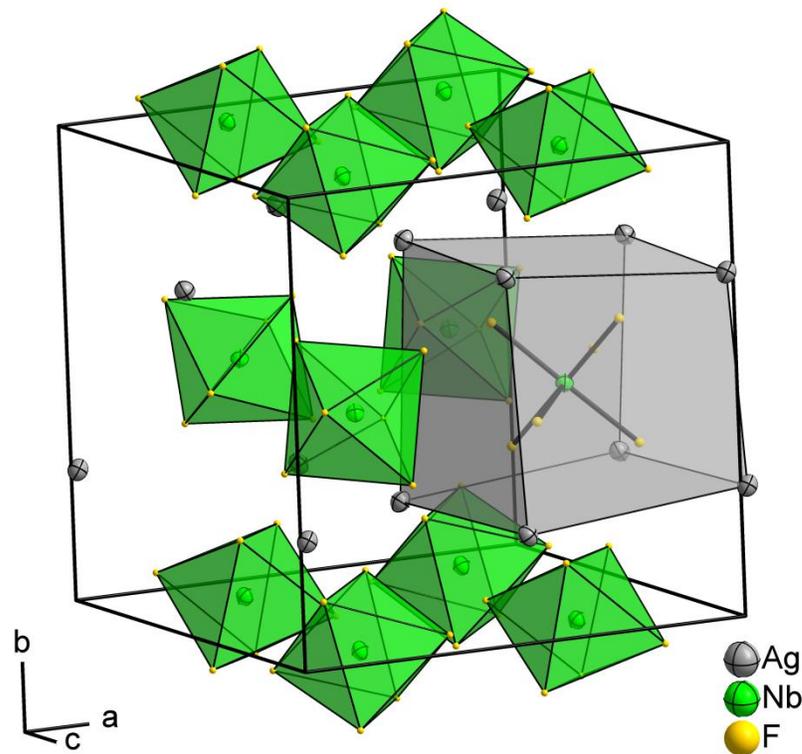


Abbildung 217. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$. Die Ag- und Nb-Atome sind anisotrop dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K abgebildet. Die F-Atome sind zur besseren Übersicht mit einem sehr kleinen willkürlichen Radius dargestellt. In grau ist das Koordinationspolyeder der Ag-Atome um ein Nb-Atom dargestellt und in grün das Koordinationspolyeder der F-Atome und die Nb-Atome.

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm ist in Abbildung 218 gezeigt, wobei eine *Rietveld*-Verfeinerung mit der aus der Strukturbestimmung bei 100 K erhaltenen Kristallstruktur nicht konvergierte. Wird jedoch die bei Raumtemperatur berichtete Kristallstruktur in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132, $tP16$) mit den Gitterparametern $a_{Lit} = 4,978(1)$, $c_{Lit} = 9,604(1)$ Å, $V_{Lit} = 238$ Å³, $Z = 2$ verwendet,^[466] so konvergiert die Verfeinerung und es ergeben sich als Gitterparameter $a = 4,9788(3)$, $c = 9,5948(6)$ Å, $V = 237,84(2)$ Å³ mit $Z = 2$, was gut mit den berichteten übereinstimmt.

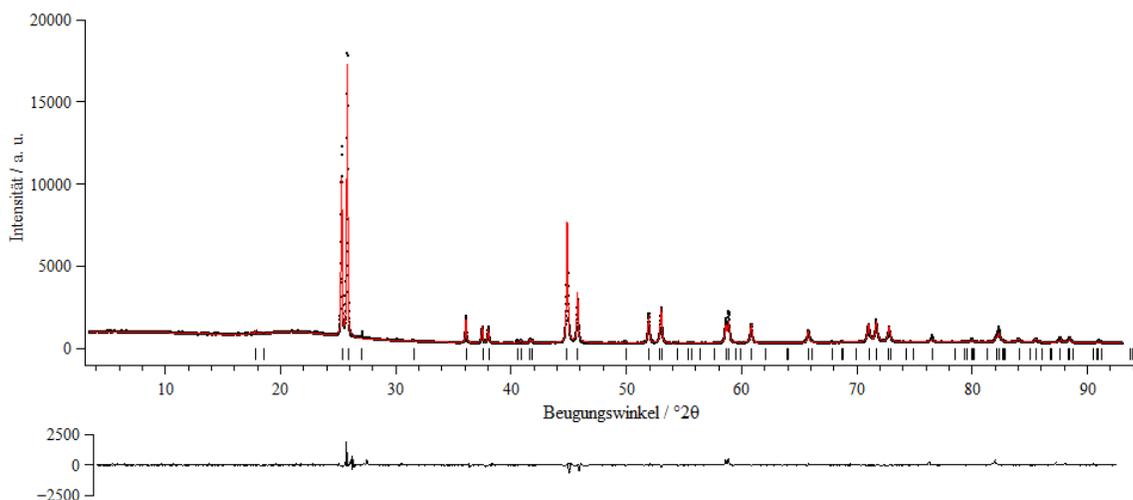


Abbildung 218. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von Ag[NbF₆], gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die berechneten Reflexpositionen an und die Kurve darunter die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Daten. $GOF = 1,55$, $Rp = 4,34$, $wRp = 6,17$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Die Asymmetrie der Reflexe wurde durch eine Divergenz-Anpassung (*Finger, Cox & Jephcoat*) angeglichen und der Untergrund wurde manuell angepasst. Atompositionen und Auslenkungsparameter aller Atome wurden verfeinert.

Anhand dieses Pulverröntgendiffraktogramms kann daher die Aussage getroffen werden, dass bei Raumtemperatur die Kristallstruktur in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132, $tP16$) plausibler ist und zwischen Raumtemperatur und 100 K daher offensichtlich ein Phasenübergang stattfinden muss. Dieser könnte durch temperaturabhängige Pulverröntgendiffraktometrie bestimmt werden, da wie in Abbildung 219 gezeigt, durch die Änderung der Raumgruppe von $P4_2/mcm$ zu $Pbcn$ einige zusätzliche Reflexe beobachtet werden und einige Reflexintensitäten sich verändern sollten. Alternativ könnte diese Phasenumwandlung anhand einer Wärmekapazitätsmessung bestimmt werden, wie auch die Temperatur der Phasenumwandlung von Kansibfit bestimmt wurde.^[231]

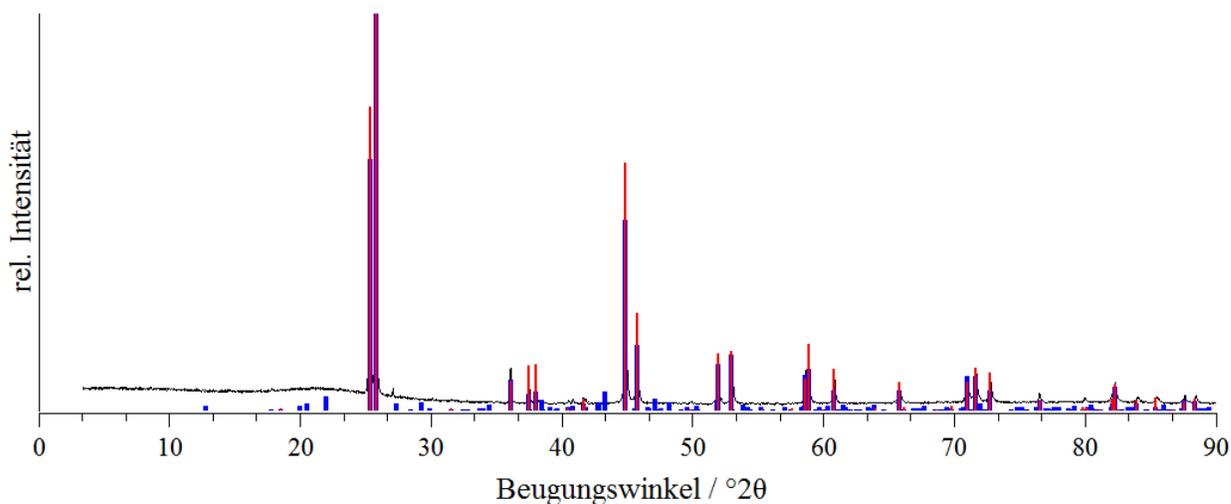


Abbildung 219. Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$, gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare in schwarz. Die Reflexpositionen und -intensitäten von $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ in der Raumgruppe $P4_2/mcm$ sind in rot dargestellt^[466] und die in der Raumgruppe $Pbcn$ (die Gitterparameter sind an die der anderen Raumgruppe mit $a = 9,956$, $b = 9,604$ Å und $c = a$ angeglichen) in blau.

Das Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{Ag}[\text{TaF}_6]$ (Abbildung 220) zeigt neben den Reflexen von $\text{Ag}[\text{TaF}_6]$, was anhand des Vergleichs mit den aus den Einkristallmessungen erhaltenen Daten zu sehen ist, einige weitere Reflexe welche weder $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$, $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$ noch TiF_4 zugeordnet werden konnten.

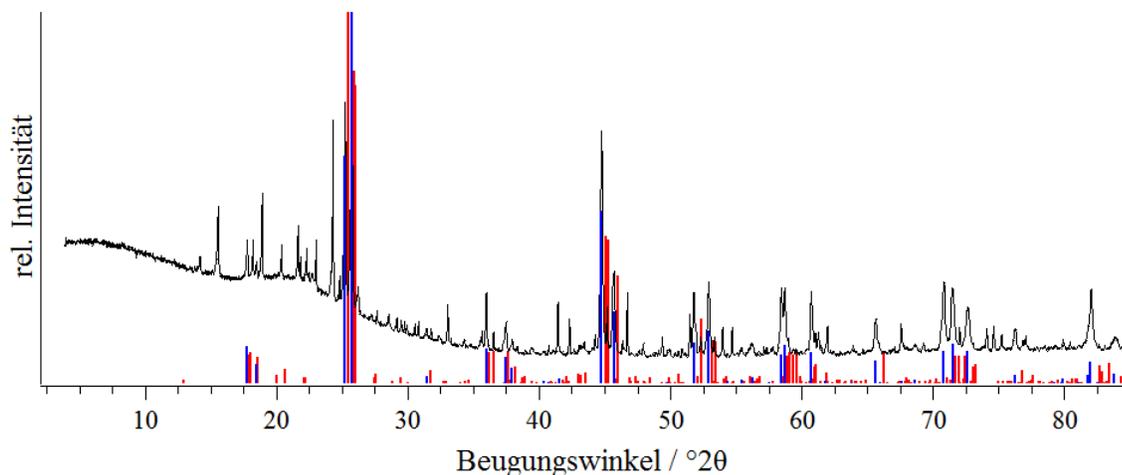


Abbildung 220. Pulverröntgendiffraktogramm von Ag[TaF₆], gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare in schwarz. Die Reflexpositionen und -intensitäten von Ag[TaF₆] aus der Kristallstrukturbestimmung bei 100 K und aus der Kristallstrukturbestimmung bei Raumtemperatur sind in rot, beziehungsweise in blau^[466] dargestellt.

Diese Verbindung sollte daher zuerst phasenrein erhalten werden, bevor eine Aussage über deren Kristallstruktur bei Raumtemperatur und eine mögliche Phasenumwandlung getroffen werden kann. Hierbei könnte es möglich sein, die aus BrF₃ erhaltenen Kristalle in wasserfreier HF umzukristallisieren. Denn die Einkristalle, an welchen die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, wurden durch Reaktion in wasserfreier HF erhalten.^[466]

Die IR-Spektren beider Proben (Abbildung 221 und Abbildung 222) zeigen im Bereich der Streckschwingungen der [MF₆]²⁻-Anionen bei etwa 600 cm⁻¹ breite Banden.^[198,445,446] Aufgrund der verzerrten oktaedrischen Anionen in der Kristallstruktur, im Vergleich zu den in der Literatur berichteten Beispielen, ist zu erwarten, dass hier mehrere Banden beobachtet werden können. Das IR-Spektrum von Ag[TaF₆] zeigt zusätzlich einige scharfe Banden und eine breite Bande unterhalb von 500 cm⁻¹, welche wahrscheinlich den Verunreinigungen, die bereits im Pulverröntgendiffraktogramm beobachtet wurden, zuzuordnen sind. Aufgrund dessen, dass diese Verunreinigungen nicht identifiziert werden konnten wurden diese Banden nicht zugeordnet. Die schwachen Banden zwischen 900 und 1400 cm⁻¹, welche in beiden Spektren vorhanden sind, konnten ebenfalls nicht zugeordnet werden und befinden sich im Bereich der H—F-Streckschwingung von beispielsweise eines [HF₂]⁻-Anions und könnten daher von Hydrolyseprodukten stammen.^[260]

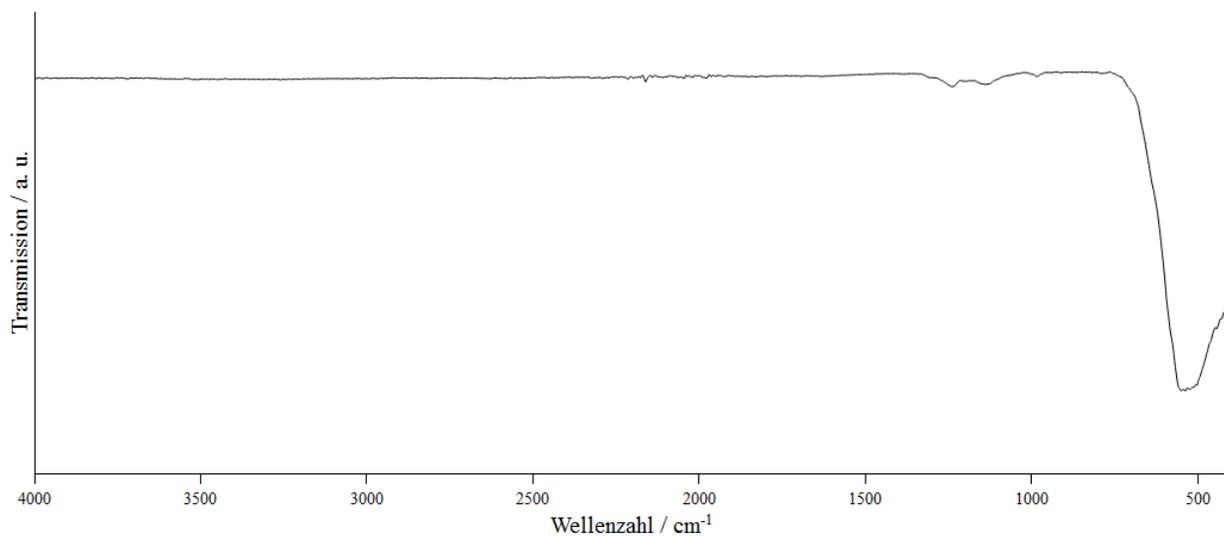


Abbildung 221. ATR-IR-Spektrum von Ag[NbF₆], gemessen auf einem Diamantkristall.

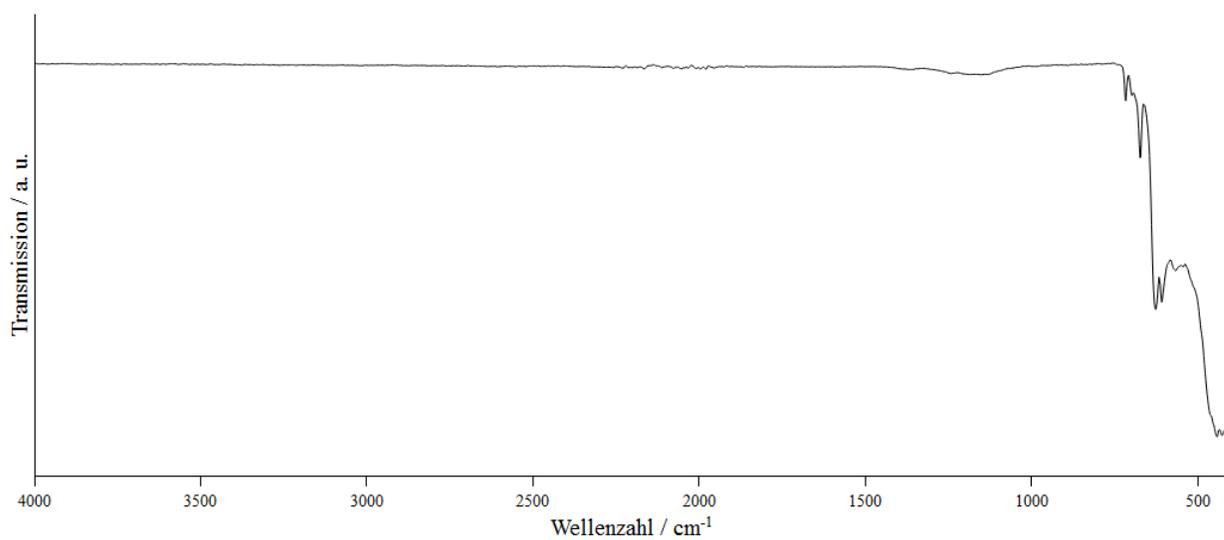


Abbildung 222. ATR-IR-Spektrum von Ag[TaF₆], gemessen auf einem Diamantkristall.

5.4 Zusammenfassung

Die Umsetzung von Metallen, Metallhalogeniden oder Metalloxiden in BrF_3 führt je nachdem ob das entstehende Metallkation ein besserer oder schlechterer Fluoridionenakzeptor als BrF_3 ist, zu Verbindungen welche das Brom(III)-Ion entweder in Form eines Kations oder eines Anions enthalten. Eine Übersicht der in dieser Arbeit dargestellten und kristallographisch charakterisierten Verbindungen ist in Abbildung 223 gezeigt.

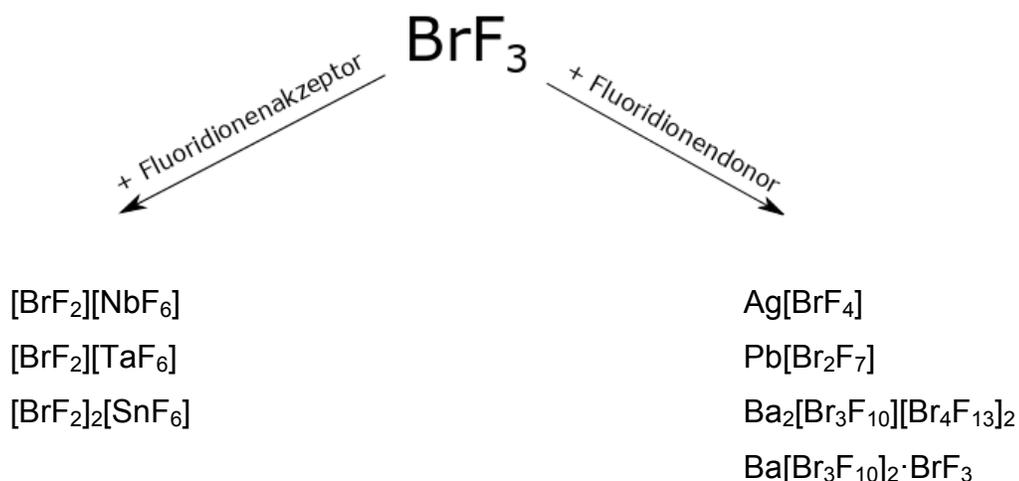


Abbildung 223. Übersicht über die in dieser Arbeit dargestellten und kristallographisch charakterisierten Verbindungen welche entweder ein Fluoridobromat(III)-Anion oder eine Fluoridobrom(III)-Kation enthalten.

Handelt es sich bei den Metallkationen um bessere Fluoridionenakzeptoren als BrF_3 , so werden Kationen mit Brom in der Oxidationsstufe +III erhalten, wobei Verbindungen mit diesen teilweise kristallisiert werden können. Bisher bekannt sind die drei Fluoridobrom(III)-Kationen, $[\text{BrF}_2]^+$, $[\text{Br}_2\text{F}_5]^+$ und $[\text{Br}_3\text{F}_8]^+$. Die beiden mehrkernigen Kationen sind nur mit dem $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion bekannt,^[130] wohingegen das $[\text{BrF}_2]^+$ -Kation kristallographisch im $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ ^[128,129,409] und $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ ^[409,411,412] nachgewiesen wurde. In dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) und $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ anhand von Einkristallen, welche direkt aus BrF_3 isoliert wurden, bestimmt. Die Verbindungen $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) kristallisieren isotyp zu $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ in der Raumgruppe $Pcca$ (Nr. 54, $oP40$) und $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$ kristallisiert isotyp zu $[\text{BrF}_2]_2[\text{GeF}_6]$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, $mP26$).

Versuche weitere Hexafluoridometallat(IV) und -(V)-Anionen mit dem Difluoridobrom(III)-Kation zu kristallisieren, führten in den Fällen von Zr, Hf, Pb und Cr lediglich zu binären Fluoriden. Für Ti, Ge und V konnte kein Produkt isoliert werden. Ein Versuch $[\text{BrF}_2][\text{AsF}_6]$ zu erhalten scheiterte aufgrund der Wahl des verwendeten Edukts. Denn As_2O_5 konnte in BrF_3 nicht vollständig in das Fluorid überführt werden, so dass eine höhere Synthesetemperatur, längere Synthesedauer oder andere Edukte verwendet werden sollten. Die Umsetzung von BiF_5 mit BrF_3 lieferte Kristalle von nicht ausreichender Qualität für eine Strukturbestimmung, wonach hier weitere Versuche gute Kristalle zu erhalten unternommen werden sollten.

Handelt es sich bei den Metallkationen, welche nach der Umsetzung der Metalle, Metallhalogenide oder Metalloxide in BrF_3 vorliegen, um Fluoridionendonoren, so werden Fluoridobromat(III)-Anionen gebildet, wobei Verbindungen mit diesen ebenfalls aus BrF_3 kristallisiert werden können. Hierbei waren vor Beginn dieser Arbeit die Anionen $[\text{BrF}_4]^-$, $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ und $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ bekannt, wobei lediglich von $A[\text{BrF}_4]$ ($A = \text{Na}$,^[414–416] K ,^[131,132,404,415–421] Rb ,^[143,415,416,422,423] Cs ,^[131,133,424]), $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$,^[404,414] $A'[\text{Br}_2\text{F}_7]$ und $A'[\text{Br}_3\text{F}_{10}]$ ($A' = \text{Rb}$, Cs)^[133,134,429,430] die Kristallstrukturen berichtet wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl die Kristallstruktur des $\text{Ag}[\text{BrF}_4]$ bestimmt, welches im $\text{K}[\text{BrF}_4]$ -Typ kristallisiert, als auch die des $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$,^[468] welches in der Literatur als $\text{PbF}_2 \cdot 2\text{BrF}_3$ Erwähnung findet.^[440] Im $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ kommt das zweikernige $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ -Anion vor, wobei die beiden Br-Atome über ein μ_2 -verbrückendes F-Atom miteinander verbunden sind. Das $[\text{PbF}]^+$ -Kation ist in Form einer Leiter angeordnet welche sich entlang der a -Achse der Elementarzelle erstreckt. Die Kristallstruktur wurde sowohl bei 100 K durch Röntgenbeugung am Einkristall als auch anhand einer *Le Bail*-Anpassung bei Raumtemperatur bestätigt. Desweiteren wurde die Verbindung anhand von IR- und *Raman*-Spektren charakterisiert, wobei die Banden durch quantenchemische Rechnungen zugeordnet wurden. Die Oxidationsstufen der Atome wurden anhand von CHARDI-Rechnungen bestätigt. Als Nebenprodukt bei dieser Synthese fiel das Pb_3F_8 an, wobei dieses auch gezielt dargestellt werden kann und somit durch diese Arbeiten zur Aufklärung der Kristallstruktur von Pb_3F_8 beigetragen werden konnte.^[469]

Mit $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}][\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$ wurde eine Verbindung dargestellt, welche drei verschiedene Anionen enthält, das $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$, so wie zwei isomere $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ -Anionen.^[135] Das dreikernige $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ -Anion in welchem alle drei Br-Atome über ein μ_3 -verbrückendes F-Atom miteinander verbunden sind, wurde bisher lediglich in den Verbindungen $A[\text{Br}_3\text{F}_{10}]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) beschrieben.^[133,134,429,430] Das $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ -Anion wurde bisher gar nicht praktisch nachgewiesen, jedoch dessen Struktur durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagt.^[470] Die Kristallstruktur von $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}][\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$ zeigt nun zwei dieser zuvor berechneten Anionen, welche eine gute Übereinstimmung mit der Rechnung aufweisen. Aufgrund dessen, dass diese Verbindung nur durch Präparation von Kristallen unterhalb von 10 °C erhalten wurde sind keine weiteren experimentellen Daten vorhanden. Bei einer Präparation der Kristalle bei Raumtemperatur wurde $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}] \cdot \text{BrF}_3$ erhalten,^[135] wobei die BrF_3 -Moleküle stark fehlgeordnet in der Kristallstruktur vorliegen und nicht verfeinert werden konnten. Von diesen Verbindungen wurden IR- und Raman-Spektren, sowie ein Pulverröntgendiffraktogramm aufgenommen, wobei jeweils bereits beginnende Zersetzung zu $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ festgestellt werden konnte, welches das Zersetzungsprodukt dieser Verbindung bei vollständigem Evakuieren bei Raumtemperatur darstellt.

Neben diesen Salzen, welche ein Fluoridobromat(III)-Anion oder ein Fluoridobrom(III)-Kation enthalten, sind in BrF_3 auch Säure-Base Reaktionen möglich, wobei $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$, $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$, $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$, $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{TaF}_6]$ erhalten werden konnten. Mit Ausnahme von $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$ konnten diese Verbindungen in Form von farblosen Zwillingskristallen erhalten und die Kristallstrukturen anhand dieser bestimmt werden.

$\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$ kristallisiert demnach in der Raumgruppe $P\bar{3}$ (Nr. 147, *hP9*) mit $a = 5,6491(4)$, $c = 4,9109(6)$ Å, $V = 135,72(3)$ Å³, $Z = 1$, $T = 100$ K isotyp zu $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Aufgrund der Zwillinge ist insbesondere die Strukturbestimmung von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ und $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ noch nicht vollständig abgeschlossen. Es ist anzunehmen, dass diese beiden Verbindungen isotyp zueinander kristallisieren, konnten bisher jedoch lediglich in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15, *mC104*) für die Ti- und $P2_1/c$ (Nr. 14, *mP52*) für die Ge-Verbindung gelöst werden. Hierbei mussten einige F-Atome der $[\text{MF}_6]^{2-}$ -Oktaeder ($M = \text{Ti}, \text{Ge}$) fehlgeordnet verfeinert werden, wobei sich ein Besetzungsfaktor von nahezu 50 % ergab. Dieser Versuch sollte daher wiederholt und bessere Kristalle für die Strukturbestimmung herangezogen werden.

$\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2, *aP46*) mit $a = 6,9882(11)$, $b = 9,5622(14)$, $c = 10,7514(16)$ Å, $\alpha = 105,985(12)$, $\beta = 98,976(12)$, $\gamma = 109,891(12)^\circ$, $V = 624,18(17)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100$ K. In der Kristallstruktur sind $[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]^{4-}$ -Anionen mit der *Niggli*-Formel $\left\{ \left[(\text{TiF}_{5/1}\text{F}_{1/2})_2(\text{TiF}_{4/1}\text{F}_{2/2}) \right]^{4-} \right\}$ vorhanden. Hierbei sind die $[\text{TiF}_6]$ -Baueinheiten *cis*-verknüpft, welche auch durch quantenchemische Rechnungen bei 0 K als die stabilere Verknüpfung im Vergleich zu der *trans*-Verknüpfung bestätigt wurde. Die erhaltenen IR- und *Raman*-Spektren wurden mit den quantenchemisch berechneten verglichen und stimmen, wie auch die berechnete Kristallstruktur, gut miteinander überein.

Die Kristallstrukturen von $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{TaF}_6]$ wurden bisher in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mcm$ (Nr. 132, *tP16*) mit 16 Atomen in der Elementarzelle beschrieben. Die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit erhaltenen Einkristalle, welche bei 100 K gemessen wurden, wurden jedoch in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60, *oP64*) gelöst. Bei Raumtemperatur konnte anhand einer *Rietveld*-Verfeinerung am Pulverröntgendiffraktogramm von $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$ ebenfalls die Raumgruppe $P4_2/mcm$ gefunden werden, was einen Phasenübergang dieser Verbindung zwischen Raumtemperatur und 100 K nahelegt. Zwischen diesen beiden Modifikationen ist es möglich eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung herzustellen, wobei bei der Tieftemperaturmodifikation zwei Achsen der Elementarzelle im Vergleich zu der Raumtemperaturmodifikation verdoppelt sind.

$\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$ scheint kubisch mit $a = 9,9164(5)$ Å, $V = 975,1$ Å³ zu kristallisieren, konnte jedoch nicht in der Raumgruppe $P\bar{4}3m$, in welcher $\text{Sr}[\text{AuF}_6]_2$, $\text{Sr}[\text{AsF}_6]_2$, $\text{Ba}[\text{AuF}_6]_2$ und $\text{Ba}[\text{AsF}_6]_2$ kristallisieren,^[443] verfeinert werden. Aufgrund der vorliegenden Pulverdaten konnte kein plausibles Strukturmodell aufgestellt werden. Die IR-Spektren sind mit oktaederähnlichen $[\text{NbF}_6]^{2-}$ -Ionen im Einklang, so dass davon ausgegangen werden kann, dass $\text{Ba}[\text{NbF}_6]_2$ erhalten wurde, jedoch zur Strukturbestimmung voraussichtlich Einkristalle benötigt werden.

5.5 Ausblick

Zu einigen der in diesem Kapitel nicht gelungenen Synthesen sind an Ort und Stelle bereits Vorschläge erbracht um diese möglicherweise erfolgreicher durchzuführen. Neben diesen Vorschlägen ist bei der Strukturdiskussion von $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ und $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ aufgefallen dass $\text{K}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$, zwar beschrieben,^[410] dessen Kristallstruktur jedoch bisher nicht berichtet ist. Daher liegt es nahe auch diese Verbindung durch Umsetzung von KF , KCl oder KBr und TiO_2 aus BrF_3 darzustellen und deren Kristallstruktur zu bestimmen. Wenn dies gelingt, sollte ebenfalls überprüft werden ob die analoge Ge-Verbindung ebenfalls so darzustellen ist und isotyp zu $\text{K}_2[\text{TiF}_6]\cdot\text{BrF}_3$ kristallisiert.

Da sowohl Ge-, Sn- wie auch Ti-Verbindungen in BrF_3 zu Hexafluoridometallaten(IV) umgesetzt wurden und sowohl teilweise mit dem $[\text{BrF}_2]^+$ -Kation als auch Ag^+ -Kation kristallisiert werden konnten, sollte dies für die anderen Elemente der Gruppe 4 und 14 ebenfalls nochmals versucht werden. Hierbei könnte durch Zugabe eines anderen Lösungsmittels, wie beispielsweise HF , die Löslichkeit beeinflusst werden oder durch Umsetzungen in einem Autoklaven die Temperatur und somit die Löslichkeit erhöht werden, um so möglicherweise zu den Verbindungen $[\text{BrF}_2]_2[\text{MF}_6]$ oder $\text{Ag}_2[\text{MF}_6]$ ($M = \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}, \text{Th}$) zu gelangen.

Da K_2MnF_6 aus BrF_3 darstellbar ist,^[71] könnte die Umsetzung von MnF_x ($x = 2-4$) in BrF_3 möglicherweise ebenfalls zu $[\text{BrF}_2]_2[\text{MnF}_6]$ oder durch Zugabe von Ag^+ -Ionen zu $\text{Ag}_2[\text{MnF}_6]$ führen, welche beide bisher nicht beschrieben wurden.

6. Chemie der Edelmetalle

6.1 Motivation und Zielsetzung

In den binären Silberfluoriden kommt Silber in den Oxidationsstufen zwischen +1/2 und +III in den Verbindungen Ag_2F ,^[471] AgF ,^[472] AgF_2 ,^[473,474] Ag_2F_5 ,^[475] Ag_3F_8 ^[476] und AgF_3 ^[477] vor. In den ternären Silber(I)-Verbindungen kommt das Silber in der Regel in Form des Ag^+ -Kations vor. Ternäre Silber(II)- und Silber(III)-Verbindungen sind hingegen deutlich seltener.^[190] Silber in der Oxidationsstufe +II kommt hierbei sowohl als Kation in Form des Ag^{2+} - oder des AgF^+ -Ions vor,^[478–480] als auch anionisch in Form der Fluoridoargentate(II). Zu den bekannten Verbindungen dieser Substanzklasse zählen $A\text{AgF}_3$ ($A = \text{K}$,^[473,481,482] Rb ^[473], Cs ^[473]), $A_2\text{AgF}_4$ ($A = \text{Na}$,^[483,484] K ,^[481,484–486] Rb ,^[484,486] Cs ^[484,486–488]) und $\text{K}_3\text{Ag}_2\text{F}_7$ ^[481]. Ag(III)-Verbindungen sind in Form des Tetra- und Hexafluoridoargentat(III)-Anions bekannt, wobei hier lediglich die Kristallstrukturen des NaAgF_4 ,^[428] KAgF_4 ^[428,489] und Cs_2KAgF_6 ^[490] berichtet wurden. Die bisher höchste Oxidationsstufe für Silber wurde von *Hoppe* und *Klemm* in den Verbindungen Cs_2AgF_6 und K_2AgF_6 angenommen, in welcher es formal die Oxidationsstufe +IV aufweist, wobei *Hoppe* dies kurz darauf selbst anzweifelte.^[491,492] *Hagenmüller* und Mitarbeiter legten anhand von magnetischen Messungen von Cs_2AgF_6 eine gemischtvalente Verbindung mit den Oxidationsstufen +III und +V nahe, womit Ag(V) womöglich die bisher höchste realisierte Oxidationsstufe in einer chemischen Verbindung darstellt.^[493]

Ag(I)-Verbindungen sind leicht im wässrigen System erhältlich,^[154] wohingegen zur Darstellung von Ag(II)-Verbindungen bereits ein starkes Oxidationsmittel benötigt wird. So kann das schwarzbraune AgF_2 durch direkte Fluorierung von Silber oder den meisten Silberverbindungen bei 150–200 °C erhalten werden.^[494,495] Die Darstellung von AgF_3 ist hingegen etwas aufwändiger. So ist es für die bisher bekannte Synthese zunächst nötig die Verbindung $A\text{AgF}_4$ ($A = \text{K}$ ^[496] oder XeF_5 ^[477]) darzustellen, welche anschließend in wasserfreier HF gelöst wird. Durch Zugabe einer *Lewis*-Säure wie GeF_4 ^[496] oder AsF_5 ^[477] kann rotes AgF_3 ausgefällt werden, während sich das entstehende K_2AgF_6 beziehungsweise XeF_5AsF_6 in wasserfreier HF löst und so von dem AgF_3 getrennt werden kann. Das hierfür benötigte KAgF_4 kann sowohl durch direkte Fluorierung, als auch durch Umsetzung von AgF_2 mit KF in wasserfreier HF unter Zugabe von F_2 und Bestrahlung mit UV-Licht, erhalten werden.^[492,496]

Somit wurde auch bereits eine mögliche Synthese für Tetrafluoridoargentate(III) angesprochen, nämlich die direkte Fluorierung geeigneter Ausgangsmaterialien. Durch diese Methode wurden bereits 1957 KAgF_4 und CsAgF_4 durch Fluorierung von Gemengen der Alkalimetallchloride mit Silbernitrat erhalten.^[492] Die Kristallstrukturen von NaAgF_4 und KAgF_4 wurden schließlich 1970 berichtet, wonach beide Verbindungen im KBrF_4 -Typ kristallisieren und somit isotyp zu den jeweiligen Tetrafluoridoauraten(III) sind.^[428] Hierbei liegen die $[\text{AgF}_4]^-$ -Anionen stets quadratisch planar vor. LiAgF_4 wurde durch Fluorierung von LiF und AgF_2 mit F_2 in wasserfreiem HF und Bestrahlung mit UV-Licht erhalten und die Gitterparameter wurden aus Pulverröntgendaten auf $a = 4,87(1)$, $b = 5,93(1)$, $c = 10,08(1)$ Å, $\beta = 93,0(1)^\circ$, $V = 291(1)$ Å³, $Z = 4$ bestimmt.^[496] Für die Verbindung CsAgF_4 konnten ebenfalls lediglich die Gitterparameter bestimmt werden, wonach diese Verbindung tetragonal mit $a = 4,308(1)$, $c = 7,048(5)$ Å, $Z = 1$ kristallisiert.^[497] Für RbAgF_4 ist ebenfalls eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 6,043(2)$, $c = 12,318(8)$, $Z = 4$ berichtet, wonach dieses als isotyp zu KBrF_4 anzunehmen ist.^[497] Allesamt wurden die Tetrafluoridoargentate(III) als lehmgelbe äußerst hydrolyseempfindliche Verbindungen beschrieben, welche sich bei Feuchtigkeit sofort unter Schwarzfärbung zersetzen und es bei Kontakt mit Wasser zu einer Verpuffung kommt.^[492]

Bei dem schwereren Homologen der Gruppe 11, dem Gold, gibt es neben den Alkalimetalltetrafluoridoauraten(III) auch Erdalkalimetalltetrafluoridoaurate(III) und die Verbindung $\text{Cu}[\text{AuF}_4]\text{F}$, welche in ihren Kristallstrukturen alle quadratisch planare $[\text{AuF}_4]^-$ -Baugruppen aufweisen.^[428,498,499] Außerdem ist das $\text{Cs}[\text{Au}_2\text{F}_7]$ mit einem zweikernigen $[\text{Au}_2\text{F}_7]^-$ -Anion bekannt, in welchem zwei $[\text{AuF}_4]^-$ -Baueinheiten über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind.^[500] Die Tetrafluoridoaurate(III) sind großteils ebenfalls durch direkte Fluorierung zugänglich. Eine Ausnahme bildet die Verbindung $\text{Cs}[\text{Au}_2\text{F}_7]$, welche durch Tempern von CsF und AuF_3 in einer Goldampulle erhalten wurde.^[500] Ein solches, zum $[\text{Au}_2\text{F}_7]^-$ analoges, Anion ist bisher von den Fluoridoargentaten(III) nicht bekannt, weshalb dessen Synthese und Charakterisierung, sowie die weiterer, bisher kristallographisch noch nicht aufgeklärter Tetrafluoridoargentate(III) und gemischter Fluoridoargentate(III)-aurate(III) ebenfalls angestrebt wurde.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Synthese von Silber(II)-fluorid

Silberpulver (76,1 mg, 0,7 mmol, Specpure, *Johnson und Matthey*) wurde gemörsert und in einem Korundschiffchen bei 30 °C und 10 mL/min 10% F₂ in einen Fluorierungssofen gestellt. Nach einem Tag wurde ein braunes Pulver erhalten, welches innerhalb einer Stunde auf 50 °C erhitzt wurde. Diese Temperatur wurde eine Stunde gehalten und innerhalb einer weiteren Stunde auf 70 °C erhitzt. Nach einer weiteren Stunde wurde auf 90 °C erhitzt, welche 24 h gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe mit einer Abkühlrate von 4 °C/min auf Raumtemperatur gebracht, herausgeholt und gemörsert. Das Reaktionsgemenge wurde erneut im Ofen auf 90 °C erhitzt (Aufheizrate 4 °C/min) und nach vier Tagen ein weiteres Mal abgekühlt und gemörsert. Mit demselben stufenweisen Erhitzen wie bis 90 °C, wurde die Temperatur nun auf 130 °C erhöht und nach drei weiteren Tagen ein phasenreines Produkt erhalten, was am Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 224 zu sehen ist. Im IR-Spektrum dieser Probe (Abbildung 225) ist nur eine Bande bei 426 cm⁻¹ zu beobachten, welche mit der in der Literatur beobachteten Bande bei 445 cm⁻¹ eine zufriedenstellende Übereinstimmung zeigt.^[481]

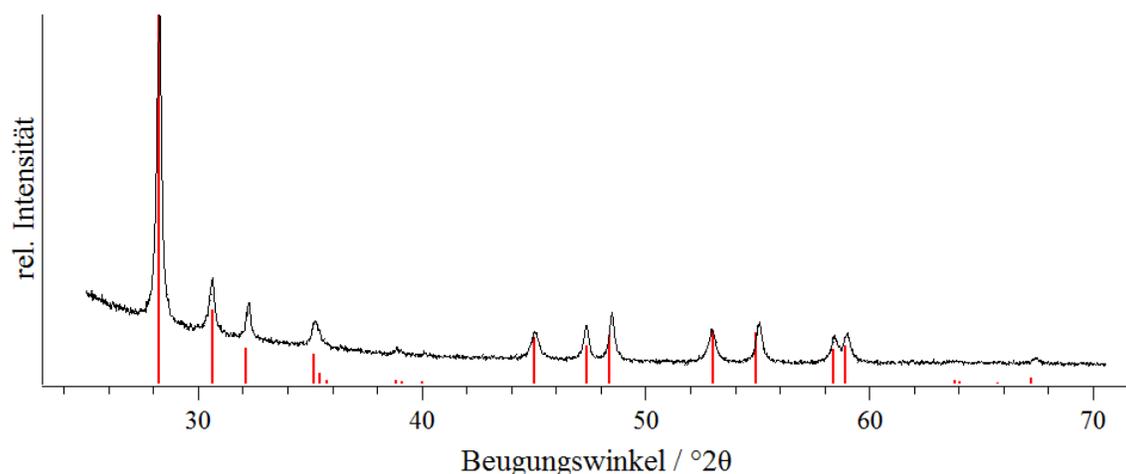


Abbildung 224. Pulverröntgendiffraktogramm von AgF₂, aufgenommen in einer 0,3 mm Kieselglaskapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von AgF₂ in rot hinzugefügt.^[494]

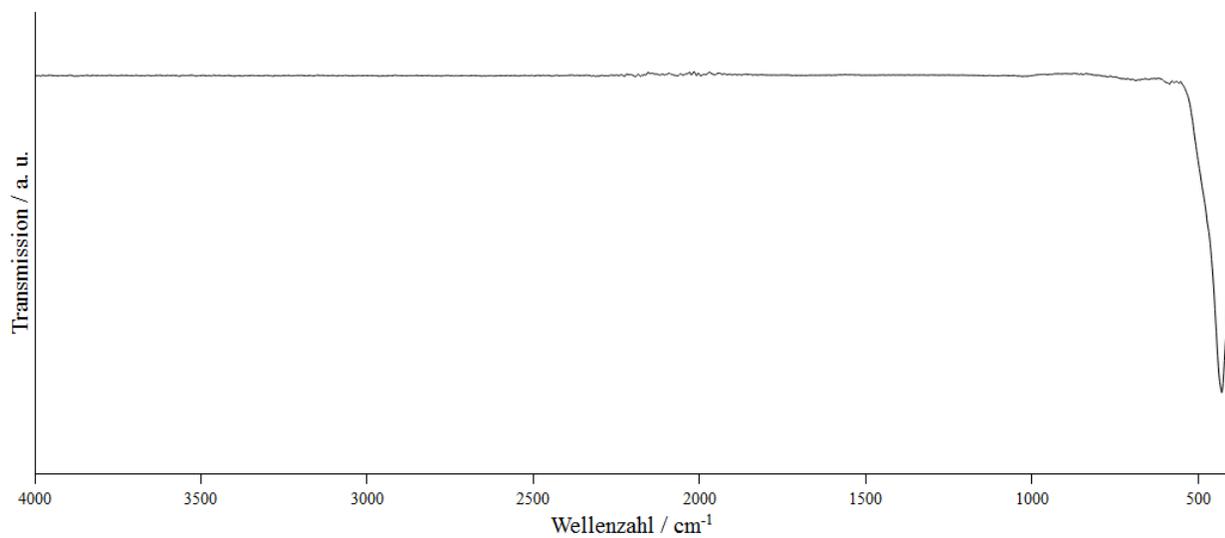


Abbildung 225. ATR-IR Spektrum von AgF_2 , gemessen auf einem Diamantkristall. Die einzige beobachtete Bande hat ihr Maximum bei 426 cm^{-1} .

6.2.2 Synthese von Gold(III)-fluorid

Zur Herstellung von AuF_3 wurde nach einer Literaturvorschrift sowohl HAuCl_4 als auch Goldpulver im verdünnten Fluorstrom erhitzt.^[154] Hierbei wurde mit $20\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und diese Temperatur drei Tage lang gehalten. Nach dem Abkühlen auf $30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte in beiden Fällen phasenreines AuF_3 als gelbes Pulver erhalten werden, was anhand des Pulverröntgendiffraktogramms (Beispiel in Abbildung 226) gezeigt wurde. Aufgrund der hohen Absorption durch das Gold waren die aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramme von keiner guten Qualität. Dieser Versuch zeigt dass die Wahl der Goldverbindung wohl kaum eine Rolle spielt, wenn selbst elementares Gold in AuF_3 überführt wird, so dass für die Synthese von Auraten(III) durch direkte Fluorierung voraussichtlich die meisten Goldverbindung gewählt werden können.

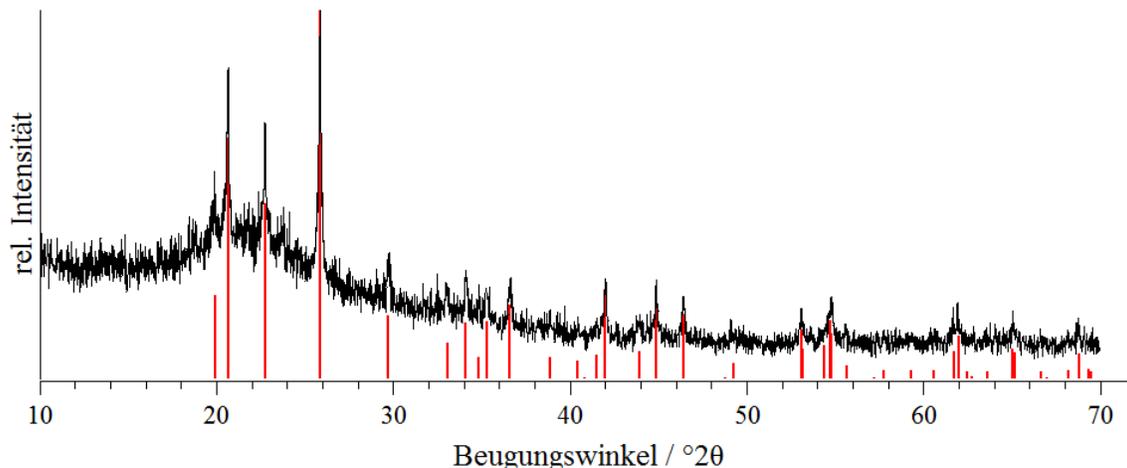


Abbildung 226. Pulverröntgendiffraktogramm von AuF_3 , aufgenommen in einer 0,3 mm Kieselglaskapillare. Zum Vergleich sind die Reflexlagen und -intensitäten von AuF_3 in rot hinzugefügt.^[477]

Das eingesetzte HAuCl_4 wurde zuvor durch Auflösen von Goldresten in Königswasser hergestellt. Nachdem das Gold vollständig gelöst war, wurde die Lösung erhitzt, um das Königswasser zu verdampfen. Um die restliche Salpetersäure zu entfernen, wurde die Lösung hierbei mehrfach mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht. HAuCl_4 wurde daraufhin als gelbes Pulver erhalten.

6.2.3 Tetrafluoridoargentate(III)

6.2.3.1 Synthese von $A\text{AgF}_4$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Für die Synthese von NaAgF_4 wurde AgNO_3 (75,0 mg, 0,44 mmol) und NaCl (25,8 mg, 0,44 mmol) gemörsert und in einem Korundschiffchen im Fluorstrom (10 mL/min, 10 % F_2) nach dem Temperaturprofil in Abbildung A 40 fluoriert. Wobei beim Mörsern der Probe im Handschuhkasten beim ersten Mal ein schwarzes Produkt vorhanden war und bei den weiteren Malen ein gelbes Produkt erhalten wurde.

Die Synthese von KAgF_4 wurde parallel mit demselben Temperaturprofil durchgeführt, wobei dieselben Beobachtungen gemacht wurden. Die Einwaagen betragen 74,9 mg (0,44 mmol) AgNO_3 und 32,9 mg (0,44 mmol) KCl .

Für die Synthese von RbAgF_4 und CsAgF_4 wurden RbCl (120,8 mg, 1,00 mmol), beziehungsweise CsCl (169,0 mg, 1,00 mmol) mit AgNO_3 (170,1 mg, bzw. 170,5 mg, beides 1,00 mmol) gemörsert und in einem Korundschiffchen nach dem in Abbildung A 10 gezeigten Temperaturverlauf fluoriert. Beide Verbindungen konnten als gelbe Pulver erhalten werden.

6.2.3.2 Diskussion

Die vier Verbindungen $A\text{AgF}_4$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ und Cs), wurden in Form gelber Pulver erhalten, welche alle sehr luftempfindlich sind und bereits bei geringstem Luftkontakt sofortige Schwarzfärbung zeigen. Beim Reinigen der Geräte in welchen diese sich befanden sollte auf keinen Fall direkt Wasser zugegeben werden, da bereits kleinen Reste der Proben sofort unter heftigem Zischen mit diesem reagieren. Auch sollten die Proben nur möglichst kurz in nicht verschlossenen Gefäßen innerhalb des Handschuhkastens gehandhabt werden, beispielsweise zum Abfüllen von Proben, da auch hier eine allmähliche Schwarzfärbung auftritt.

In den IR-Spektren (Abbildung 227) kann für alle vier Verbindungen die intensivste Bande bei etwa 600 cm^{-1} beobachtet werden, welche der asymmetrischen Streckschwingung (ν_{as}, E_u) des $[\text{AgF}_4]^-$ -Anions zugeordnet werden kann. Desweiteren sind in allen Spektren Banden unterhalb von 500 cm^{-1} zu beobachten, welche der A_{2u} -Streckschwingung des $[\text{AgF}_4]^-$ -Anions zuzuordnen sind.^[497] Jedoch zeigt auch AgF_2 , welches teilweise als Nebenprodukt nachgewiesen werden kann, eine Bande in diesem Bereich (vergleiche Abbildung 225), wodurch es hier zu Überlagerungen kommt. In der Literatur sind für diese beiden Streckschwingungen (E_u, A_{2u}) des $[\text{AgF}_4]^-$ -Anions etwa 600 und 450 cm^{-1} für $A\text{AgF}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) angegeben, was eine gute Übereinstimmung

mit den beobachteten Banden aufweist.^[497] In NaAgF_4 und KAgF_4 taucht außerdem jeweils eine Bande bei etwa 730 cm^{-1} auf, welche möglicherweise durch das, am Anfang noch durchgeführte, Mörsern der Proben im Achatmörser zurückzuführen ist, da diese der Streckschwingung (ν , F_{1u}) des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anions entspricht und bei den später hergestellten, und im Glaskohlenstoffmörser gemörserten Proben, von RbAgF_4 und CsAgF_4 , nicht auftaucht.^[198,269] Ebenso sind im Spektrum von NaAgF_4 und KAgF_4 die charakteristischen Banden des $[\text{HF}_2]^-$ -Anions zu beobachten,^[260] was für eine teilweise Hydrolyse dieser Proben spricht.

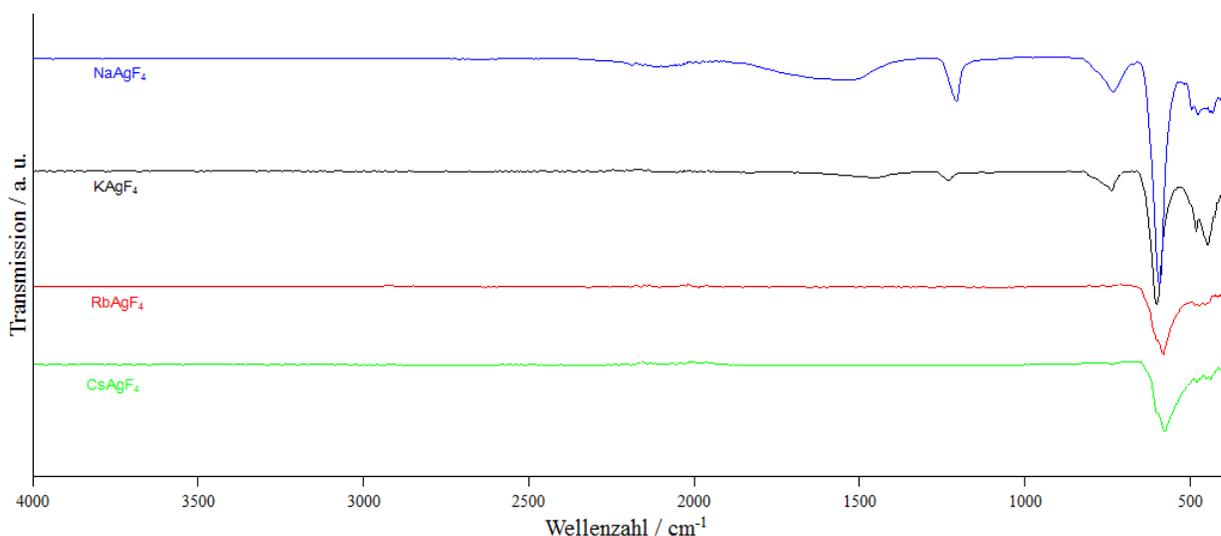


Abbildung 227. ATR-IR-Spektren von AAgF_4 ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), gemessen auf einem Diamantkristall. Die Lage und Zuordnung der Banden sind in Tabelle 23 gegeben.

Von den beiden bisher schlecht charakterisierten RbAgF_4 und CsAgF_4 wurden zusätzlich *Raman*-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 228 gezeigt sind. In diesen sind eine Doppelbande bei etwa 490 cm^{-1} , sowie jeweils eine Bande bei etwa 540 und 550 cm^{-1} zu beobachten. Beide *Raman*-Spektren ähneln sich und zeigen daher, dass Verbindungen mit ähnlichen Strukturmotiven entstanden sind. Die drei beobachteten Banden können der A_{1g} - ($540, 550\text{ cm}^{-1}$) und der B_{2g} -Schwingung (490 cm^{-1}) des quadratisch-planaren Anions zugeordnet werden.^[198] Eine Übersicht über die IR- und *Raman*-Banden aller dargestellten AAgF_4 -Verbindungen ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ist in Tabelle 23 gezeigt.

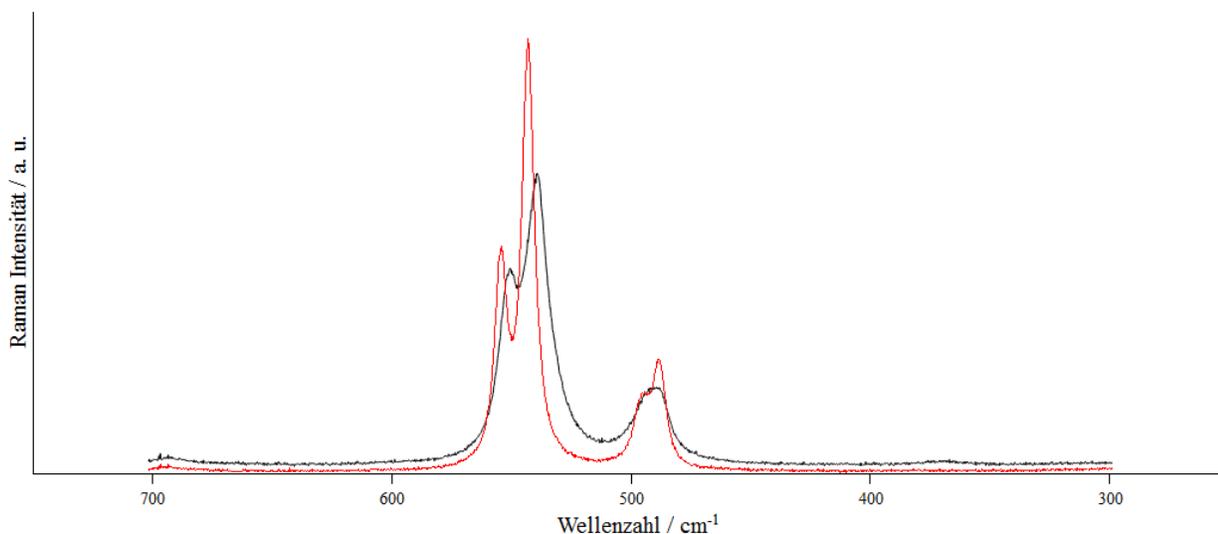


Abbildung 228. Raman-Spektren von RbAgF₄ (rot) und CsAgF₄ (schwarz) angeregt mit einem 785 nm Laser.

Tabelle 23. Beobachtete IR- und Raman-Banden für AAgF₄ (A = Na, K, Rb, Cs), inklusive einer Zuordnung dieser, aufgrund Angaben aus der Literatur.

	NaAgF ₄	KAgF ₄	RbAgF ₄		CsAgF ₄	
	IR	IR	IR	Raman	IR	Raman
$A_{1g}, \nu_s ([AgF_4]^-)^{[198]}$				543, 554		539, 551
$B_{2g}, \nu ([AgF_4]^-)^{[198]}$				488, 494		492
$F_{1u}, \nu ([SiF_6]^{2-})^{[198,269]}$	732	736				
$E_u, \delta ([AgF_4]^-)^{[497]}$	592	601	582		577	
$A_{2u}, \pi ([AgF_4]^-)^{[497]}$	<500	446	<500		<500	
		413				
$\delta ([HF_2]^{2-})^{[260]}$	1207	1233				
$\nu ([HF_2]^{2-})^{[260]}$	1500	1450				

6.2.3.2.1 Natriumtetrafluoridoargentat(III)

Anhand der *Le Bail*-Anpassung von NaAgF_4 in Abbildung 229 ist zu sehen, dass diese Verbindung entstanden ist, jedoch auch AgF_2 und eine weitere, nicht identifizierte Phase mit sehr breiten Reflexen noch in der Probe vorhanden sind (siehe # im Differenzplot). Die bestimmten Gitterparameter $a = 5,5315(5)$, $c = 10,526(1) \text{ \AA}$, $V = 322,06(6) \text{ \AA}^3$ stimmen gut mit denen aus der Literatur ($a = 5,54$, $c = 10,56 \text{ \AA}$) überein.^[428] Aus dem unreinen Pulverröntgendiffraktogramm und den vielen Banden aus dem IR-Spektrum, insbesondere der vermutlichen $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Bande lässt sich schließen dass diese Verbindung, wenn sie phasenrein dargestellt werden soll, unbedingt mit einem Glaskohlenstoffmörser gemörsert und wenn möglich nicht lange aufbewahrt werden sollte.

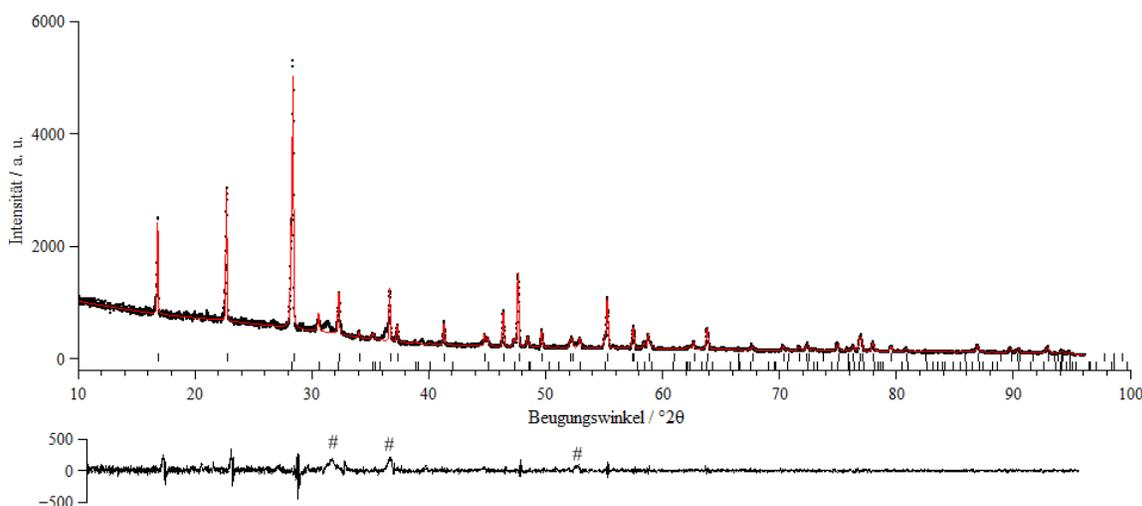


Abbildung 229. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von NaAgF_4 (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Die oberen die von NaAgF_4 , die unteren die von AgF_2 . Die Kurve darunter zeigt die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten, in welcher die nicht identifizierten Reflexe mindestens einer Fremdphase (#) deutlich zu sehen sind. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $I4/mcm$ zu $a = 5,5315(5)$, $c = 10,526(1) \text{ \AA}$, $V = 322,06(6) \text{ \AA}^3$ bei $GOF = 1,49$, $Rp = 5,58$ und $wRp = 7,89$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst.

6.2.3.2.2 Kaliumtetrafluoridoargentat(III)

Auch KAgF_4 wurde erhalten, was anhand der *Le Bail*-Anpassung in Abbildung 230 zu sehen ist. Lediglich der stärkste Reflex von AgF_2 (#) konnte in dieser Probe als Fremdphase ausfindig gemacht werden, so dass diese Probe, im Gegensatz zu NaAgF_4 , nahezu phasenrein erhalten wurde. Anhand der verfeinerten Gitterparameter $a = 5,85879(4)$, $c = 11,5566(9)$ Å, $V = 396,56(4)$ Å³ konnte im Vergleich zu denen der Literatur ($a = 5,90$, $c = 11,15$ Å) eine etwas größere Elementarzelle aufgrund einer etwa 4 % längeren c -Achse bestimmt werden.^[428]

Da jedoch im IR-Spektrum im Gegensatz zum Pulverröntgendiffraktogramm ebenso Verunreinigungen zu sehen sind, welche Hydrolyse und eine Reaktion mit dem Achatmörser zeigen, gilt für die Darstellung eines sauberen Produkts das Selbe wie für NaAgF_4 .

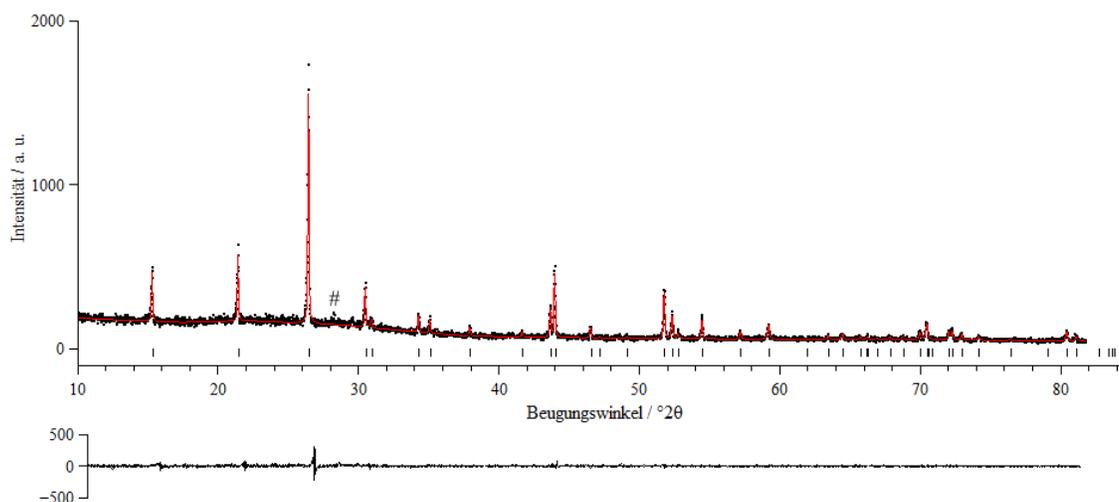


Abbildung 230. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von KAgF_4 (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Der mit # markierte Reflex zeigt den stärksten Reflex von AgF_2 an. Die Kurve darunter zeigt die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. Die Gitterparameter der Anpassung ergeben sich in der Raumgruppe $I4/mcm$ zu $a = 5,85879(4)$, $c = 11,5566(9)$ Å, $V = 396,56(4)$ Å³ bei $GOF = 1,06$, $R_p = 8,01$ und $wR_p = 10,23$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst.

6.2.3.2.3 Rubidiumtetrafluoridoargentat(III)

Die erhaltene Probe wurde in einer Kieselglaskapillare gemessen und zersetzte sich sowohl optisch als auch im Verlauf mehrerer aufeinanderfolgender Messungen nicht. Wird RbAgF_4 isotyp zu RbAuF_4 angenommen, und die dazu gehörigen Reflexe zu einer Indizierung herangezogen, konnten anschließend in einer *Le Bail*-Anpassung die Gitterparameter zu $a = 5,9809(5)$, $c = 11,806(1) \text{ \AA}$, $V = 422,29(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ bestimmt werden. Diese sind etwas kleiner als die in der Literatur angegeben von $a = 6,043(2)$, $c = 12,318(8)$, $Z = 4$.^[497] In Abbildung 231 ist das Pulverröntgendiffraktogramm dieser und das einer zweiten dargestellten Probe gezeigt sowie die simulierten Reflexpositionen auf Grundlage der Atompositionen des RbAuF_4 und der bestimmten Gitterparameter hinterlegt.^[428] Hierbei ist unter anderem der Reflex bei etwa $21^\circ 2\theta$ (Abbildung 232) bei den gemessenen Proben aufgespalten, wo jedoch bei der Simulation lediglich ein Reflex auftaucht. Daher scheint RbAgF_4 nicht isotyp zu RbAuF_4 zu kristallisieren. Wird dieser Reflex in eine Indizierung mit einbezogen, so ergibt sich eine äußerst plausible orthorhombische Elementarzelle mit $a' = 11,79$, $b' = 8,47$, $c' = 6,03 \text{ \AA}$, $V' = 602 \text{ \AA}^3$, $Z' = 6$ wobei $a' = c$, $b' = \sqrt{2}a$, $c' = a$ ist, neben einigen weiteren möglichen Indizierungen. Neben den für RbAgF_4 angenommenen Reflexen konnte außerdem AgF_2 als Verunreinigung festgestellt werden (Abbildung 233), sowie einige Reflexe nicht zugeordnet werden. Daher kann nicht gesagt werden ob diese ebenfalls zu RbAgF_4 gehören, was zu anderen Indizierungen führen würde. Aufgrund der hier gemessenen Pulverröntgendiffraktogramme ist es daher bisher nicht möglich einen plausiblen Strukturvorschlag zu geben und weitere Proben sollten dargestellt werden um die Kristallstruktur zu bestimmen. Auch eine Kristallzucht des durch Direktfluorierung erhaltenen RbAgF_4 durch langes Tempern in Edelmetallampullen oder einem Autoklaven sollte angestrebt werden, um Einkristalle zu erhalten.

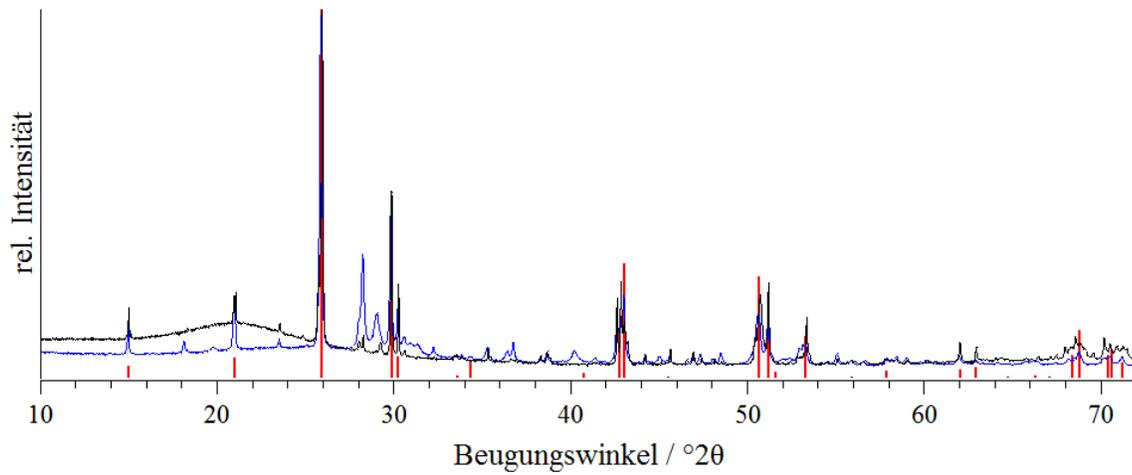


Abbildung 231. Pulverröntgendiffraktogramme von zwei unterschiedlichen Proben von RbAgF_4 , aufgenommen in 0,3 mm Kieselglas-Kapillaren. In rot sind die aufgrund der Kristallstruktur von RbAuF_4 erwarteten Reflexlagen und -intensitäten für RbAgF_4 dargestellt.

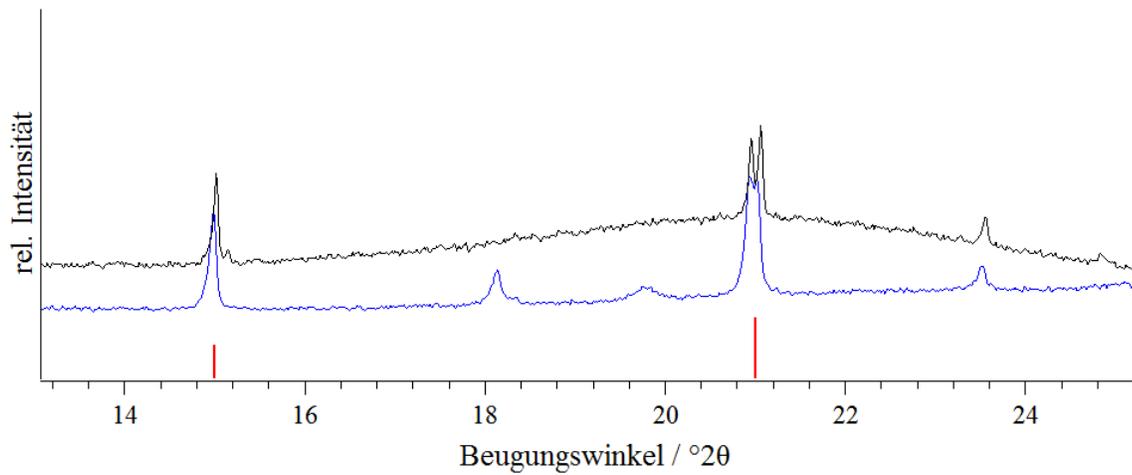


Abbildung 232. Ausschnitt der Pulverröntgendiffraktogramme von zwei unterschiedlichen Proben von RbAgF_4 , aufgenommen in 0,3 mm Kieselglas-Kapillaren. In rot sind die aufgrund der Kristallstruktur von RbAuF_4 erwarteten Reflexlagen und -intensitäten für RbAgF_4 dargestellt.

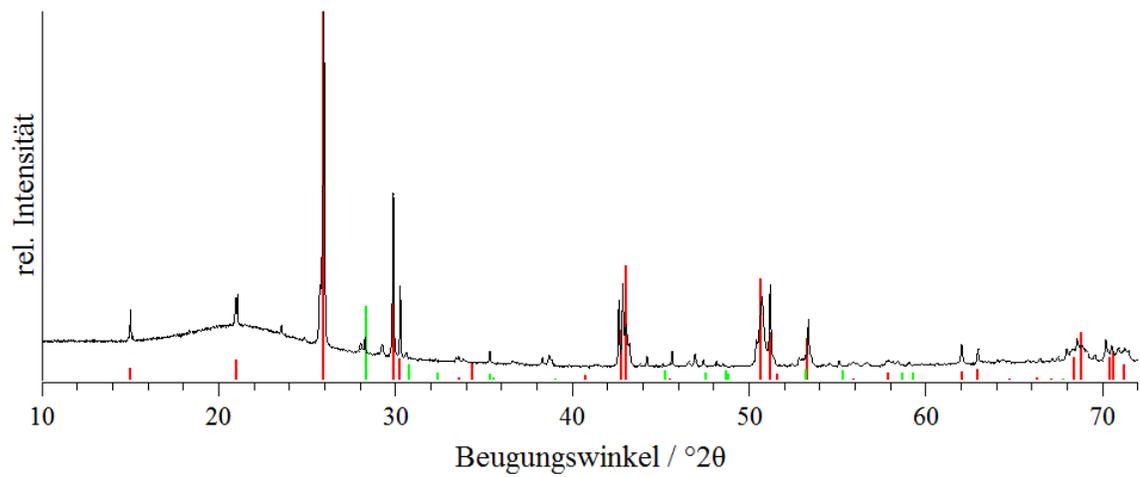


Abbildung 233. Pulverröntgendiffraktogramm von RbAgF_4 , gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. In rot sind die aufgrund der Kristallstruktur von RbAuF_4 erwarteten Reflexlagen für RbAgF_4 dargestellt und in grün die Reflexpositionen von AgF_2 .^[494]

6.2.3.2.4 Cäsiumtetrafluoridoargentat(III)

Bei der Synthese von CsAgF_4 konnte ein gelbes Produkt erhalten werden, welches sich während der röntgenographischen Vermessung in einer Kieselglas-Kapillare nicht zersetzte. Es sind wenige intensive Reflexe zu beobachten (Abbildung 234), jedoch auch eine Vielzahl weiterer. In der Literatur ist lediglich eine tetragonale Elementarzelle mit $a = 4,308(1)$, $c = 7,048(5)$ Å, $Z = 1$ für CsAgF_4 aufgrund eines, jedoch nicht in der Veröffentlichung angegebenen, Pulverröntgendiffraktogramms, bestimmt.^[497] Werden die aufgrund dieser Gitterparameter berechneten Reflexlagen mit dem hier aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramm verglichen (Abbildung 234), so fällt auf, dass zwar einige Reflexpositionen übereinstimmen, jedoch auch einige gar nicht beobachtet werden. Dies lässt zwei Möglichkeiten zu, zum Einen die, dass bei der in dieser Arbeit dargestellten Probe kein CsAgF_4 erhalten wurde oder die andere, dass das berichtete CsAgF_4 nicht phasenrein war und daher eine falsche Indizierung vorgenommen wurde.

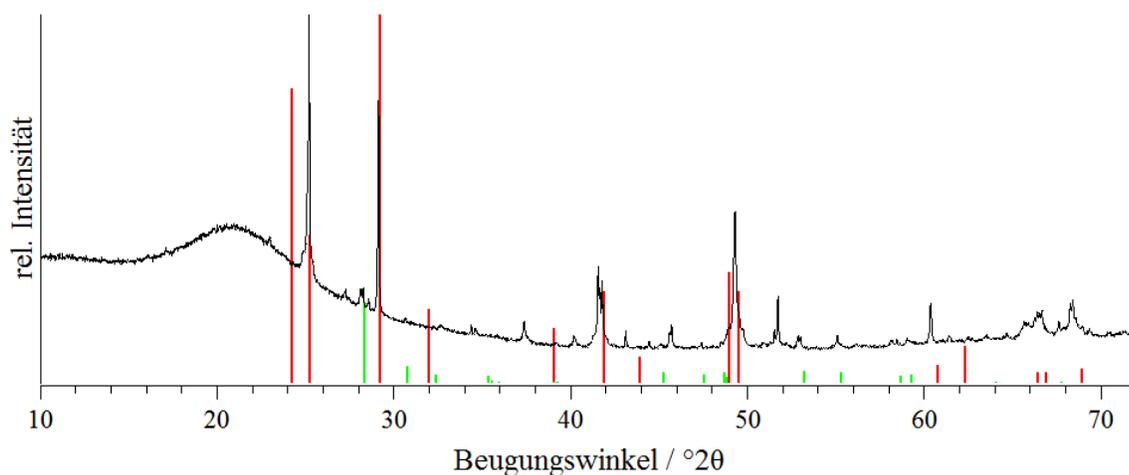


Abbildung 234. Pulverröntgendiffraktogramm von CsAgF_4 , gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. In rot sind die, aus den in der Literatur angegebenen Gitterparametern, berechneten Reflexlagen von CsAgF_4 ^[189,497] und in grün die Reflexpositionen von AgF_2 gegeben.^[494]

Eine Indizierung aus fünf der hier gemessenen intensivsten Reflexe führte zu drei hexagonalen Zellen, alle mit einem FOM zwischen 10 und 18. Diese Zellen sind $a = 12,72$, $c = 12,44$ Å, $V = 1744$ Å³, $a' = 14,68$, $c' = 9,44$ Å, $V' = 1760$ Å³, $a'' = 14,68$, $c'' = 4,41$ Å, $V'' = 822$ Å³.^[188] Zu erwarten wäre hier jedoch eine orthorhombische Elementarzelle, da CsAgF_4 vermutlich isotyp zu CsAuF_4 ist und dieses in der Raumgruppe *Immm* mit $a = 5,486(6)$, $b = 6,589(6)$, $c = 12,655(12)$ Å, $V = 457,44$ Å³, $Z = 4$ kristallisiert.^[500] Werden die Reflexe von CsAuF_4 unter

die der erhaltenen Probe gelegt (Abbildung 235), ist zu erkennen, dass der intensivste Reflex eine gute Übereinstimmung zeigt und die anderen Reflexe von CsAuF_4 alle eine relativ niedrige Intensität aufweisen. Aufgrund der Qualität des Pulverröntgendiffraktogramms können diese daher eventuell nicht beobachtet werden. Somit könnte CsAgF_4 isotyp zu CsAuF_4 kristallisieren, jedoch kann dies aufgrund des hier aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramms nicht mit Sicherheit gesagt werden. Einige der intensiven Reflexe würden dann nicht zu CsAgF_4 sondern zu einer Fremdphase gehören, wobei keine Übereinstimmung mit Daten aus der ICDD-Datenbank gefunden werden konnte.^[189] Als einzige Verunreinigung konnte somit AgF_2 zugeordnet werden, welches jedoch nur in geringen Mengen vorhanden ist.

Um die Kristallstruktur von CsAgF_4 aufzuklären bedarf es daher noch einigen weiteren Versuchen. So sollte versucht werden dieses phasenrein darzustellen und eventuell können durch Tempern einer Probe in einer Edelmetall- oder passivierten Nickelampulle Einkristalle erhalten werden, welche eine Strukturbestimmung erheblich erleichtern. Dies erscheint ein plausibler Weg, da die CsAuF_4 -Einkristalle, welche zur Strukturbestimmung dessen dargestellt wurden, ebenfalls durch Tempern einer Probe von CsF und AuF_3 bei 400 °C in einer Au-Ampulle erhalten wurden.^[500]

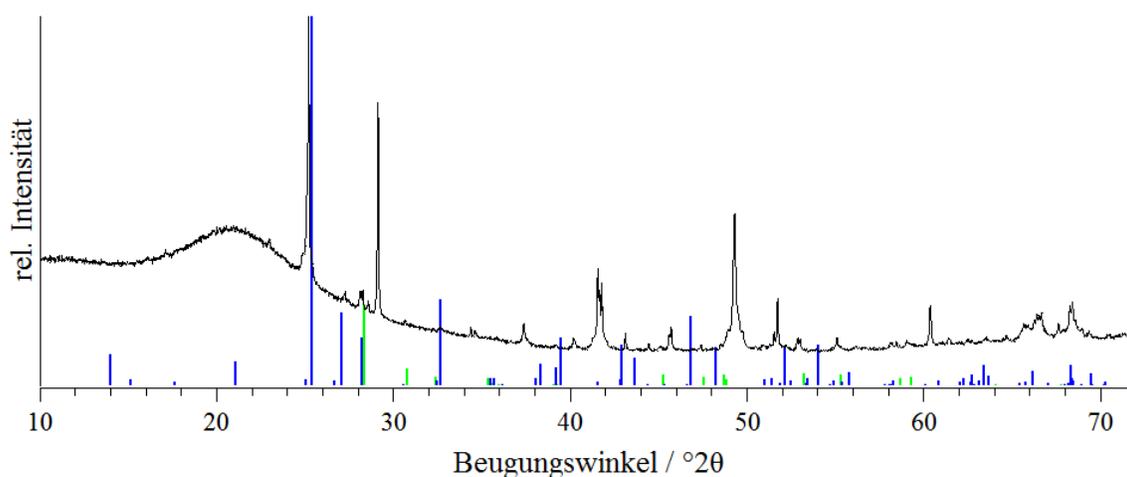


Abbildung 235. Pulverröntgendiffraktogramm von CsAgF_4 , gemessen in einer 0,3 mm Kieselglaskapillare. In blau sind die Reflexpositionen und -intensitäten von CsAuF_4 ^[500] und in grün die von AgF_2 gegeben.^[494]

6.2.3.3 Syntheseversuch von Barium-bis-tetrafluoridoargentat(III)

Der Syntheseversuch von $\text{Ba}[\text{AgF}_4]_2$, ausgehend von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (56,4 mg, 0,22 mmol) und Ag_2O (50,0 mg, 0,22 mmol) wurde mit demselben Temperaturprofil wie für NaAgF_4 und KAgF_4 durchgeführt, wobei ein braunes Pulver erhalten wurde. Dieses zeigt im Pulverröntgendiffraktogramm Reflexe von BaAgF_4 , so dass hier keine (vollständige) Oxidation zu Ag(III) -Ionen stattgefunden hat. Jedoch ist das Diffraktogramm aufgrund der hohen Absorption der Ba-Ionen von schlechter Qualität und einige Reflexe konnten nicht zugeordnet werden. Daher sind auch hier weitere Versuche durch längere Fluorierung bei härteren Bedingungen nötig. So könnte die Temperatur noch weiter erhöht werden oder durch eine höhere F_2 -Konzentration, bei einem höheren Druck, versucht werden $\text{Ba}[\text{AgF}_4]_2$ oder BaAgF_5 zu erhalten.

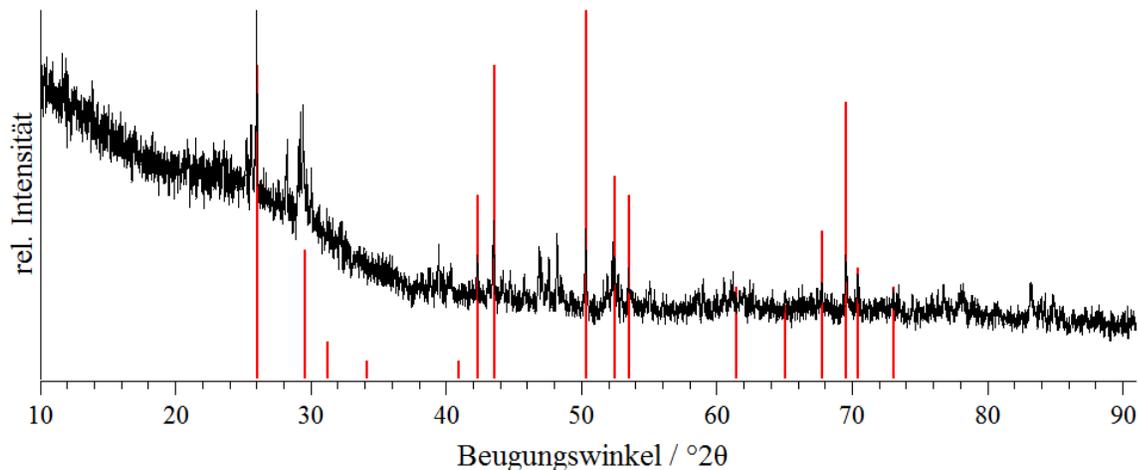


Abbildung 236. Pulverröntgendiffraktogramm des Versuchs $\text{Ba}[\text{AgF}_4]_2$ darzustellen, gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. In rot sind die Reflexpositionen und -intensitäten von BaAgF_4 gegeben.^[501]

6.2.4 Syntheseversuche zu Tetrafluoridoargentaten(III)-auraten(III)

6.2.4.1 Syntheseversuch von $Ba[AgF_4][AuF_4]$

Zur Synthese von $Ba[AgF_4][AuF_4]$ wurde $Ba(NO_3)_2$ (51,2 mg, 0,2 mmol), $AgNO_3$ (33,3 mg, 0,2 mmol) und Au-Pulver (38,6 mg, 0,2 mmol) in einem Achatmörser vermengt und in einem Korundschiffchen im Fluorierungsofen (10 % F_2 , 5 mL/min) platziert. Die Temperatur wurde innerhalb von 15 h auf 300 °C erhöht, nach sieben Tagen mit einer Abkühlrate von 4 °C/min auf 30 °C abgekühlt und das Produkt an Luft gemörsert. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 100 °C/h auf 400 °C erhitzt, diese Temperatur für vier Tage gehalten und nach dem Abkühlen mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur ein beige-gelbes Pulver erhalten.

Das aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 237) weist hierbei Reflexe von AgF_2 und $Ba[AuF_4]_2$ auf, so dass davon ausgegangen werden kann dass die Synthesetemperatur zu niedrig war. Die aus der *Rietveld*-Verfeinerung bestimmten 25(2) % AgF_2 stimmen ausreichend gut mit den eingewogenen 26 % AgF_2 überein, so dass hier auch keine andere, nicht kristalline Ag-Verbindung zu erwarten wäre.

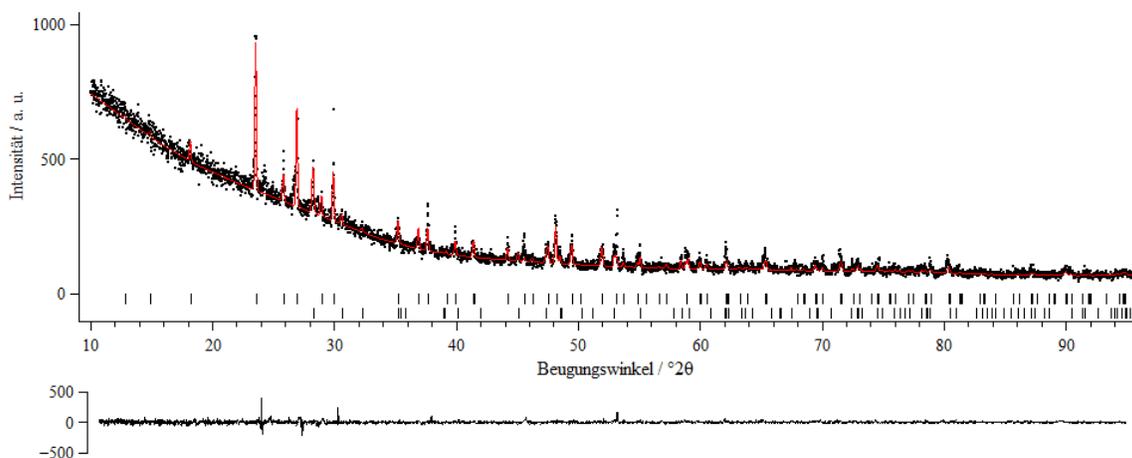


Abbildung 237. *Rietveld*-Verfeinerung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms des Syntheseversuchs von $Ba[AgF_4][AuF_4]$ (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Die oberen die von $Ba[AuF_4]_2$, die unteren die von AgF_2 . Die Kurve darunter zeigt die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. Die Gitterparameter der Verfeinerung ergeben sich für $Ba[AuF_4]_2$ in der Raumgruppe $I\bar{4}$ zu $a = 9,752(2)$, $c = 7,542(2)$ Å, $V = 717,2(3)$ Å³ bei $GOF = 1,22$, $R_p = 6,05$ und $wR_p = 8,53$, $R_{\text{Baill}} = 25,48$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Gauss*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst. Die Massenanteile der beiden enthaltenen Verbindungen ergeben sich zu 74 % $Ba[AgF_4]_2$ und 25(2) % AgF_2 .

6.2.4.2 Syntheseversuch von $Mg[AgF_4][AuF_4]$

Zur Darstellung von $Mg[AgF_4][AuF_4]$ wurde $MgCl_2$ (25,0 mg; 0,26 mmol), $AgNO_3$ (44,6 mg, 0,26 mmol) und Au-Pulver (46,4 mg, 0,26 mmol) in einem Achatmörser verrieben und in einem Korundschiffchen im Fluorierungs-ofen (10 % F_2 , 5 mL/min) mit 100 °C/h auf 400 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde sieben Tage gehalten und anschließend mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene grasgrüne, hydrolyseempfindliche Pulver wurde im Handschuhkasten gemörsert und mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Hierbei wurde eine noch nicht vollständige Fluorierung festgestellt, da Reflexe von AgF_2 , $Mg[AuF_4]_2$ und $Ag^{II}Au^{III}F_5$ in dem aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramm in Abbildung 238 vorhanden sind.

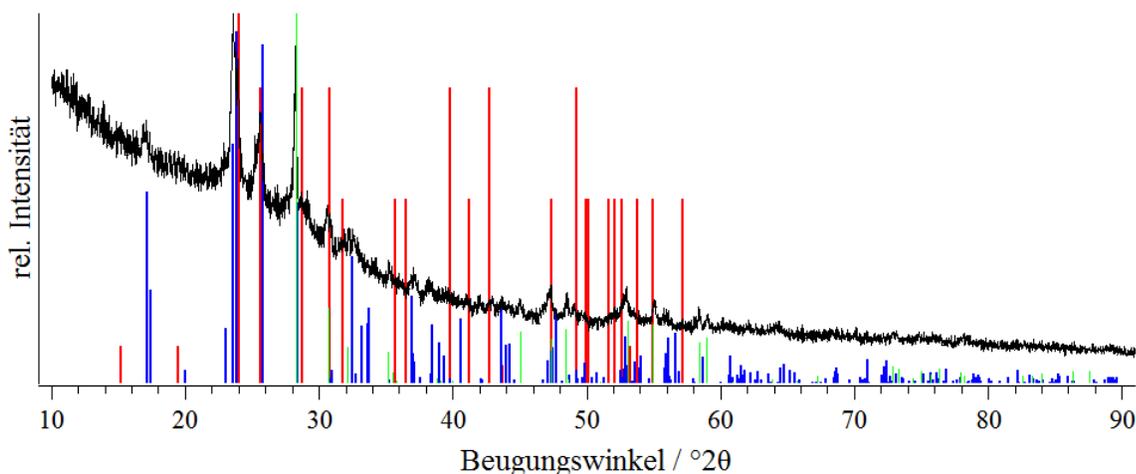


Abbildung 238. Pulverröntgendiffraktogramm des Versuchs $Mg[AgF_4][AuF_4]$ darzustellen, gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. In rot sind die Reflexpositionen und -intensitäten von $AgF[AuF_4]^{[480]}$, in blau die von $Mg[AuF_4]_2^{[498]}$ und in grün die von AgF_2 hinterlegt.^[494]

Daher wurde die Probe erneut mit einer Aufheizrate von 4 °C/min auf 400 °C erhitzt. Es wurde weitere drei Tage fluoriert, bevor das Pulver mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut in den Handschuhkasten transferiert wurde. Das Pulverröntgendiffraktogramm dieser Probe (Abbildung 239) zeigt daraufhin nur noch Reflexe von $AgF[AuF_4]$.

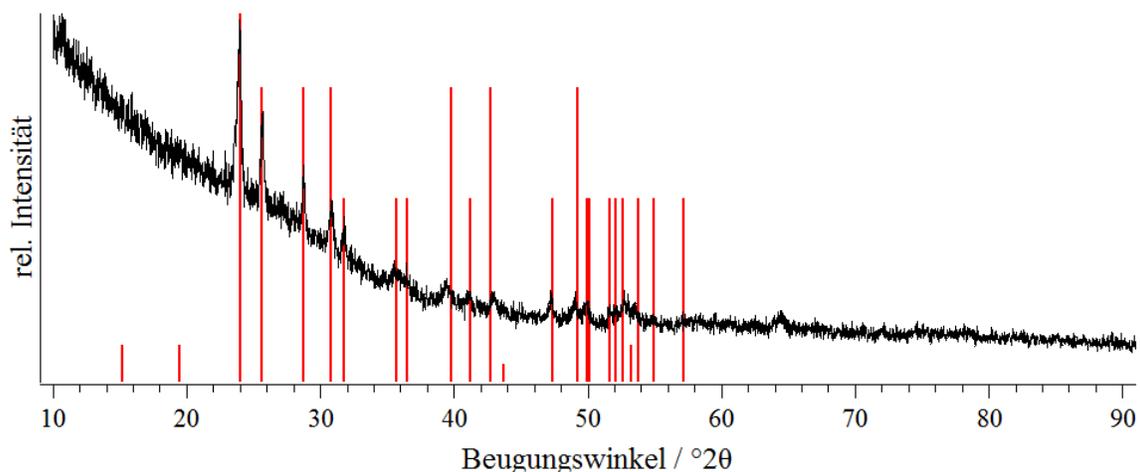


Abbildung 239. Pulverröntgendiffraktogramm des Versuchs $\text{Mg}[\text{AgF}_4][\text{AuF}_4]$ darzustellen, gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. In rot sind die Reflexpositionen von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$ ^[480] hinterlegt, welches als einziges Produkt identifiziert werden konnte.

Die bisherige beschriebene Synthese von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$ wurde ausgehend von $\text{AgF}[\text{AsF}_6]$ und KAuF_4 in wasserfreier HF durchgeführt wobei die Kristallstruktur als isotyp zu $\text{CuF}[\text{AuF}_4]$ angenommen wird.^[480] Daher könnte die hier durchgeführte Direktfluorierung, sofern ein Produkt ohne MgF_2 erhalten werden kann, eine gute Alternative zu dieser Synthese darstellen, weshalb ein weiterer Ansatz ohne den Einsatz von MgF_2 durchgeführt wurde.

6.2.4.3 Synthese von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$

AgNO_3 (16,7 mg, 0,098 mmol) und Gold-Pulver (19,6 mg, 0,099 mmol) wurden in einem Achatmörser innig vermengt und in einem Korundscheffchen im Fluorierungssofen platziert. Das Gemenge wurde gemäß dem in Abbildung A 10 gezeigten Temperaturprofil auf bis zu 400 °C erhitzt, wobei es zwischenzeitlich, wie in dem Profil angegeben, einmal an Luft gemörsert wurde. Das entstandene grüne Produkt wurde unter Luftausschluss in den Handschuhkasten überführt.

In der hier erhaltenen Probe sind neben den Reflexen, welche $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$ zugeordnet werden, Reflexe von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ festzustellen. Die bereits in der Literatur angegebene Elementarzelle für $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$ ($a = 5,906(6)$, $b = 4,769(5)$, $c = 3,933(5)$ Å, $\alpha = 107,01(5)^\circ$; $\beta = 99,46(4)^\circ$, $\gamma = 90,75(4)^\circ$, $V = 104,27$ Å³)^[480] konnte anhand einer *Le Bail*-Anpassung (Abbildung 240) bestätigt werden ($a = 5,9194(2)$, $b = 4,7659(2)$, $c = 3,94096(14)$ Å, $\alpha = 106,895(2)$, $\beta = 99,338(2)$,

$\gamma = 91,101(2)^\circ$, $V = 104,710(8) \text{ \AA}^3$). Das Strukturmodell konnte jedoch nicht unter Verfeinerung der Atompositionen anhand einer *Rietveld*-Verfeinerung verfeinert werden. Dies gelang vermutlich nicht aufgrund der vielen benötigten Parameter für eine Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$, insbesondere wenn noch eine zweite monokline Phase ($\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$) und kleine unbekannte Reflexe zusätzlich beobachtet sind. Daher lassen sich die Annahmen zur Kristallstruktur von *Bartlett* und Mitarbeitern lediglich anhand einer weiteren Probe bekräftigen,^[480] jedoch kann immer noch keine endgültige Bestätigung für die angenommene Kristallstruktur im $\text{CuF}[\text{AuF}_4]$ -Typ gegeben werden. Hierfür wäre es nötig Einkristalle zu erhalten, welche eventuell durch Tempern in einer Goldampulle erhalten werden könnten, wie es bei der Kristallzucht von CsAuF_4 durchgeführt wurde.^[500]

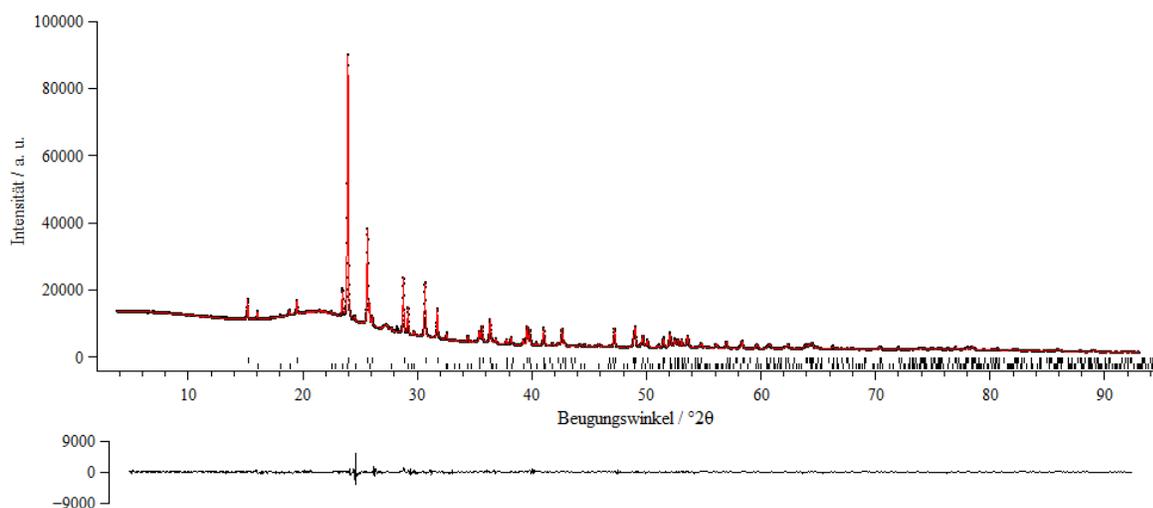


Abbildung 240. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$ (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die Balken unterhalb des Diffraktogramms geben die Reflexpositionen wieder. Die oberen die von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$, die unteren die von $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$. Die Kurve darunter zeigt die Differenz zwischen der Anpassung und den gemessenen Daten. $GOF = 1,75$, $Rp = 1,53$ und $wRp = 2,32$. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst, sowie eine Nullpunktverschiebung verfeinert. Der Untergrund wurde manuell angepasst.

Im IR-Spektrum in Abbildung 241 sind zwei Banden bei 587 und 540 cm^{-1} zu beobachten. Bei ersterer handelt es sich um die asymmetrische Streckschwingung (E_u) des planaren $[\text{AuF}_4]^-$ -Anions,^[502] wobei die Bande bei 540 cm^{-1} von der $\text{Ag}-\text{F}$ Streckschwingung des $[\text{AgF}]^+$ -Kation stammen müsste.

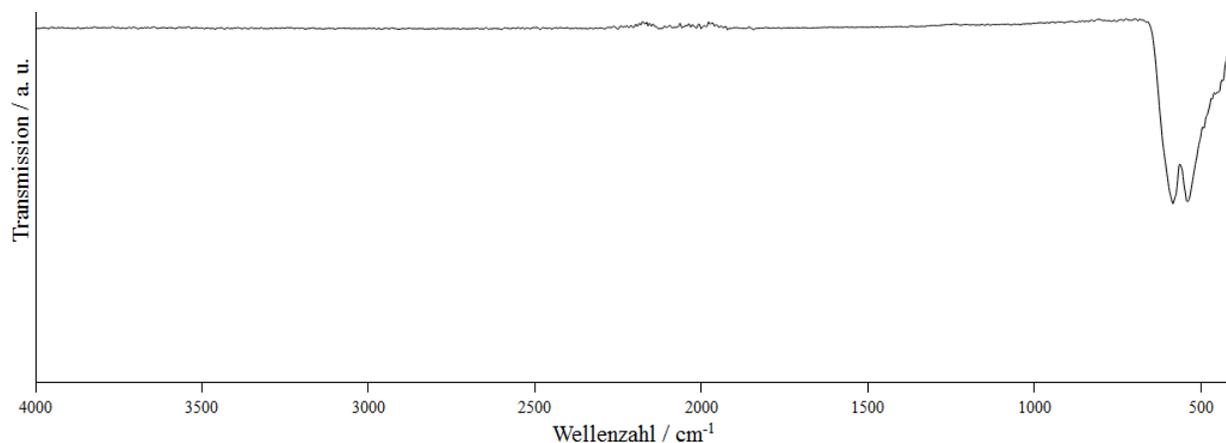


Abbildung 241. ATR-IR-Spektrum von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$, gemessen auf einem Diamantkristall.

Im *Raman*-Spektrum in Abbildung 242 hingegen sind weitaus mehr Banden zu beobachten. So ist die intensivste Bande bei 579 cm^{-1} mit zwei weiteren Maxima als Schultern bei 556 cm^{-1} und 517 cm^{-1} , eine weitere Bande bei 244 cm^{-1} , eine breite Bande bei 1150 cm^{-1} und eine sehr kleine bei 3000 cm^{-1} . Wohingegen die Banden oberhalb von 1000 cm^{-1} vermutlich auf Pizein oder Bienenwachs, welches zum Befestigen der Kapillare auf dem Goniometerkopf zur Röntgenbeugung zurückzuführen sind, gehören die Banden unterhalb zu der Probe. So ist die Bande bei 579 cm^{-1} der symmetrischen Streckschwingung (A_{1g}), die Schulter bei 556 cm^{-1} der B_{2g} -Steckschwingung und die Bande bei 244 cm^{-1} der B_{1g} -Biegeschwinung des $[\text{AuF}_4]^-$ -Anions zuzuordnen.^[502] Die andere Schulter bei 517 cm^{-1} stammt vermutlich von der $\text{Ag}-\text{F}$ -Schwingung des $[\text{AgF}]^+$ -Kations.

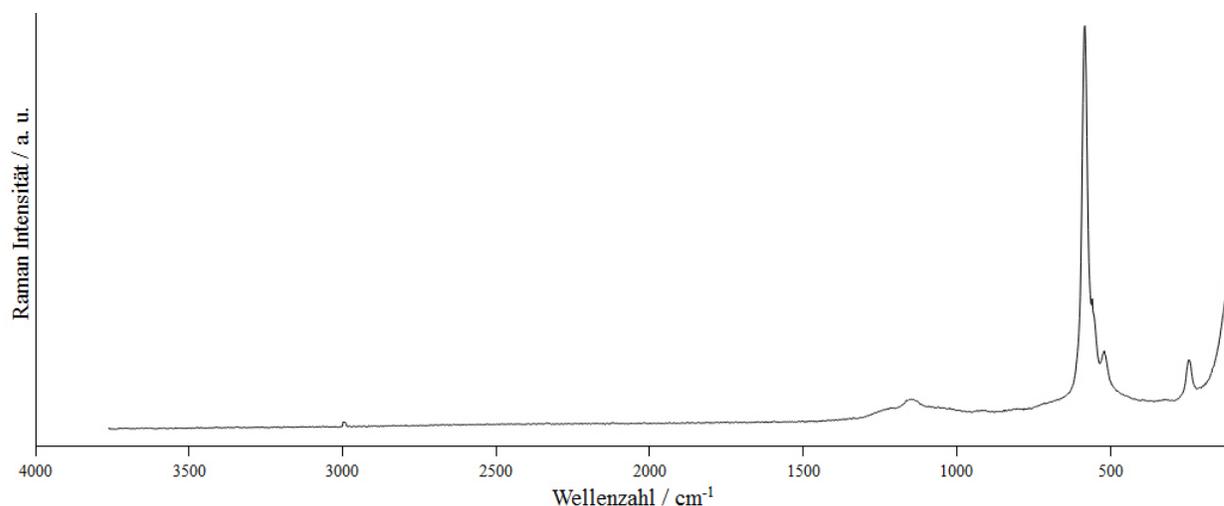


Abbildung 242. *Raman*-Spektrum von $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$, gemessen in einer Kieselglas-Kapillare, welche zuvor zur Röntgenbeugung verwendet wurde. Die Schwingungen wurden mit einem 532 nm Laser angeregt.

6.2.4.4 Syntheserversuch von CsAgAuF_7

CsCl (33,7 mg, 0,2 mmol), AgNO_3 (33,69 mg, 0,2 mmol) und Au-Pulver (39,4 mg, 0,2 mmol) wurden in einem Achatmörser verrieben und in einem Korundschiffchen im Fluorstrom (10 %, 5 mL/min) platziert. Dieses wurde mit einer Aufheizrate von 20 °C/h auf 300 °C erhitzt, welche vier Tage gehalten wurde und anschließend wurde mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Transferieren der Probe in den Handschuhkasten und Mörsern wurde diese erneut mit einer Aufheizrate von 20 °C/min auf 400 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde sieben Tage gehalten bevor die Probe mit einer Rate von 4 °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Luftausschluss in den Handschuhkasten überführt wurde.

Das aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 244) zeigt Reflexe von AgF_2 und wenige weitere, nicht zugeordnete. $\text{Ag}[\text{AuF}_4]_2$ konnte als mögliches Nebenprodukt anhand der in der Literatur angegebenen Kristallstruktur ausgeschlossen werden.^[476] Wird dieses Diffraktogramm mit dem einer zweiten Probe verglichen (Abbildung 243), kann insbesondere der mit # gekennzeichnete Reflex bei 25 °2 θ als nicht zu der Verbindung gehörig ausgemacht werden.

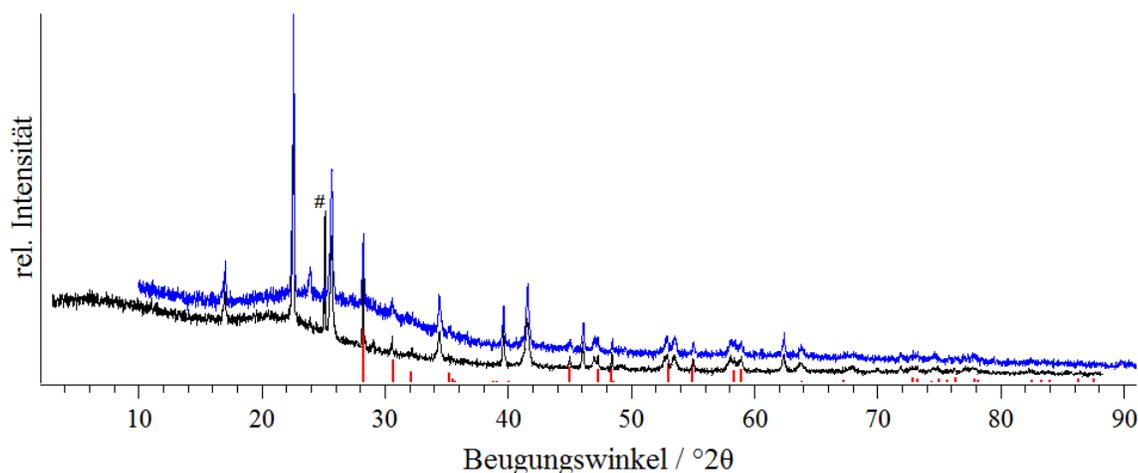


Abbildung 243. Pulverröntgendiffraktogramme der Produkte der Versuche CsAgAuF_7 darzustellen, gemessen in 0,3 mm Kieselglas-Kapillaren. In rot sind die Reflexpositionen von AgF_2 hinterlegt.^[494] Der mit # gekennzeichnete Reflex im schwarzen Diffraktogramm ist dem bei CsAgF_4 intensivstem Reflex zuzuordnen, der Reflex im blauen Diffraktogramm davor gehört ebenso nicht zu dem Produkt, da er nur in einem der beiden Diffraktogramm auftaucht.

Die verbleibenden Reflexe wurden indiziert, wobei eine tetragonale, eine hexagonale, zwei orthorhombische und mehrere monokline Elementarzellen erhalten wurden. Die hexagonale ist mit $a = 7,8$ und $c = 8,06$ Å bei einem Volumen von $V = 433$ Å³ nahezu identisch zu der angegebenen Zelle für CsAuF₆ ($R\bar{3}$ (Nr. 148), $a = 7,6944(5)$, $c = 8,1316(5)$ Å, $V = 416,9$ Å³).^[503] Jedoch erscheint die Synthese von Au(V) unter diesen Bedingungen unwahrscheinlich. Die tetragonale Elementarzelle ist mit $a = 10,41$, $c = 7,37$ Å, $V = 799$ Å³, nahe an den Elementarzellen von Ba[BrF₄]₂ ($a = 9,65081(11)$, $c = 8,03453(13)$ Å, $V = 748,31$ Å³, $Z = 4$, $I\bar{4}$, $tI44$)^[414] und Ba[AuF₄]₂ ($a = 9,788$, $c = 7,6$ Å, $V = 728,12$ Å³, $Z = 4$, $I\bar{4}$, $tI44$).^[498] Jedoch ist in Abbildung 244 eine *Le Bail* Anpassung gezeigt, in welcher zu sehen ist, dass der mit den *Miller'schen* Indizes $1\ 0\ 2$ indizierte Reflex bei $25,6^\circ 2\theta$ nicht mit der Raumgruppe $I\bar{4}$ vereinbar ist.

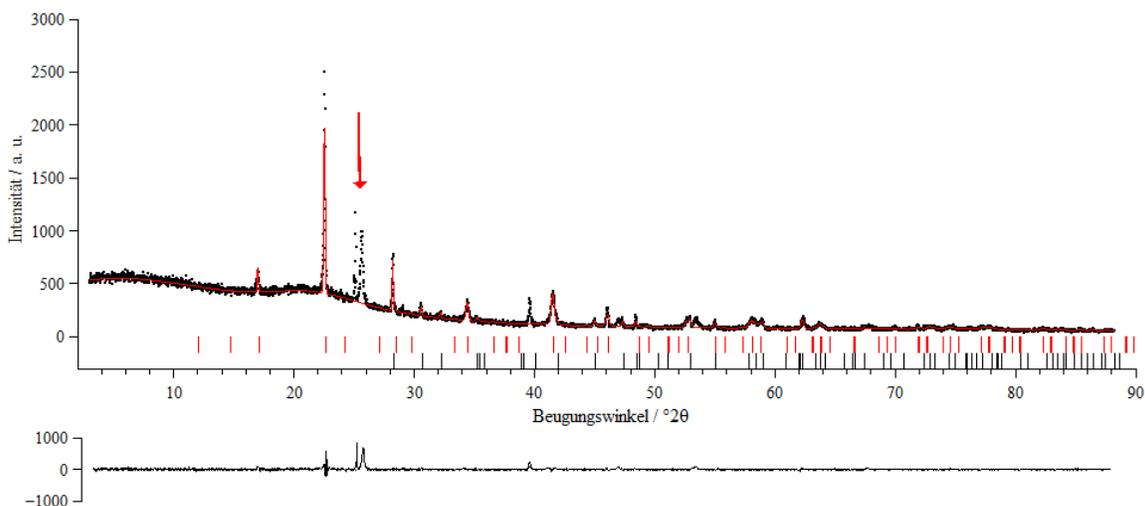


Abbildung 244. *Le Bail*-Anpassung (rot) des Pulverröntgendiffraktogramms von CsAgAuF₇ (schwarz) gemessen in einer 0,3 mm Kieselglas-Kapillare. Die roten Balken unterhalb des Diffraktogramms zeigen die Reflexpositionen, wenn die Raumgruppe $I\bar{4}$ angenommen wird. Der mit einem roten Pfeil markierte Reflex verstößt klar gegen diese Raumgruppe, konnte jedoch ebenfalls in die Bestimmung der Gitterparameter einbezogen werden. Die Balken in schwarz stellen die Reflexpositionen von AgF₂ dar und die Kurve unter dem Diffraktogramm zeigt die Differenz zwischen den angepassten und den gemessenen Daten, in welcher ebenfalls klar der rot markierte Reflex zu sehen ist.

Daher scheint, sofern es sich um eine tetragonale Elementarzelle handelt, diese Verbindung nicht isotyp zu Ba[AuF₄]₂ zu sein, was anhand der möglichen Ladungen der beteiligten Atome auch nur auf eine bisher nicht beschriebene Modifikation von Ag[AuF₄]₂ passen würde. Eine Strukturbestimmung aus den Pulverdaten in mehreren tetragonalen Raumgruppen, wurde versucht, gelang jedoch nicht, daher sollten noch weitere Daten über die Probe gesammelt werden.

Beispielsweise wäre eine saubere Probe sinnvoll, von welcher dann eine aussagekräftige Dichtebestimmung gemacht werden könnte und anhand dieser und eines phasenreinen Pulverröntgendiffraktogramms, könnte dann eventuell die Kristallstruktur bestimmt werden. Noch besser wäre die Synthese von Einkristallen der Verbindung, welche möglicherweise durch Tempern in einer Goldampulle (nicht Platinampulle, siehe letzten Absatz in diesem Kapitel) erhalten werden könnten,^[499] was die Strukturbestimmung vereinfachen würde. Hierfür könnte, wie bei der Kristallzucht von $\text{CuF}[\text{AgF}_4]$, beispielsweise $580\text{ }^\circ\text{C}$ für mindestens vier Wochen gehalten werden.^[499]

Um weitere Aussagen über die Probe machen zu können wurde außerdem ein IR- und *Raman*-Spektrum dieser aufgenommen. Im IR-Spektrum (Abbildung 245) sind zwei intensive Banden bei 632 und 437 cm^{-1} zu beobachten, wobei beide aufgrund ihres Profils aus mehreren nah beieinander liegenden Banden bestehen. Die rechte Bande kommt daher vermutlich sowohl von AgF_2 (426 cm^{-1} , vergleiche Abbildung 225) als auch eines $[\text{AgF}_4]^-$ -Anions (A_{2u}).^[497] Auch die andere Bande bei 632 cm^{-1} kann ebenfalls dem $[\text{AgF}_4]^-$ -Anion (E_u) zugeordnet werden,^[497] wobei die Schulter an der rechten Seite voraussichtlich von der asymmetrischen Streckschwingung (E_u) des $[\text{AuF}_4]^-$ -Anions stammt.^[502]

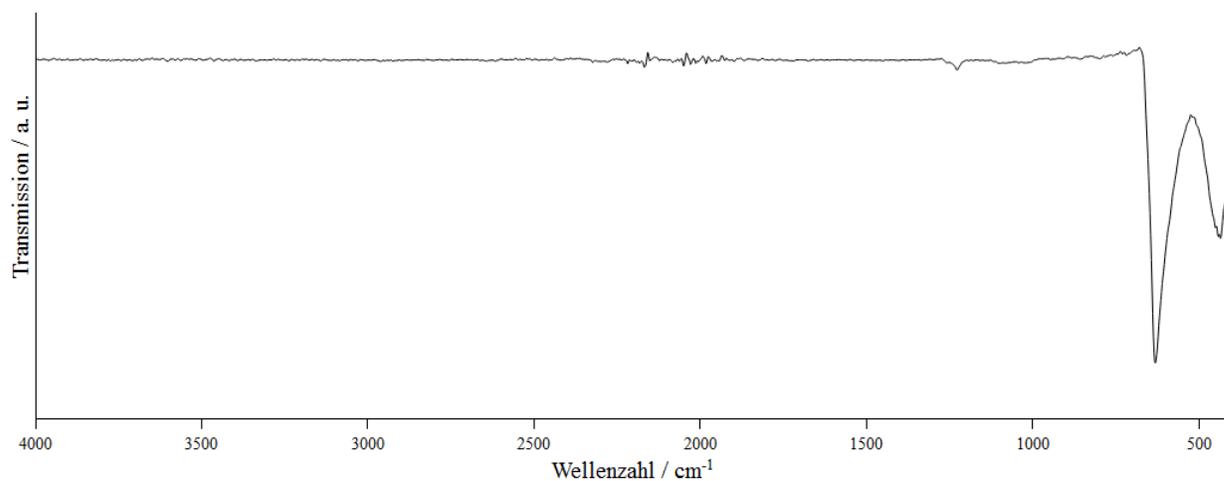
Im *Raman*-Spektrum in Abbildung 246 sind die beiden intensivsten Banden bei 592 und 226 cm^{-1} zu beobachten, welche beide zu einem $[\text{AuF}_4]^-$ -Anion passen und demnach die symmetrische Streckschwingung (A_{1g}) als auch die Deformationsschwingung (B_{1g}) darstellen.^[502] Die kleine Bande direkt rechts von 592 cm^{-1} , welche sich bei etwa 545 cm^{-1} befindet, kann der Valenzschwingung (B_{2g}) des $[\text{AuF}_4]^-$ -Anions zugeordnet werden.^[502] Abbildung 228 zeigt, dass die *Raman*-Banden des $[\text{AgF}_4]^-$ -Anions an anderen Positionen kommen und daher die kleine Bande bei 492 cm^{-1} dem $[\text{AgF}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden kann. In Tabelle 24 sind sowohl die IR- als auch *Raman*-Banden für beide Anionen, als auch für "CsAgAuF₇" aufgelistet. Anhand dieser Tabelle ist zu sehen, dass die $[\text{AuF}_4]^-$ - und $[\text{AgF}_4]^-$ -Ionen insbesondere anhand der unterschiedlichen Bandenlage im *Raman*-Spektrum unterschieden werden können. Daher zeigt das aufgenommene *Raman*-Spektrum dass die Probe sowohl $[\text{AgF}_4]^-$ - als auch $[\text{AuF}_4]^-$ -Ionen enthält.

Tabelle 24. Übersicht über die IR- und Raman-Banden (R) der Ag—F-Schwingungen der $[\text{AgF}_4]^-$ - und $[\text{AuF}_4]^-$ -Anionen, verglichen mit den für "CsAgAuF₇" beobachteten Banden.

Zuordnung ^[198]	$[\text{AgF}_4]^-$ ^{[497]*}	Cs $[\text{AgF}_4]$	$[\text{AuF}_4]^-$ ^{[502]**}	"CsAgAuF ₇ "	Zuordnung
ν_s, A_{1g}		551, 539 (R)	590–594 (R)	592 (R)	$\nu_s, A_{1g} ([\text{AuF}_4]^-)$
ν_{as}, E_u	595–607 (IR)		585–598 (IR)	632 (IR) + Schulter	ν_{as}, E_u
ν, B_{2g}		492 (R)	562–570 (R)	≈545, 492 (R)	ν, B_{2g}
π, A_{2u}	440–465 (IR)			437 (IR), mehrere Maxima	$\text{AgF}_2 + \pi, A_{2u}$
δ, E_u	230–235 (IR)				
δ, B_{1g}			232–238 (R)	226 (R)	$\delta, B_{1g} ([\text{AuF}_4]^-)$

* Nur IR-Daten aufgenommen.

** IR-Daten sind nur oberhalb von 400 cm^{-1} aufgenommen.


 Abbildung 245. ATR-IR-Spektrum der Probe, welche bei dem Versuch der Synthese von CsAgAuF₇ entstanden ist, gemessen auf einem Diamantkristall.

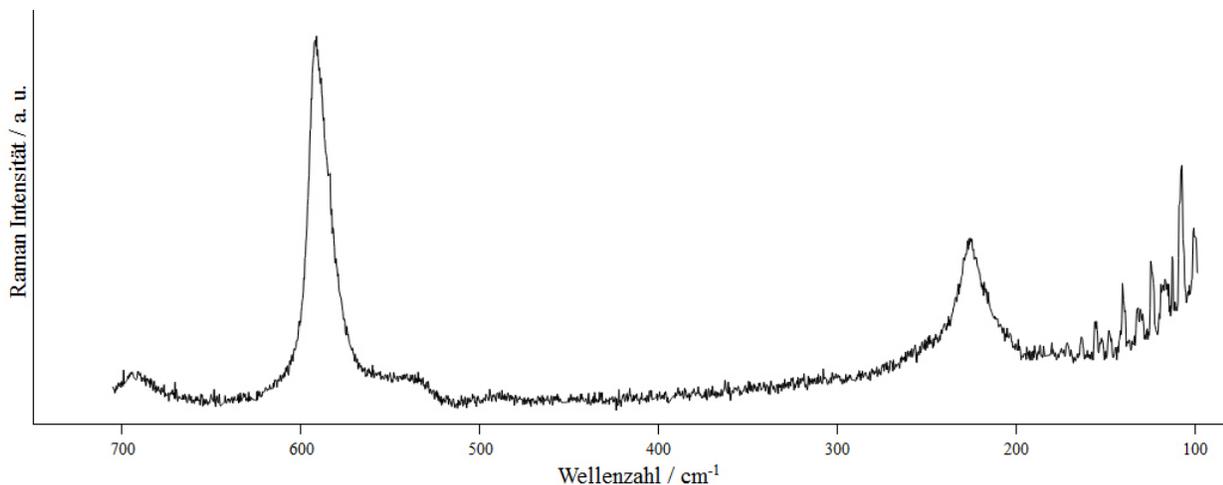


Abbildung 246. Raman-Spektrum der Probe, welche bei dem Versuch der Synthese von CsAgAuF_7 entstanden ist, angeregt mit einem 532 nm Laser.

Nach der Analytik des Pulvers wurde dieses, in Erwartung zur Darstellung von Kristallen, in einer Platinampulle verschweißt und mit $25\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die so sieben Tage getemperte Probe wurde anschließend mit $3,6\text{ }^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt und im Handschuhkasten geöffnet, wobei rote Kristalle (Abbildung 247) erhalten wurden. Diese stellten sich jedoch als $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$ heraus, auf welches im folgenden Kapitel eingegangen wird. Daher sollte eine erneute Kristallzucht von " CsAgAuF_7 " in einer Goldampulle versucht werden, um die Reaktion mit dem Ampullenmaterial möglicherweise zu vermeiden.



Abbildung 247. Fotografie der mehreren Millimeter großen, roten Kristalle, welche sich im Verlauf der weiteren Analytik als $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$ herausstellten. Das Foto wurde durch das Okular eines Lichtmikroskops aufgenommen.

6.2.5 Die Verbindung $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$

Die beim Versuch CsAgAuF_7 in einer Platinampulle zu temporn entstandenen Kristalle wurden mittels Röntgenbeugung am Einkristall untersucht. Hierbei ergab sich die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14, *mP26*) mit den Gitterparametern $a = 5,7149(8)$, $b = 6,5853(10)$, $c = 11,6661(16)$ Å, $\beta = 90,069(12)^\circ$, $V = 439,02(11)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100$ K. Als Zusammensetzung ergibt sich aus der Strukturbestimmung $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$. In dieser Verbindung kommt das $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anion und ein gewinkeltes $[\text{AgF}_2]^+$ -Kation, welches über μ_2 -F-Atome mit anderen $[\text{AgF}_2]^+$ -Kationen einen unendlichen Strang bildet und somit mit der *Niggli*-Formel ${}^1_{\infty}\{[\text{AgF}_{1/1}\text{F}_{2/2}]\}$ beschrieben werden kann, vor. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 248 gezeigt, in welchem sowohl die oktaederähnliche Umgebung des Pt-Atoms als auch die Stränge der Kationen zu sehen sind. Diese Stränge sind dazu nochmals in Abbildung 249 gezeigt, in welcher ausgewählte Atomabstände ebenfalls eingetragen sind.

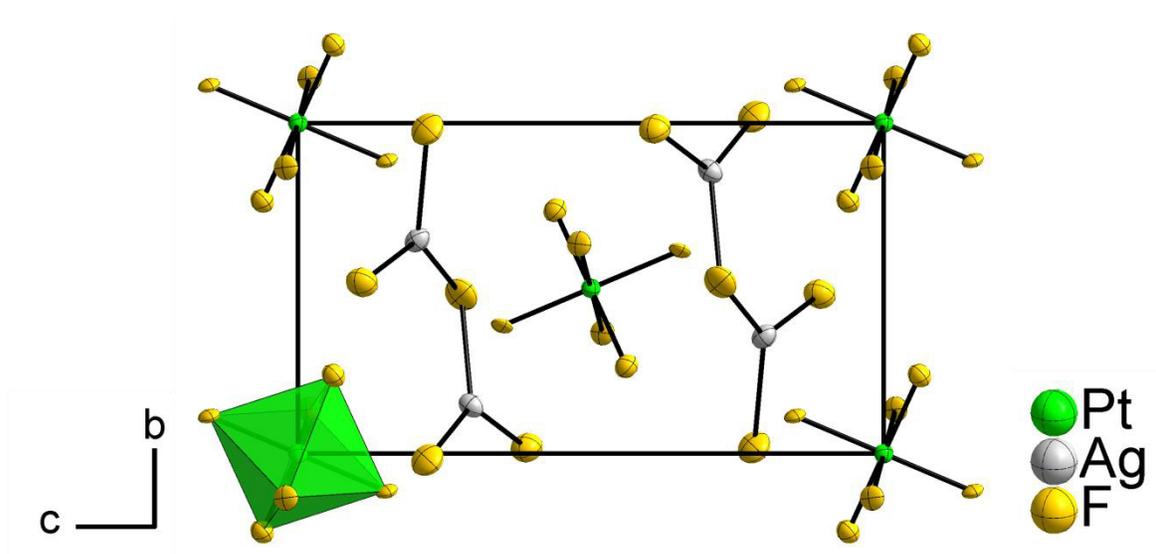


Abbildung 248. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$ mit Blick entlang der a -Achse. Alle Atome sind mit anisotropen Auslenkungsellipsoiden mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

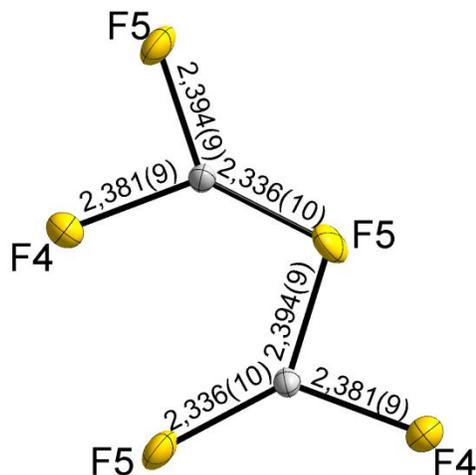


Abbildung 249. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$. Dargestellt ist der Strang den die $[\text{AgF}_2]^+$ -Kationen bilden. Die Atomabstände sind in Å gegeben und alle Atome sind mit anisotropen Auslenkungsellipsoiden mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K gezeigt.

Die Pt-Atome befinden sich an den Ecken der Elementarzelle und ein weiteres Pt-Atom in der Mitte dieser. Der Pt—F-Abstand liegt zwischen 1,925(7) und 1,935(7) Å, und sowohl die oktaederähnliche Koordination als auch der Abstand sind typisch für $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Oktaeder wie beispielsweise in Na_2PtF_6 (Pt—F-Abstände: 1,932(1)–1,936(1)).^[504] Die durch die $[\text{AgF}_2]^+$ -Kationen gebildeten Stränge verlaufen parallel zur *b*-Achse. Die Ag—F-Abstände innerhalb dieser Stränge betragen 2,336(10), 2,381(9) und 2,394(9) Å, wobei das μ_2 -verbrückende F-Atome sowohl die längste als auch die kürzeste Bindung zu den Ag-Atomen aufweist und das terminal gebundene mit 2,381(9) Å zwischen diesen beiden Bindungen liegt. Ein Vergleich dieser Bindungslängen ist schwer möglich, da bisher in der Literatur keine Kationen mit dem Ag(III)-Ion beschrieben sind. Werden die hier beschriebenen Abstände mit den Ag—F-Abständen im AgF_3 verglichen, welche zwischen 1,863 und 2,54 Å liegen, so ist diese Spanne sehr groß und die hier beschriebenen Ag—F-Abstände scheinen plausibel. Werden die Ag—F-Abstände über 2,6 Å ebenfalls berücksichtigt, so sind die $[\text{AgF}_2]^+$ -Kationen mit den $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anionen zu Ebenen, welche sich entlang der (101)-Ebene erstrecken, verbunden (Abbildung 250).

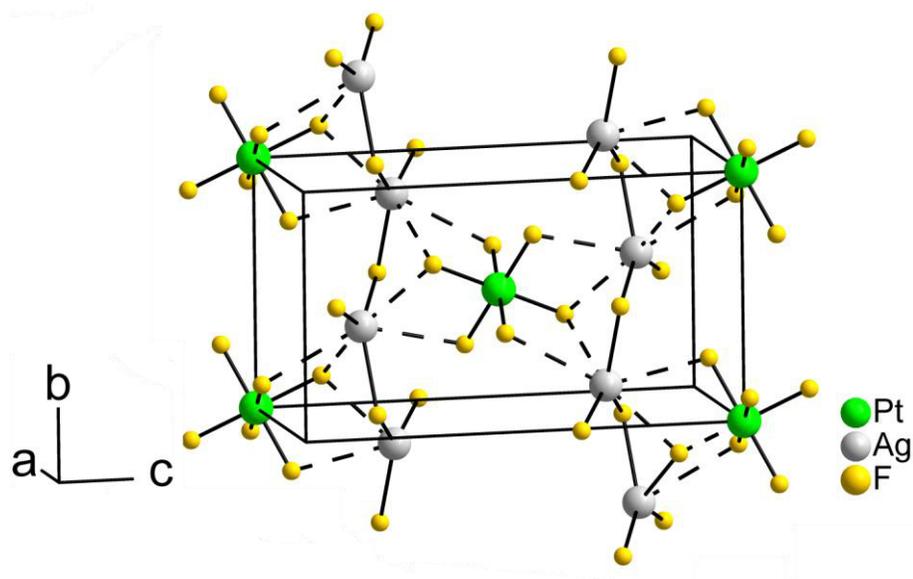


Abbildung 250. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, in welchem die 3 (+4)-Koordinat ion der Ag-Atome zu sehen ist und die durch die +4-Koordinat ion (gestrichelt dargestellt) zu den $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anionen entstehende Ebene entlang (101). Alle Atome sind mit willkürlichen Radius dargestellt und die Ag—F-Abstände über 2,6 Å sind gestrichelt eingezeichnet.

Da die erhaltene Verbindung aufgrund der Strukturbestimmung Pt-Atome aus der Ampulle aufgenommen hat, wurde eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt um zu bestätigen, dass diese in der Probe vorhanden sind und um zu untersuchen ob die ursprünglich in der Probe befindlichen Gold(III)-Ionen noch nachweisbar sind. Das qualitative Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 251 gezeigt, woran zu erkennen ist, dass die Probe kein Gold mehr enthält, sondern Platin. Daher wurde vermutlich das Platin der Ampulle durch die Au(III)-Verbindung oxidiert, wobei diese zu elementarem Gold reduziert wurde und mit dem Ampullenmaterial legierte. Dass weiterhin Cäsium nachgewiesen wurde ist aufgrund der Analyse der Bulk-Probe zu erwarten. In der Einkristallstrukturanalyse kommen Cs^+ -Ionen jedoch nicht in Frage, da sonst der Ladungsausgleich mit dem eindeutig vorhandenen $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anion nicht mehr möglich ist.

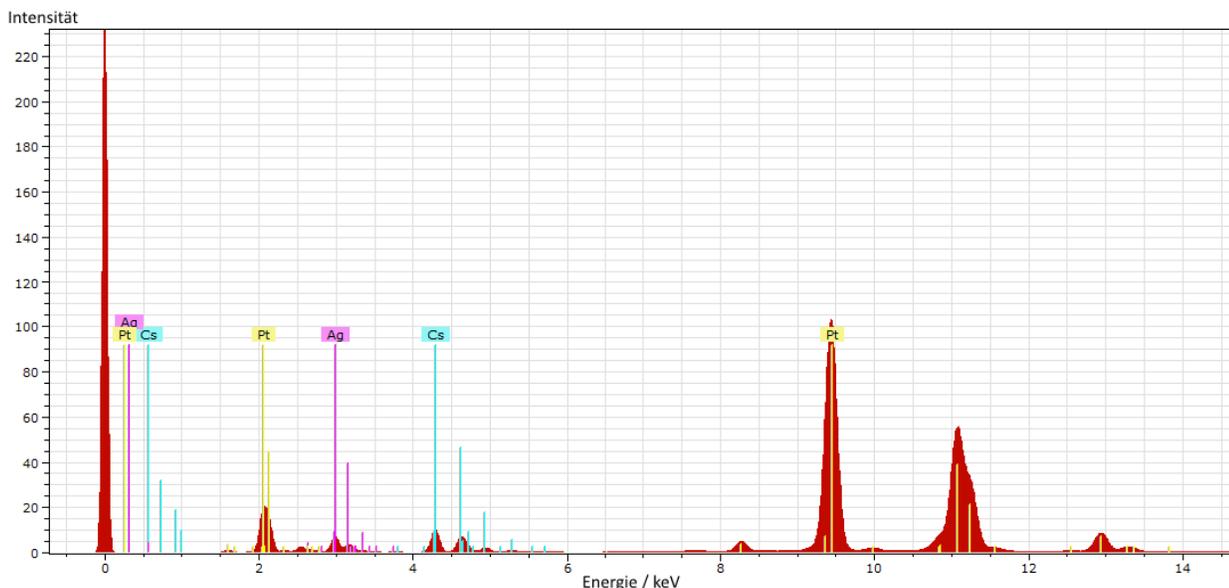


Abbildung 251. Röntgenfluoreszenz von dem roten Produkt der Synthese von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$. Die farbigen Balken geben die charakteristischen Strahlungen der jeweiligen Elemente wieder.

Dass es sich bei dem Anion in dieser Verbindung um das $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Anion handelt wurde mittels IR- und Raman-Spektroskopie bestätigt. So ist die F_{1u} -Streckschwingung des Ions bei 555 cm^{-1} im IR-Spektrum (Abbildung 252) zu beobachten wohingegen die A_{1g} -Streckschwingung bei 601 cm^{-1} und die F_{2g} -Deformationsschwingung bei 220 cm^{-1} im Raman-Spektrum (Abbildung 253) beobachtet werden können.^[505] Im IR-Spektrum ist keine weitere Bande zu beobachten wohingegen im Raman-Spektrum weitere Banden zu sehen sind, welche vermutlich dem Kation in dieser Kristallstruktur zuzuordnen sind. Jedoch ist aufgrund fehlender Vergleichsdaten eine genaue Zuordnung nur durch quantenchemische Rechnungen möglich, welche bisher jedoch zu keinem Ergebnis führten.

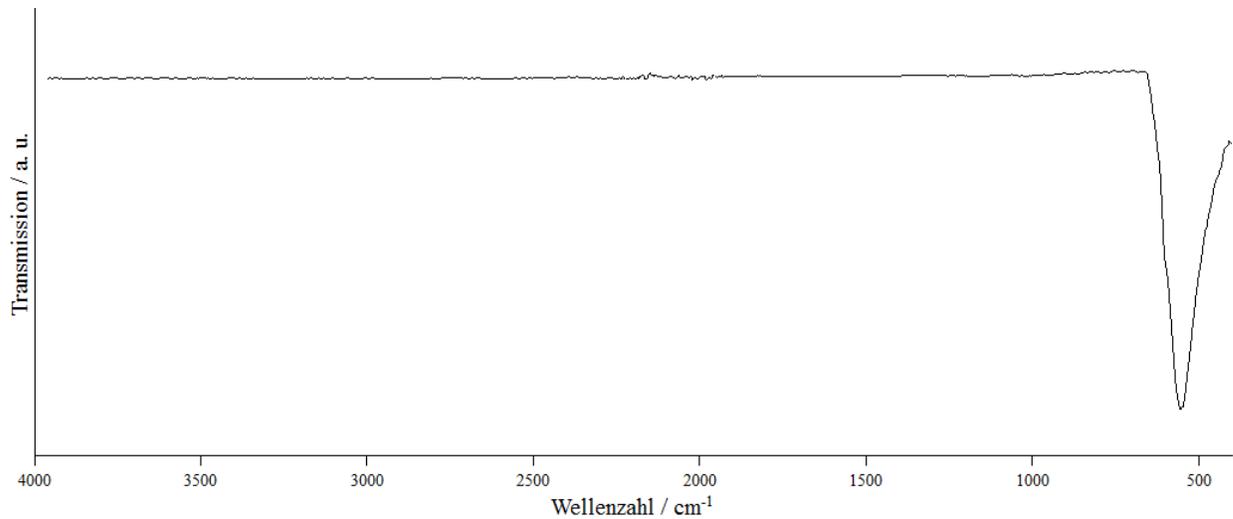


Abbildung 252. ATR-IR-Spektrum von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, gemessen auf einem Diamantkristall.

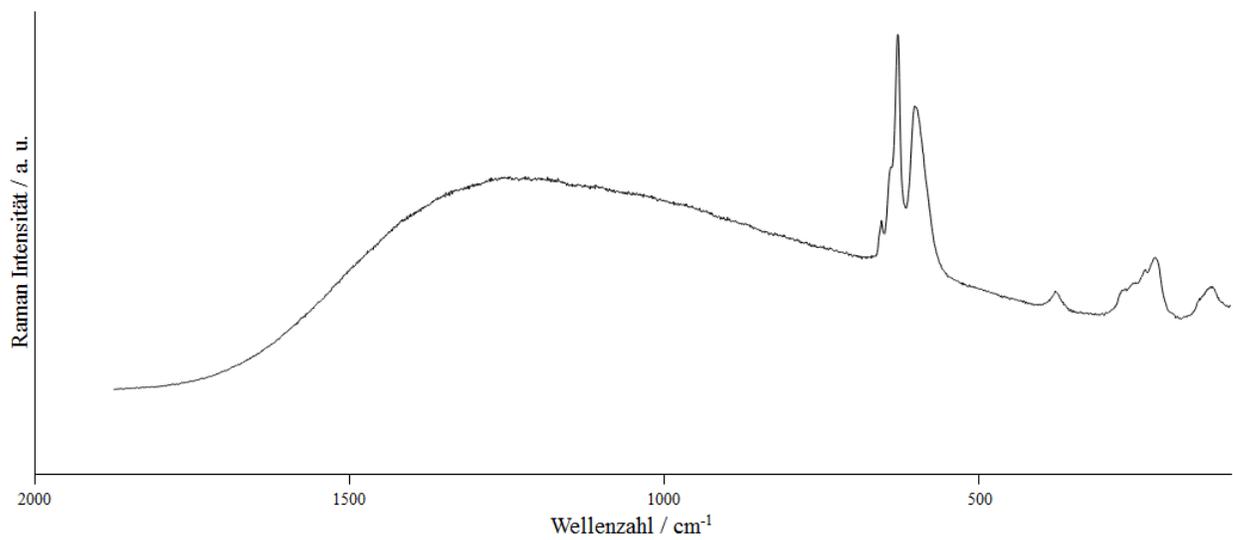


Abbildung 253. Raman-Spektrum von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, gemessen mit dem 785 nm Laser. Die Maxima der Banden liegen bei 660, 633 (mit einer Schulter), 601, 380, 220 (mit vielen kleinen Maxima auf dieser Bande) und 133 cm⁻¹.

Desweiteren wurden CHARDI-Rechnungen durchgeführt. Hierbei wurde für das Pt-Atom eine Ladung von 4,45 und für das Ag-Atom 2,77 bestimmt, was mit den aus der Kristallstruktur angenommenen Oxidationsstufen von +IV für die Pt-Atome und +III für die Ag-Atome eine ausreichende genaue Übereinstimmung liefert. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind Tabelle 25 zu entnehmen. Die Effektive Koordinationszahl (ECoN) für das Ag-Atom beträgt 5,25, da die Abstände der Ketten zu den F-Atomen der $[\text{PtF}_6]^{2-}$ -Oktaeder mit etwa 2,6–3 Å in einem Bereich sind in welchem sie für diese Rechnung ebenfalls berücksichtigt werden.

Tabelle 25. Ergebnisse der CHADI-Rechnungen für $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, bestimmte Koordinationszahlen aus der Kristallstruktur (KZ), effektive berechnete Koordinationszahlen (ECoN), mittlerer fiktiver Ionenradius (MEFIR), angenommene Oxidationsstufe und berechnete Ladungsdichte.

Atom	KZ	ECoN	MEFIR / Å	Oxidationsstufe	CHARDI
Ag	3 (+4)	5,25	1,016	+III	2,77
Pt	6	5,99	0,737	+V	4,45
F1	1	3,00	1,183 / 1,547	-I	-1,38
F2	1	1,00	1,204	-I	-0,69
F3	1	1,00	1,195	-I	-0,83
F4	1	1,00	1,396	-I	-0,69
F5	2	1,98	1,384	-I	-1,41

Das von gemörserten Kristallen aufgenommene Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 254) stimmt in keinsten Weise mit den für den Einkristall simulierten Reflexlagen überein. Daher lässt sich eine Phasenumwandlung aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen der Messungen nicht ausschließen. Deshalb wurde ein Pulverröntgendiffraktogramm bei 100 K aufgenommen, was jedoch keine Veränderung zu dem bei Raumtemperatur erhaltenen aufwies. Aufgrund dessen ist es aktuell nicht möglich zu sagen, welche Kristallstruktur $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$ bei Raumtemperatur aufweist. Auch nicht auszuschließen ist, dass in dem aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramm Verunreinigungen, wie beispielsweise eine Cs-Verbindung, vorhanden sind. Daher wäre eine Reproduktion dieser Verbindung, insbesondere ohne die versehentliche Reaktion mit der Ampullenwand anzustreben. Hierbei könnte erneut die Umsetzung von "CsAgAuF₇" mit metallischem Platin durchgeführt werden, jedoch sollte eine Synthese auch ohne den Umweg über "CsAgAuF₇" und daher ohne Verunreinigungen des Produkts mit einer Cs-Verbindung möglich sein. Eine direkte Fluorierung, beispielsweise aus PtCl_2 und AgF zu $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, könnte mög-

lich sein, denn, beispielsweise $\text{Na}_2[\text{PtF}_6]$ wurde durch direkte Fluorierung bei $450\text{ }^\circ\text{C}$, ausgehend von $(\text{NH}_4)_2[\text{PtF}_6]$ und NaCl , erhalten.^[504] Um $\text{Ag}(\text{III})$ -Ionen zu erzeugen ist die Temperatur ebenso ausreichend hoch, was bei der Synthese der Alkalimetalltetrafluoridoargentate(III) gezeigt wurde.^[497] Eine andere Möglichkeit könnte die Darstellung von AgF_3 , welche bereits in Kapitel 6.1 angegeben wurde, und die Umsetzung von diesem mit PtF_4 bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Pt-Ampulle sein. Das hierfür benötigte PtF_4 kann durch die Reaktion von Pt-Pulver mit stöchiometrischen Mengen verdünntem F_2 ($\text{Pt}:\text{F} \approx 1:4$) bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Monelautoklaven erhalten werden.^[506]

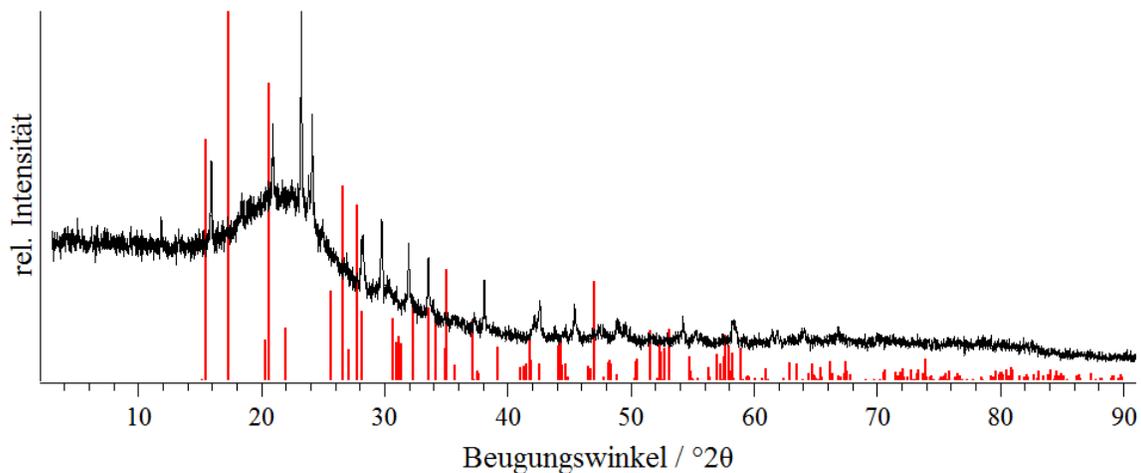


Abbildung 254. Pulverröntgendiffraktogramm von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$, gemessen in einer $0,3\text{ mm}$ Kieselglas-Kapillare. In rot sind die berechneten Reflexpositionen und -intensitäten aus dem Einkristall (100 K) dargestellt.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die beiden Tetrafluoridoargentate(III) NaAgF_4 und KAgF_4 konnten erfolgreich reproduziert werden, was anhand von Pulverröntgendiffraktometrie und IR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Die schweren homologen RbAgF_4 und CsAgF_4 wurden vermutlich ebenfalls erhalten, so decken sich die IR-Spektren weitestgehend mit denen aus der Literatur^[497] und die *Raman*-Spektren sind ebenfalls plausibel. RbAgF_4 scheint nicht isotyp zu RbAuF_4 und den leichteren NaAgF_4 und KAgF_4 im KBrF_4 -Typ zu kristallisieren, da in mehreren dargestellten Proben ein Reflex eindeutig aufspaltet und daher eher eine orthorhombische Kristallstruktur anzunehmen ist. Eine Strukturbestimmung konnte jedoch anhand der aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramme nicht durchgeführt werden, so dass erneut eine Röntgenbeugung, im besten Fall an Einkristallen, gemessen werden sollten. Die in der Literatur angegebene Elementarzelle von CsAgF_4 ^[497] erscheint aufgrund vieler zusätzlich indizierter Reflexe, welche in der hier dargestellten Probe nicht vorhanden sind, unwahrscheinlich. Jedoch kann auch kein Strukturvorschlag aufgrund des aufgenommenen Pulverröntgendiffraktogramms gegeben werden, wenn auch eine isotype Kristallstruktur zu CsAuF_4 naheliegend ist. Daher ist es auch bei dieser Verbindung erstrebenswert Einkristalle für eine Strukturbestimmung zu erhalten. Diese könnten, für alle Verbindungen der Zusammensetzung AAgF_4 ($A = \text{Na–Cs}$) durch anschließendes Tempern einer phasenrein erhaltenen mikrokristallinen Probe in einer Goldampulle erhalten werden.

Die Substitution eines Au-Atoms in den Verbindungen $\text{Ba}[\text{AuF}_4]_2$, $\text{Mg}[\text{AuF}_4]_2$ sowie CsAu_2F_7 durch ein Ag-Atom gelang nicht und führte in allen Fällen zu keiner vollständigen Oxidation der Silber-Ionen. Diese konnte in allen Versuchen als eine Ag(II)-Verbindung nachgewiesen werden. Daher scheinen hier nicht stark genug oxidierende Bedingungen geherrscht zu haben, so dass eine Fluorierung bei höheren Temperaturen oder Drücken sinnvoll wäre.

Bei dem Versuch $\text{Mg}[\text{AuF}_4][\text{AgF}_4]$ darzustellen ist $\text{AgF}[\text{AuF}_4]$ als Nebenprodukt entstanden, welches auch gezielt durch direkte Fluorierung erhalten werden konnte. Dies ist ein leichter Zugang als die bisher in wasserfreier HF durchgeführte Synthese.^[480] Eine Strukturbestimmung aus Pulverdaten erscheint bei dieser Verbindung, welche vermutlich isotyp zu $\text{CuF}[\text{AuF}_4]$ in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert,^[480] äußerst schwer, so dass Einkristalle, durch Tempern in einer Goldampulle, dargestellt werden sollten.

Bei dem Versuch "CsAgAuF₇" zu erhalten, konnte AgF₂ in der Probe, jedoch auch einige nicht zuzuordnende Reflexe, beobachtet werden. Eine Indizierung führt zu mehreren möglichen Elementarzellen, wobei eine Strukturbestimmung aufgrund der vorliegenden Pulverdaten zu keinem plausiblen Ergebnis führte. Aufgrund der IR- und *Raman*-Spektren kann angenommen werden, dass sowohl [AgF₄][−] als auch [AuF₄][−]-Anionen in der erhaltenen Probe vorhanden sind, weshalb weitere Versuche, insbesondere eine Kristallzucht bei erhöhten Temperaturen in einer Goldampulle, vielversprechend sind.

Bei dem Versuch des Temperns von "CsAgAuF₇" in einer Platinampulle, scheint die Oxidationskraft des dreiwertigen Golds so stark zu sein, dass dieses das Platin oxidierte. So konnte das [AgF₂]₂[PtF₆] in Form von roten Kristallen erhalten und dessen Kristallstruktur bestimmt werden. In dieser kommt das wohl bekannte [PtF₆]^{2−}-Anion neben dem bisher nicht beschriebenen [AgF₂]⁺-Kation, welches durch μ_2 -verbrückte F-Atome unendliche Stränge bildet, vor. Die Elemente wurden mittels μ RFA bestätigt und die Verbindung mittels Schwingungsspektroskopie charakterisiert. Hierbei wurden die [PtF₆]^{2−}-Anionen eindeutig zugeordnet und es wird angenommen, dass die restlichen Banden den Kationensträngen zuzuordnen sind. Zur Zuordnung der Banden wurden bereits quantenchemische Rechnungen begonnen, welche bisher jedoch zu keinem Ergebnis führten. CHARDI-Rechnungen bestätigen die zugeordneten Oxidationsstufen von Ag(III), Pt(+IV) und F(−I). Aufgrund der hier dargestellten Verbindung, in welcher das Ag(III)-Ion in Form des [AgF₂]⁺-Kations vorkommt, stellt sich die Frage ob dieses Kation auch mit anderen starken Fluoridionenakzeptoren erhalten werden kann. Daher wäre die Umsetzung von beispielsweise AsF₅ und SbF₅ mit AgF₃ ebenfalls eine mögliche Synthese zum Erhalt eines solchen Kations und sollte in folgenden Arbeiten durchgeführt werden.

7. Literaturangaben

- [1] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 1687–1689.
- [2] L. Zhang, L. Xi, Y. Pan, Y. Jia, M. Wu, H. Lian, J. Lin, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 16516–16523.
- [3] Iogos82 (Schnitt), Cepheiden (Rechtschreibkorrektur), Degreen (Urheber), *Wikipedia.de Datei: LED Weiss Phosphor2.Svg. Diese Datei Ist Unter Der Creative- Commons-Lizenz „Namensnennung – Weitergabe Unter Gleichen Bedingungen 2.0 Deutschland“ Lizenziert. Die Datei Wurde in Das .Png-Format Umgewandelt.*, **2017**.
- [4] D. Chen, Y. Zhou, J. Zhong, *RSC Adv.* **2016**, 6, 86285–86296.
- [5] J. W. Moon, B. G. Min, J. S. Kim, M. S. Jang, K. M. Ok, K.-Y. Han, J. S. Yoo, *Opt. Mater. Express* **2016**, 6, 782.
- [6] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.* **2014**, 13, 891–896.
- [7] S. Adachi, T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 023512.
- [8] Q. Zhou, L. Dolgov, A. M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M. D. Dramićanin, M. G. Brik, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 2652–2671.
- [9] S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, 9, 016001.
- [10] J. K. Bowmaker, H. J. Dartnall, *J. Physiol.* **1980**, 298, 501–511.
- [11] D. Meschede, Ed., *Gerthsen Physik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**.
- [12] BenRG, *Wikipedia.de, File:CIExy1931.Svg, Public Domain, Htps://Commons.Wikimedia.Org/w/Index.Php?Curid=7889658*, **2021**.
- [13] C. Stoll, J. Bandemehr, F. Kraus, M. Seibald, D. Baumann, M. J. Schmidberger, H. Hupertz, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5518–5523.
- [14] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 013525.
- [15] Z. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Q. Zhou, H. Tan, Q. Zhang, J. Peng, *RSC Adv.* **2015**, 5, 58136–58140.
- [16] T. Takahashi, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, E183.
- [17] S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, 5, R206–R210.
- [18] Y. Arai, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, J179.
- [19] S. Adachi, T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 013516.
- [20] L. Helmholz, M. E. Russo, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 5455–5470.
- [21] S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, 57, 022601.
- [22] Y. Arai, S. Adachi, *J. Lumin.* **2011**, 131, 2652–2660.
- [23] C. Jiang, M. G. Brik, A. M. Srivastava, L. Li, M. Peng, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 247–255.
- [24] A. G. Paulusz, *J. Lumin.* **1978**, 17, 375–384.
- [25] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, J58.
- [26] R. Kasa, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2012**, 112, 013506.
- [27] L. Y. Wang, E. H. Song, Y. Y. Zhou, T. T. Deng, S. Ye, Q. Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 7253–7261.
- [28] Q. Zhou, H. Tan, Y. Zhou, Q. Zhang, Z. Wang, J. Yan, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 7443–7448.
- [29] Z. Yang, Q. Wei, M. Rong, Z. Yang, Z. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 9451–9456.
- [30] S. Adachi, H. Abe, R. Kasa, T. Arai, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 159, J34–J37.
- [31] L. Xi, Y. Pan, M. Zhu, H. Lian, J. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 9255–9263.

- [32] M. Zhu, Y. Pan, X. Chen, H. Lian, J. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 4983–4993.
- [33] M.-H. Fang, W.-L. Wu, Y. Jin, T. Lesniewski, S. Mahlik, M. Grinberg, M. G. Brik, A. M. Srivastava, C.-Y. Chiang, W. Zhou, D. Jeong, S. H. Kim, G. Leniec, S. M. Kaczmarek, H.-S. Sheu, R.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1797–1801.
- [34] Y. Jin, R. Liu, G. Chen, Y. Liu, X. Ma, L. Shao, L. Wang, *J. Rare Earths* **2016**, *34*, 1173–1178.
- [35] M. Kim, W. B. Park, B. Bang, C. H. Kim, K.-S. Sohn, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 1044–1050.
- [36] H. Tan, M. Rong, Y. Zhou, Z. Yang, Z. Wang, Q. Zhang, Q. Wang, Q. Zhou, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9654–9660.
- [37] Q. Wei, Z. Yang, Z. Yang, Q. Zhou, Z. Wang, *ESC J. Solid State Sci. Technol.* **2018**, *7*, R39–R41.
- [38] D. Chen, Y. Liu, J. Chen, H. Huang, J. Zhong, Y. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 1321–1329.
- [39] M. Kim, W. B. Park, J.-W. Lee, J. Lee, C. H. Kim, S. P. Singh, K.-S. Sohn, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6936–6944.
- [40] L. Xi, Y. Pan, S. Huang, H. Lian, J. Lin, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5614–5621.
- [41] M. Zhu, Y. Pan, L. Xi, H. Lian, J. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10241–10250.
- [42] D. Sekiguchi, J. Nara, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 183516.
- [43] D. Sekiguchi, S. Adachi, *Opt. Mater.* **2015**, *42*, 417–422.
- [44] R. Hoshino, T. Nakamura, S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, R37–R43.
- [45] D. Sekiguchi, S. Adachi, *ESC J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *3*, R60–R64.
- [46] L. Qin, P. Cai, C. Chen, J. Wang, H. J. Seo, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 49473–49479.
- [47] M. Gu, Y. Tian, C. Cui, P. Huang, L. Wang, Q. Shi, *Mater. Res. Bull.* **2018**, *107*, 242–247.
- [48] R. Hoshino, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 213502.
- [49] R. Hoshino, S. Adachi, *J. Lumin.* **2015**, *162*, 63–71.
- [50] R. Hoshino, S. Adachi, *Opt. Mater.* **2015**, *48*, 36–43.
- [51] R. Hoshino, S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi, *J. Lumin.* **2017**, *184*, 160–168.
- [52] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [53] C. D. Flint, *J. Mol. Spec.* **1971**, *37*, 414–422.
- [54] M. G. Brik, A. M. Srivastava, *J. Lumin.* **2013**, *133*, 69–72.
- [55] S. Adachi, *J. Lumin.* **2018**, *197*, 119–130.
- [56] J. E. Murphy, F. Garcia-Santamaria, A. A. Setlur, S. Sista, *Dig. Tech. Pap. - SID Int. Symp.* **2015**, *46*, 927–930.
- [57] T. Arai, S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 092401.
- [58] S. L. Chodos, A. M. Black, C. D. Flint, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 4816–4824.
- [59] H. Zhu, C. C. Lin, W. Luo, S. Shu, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R.-S. Liu, X. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4312.
- [60] C. Liao, R. Cao, Z. Ma, Y. Li, G. Dong, K. N. Sharafudeen, J. Qiu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 3552–3556.
- [61] J. H. Oh, H. Kang, Y. J. Eo, H. K. Park, Y. R. Do, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 607–615.
- [62] B.-E. Yeo, Y.-S. Cho, Y.-D. Huh, *Opt. Mater.* **2016**, *51*, 50–55.
- [63] H. F. Sijbom, J. J. Joos, L. I. D. J. Martin, K. Van den Eeckhout, D. Poelman, P. F. Smet, *ESC J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, R3040–R3048.
- [64] M. J. Lee, Y. H. Song, Y. L. Song, G. S. Han, H. S. Jung, D. H. Yoon, *Mater. Lett.* **2015**, *141*, 27–30.

- [65] L. Huang, Y. Zhu, X. Zhang, R. Zou, F. Pan, J. Wang, M. Wu, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1495–1502.
- [66] Z. Hou, X. Tang, X. Luo, T. Zhou, L. Zhang, R.-J. Xie, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2741–2746.
- [67] S. Zhang, H. Wei, Y. Zhou, X. Wang, L. Xu, H. Jiao, *Opt. Mater.* **2018**, *86*, 165–171.
- [68] R. Hoppe, K.-H. Wandner, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *23*, 589–592.
- [69] R. F. Weinland, O. Lauenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, *20*, 40–45.
- [70] H. Bode, H. Jenssen, F. Bandte, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 304–304.
- [71] B. Cox, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3251.
- [72] P. Bukovec, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **1983**, *23*, 579–587.
- [73] E. Huss, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* **1950**, *262*, 25–32.
- [74] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 48–50.
- [75] L. B. Asprey, M. J. Reisfeld, N. A. Matwiyoff, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *34*, 361–369.
- [76] D. S. Novotny, G. D. Sturgeon, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 455–461.
- [77] Z. Mazej, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 75–80.
- [78] Z. Mazej, K. Lutar, B. Zemva, *Acta Chim.Slov.* **1999**, *46*, 229–238.
- [79] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [80] G. Agricola, *Bermannuns, Sive De Re Metallica*, Basel, **1530**.
- [81] J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl, F. Kraus, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7968–7971.
- [82] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, *102*, 1543–1544.
- [83] W. L. Argo, F. C. Mathers, B. Humiston, C. O. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1918**, *23*, 348–355.
- [84] J. F. Ellis, G. F. May, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 133–147.
- [85] O. Glemser, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *33*, 45–69.
- [86] E. Frémy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1855**, *40*, 966–968.
- [87] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3721–3722.
- [88] H. Moissan, *Le Fluor et Ses Composes*, G. Steinheil, Paris, **1900**.
- [89] E. Frémy, *Ann. Chim. Phys.* **1856**, *47*, 5–50.
- [90] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1813**, *103*, 263–279.
- [91] K. Matsumoto, K. Shima, T. Sugimoto, T. Inoue, R. Hagiwara, *Angewandte Chemie International Edition n.d.*, *n/a*, DOI <https://doi.org/10.1002/anie.202016463>.
- [92] O. Ruff, E. Ascher, J. Fischer, F. Laass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *176*, 258–270.
- [93] O. Ruff, A. Braidà, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *214*, 81–90.
- [94] T. Drews, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2106–2110.
- [95] M. Schmeisser, P. Sartori, D. Naumann, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 590–593.
- [96] S. Hoyer, *Strukturchemie von Iodverbindungen in den Oxidationsstufen +1/7 bis +5*, Dissertation, Freie Universität Berlin, **2004**.
- [97] M. Schmeisser, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4214–4220.
- [98] O. Ruff, H. Krug, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 270–276.
- [99] P. Lebeau, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1905**, 1018–1020.
- [100] P. Lebeau, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, *9*, 241–263.
- [101] D. F. Smith, *Science* **1963**, *141*, 1039–1040.
- [102] O. Ruff, W. Menzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *202*, 49–61.
- [103] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1891**, *6*, 224–232.
- [104] O. Ruff, R. Keim, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *193*, 176–186.

- [105] R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1315–1327.
- [106] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1957**, *11*, 339–380.
- [107] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539–560.
- [108] D. Naumann, *Fluor und Fluorverbindungen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1980**.
- [109] K. O. Christe, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 741–745.
- [110] J. F. Lehmann, G. J. Schrobilgen, K. O. Christe, A. Kornath, R. J. Suontamo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6905–6921.
- [111] G. J. Schrobilgen, Fluorocations of Krypton, Xenon and Bromine(VII), Dissertation, McMaster University (Canada), **1973**.
- [112] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1230–1235.
- [113] J. D. Clark, *Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants*, Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, **1972**.
- [114] A. Dadiou, R. Damm, E. W. Schmidt, *Raketentreibstoffe*, Springer, Wien, New York, **1968**.
- [115] K. O. Christe, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 212–219.
- [116] G. Frenking, W. Koch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4513–4517.
- [117] K. O. Christe, J. P. Guertin, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 905–908.
- [118] P. Pröhm, J. R. Schmid, K. Sonnenberg, P. Voßnacker, S. Steinhauer, C. J. Schattenberg, R. Müller, M. Kaupp, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16002–16006.
- [119] J. H. Miller, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 988–992.
- [120] R. Minkwitz, R. Bröchler, R. Ludwig, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4280–4283.
- [121] X. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 491–500.
- [122] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, M. A. Petrie, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *88*, 185–189.
- [123] K. O. Christe, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 313–318.
- [124] B. Scheibe, R. Haiges, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, U. Müller, K. O. Christe, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4483–4496.
- [125] E. D. Whitney, R. O. MacLaren, C. E. Fogle, T. J. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2583–2586.
- [126] B. Scheibe, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1319–1324.
- [127] B. Scheibe, A. J. Karttunen, U. Müller, F. Kraus, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 18272–18276.
- [128] A. A. Woolf, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2865–2871.
- [129] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1467–1470.
- [130] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, M. R. Buchner, M. Conrad, F. Kraus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14640–14644.
- [131] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1852–1858.
- [132] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1936–1938.
- [133] S. Ivlev, P. Woidy, V. Sobolev, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2846–2850.
- [134] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, R. V. Ostvald, F. Kraus, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12040–12043.
- [135] J. Bandemehr, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, DOI 10.1002/ejic.202000875.
- [136] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4711–4716.
- [137] K. O. Christe, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 391–393.
- [138] K. O. Christe, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2879–2885.

- [139] K. O. Christe, X. Zhang, J. A. Sheehy, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6338–6348.
- [140] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. V. Chirakal, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3506–3511.
- [141] M. D. Lind, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 608–612.
- [142] A. Vij, F. S. Tham, V. Vij, W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6397–6403.
- [143] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1528–1529.
- [144] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2174–2177.
- [145] S. P. Beaton, D. W. A. Sharp, A. J. Perkins, I. Sheft, H. H. Hyman, K. Christe, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2174–2176.
- [146] K. O. Christe, J. P. Guertin, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 626–628.
- [147] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1215–1219.
- [148] A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 323–324.
- [149] A. R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 635–648.
- [150] K. O. Christe, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1783–1788.
- [151] E. Goreschnik, Z. Mazej, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, *62*, 59–60.
- [152] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 844–845.
- [153] A. Ellern, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 234–237.
- [154] G. Brauer, *Handbuch Der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [155] M. L. Kyle, R. D. Pierce, L. F. Coleman, J. D. Arntzen, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1968**, *7*, 447–453.
- [156] M. B. Fichtl, Masterarbeit, Masterarbeit, Technische Universität München, **2010**.
- [157] I. Dwaine. Eubanks, F. J. Abbott, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1708–1709.
- [158] S. S. Rudel, Ammonolyse von Uranhalogeniden Und Beiträge Zur Chemie Der Platinfluoride, Kumulative Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2019**.
- [159] R. Kleinstein, *Glasbearbeitung Im Labor*, Umschau Verlag, Frankfurt Am Main, **1967**.
- [160] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, in *Technique of Inorganic Chemistry* (Eds.: H.B. Jonassen, A. Weissberger), Wiley, **1968**, pp. 273–289.
- [161] S. Ebnesajjad, Ed. , *13 - Safety, Disposal, and Recycling of Fluoropolymers*, William Andrew Publishing, Oxford, **2013**.
- [162] J. D. Corbett, *Inorg. Synth.* **n.d.**, *22*, 15–22.
- [163] W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, *258*, 221–226.
- [164] J. Bandemehr, Masterarbeit, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [165] C. Hebecker, Präparative Und Strukturelle Untersuchungen an Ternären Fluoriden von Zinn, Blei, Wismut Und Thalliumtrifluorid, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1966**.
- [166] E. Lingnau, *Mater. Corros.* **1956**, *7*, 634–641.
- [167] K. Hauße, *Materialwiss. Werkstofftech.* **1984**, *15*, 427–435.
- [168] “How To Make An Origami Box 01,” can be found under https://www.youtube.com/watch?v=fF_oV15x9_8, **2020**.
- [169] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *658*, 1–5.
- [170] M. Möbs, Untersuchungen Zur Photochemie von Fluor Und Seinen Verbindungen, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2020**.
- [171] H. S. Booth, J. T. Pinkston, *Chem. Rev* **1947**, *41*, 421–439.

- [172] O. Ruff, A. Braida, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 206, 59–64.
- [173] G. D. Oliver, J. W. Grisard, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 2705–2707.
- [174] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1017–1032.
- [175] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [176] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [177] *X-Area*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2011**.
- [178] *X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [179] *X-SHAPE Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1998**.
- [180] *XPREP*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1998**.
- [181] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [182] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [183] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [184] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2019**.
- [185] *APEX2*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2014**.
- [186] *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2000**.
- [187] Sebastian A. Baer, Untersuchungen Zu Reaktionen von Metall- Und Nichtmetallhalogeniden Im Lösungsmittel Flüssiges Ammoniak, Dissertation, Technische Universität München, **2012**.
- [188] *STOE WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [189] *ICDD (2003). PDF-2 2003 (Database)*, International Centre For Diffraction Data, Newton Square, PA, United States of America, **2003**.
- [190] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD)*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, **2017**.
- [191] G. Bergerhoff, I. D. Brown, in *Crystallographic Databases*, International Union Of Crystallography, Chester, **1987**, pp. 77–95.
- [192] A. Le Bail, *Powder Diffr.* **2005**, 20, 316–326.
- [193] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- [194] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, 229, 345–352.
- [195] H. Günzler, *IR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [196] **2009**.
- [197] *OPUS 7.2*, Bruker Optik GmbH, **2012**.
- [198] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [199] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [200] *Labspec Spectroscopy Suit Software*, HORIBA Scientific, **2000**.
- [201] *Tiamo 1.3*, Metrohm AG, Herisau, **2008**.
- [202] J. Strähle, E. Schweda, *Jander Blasius Lehrbuch Der Analytischen Und Präparativen Anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [203] *AccuPyc II 1340 V1.09*, Micromeritics Instrument Corp., **2013**.
- [204] R. Hogue, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 339, 68–69.
- [205] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49, 317–321.
- [206] M. Nespolo, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2016**, 72, 51–66.

- [207] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105–122.
- [208] R. Hoppe, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1979**, *150*, 23–52.
- [209] R. Hübenthal, *MAPLE Version 4.0*, Gießen, **1993**.
- [210] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 95–106.
- [211] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 196–206.
- [212] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7–16.
- [213] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [214] H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *286*, 136–141.
- [215] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1269–1278.
- [216] R. J. Hill, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 12–18.
- [217] W. Wilde, L. Kolditz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 205–216.
- [218] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **1970**, 397.
- [219] C. C. Underwood, C. D. McMillen, H. Chen, J. N. Anker, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 237–244.
- [220] J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1721–1726.
- [221] C. Hebecker, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 106.
- [222] J. Portier, F. Ménil, J. Grannec, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1969**, *269*, 327–330.
- [223] C. Keller, M. Salzer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2925–2934.
- [224] M. Mansmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *331*, 98–101.
- [225] O. Bock, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 987–992.
- [226] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 529–532.
- [227] R. B. Roof, *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 739–739.
- [228] J. L. Hoard, W. B. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3126–3129.
- [229] D. L. Deadmore, W. F. Bradley, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 186–189.
- [230] F. Demartin, C. M. Gramaccioli, I. Campostrini, P. Orlandi, *Can. Mineral.* **2008**, *46*, 447–453.
- [231] J. Bandemehr, J. Klippstein, S. I. Ivlev, M. Sachs, F. Kraus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2020**, *235*, 247–254.
- [232] O. Graudejus, F. Schrötter, B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 827–832.
- [233] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Mater. Res. Bull.* **1972**, *7*, 319–325.
- [234] O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1601–1608.
- [235] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1431–1440.
- [236] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Rev. Chim. Miner.* **1975**, *12*, 9–16.
- [237] Y. M. Korenev, P. I. Antipov, A. V. Novoselova, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, *25*, 1255–1260.
- [238] G. Benner, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 659–677.
- [239] E. A. Genkina, B. A. Maksimov, P. P. Fedorov, *Kristallografiya* **1994**, *39*, 422–425.
- [240] J. P. Laval, A. Abaouz, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 90–100.
- [241] A. Taoudi, A. Mikou, J.-P. Laval, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 1051–1062.
- [242] P. P. Fedorov, M. D. Val'kovskii, O. S. Bondareva, B. P. Sobolev, *Zh. Neorg. Khim.* **1993**, *38*, 1611–1613.
- [243] E. Caignol, J. Métin, R. Chevalier, J. C. Cousseins, D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, *25*, 399–411.

- [244] J. P. Laval, J. F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz, A. Yacoubi, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 389–396.
- [245] J. F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, J. P. Laval, P. Hagenmüller, *Mater. Res. Bull.* **1994**, *29*, 405–514.
- [246] A. I. Popov, M. D. Val'kovskii, P. P. Fedorov, Y. M. Kiselev, *Zh. Neorg. Khim.* **1991**, *36*, 842–846.
- [247] Z. Wang, N. Wang, Z. Yang, Z. Yang, Q. Wei, Q. Zhou, H. Liang, *J. Lumin.* **2017**, *192*, 690–694.
- [248] L. Meddar, M. El-Ghozzi, D. Avignant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 565–570.
- [249] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 205–211.
- [250] M. H. Kettani, D. Avignant, J. Metin, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 2207–2210.
- [251] J. P. Laval, A. Abaouz, *J. Solid State Chem.* **1992**, *101*, 18–25.
- [252] H. Bialowons, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1187–1194.
- [253] M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 993–1000.
- [254] K.-H. Wandner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 123–135.
- [255] J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 402–404.
- [256] M. Molinier, W. Massa, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1992**, *47*, 783–788.
- [257] S. Åsbrink, A. Waskowska, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, *31*, 747–755.
- [258] R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 276–289.
- [259] G. F. Schäfer, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1986**, *175*, 269–276.
- [260] J. A. A. Ketelaar, W. Vedder, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 654–654.
- [261] E. Hinteregger, K. Wurst, N. Niederwieser, G. Heymann, H. Huppertz, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 77–82.
- [262] C. Cipriani, *Rend. Soc. Mineral. Ital.* **1955**, *11*, 58–77.
- [263] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr.* **1935**, *92*, 155–156.
- [264] C. W. Brandt, W. I. Taylor, B. R. Thomas, R. L. Martin, F. T. Farmer, T. Rigg, J. Weiss, L. Chierici, R. Passerini, D. N. Waters, L. A. Woodward, B. Cox, W. V. Farrar, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3245–3254.
- [265] K. Recker, F. Wallrafen, K. Dupre, *Naturwissenschaften* **1988**, *75*, 156–157.
- [266] J. Glinnemann, H. E. King Jr, H. Schulz, Th. Hahn, S. J. La Placa, F. Dacol, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1992**, *198*, 177–212.
- [267] J. A. Ibers, *J. Phys. (Paris)* **1964**, *25*, 474–477.
- [268] J. H. Loehlin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 570–570.
- [269] C. Naulin, R. Bougon, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4155–4158.
- [270] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 n.d.*, *2*, 49.
- [271] W. Schütz, *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1936**, *31*, 292–308.
- [272] J. Rienmüller, Fluoride Der Haupt- Und Nebengruppen, Masterarbeit, Philipps-Universität, **2020**.
- [273] M. Malchus, M. Jansen, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 704–710.
- [274] R. Hoppe, K.-M. Rödder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 154–160.
- [275] A. Delaigue, J. C. Cousseins, *Rev. Chim. Miner.* **1972**, 789–798.
- [276] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1561–1563.
- [277] T. Fleischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 7–10.
- [278] H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 253–262.
- [279] W. Rüdorbf, J. Kandler, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *317*, 261–287.

- [280] G. Vidal-Valat, J.-P. Vidal, C. M. E. Zeyen, K. Kurki-Suonio, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35*, 1584–1590.
- [281] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 554–555.
- [282] F. Hund, K. Lieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *271*, 17–28.
- [283] D. Reinen, F. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 63–82.
- [284] D. N. Batchelder, R. O. Simmons, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2324–2328.
- [285] N. W. Thibault, *Am. Mineral.* **1944**, *29*, 327–362.
- [286] W. H. Baur, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 488–490.
- [287] I. D. Ratnikova, Y. M. Korenev, P. P. Fedorov, B. P. Sobolev, *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, *42*, 302–307.
- [288] P. P. Fedorov, I. V. Shishkin, I. P. Zibrov, O. V. Pil'gun, B. P. Sobolev, P. I. Fedorov, V. I. Shelyubskij, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1990**, *26*, 1948–1951.
- [289] G. Benner, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 33–42.
- [290] J. Adam, M. D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 951–951.
- [291] W. Massa, E. Herdtweck, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 509–512.
- [292] R. L. Davidovich, T. F. Levchishina, S. B. Ivanov, *Inorg. Mater.* **1975**, *11*, 1872–1875.
- [293] I. W. Forrest, A. P. Lane, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 265–269.
- [294] H. P. Kumar, S. Vidya, S. Kumar, C. Vijayakumar, S. Solomon, J. Thomas, *J. Asian Ceram. Soc.* **2014**, *3*, 64–69.
- [295] R. D. Wesley, C. W. DeKock, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3866–3877.
- [296] I. Oftedal, *Z. Phys. Chem.* **1929**, *5*, 272–291.
- [297] R. Papiernik, D. Mercurio, B. Frit, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 2347–2353.
- [298] J. Parker, A. Seddon, A. Clare, *Phys. Chem. Glasses* **1987**, *28*, 4–10.
- [299] A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **1985**, *41*, 91–93.
- [300] M. Bork, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1557–1563.
- [301] H. Von Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 337–347.
- [302] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [303] Y. Ito, K. Koto, *Solid State Ionics* **1983**, *9*, 527–530.
- [304] G. Brunton, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27*, 1944–1948.
- [305] V. Gaumet, M. El Ghozzi, D. Avignat, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 283–293.
- [306] H. Bode, G. Teufer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 18–25.
- [307] H. Bialowons, M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1227–1231.
- [308] J. Dexpert-Ghys, S. J. L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignat, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1043–1050.
- [309] M. C. Morris, F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. C. Panagiotopoulos, *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **1981**, *25*, 79.
- [310] J. A. Skarulis, J. B. Seibert, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*.
- [311] J. Fischer, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 925–930.
- [312] C. Stoll, M. Seibald, D. Baumann, J. Bandemehr, F. Kraus, H. Huppertz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 62–70.
- [313] J. H. Burns, R. D. Ellison, H. A. Levy, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, *24*, 230–237.

- [314] R. Papiernik, B. Frit, B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 400–436.
- [315] R. E. Thoma, H. Insley, H. A. Friedman, G. M. Hebert, *J. Chem. Eng. Data* **1965**, *10*, 219–230.
- [316] P. Fischer, W. Hälgl, D. Schwarzenbach, H. Gamsjäger, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 1683–1689.
- [317] L. Kolditz, W. Wilde, W. Hilmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *512*, 48–58.
- [318] R. Steudel, *Chemie Der Nichtmetalle*, Walter De Gruyter, Berlin, Boston, **2014**.
- [319] D. R. Howlett, *J. Appl. Crystallogr.* **1972**, *5*, 378–379.
- [320] C. Cipriani, *Period. Mineral.* **1955**, *24*, 361–375.
- [321] G. D. Brunton, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 2161–2162.
- [322] K. H. Jack, R. Maitland, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 232–232.
- [323] K. H. Jack, R. Maitland, *Proc. Chem. Soc.* **1957**, 232–232.
- [324] K. Lascelles, R. A. J. Shelton, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1972**, *29*, 109–111.
- [325] L. L. Handy, N. W. Gregory, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1314–1314.
- [326] H. G. von Schnering, B.-H. Brand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 159–168.
- [327] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 254–255.
- [328] H. W. Mayer, D. Reinen, G. Heger, *J. Solid State Chem.* **1983**, *50*, 213–224.
- [329] F. Steffens, D. Reinen, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1976**, *31*, 894–896.
- [330] V. Propach, F. Steffens, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1978**, *33*, DOI 10.1515/znb-1978-0304.
- [331] B. G. Müller, R. Hoppe, *Mater. Res. Bull.* **1972**, *7*, 1297–1306.
- [332] B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 387–391.
- [333] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 130–136.
- [334] B. Mehlhorn, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 180–188.
- [335] W. Massa, V. Burk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **119AD**, *516*, 1984.
- [336] E. Müller, P. Koppe, *Z. Anorg. Chem.* **1910**, *68*, 160–164.
- [337] W. Büssen, K. Herrmann, *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 458–468.
- [338] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *590*, 18–22.
- [339] F. M. Chang, M. Jansen, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1984**, *169*, 295–298.
- [340] M. Malchus, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1846–1854.
- [341] R. Scholder, H. V. Bunsen, F. Kindervater, W. Zeiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 268–279.
- [342] H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 536–559.
- [343] A. J. Tasiopoulos, N. C. Harden, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 133–143.
- [344] M. T. Colomer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *67*, 135–144.
- [345] C. P. Prabhakaran, S. Sarasukutty, *Thermochim. Acta* **1984**, *82*, 391–395.
- [346] L. W. Hessel, C. Romers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 545–552.
- [347] M. Müller, M. R. Buchner, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9321–9325.
- [348] O. Waldmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2550–2566.
- [349] E. J. L. McInnes, C. Anson, A. K. Powell, A. J. Thomson, S. Poussereau, R. Sessoli, *Chem. Commun.* **2001**, 89–90.
- [350] X.-Y. Zheng, Y.-H. Jiang, G.-L. Zhuang, D.-P. Liu, H.-G. Liao, X.-J. Kong, L.-S. Long, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18178–18181.
- [351] F. Xu, H. N. Miras, R. A. Scullion, D.-L. Long, J. Thiel, L. Cronin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 11609.

- [352] L. G. Christie, A. J. Surman, R. A. Scullion, F. Xu, D.-L. Long, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12741–12745.
- [353] I. A. Kühne, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1021–1024.
- [354] S. Schmidt, D. Prodius, G. Novitchi, V. Mereacre, G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9825.
- [355] M. Li, Y. Lan, A. M. Ako, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, G. Buth, A. K. Powell, Z. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11587–11594.
- [356] S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, A. G. DiPasquale, N. S. Dalal, A. L. Rheingold, E. del Barco, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9569–9582.
- [357] C. C. Beedle, K. J. Heroux, M. Nakano, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2200–2206.
- [358] R. T. W. Scott, C. J. Milios, A. Vinslava, D. Lifford, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2006**, 3161–3163.
- [359] M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4203–4209.
- [360] M. Manoli, A. Prescimone, A. Mishra, S. Parsons, G. Christou, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2007**, 532–534.
- [361] A. Vinslava, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3419–3430.
- [362] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117–2121.
- [363] S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1970**, *26*, 673–683.
- [364] K. Anzenhofer, J. J. Boer de, *Recl. Trav. Chim. Pays.-Bas* **1969**, *88*, 286–288.
- [365] J. Catterick, P. Thornton, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Eds.: H.J. Emeléus, A.G. Sharpe), Academic Press, **1977**, pp. 291–362.
- [366] B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature* **1965**, *205*, 694–695.
- [367] L. A. Harris, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 172–172.
- [368] R. E. Thoma, C. F. Weaver, T. N. McVay, H. A. Friedman, W. R. Grimes, *ORNL-2548, Oak Ridge National Laboratory*, Oak Ridge National Laboratory, **1956**.
- [369] V. Solomonik, A. Yachmenev, A. Smirnov, *J. Struct. Chem.* **2008**, *49*, 613–620.
- [370] P. A. W. Dean, D. F. Evans, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 698–701.
- [371] H. Hahn, W. Seemann, H.-L. Kohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *369*, 48–58.
- [372] Q. Zhou, Y. Zhou, Y. Liu, L. Luo, Z. Wang, J. Peng, J. Yan, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3055–3059.
- [373] P. Benkič, Z. Mazej, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1952–1957.
- [374] A. S. Radtke, G. E. Brown, *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 885–888.
- [375] A. Oudahmane, M. El Ghozzi, D. Avignat, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2012**, *68*, i23.
- [376] H. L'Helgoualch, M. Poulain, J. P. Rannou, J. Lucas, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1971**, *272*, 1321–1324.
- [377] P. Bukovec, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *38*, 107–114.
- [378] Y. M. Korenev, I. D. Sorokin, N. A. Chirina, A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, *17*, 623–625.
- [379] P. J. Moehs, H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2115–2118.
- [380] R. Hoppe, V. Wilhelm, B. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 1–9.

- [381] M. Poulain, J. Lucas, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1970**, 822–824.
- [382] B. R. Hester, J. C. Hancock, S. H. Lapidus, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 823–831.
- [383] J. Xu, L. Hu, Y. Song, F. Han, Y. Qiao, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 5385–5388.
- [384] A. V. Gerasimenko, K. A. Gaivoronskaya, A. B. Slobodyuk, N. A. Didenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1785–1792.
- [385] J.-P. Laval, R. Mayet, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2018**, *74*, 229–235.
- [386] J.-P. Laval, D. Mercurio Lavaud, B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, *11*, 742–750.
- [387] J.-P. Besse, M. Capestan, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1968**, 912–914.
- [388] Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, H. T. (Bert) Hintzen, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9143–9161.
- [389] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [390] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *159*, E11–E17.
- [391] J. Bandemehr, M. Conrad, F. Kraus, *Acta Cryst E, Acta Cryst Sect E, Acta Crystallogr E, Acta Crystallogr Sect E, Acta Crystallogr E Crystallographic Communications, Acta Crystallogr Sect E Crystallographic Communications* **2016**, *72*, 1211–1213.
- [392] S. Llorente, F. Goubard, P. Gredin, D. Bizot, J. Chassaing, M. Quarton, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1538–1542.
- [393] R. Hoppe, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 437–440.
- [394] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *293*, 251–263.
- [395] J. C. Hancock, K. W. Chapman, G. J. Halder, C. R. Morelock, B. S. Kaplan, L. C. Gallington, A. Bongiorno, C. Han, S. Zhou, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3912–3918.
- [396] D. H. Brown, K. R. Dixon, R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1559–1560.
- [397] W. Klemm, E. Huss, R. Hoppe, E. Weise, W. Brandt, *Forschungsber. Wirtschaft.-Verkehrminist. Nordrhein-Westfalen* **1955**, *160*, 25–38.
- [398] P. A. Troshin, O. V. Boltalina, N. V. Polyakova, Z. E. Klinkina, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *110*, 157–163.
- [399] J. Bandemehr, C. Stoll, G. Heymann, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, M. Conrad, H. Huppertz, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 882–888.
- [400] A. Tressaud, J.-M. Dance, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1974**, *278*, 463–465.
- [401] F. Kraus, S. I. Ivlev, J. Bandemehr, M. Sachs, C. Pietzonka, M. Conrad, M. Serafin, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1481–1489.
- [402] H. Meinert, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 41–57.
- [403] E. B. R. Prideaux, *J. Chem. Soc., Trans.* **1906**, *89*, 316–332.
- [404] A. G. Sharpe, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1948**, *0*, 2135–2138.
- [405] A. A. Opalovskii, *Russ. Chem. Rev.* **1967**, *36*, 711–725.
- [406] H. J. Emeléus, V. Gutmann, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2979–2982.
- [407] V. Gutmann, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1046–1050.
- [408] H. J. Emeléus, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1950**, 164–168.
- [409] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2296–2299.
- [410] Sharpe, A. G., *J. Chem. Soc.* **1950**, 2907–2908.
- [411] A. J. Edwards, K. O. Christe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 175–177.
- [412] D. H. Brown, K. R. Dixon, D. W. A. Sharp, *Chem. Commun.* **1966**, *18*, 654–655.

- [413] M. F. A. Dove, P. Benkič, C. Platte, T. J. Richardson, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *110*, 83–86.
- [414] S. Ivlev, V. Sobolev, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, T. Müller, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6261–6267.
- [415] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Chumaevsky, O. A. Krasnyanskaya, A. T. Sadikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, *32*, 619–622.
- [416] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Chumaevsky, O. A. Krasnyanskaya, A. T. Sadikova, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, *32*, 1007–1012.
- [417] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 493–495.
- [418] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 380–380.
- [419] W. G. Sly, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 378–379.
- [420] A. Chrétien, P. Bouy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1958**, *246*, 2493–2495.
- [421] I. Sheft, A. F. Martin, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1557–1559.
- [422] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, R. Ostvald, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2593–2598.
- [423] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1526–1527.
- [424] V. F. Sukhoverkhov, N. D. Takanova, A. A. Uskova, *Zh. Neorg. Khim.* **1976**, *21*, 2245–2249.
- [425] V. F. Sukhoverkhov, Ya. Moltashova, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, *25*, 3041–3045.
- [426] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1904–1906.
- [427] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4172–4175.
- [428] R. Hoppe, R. Homann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 193–198.
- [429] L. Stein, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *27*, 249–256.
- [430] S. I. Ivlev, P. Woidy, I. I. Zherin, R. V. Ostvald, F. Kraus, M. Yu. Voytenko, V. V. Shagalov, *Procedia Chem.* **2014**, *11*, 35–42.
- [431] A. M. Ellern, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, V. F. Sukhoverkhov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, *36*, 792–794.
- [432] J. B. Forsyth, C. C. Wilson, T. M. Sabine, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1989**, *45*, 244–247.
- [433] J.-C. Monier, R. Kern, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1955**, *241*, 69–71.
- [434] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5868–5885.
- [435] F. Ebert, H. Weitinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *210*, 269–272.
- [436] N. J. Calos, C. H. L. Kennard, R. L. Davis, *Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 305–307.
- [437] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 53–58.
- [438] P. Benkič, Z. Mazej, B. Žemva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1398–1399.
- [439] K. Knox, *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 507–508.
- [440] P. Charpin, H. Marquet-Ellis, H. Nguyen-Nghi, P. Plurien, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1972**, *275*, 1503–1506.
- [441] R. A. Frey, R. L. Redington, A. L. K. Aljibury, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 344–355.
- [442] I. R. Beattie, N. Cheetham, T. R. Gilson, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1910–1913.
- [443] A. I. Popov, M. D. Val'kovskii, Y. M. Kiselev, N. A. Chumaevskii, V. B. Sokolov, S. N. Spirin, *Zh. Neorg. Khim.* **1990**, *35*, 1970–1977.
- [444] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1914**, *89*, 468–489.
- [445] O. L. Keller, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 783–787.
- [446] O. L. Keller, A. Chetham-Strode, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 367–372.

- [447] G. Benner, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *48*, 219–227.
- [448] S. Siegel, *Acta Cryst.* **1952**, *5*, 683–684.
- [449] F. Averdunk, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 111–120.
- [450] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 982–983.
- [451] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [452] *TURBOMOLE V7.4, a Development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007.*, **2019**.
- [453] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291.
- [454] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [455] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [456] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
- [457] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [458] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, e1360.
- [459] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [460] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [461] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rérat, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204113.
- [462] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164101.
- [463] Z. Mazej, E. A. Goreshnik, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 7320–7325.
- [464] I. M. Shlyapnikov, E. A. Goreshnik, Z. Mazej, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 5246–5257.
- [465] Z. Mazej, E. Goreshnik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4503–4506.
- [466] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, O. Tamada, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *110*, 117–122.
- [467] P. Charpin, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1965**, *260*, 1914–1916.
- [468] J. Bandemehr, M. Sachs, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 64–70.
- [469] H. L. Deubner, M. Sachs, J. Bandemehr, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, J. Herritsch, J. M. Gottfried, J. M. N. Aman, J. Schmedt auf der Günne, F. Kraus, *Chem. Eur. J* **2019**, *25*, 15656–15661.
- [470] J. Linnera, S. I. Ivlev, F. Kraus, A. J. Karttunen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 284–291.
- [471] H. Ott, H. Seyfarth, *Z. Kristallogr.* **1928**, *67*, 430–433.
- [472] H. Ott, *Z. Kristallogr.* **1926**, *63*, 222–230.
- [473] R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *Monatsh. Chem.* **1971**, *102*, 1340–1350.
- [474] O. Ruff, M. Giese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *219*, 143–148.
- [475] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2592–2596.
- [476] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1545–1548.
- [477] B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4192–4198.
- [478] N. Bartlett, *Some Advances in High Oxidation-State Fluorine Chemistry of the Past Forty Years.*, Lawrence Berkeley National Laboratory, **1993**.
- [479] C. Shen, B. Žemva, G. M. Lucier, O. Graudejus, J. C. Allmann, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4570–4577.
- [480] W. J. Casteel, G. Lucier, R. Hagiwara, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 84–96.

- [481] Z. Mazej, E. Goreschnik, Z. Jagličić, B. Gawel, W. Łasocha, D. Grzybowska, T. Jaroń, D. Kurzydłowski, P. Malinowski, W. Koźminski, J. Szydłowska, P. Leszczyński, W. Grochala, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1702–1710.
- [482] D. Kurzydłowski, Z. Mazej, Z. Jagličić, Y. Filinchuk, W. Grochala, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6262–6264.
- [483] D. Kurzydłowski, Z. Mazej, W. Grochala, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2167–2173.
- [484] D. Kurzydłowski, T. Jaroń, A. Ozarowski, S. Hill, Z. Jagličić, Y. Filinchuk, Z. Mazej, W. Grochala, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11479–11489.
- [485] D. Kurzydłowski, M. Derzsi, A. Budzianowski, Z. Jagličić, W. Koźmiński, Z. Mazej, W. Grochala, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2919–2925.
- [486] R.-H. Odenthal, D. Paus, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 144–150.
- [487] J. Tong, J. Köhler, A. Simon, C. Lee, M.-H. Whangbo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1792–1795.
- [488] S. E. McLain, M. R. Dolgos, D. A. Tennant, J. F. C. Turner, T. Barnes, T. Proffen, B. C. Sales, R. I. Bewley, *Nature Materials* **2006**, *5*, 561–565.
- [489] K. Lutar, S. Milicev, B. Žemva, B. G. Müller, B. Bachmann, R. Hoppe, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 1335–1346.
- [490] R. Hoppe, R. Homann, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 501.
- [491] R. Hoppe, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *268*, 364–371.
- [492] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *292*, 28–33.
- [493] P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier, P. Hagenmüller, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1977**, *284*, 231–233.
- [494] A. Jesih, K. Lutar, B. Zemva, B. Bachmann, St. Becker, B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 77–83.
- [495] É. A. Baturina, Yu. A. Luk'yanychev, L. N. Rastorguev, *J. Struct. Chem.* **1966**, *7*, 591–592.
- [496] G. M. Lucier, J. M. Whalen, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 101–104.
- [497] A. I. Popov, Y. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, V. I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *296*, 615–618.
- [498] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 57–63.
- [499] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 685–685.
- [500] R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2393–2397.
- [501] R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 92–101.
- [502] M. A. Ellwanger, S. Steinhauer, P. Golz, H. Beckers, A. Wiesner, B. Braun-Cula, T. Braun, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13501–13509.
- [503] Y. M. Kiselev, A. I. Popov, V. B. Sokolov, S. N. Spirin, *Zh. Neorg. Khim.* **1989**, *34*, 434–437.
- [504] S. S. Rudel, T. G. Müller, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 298–303.
- [505] L. A. Woodward, M. J. Ware, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 775–780.
- [506] B. G. Müller, M. Serafin, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 625–633.
- [507] C. Svensson, J. Albertsson, C. Svensson, L. I. Elding, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1986**, *40*, 631–633.
- [508] B. F. Hoskins, A. Linden, P. C. Mulvaney, T. A. O'Donnell, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 217–222.
- [509] B. Latourrette, C. Fouassier, B. Tanguy, P. Hagenmüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 31–38.
- [510] S. Frisoni, S. Brenna, N. Masciocchi, *Powder Diffr.* **2011**, *26*, 308–312.
- [511] B. G. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *498*, 128–130.

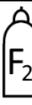
- [512] T. Fleischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 489, 7–10.
- [513] R. Hoppe, T. Fleischer, *J. Fluorine Chem.* **1978**, 11, 251–264.
- [514] C. Shen, L. C. Chacon, N. Rosov, S. H. Elder, J. C. Allmann, N. Bartlett, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1999**, t. 2, Serie II c, 557–563.
- [515] N. Bartlett, P. R. Rao, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 393.
- [516] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 291, 269–275.
- [517] R. Hoppe, G. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 261–267.
- [518] K.-H. Wandner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 153–160.
- [519] D. Lorin, J.-M. Dance, J. L. Soubeyroux, A. Tressaud, P. Hagenmüller, *J. Magn. Magn. Mater.* **1981**, 23, 92–96.
- [520] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 261–268.
- [521] G. Siebert, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1971**, 58, 95–96.
- [522] G. Siebert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 126–136.
- [523] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 13–22.
- [524] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 445–452.
- [525] J. Ravez, M. Vassiliadis, R. Von der Mühl, P. Hagenmüller, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 967–973.
- [526] S. Becker, G. Benner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 7–16.
- [527] B. R. Hester, A. P. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 11275–11281.
- [528] R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 384, 104–110.
- [529] K. Persson, **2014**, Web. doi:10.17188/1319275.
- [530] H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 160–177.
- [531] J. A. A. Ketelaar, *Nature* **1931**, 128, 303.
- [532] A. Tressaud, M. Wintenberger, N. Bartlett, P. Hagenmüller, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1976**, 282, 1069–1072.
- [533] A. Tressaud, N. Bartlett, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 333–340.
- [534] M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock, G. J. Westland, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 63–69.
- [535] W. Klemm, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 53, 1325–1331.
- [536] E. Weise, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 279, 74–83.
- [537] M. A. Hepworth, K. H. Jack, G. J. Westland, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 79–87.
- [538] A. I. Smolentsev, A. I. Gubanov, A. M. Danilenko, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2007**, 63, i99–i101.
- [539] J. Ravez, J. Viollet, R. De Pape, P. Hagenmüller, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 34, 1325–1331.
- [540] O. Graudejus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1711–1714.
- [541] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 556, 79–84.
- [542] F. Goubard, D. Bizot, J. Chassaing, *Powder Diffr.* **1998**, 13, 132–133.
- [543] T. Le Mercier, J. Chassaing, D. Bizot, M. Quarton, *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 259–267.
- [544] F. Goubard, J. Chassaing, D. Bizot, M. Quarton, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31, 223–233.
- [545] D. Bizot, J. Chassaing, J. Pannetier, M. Leblanc, A. Le Bail, G. Ferey, *Solid State Commun.* **1986**, 58, 71–74.
- [546] V. Delobbe, J. Chassaing, D. Bizot, M. Quarton, P. Lacorre, Y. Calage, M. Leblanc, G. Ferey, *J. Magn. Magn. Mater.* **1988**, 74, 165–176.
- [547] N. Ruchaud, J. Grannec, A. Tressaud, *J. Alloys Compd.* **1994**, 205, 17–20.
- [548] R. Schmidt, M. Kraus, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2344–2350.

- [549] J.-P. Laval, R. Papiernik, B. Frit, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34*, 1070–1074.
- [550] B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 189–192.
- [551] V. Rodriguez, M. Couzi, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 7395–7406.
- [552] P. Köhl, D. Reinen, G. Decher, B. M. R. Wanklyn, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1980**, *153*, 211–220.
- [553] E. Largeau, M. El-Ghozzi, J. Métin, D. Avignant, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 530–532.
- [554] R. Hoppe, *Rare Earth Mod. Sci. Technol.* **1982**, *3*, 315–316.
- [555] K. Feldner, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 351–367.
- [556] M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, J. Cellier, D. Avignant, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2005**, *61*, 1–10.
- [557] R. Homann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 271–278.
- [558] J.-P. Laval, R. Mayet, A. Mikou, *J. Fluorine Chem.* **2017**, *193*, 126–135.
- [559] N. T. Chebotarev, A. V. Beznosikova, *Sov. At. Energy* **1968**, *25*, 1119–1122.
- [560] K. Friese, W. Morgenroth, J. M. Posse, A. Grzechnik, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1902–1910.
- [561] E. Capelli, O. Beneš, P. E. Raison, M. Beilmann, C. Künzel, R. J. M. Konings, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 3166–3174.
- [562] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1980**, *36*, 904–915.
- [563] C. Hebecker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 223–229.
- [564] A. K. Cheetham, N. C. Norman, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, *28*, 55–60.
- [565] M. Jansen, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1979**, *34*, 10–13.

8. Anhang

8.1 Verwendete Symbole für das Fließschema

Tabelle A 1. Erklärung der Verwendeten Symbole im Fließschema in Abbildung 9. Die Verwendung der Symbole fand in Anlehnung an die DIN EN ISO 10628 für R&I-Fließschemata statt.

	Rohrleitung
	T-Verschraubung
	Kreuzverschraubung
	Muffenverschraubung (hier Übergang NPT-1/4 ")
	Reduzierung (hier Swagelok Rohrverschraubungen)
	Rückschlagventil
	Druckbehälter (hier Druckpuffer für Argon)
	Behälter mit Feststoff (hier NaF als HF Absorber)
	Gasflasche mit Angabe des Gases
	Ein bzw. Ausgang von Stoffen (hier Eingang Argon)
	Druckminderer (hier für Argon: GOK 16 bar Elfstufenregler bis 200 mbar, mit 4 kg/h, für F ₂ : GO, PR1-4F11I3G481A)
	Nadelventil
	2-Wege Kugelventil
	3-Wege Kugelventil
	Masseflussregler
	Flügelzellenpumpe/Drehschieberpumpe

8.2 Literaturangaben zum Strukturfelddiagramm

Tabelle A 2. Aufgelistet sind die Raumgruppen und Pearson-Symbole der im Strukturfelddiagramm in Abbildung 22 aufgeführten Verbindung unter Angabe der jeweiligen Quelle.

Verbindung	Raumgruppe (Nr., Pearson Symbol)	
BaSiF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[228,507,508]	
SrSiF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[509]	
EuSiF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[509]	
CaSiF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[510]	
BaNiF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[511,512]	
SrNiF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[513]	
ZnNiF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[514]	
CuNiF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[514]	
CoNiF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[514]	
FeNiF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[514]	
BaGeF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[228]	
SrGeF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[283]	
CaGeF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[283]	
PdGeF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[283,515]	
MgGeF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[283]	
MnGeF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[283]	
BaMnF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[516]	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[393]
SrMnF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[393,516]	
HgMnF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[517]	
CaMnF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[393,516,517]	
CdMnF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[517,518]	
PdMnF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[519]	
ZnMnF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[517,519]	
CuMnF ₆	$C2/c$ (15, $mS48$) ^[519]	$P\bar{1}$ (2, $aP8$) ^[520]
MgMnF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[393,516,517]	
NiMnF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[517,519]	
BaCrF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[521,522]	
SrCrF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[521,522]	
HgCrF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[521,522]	
CaCrF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[521,522]	
CdCrF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[521,522]	

ZnCrF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[522]		
MgCrF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[522]		
NiCrF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[522]		
BaRhF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[523]		
SrRhF ₆	$R\bar{3}m$ (166, $hR24$) ^[523]		
HgRhF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[523]		
CaRhF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[523]		
CdRhF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[523]		
AgRhF ₆	$P\bar{1}$ (2, $aP16$) ^[524]		
ZnRhF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[523]		
MgRhF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[523]		
NiRhF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[523]		
BaTiF ₆	$R\bar{3}m$ (148, $hR24$) ^[525,526]		
CaTiF ₆	$R\bar{3}m$ (148, $hR24$) ^[525]	$Fm\bar{3}m$ (225, $cF32$) ^[527]	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[527]
CdTiF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[528]		
AgTiF ₆	$P\bar{1}$ (2, $aP8$) ^[524]		
ZnTiF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[528]		
CuTiF ₆	$P\bar{1}$ (2, $aP8$) ^[520]		
MgTiF ₆ *	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[529]		
NiTiF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[528]		
MnTiF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[528]		
CoTiF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[528]		
FeTiF ₆	$R\bar{3}c$ (167, $hR24$) ^[283]		
CaPdF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[530]		
CdPdF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[530]		
AgPdF ₆	$P\bar{1}$ (2, $aP16$) ^[524]		
PdPdF ₆	$P321$ (150, $hP12$) ^[531]	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[532,533]	$R\bar{3}c$ (148, $hR24$) ^[534]
ZnPdF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[530]		
CuPdF ₆	$P\bar{1}$ (2, $aP16$) ^[520,533]		
MgPdF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[530]		
NiPdF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[533]		
BaRuF ₆	$R\bar{3}m$ (148, $hR24$) ^[535]	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[536]	
BaIrF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[537,538]		
BaPtF ₆	$R\bar{3}m$ (148, $hR24$) ^[535,539]		
PbPtF ₆	$R\bar{3}m$ (148, $hR24$) ^[333]		
HgPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, $hR24$) ^[333]		

Anhang

CaPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[333]		
CdPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[333,540]		
AgPtF ₆	$P\bar{1}$ (2, <i>aP16</i>) ^[524]		
PdPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[533,541]		
ZnPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[333]		
CuPtF ₆	$P\bar{1}$ (2, <i>aP16</i>) ^[533,541]		
NiPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[333,533,540]		
MnPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[235,333]		
CoPtF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[333]		
CuMoF ₆	$P\bar{1}$ (2, <i>aP8</i>) ^[392]		
VNbF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[542,543]	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[543]	
CrNbF ₆	I_4/mmm (139, <i>tI16</i>) ^[542,544]	$P\bar{1}$ (2, <i>aP8</i>) ^[392]	
MnNbF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[545]		
FeNbF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[546]	$P\bar{1}$ (2, <i>aP32</i>) ^[546]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[546]
BaSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[379,526,539]	$R\bar{3}m$ (166, <i>hR24</i>) ^[379,535]	
SrSnF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[379]		
HgSnF ₆	$R\bar{3}c$ (167, <i>hR24</i>) ^[380]		
CaSnF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[328,379]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[328,379]	
CdSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]		
AgSnF ₆	$P\bar{1}$ (2, <i>aP8</i>) ^[524]		
PdSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[533,547]		
ZnSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]		
CuSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]	$P\bar{1}$ (2, <i>aP32</i>) ^[520]	
MgSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[379]		
NiSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]		
MnSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]		
CoSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]		
FeSnF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[380]		
BaHfF ₆	$Cmme$ (67, <i>oS32</i>) ^[287,288]		
SrHfF ₆	$Cmme$ (67, <i>oS32</i>) ^[287,385]	$P21/c$ (14, <i>mP16</i>) ^[385]	
CaHfF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[395]		
TiHfF ₆	$Pm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[548]		
PdHfF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[547]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[547]	
VHfF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[548]		
ZnHfF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]		
CuHfF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[283,329]		

CrHfF ₆	"geord. ReO ₃ -Typ" ^[283,329] "		
NiHfF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[283,329]		
MnHfF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[292]	
CoHfF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]		
FeHfF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[292]	
BaZrF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[287,334,386]	$P2_1/c$ (14, <i>mP32</i>) ^[549]	
PbZrF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[334,386]		
SrZrF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[334,386]	$P2_1/c$ (14, <i>mP16</i>) ^[385]	
EuZrF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[334,386]		
CaZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[381,395]		
TiZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[548]		
PdZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[547]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[547,550]	
VZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[543,548]		
ZnZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[381,551]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]	
CuZrF ₆	$Fm\bar{3}$ (202, <i>cF56</i>) ^[330]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[330]	$P\bar{1}$ (2, <i>aP14</i>) ^[283,329,330]
CrZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[283,328,329]		
NiZrF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[381]	
MgZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[381–384]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[382]	
MnZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[292,381]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292]	
CoZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[292,381,395,551]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292,395,551]	
FeZrF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[292,328,381,552]	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[292,328]	$R\bar{3}m$ (166, <i>hR24</i>) ^[552]
BaTbF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[553]	$P\bar{1}$ (2, <i>aP32</i>) ^[553]	
SrTbF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[554,555]		
CaTbF ₆	$P4_2/m$ (84, <i>tP16</i>) ^[556]		
CdTbF ₆	$P4_2/m$ (84, <i>tP16</i>) ^[556]		
BaPbF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[393,539]	$R\bar{3}m$ (166, <i>hR24</i>) ^[394,535]	
PbPbF ₆	$P\bar{4}c2$ (116, <i>tP16</i>) ^[440]		
SrPbF ₆	$P4_2/mcm$ (132, <i>tP16</i>) ^[220,394]		
HgPbF ₆	$R\bar{3}c$ (167, <i>hR24</i>) ^[557]		
CaPbF ₆	$Fm\bar{3}m$ (225, <i>cF32</i>) ^[394]	$Im\bar{3}$ (204, <i>cI32</i>) ^[393]	
CdPbF ₆	$R\bar{3}c$ (167, <i>hR24</i>) ^[557]		
AgPbF ₆	$P\bar{1}$ (2, <i>aP8</i>) ^[524]		
ZnPbF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[557]		
CuPbF ₆	$P\bar{1}$ (2, <i>aP8</i>) ^[520]		
MgPbF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[557]		
NiPbF ₆	$R\bar{3}$ (148, <i>hR24</i>) ^[557]		
BaPrF ₆	<i>Cmme</i> (67, <i>oS32</i>) ^[554,555]		

Anhang

SrPrF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[554,555]		
PbCeF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		
SrCeF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223,387]		
BaCeF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[387]		
CaCeF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[387]		
BaUF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]	$P6_3/mmc$ (194, $hP8$) ^[558]	$P2_1/c$ (14, $mP32$) ^[558]
	$P\bar{1}$ (2, $aP48$) ^[558]		
PbUF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		
SrUF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		
CaUF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]	$P6_3/mmc$ (194, $hP8$) ^[559]	
BaThF ₆	$P6_3/mmc$ (194, $hP8$) ^[560]	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]	
PbThF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		
SrThF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		
EuThF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		
CaThF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223,561]		
CdThF ₆	$P\bar{3}c$ (165, $hP24$) ^[223]		

* nur theoretisch angegeben, kein praktischer Nachweis vorhanden

8.3 Temperaturprofile der direkten Fluorierungen

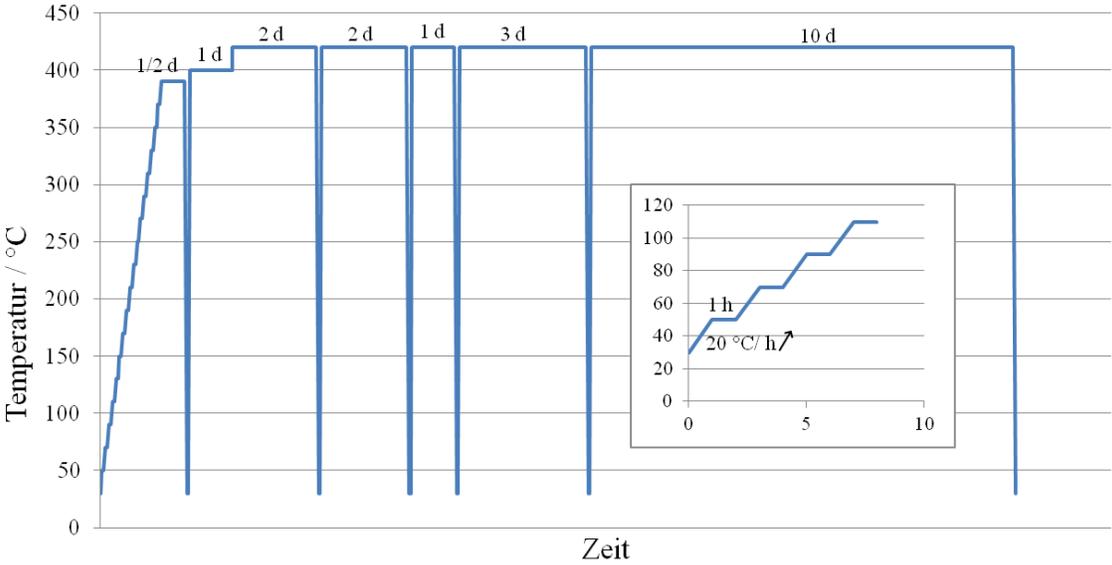


Abbildung A 1. Temperaturprofil der Synthese von K_2MnF_6 in einem Korundschiffchen mit 20 % F_2 . Die Probe wurde jedes Mal, wenn sie auf 30 °C abgekühlt war, gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

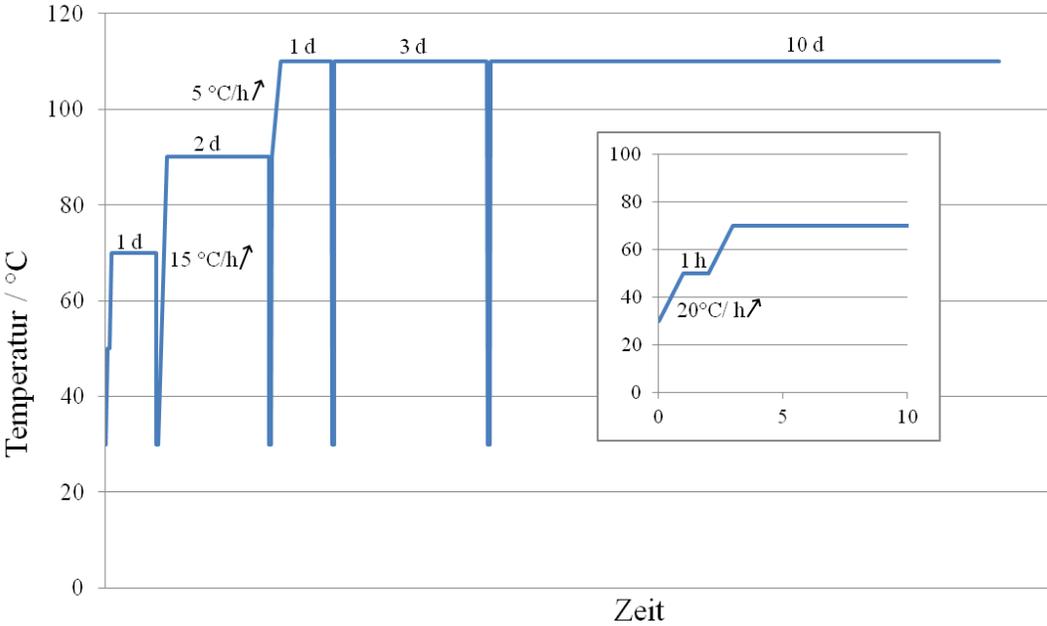


Abbildung A 2. Temperaturprofil der Synthese von K_2MnF_6 in einem Korundschiffchen mit 10 % F_2 . Die Probe wurde jedes Mal, wenn sie auf 30 °C abgekühlt war, gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

Anhang

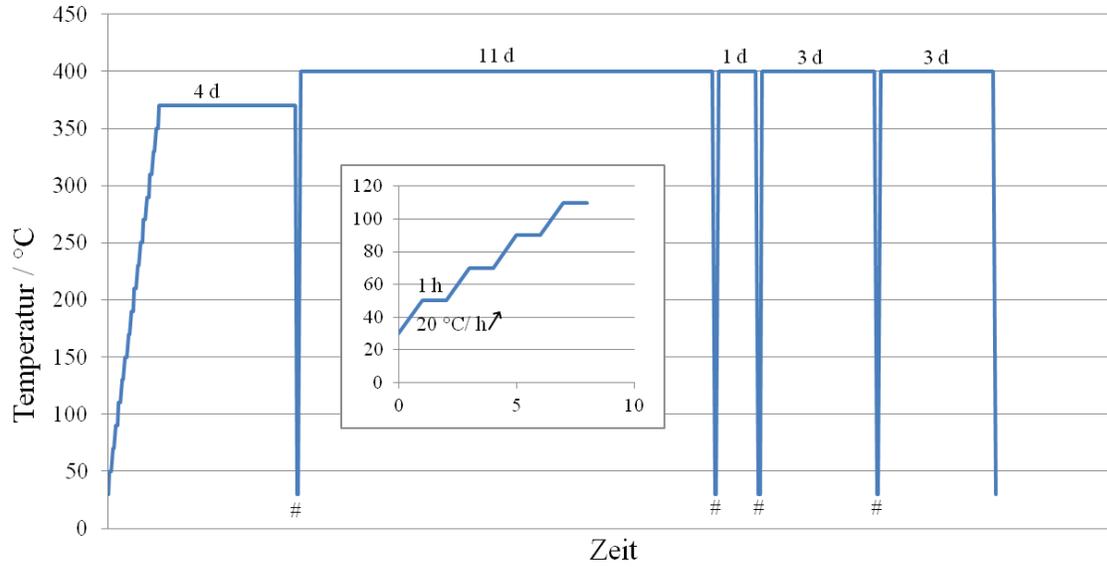


Abbildung A 3. Temperaturprofil der Synthesen von K_2MnF_6 in einem Korundschiiffchen mit 10 % F_2 . An den mit # gekennzeichneten Punkten wurde die Probe an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

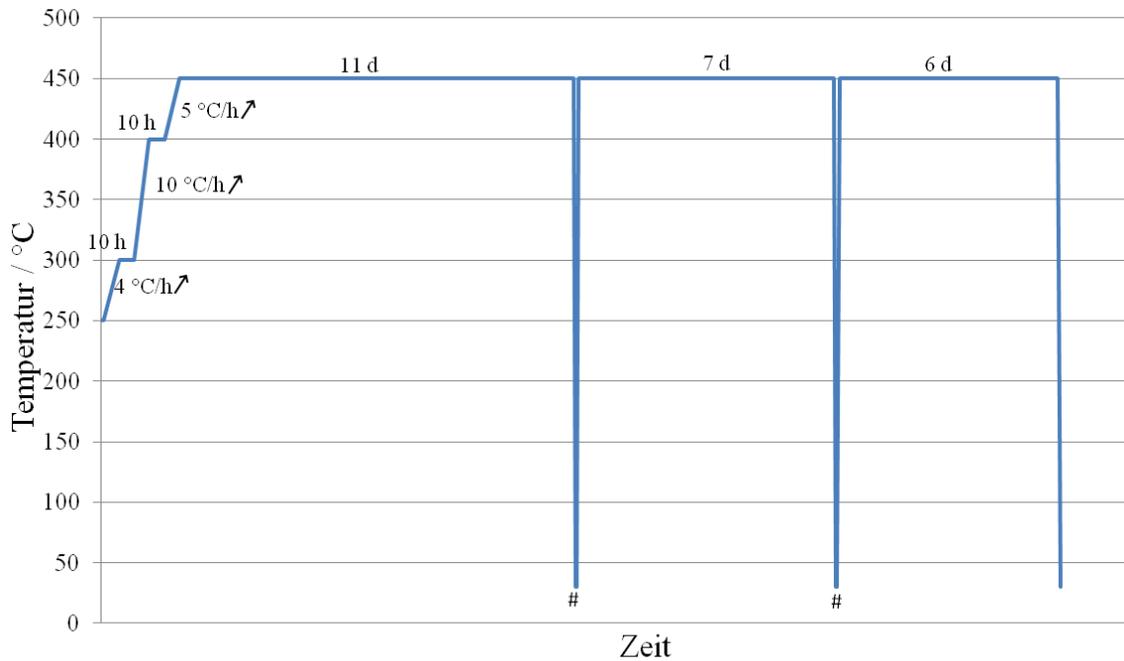


Abbildung A 4. Temperaturprofil der Synthesen von K_2MnF_6 in einem Korundschiiffchen in 10 % F_2 mit einer Flussrate von $5\text{ mL}/\text{min}$. An den mit # gekennzeichneten Punkten wurde die Probe gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

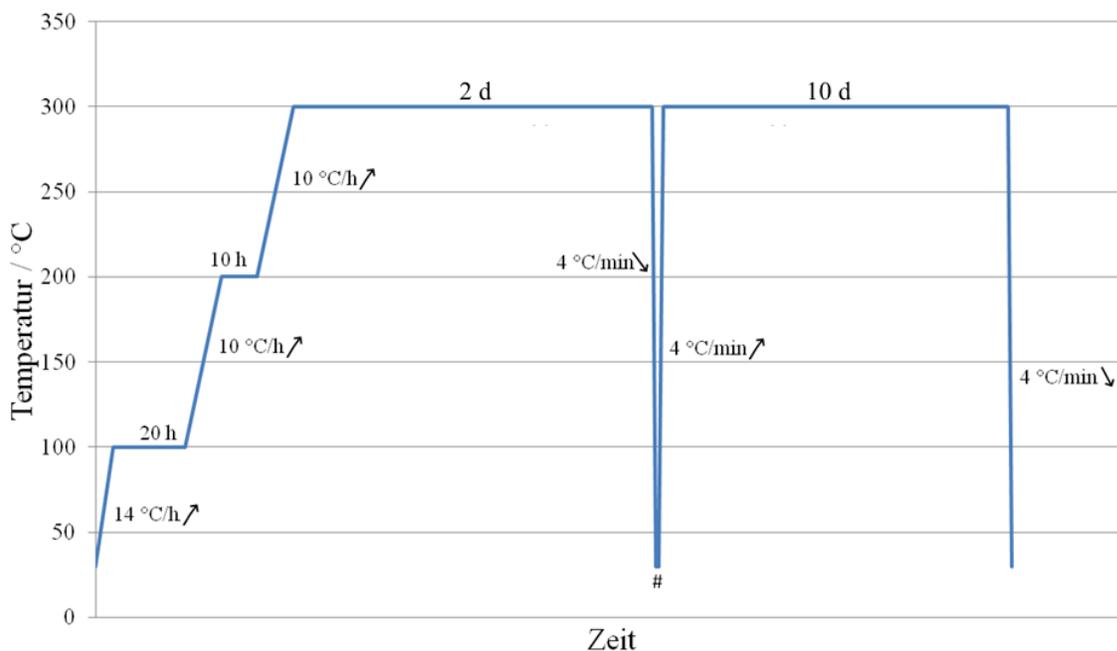


Abbildung A 5. Temperaturprofil der Synthesen von Na_2SiF_6 und Rb_2SiF_6 in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschiffchen befanden, wurden an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

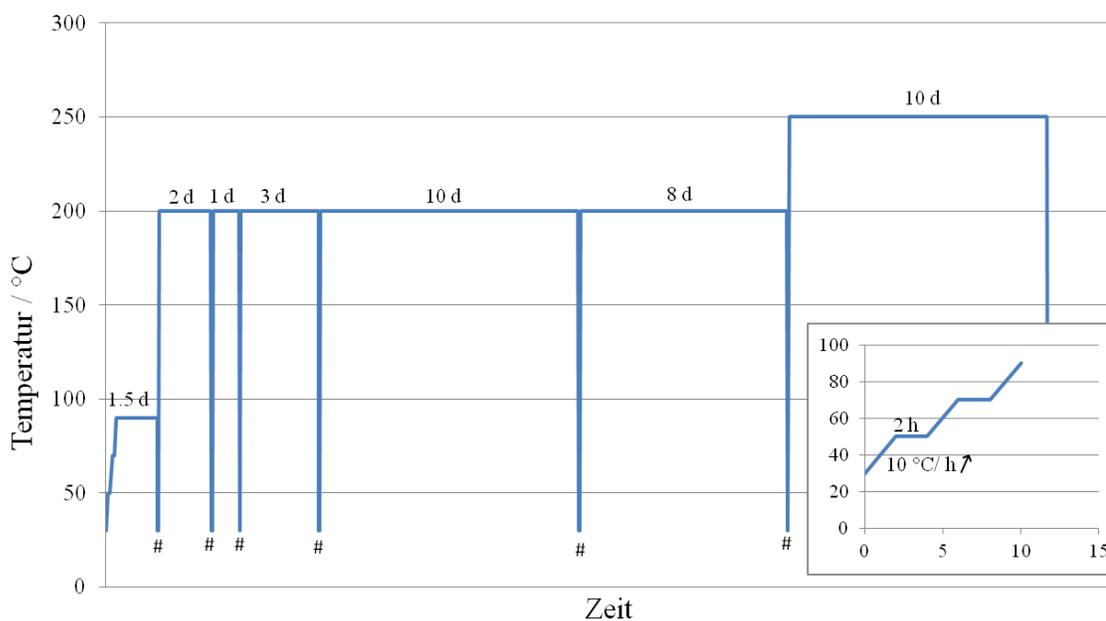


Abbildung A 6. Temperaturprofil der Synthese von K_2SiF_6 mit 10 % F_2 in einem Korundschiffchen. An dem mit # gekennzeichneten Punkten wurde die Probe an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

Anhang

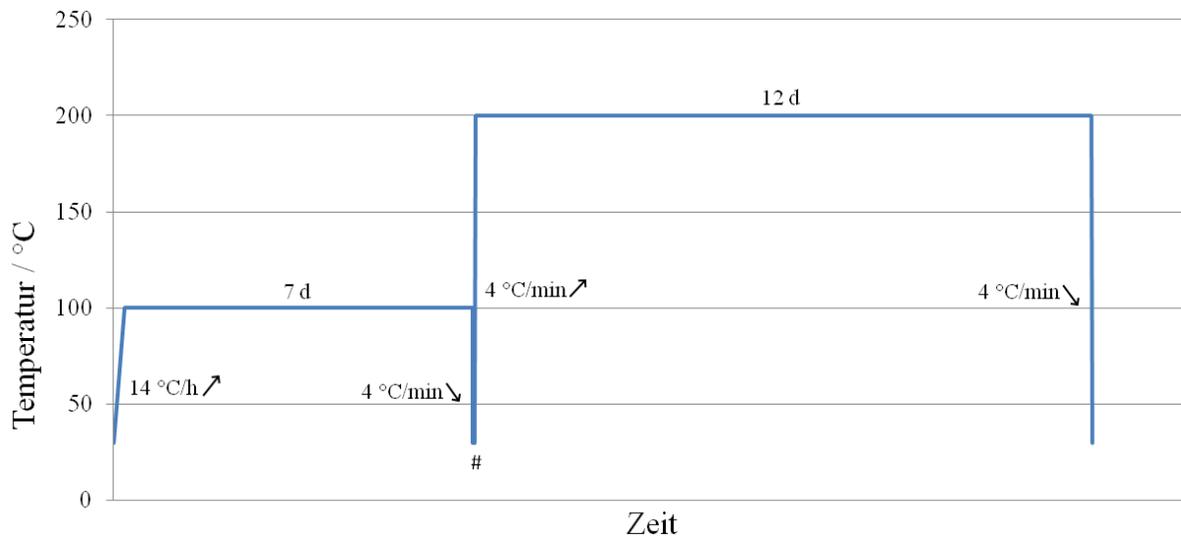


Abbildung A 7. Temperaturprofil der Synthese von K_2SiF_6 aus KCl und Si_3N_4 in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

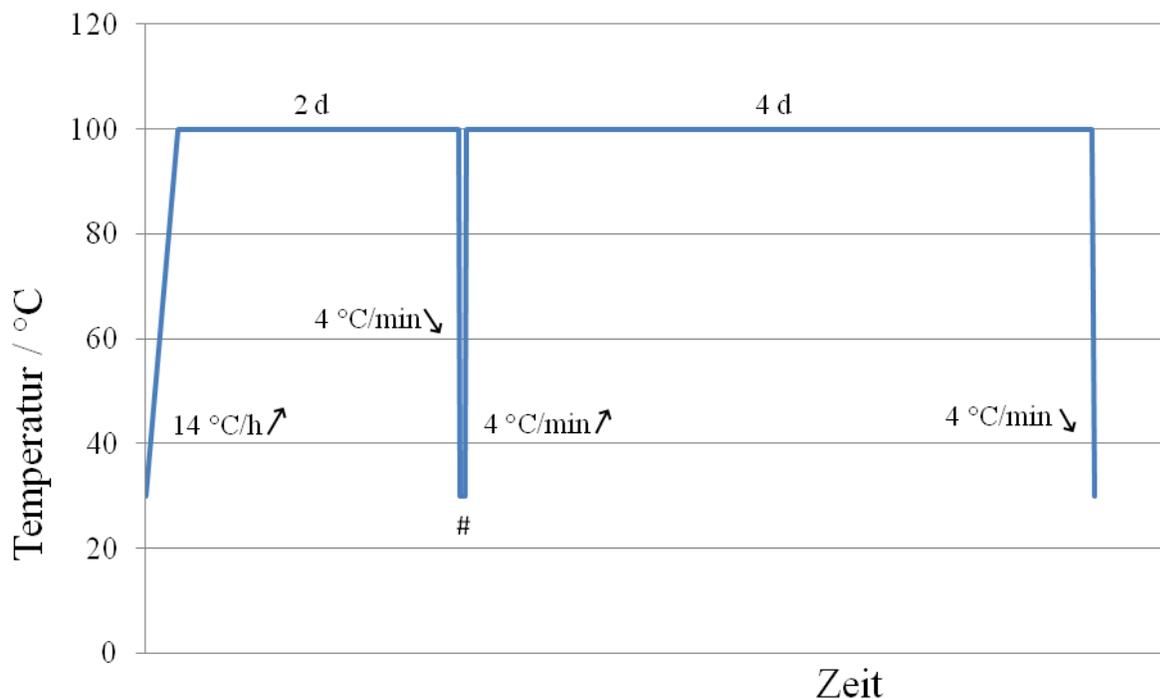


Abbildung A 8. Temperaturprofil der Synthese von Cs_2SiF_6 in 100 % F_2 mit einer Flussrate von 0,5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

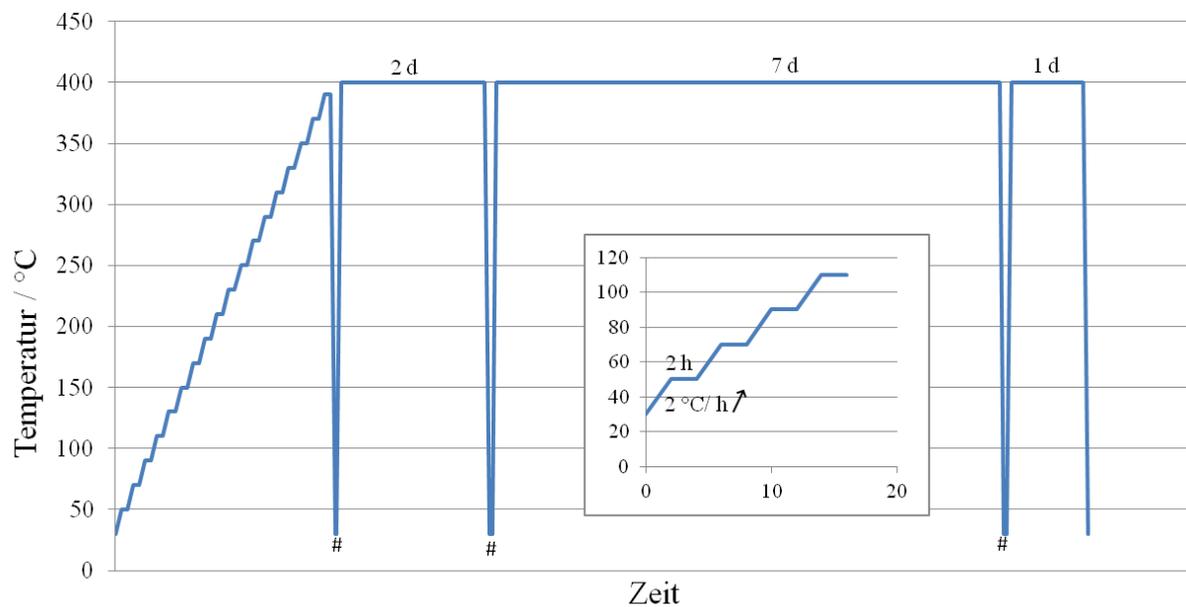


Abbildung A 9. Temperaturprofil der Synthesen von Cs_2CrF_6 und $\text{Cs}_2\text{CrF}_6:\text{Mn}$ mit 10 % F_2 in Korundschiffchen. An den mit # gekennzeichneten Punkten wurden die Proben an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurden die Proben mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

Anhang

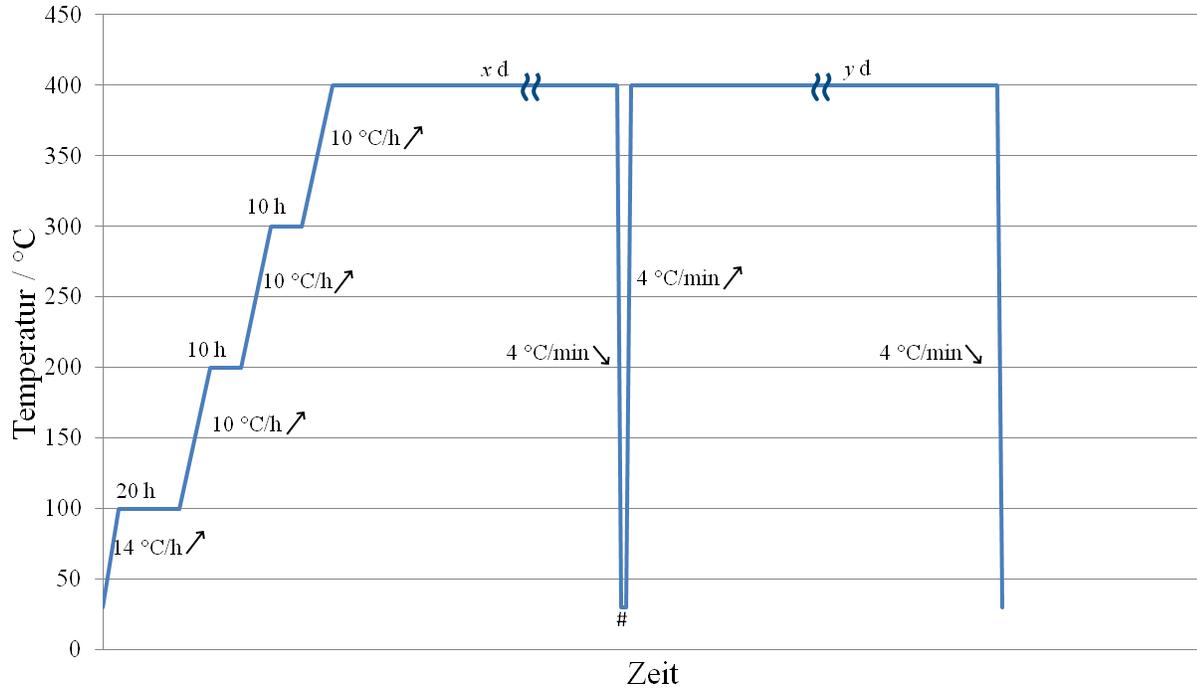


Abbildung A 10. Temperaturprofil der Synthesen von K_2CeF_6 ($x = 5$, $y = 10$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $MSiF_6$ ($M = Cd, Zn, Mg$; $x = 12$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $CdGeF_6$ ($x = 12$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $ZnGeF_6$ ($x = 12$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $CaGeF_6$ ($x = 3$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $MgTiF_6$ ($x = 12$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $CdNiF_6$ ($x = 12$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $K_5Zr_4F_{21}$ ($x = 1$, $y = 21$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $Cs_5Zr_4F_{21}$ ($x = 1$, $y = 21$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $Cs_2Zn_3ZrF_{12}$ ($x = 4$, $y = 4$, 5 % F_2 mit 10 mL/min), $Li_2HfF_6:Mn$ ($x = 5$, $y = 10$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $Na_2HfF_6:Mn$ ($x = 5$, $y = 10$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $K_2CeF_6:Mn$ ($x = 5$, $y = 10$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $SrGeF_6:Mn$ ($x = 4$, $y = 5$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $ZnTiF_6:Mn$ ($x = 4$, $y = 5$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $CdTiF_6:Mn$ ($x = 4$, $y = 5$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $BaGeF_6:Mn$ ($x = 11$, $y = 15$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $Ca_5Zr_3F_{22}:Mn$ ($x = 11$, $y = 15$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $RbCaZrF_7:Mn$ ($x = 3$, $y = 5$, 5 % F_2 mit 10 mL/min), $RbCaZrF_7:Mn$ ($x = 11$, $y = 15$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $Rb_5Zr_4F_{21}:Mn$ ($x = 1$, $y = 2$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $HfF_4:Mn$ ($x = 4$, $y = 3$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $K_2NiF_6:Mn$ ($x = 12$, $y = 8$, 5 % F_2 mit 10 mL/min), $SrPbF_6:Mn$ ($x = 1$, $y = 9$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $CaGeF_6:Mn$ ($x = 2$, $y = 7$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $CaCeF_6:Mn$ ($x = 5$, $y = 10$, 10 % F_2 mit 5 mL/min), $RbAgF_4$ ($x = 3$, $y = 4$, 5 % F_2 mit 10 mL/min), $CsAgF_4$ ($x = 3$, $y = 4$, 5 % F_2 mit 10 mL/min) und $AgF[AuF_4]$ ($x = 5$, $y = 10$, 10 % F_2 mit 5 mL/min) in Korundschiffchen. An dem mit # gekennzeichneten Punkt wurden die Proben an Luft gemörsert (Ausnahme bildeten die Argentate(III), welche in einem Handschuhkasten gemörsert wurden).

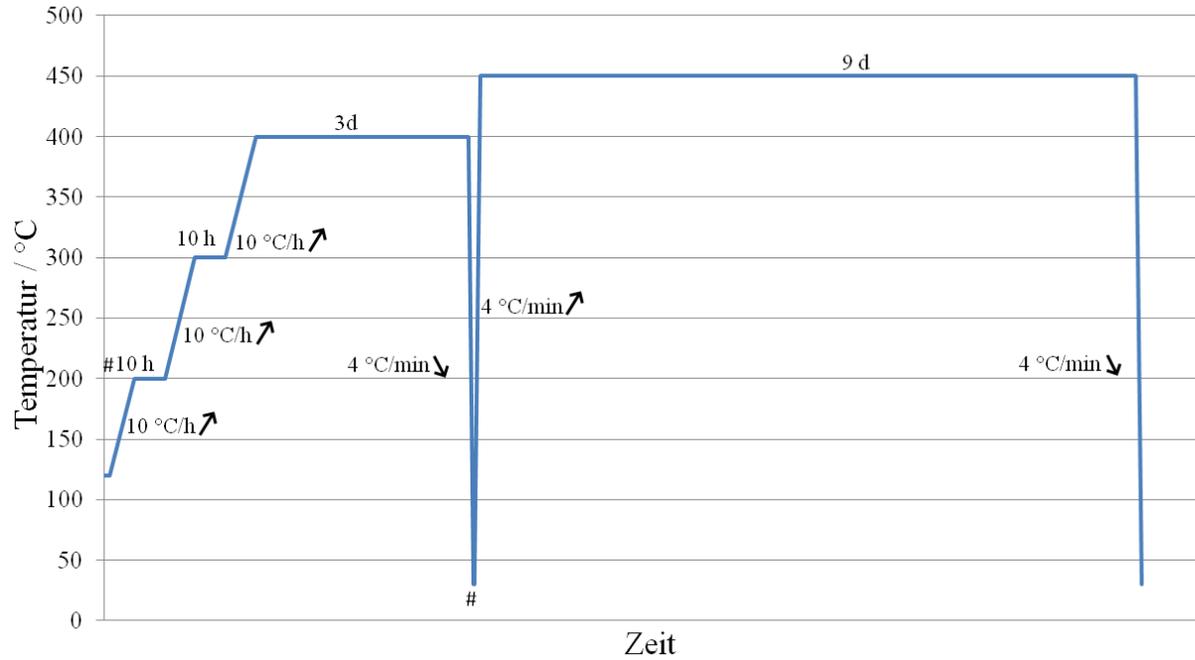


Abbildung A 11. Temperaturprofil der Synthesen von K_2NiF_6 und $MgNiF_6$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschißchen befanden, wurden an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.



Abbildung A 12. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $CaSiF_6$ ausgehend von SiO_2 als Siliciumquelle in 100 % F_2 mit einer Flussrate von 0,5 mL/min. Die Probe befand sich in einem Korundschißchen.

Anhang

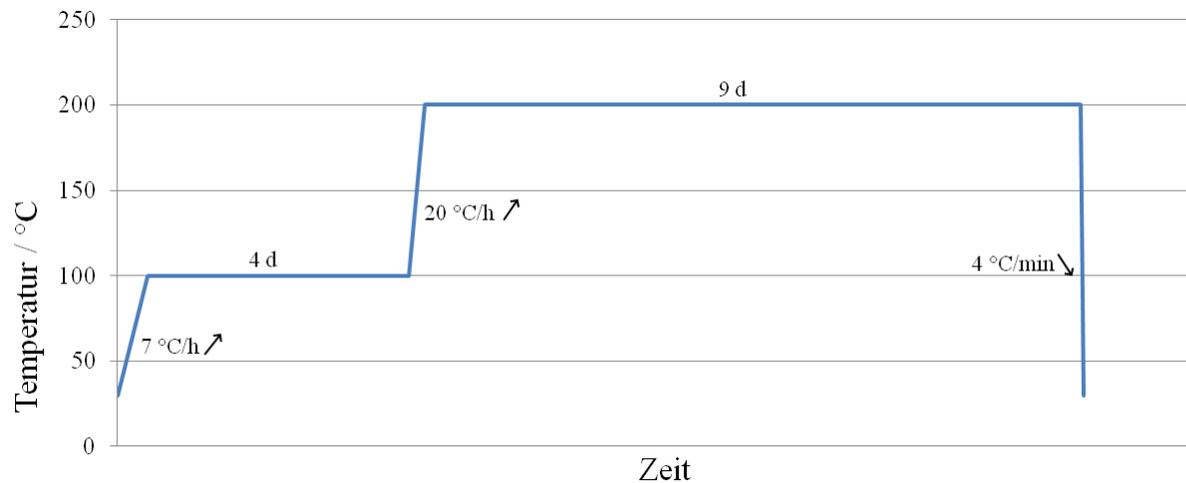


Abbildung A 13. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von CaSiF_6 ausgehend von SiC als Siliciumquelle in 5 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Probe befand sich in einem Korundschiffchen.

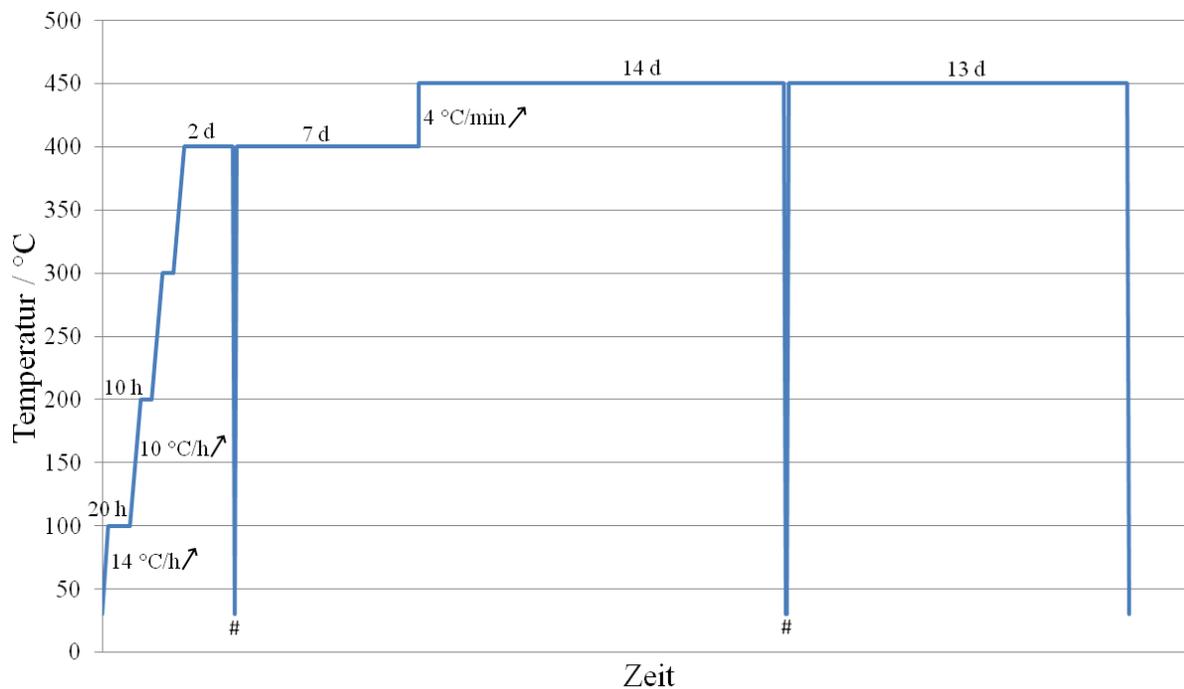


Abbildung A 14. Temperaturprofil der Synthesen von BaHfF_6 (10 % F_2 mit 5 mL/min), $\text{MgHfF}_6\text{:Mn}$ (5 % F_2 mit 10 mL/min) und $\text{MgZrF}_6\text{:Mn}$ (5 % F_2 mit 10 mL/min) in Korundschiffchen. An den mit # gekennzeichneten Punkten wurden die Proben an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurden die Proben mit einer Rate von 4°C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

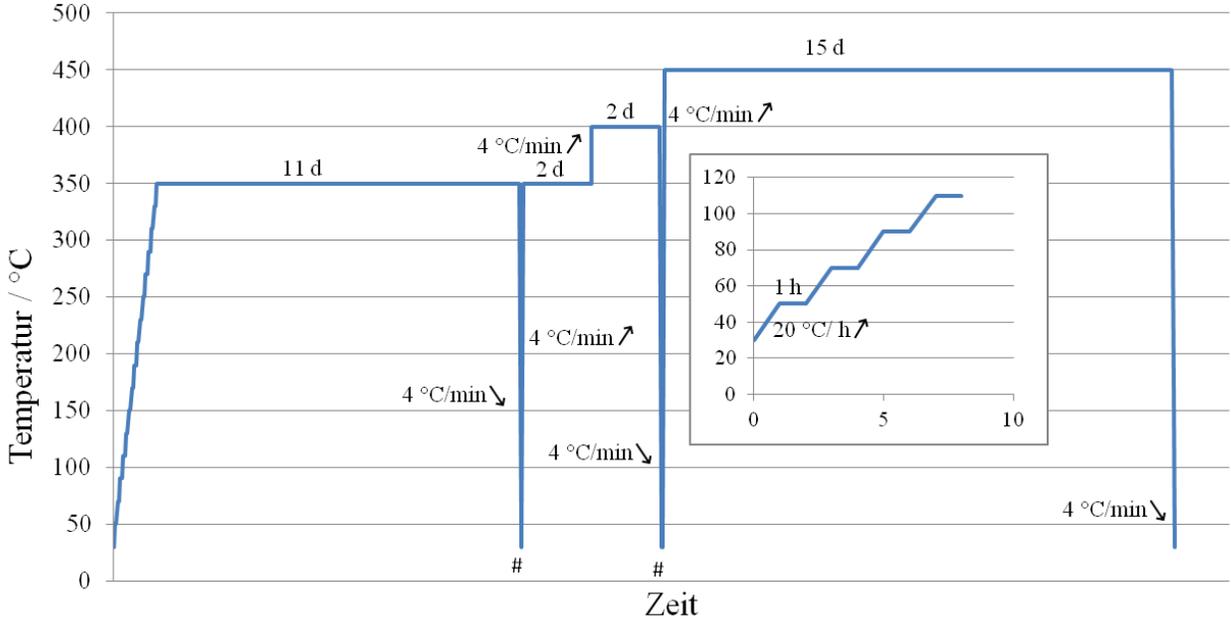


Abbildung A 15. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von SmZrF₇ mit 10 % F₂ in einem Korundschiffchen. An den mit # gekennzeichneten Punkten wurde die Probe an Luft gemörsert.

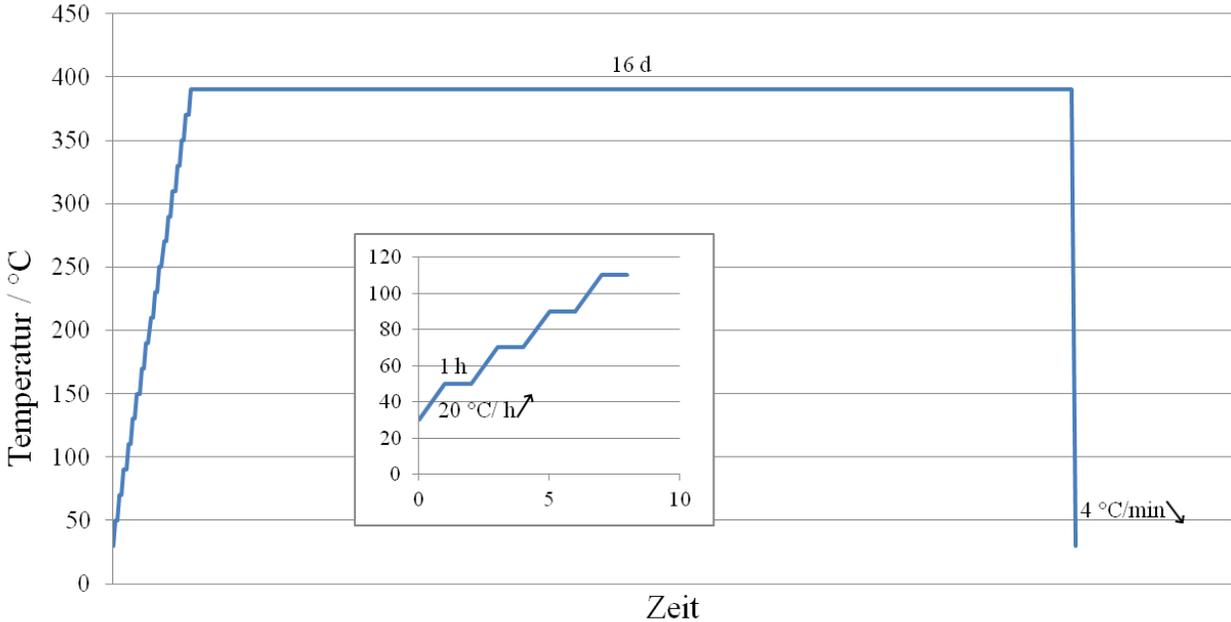


Abbildung A 16. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von LaZr₂F₁₁ in 10 % F₂ mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe befand sich in einem Korundschiffchen.

Anhang

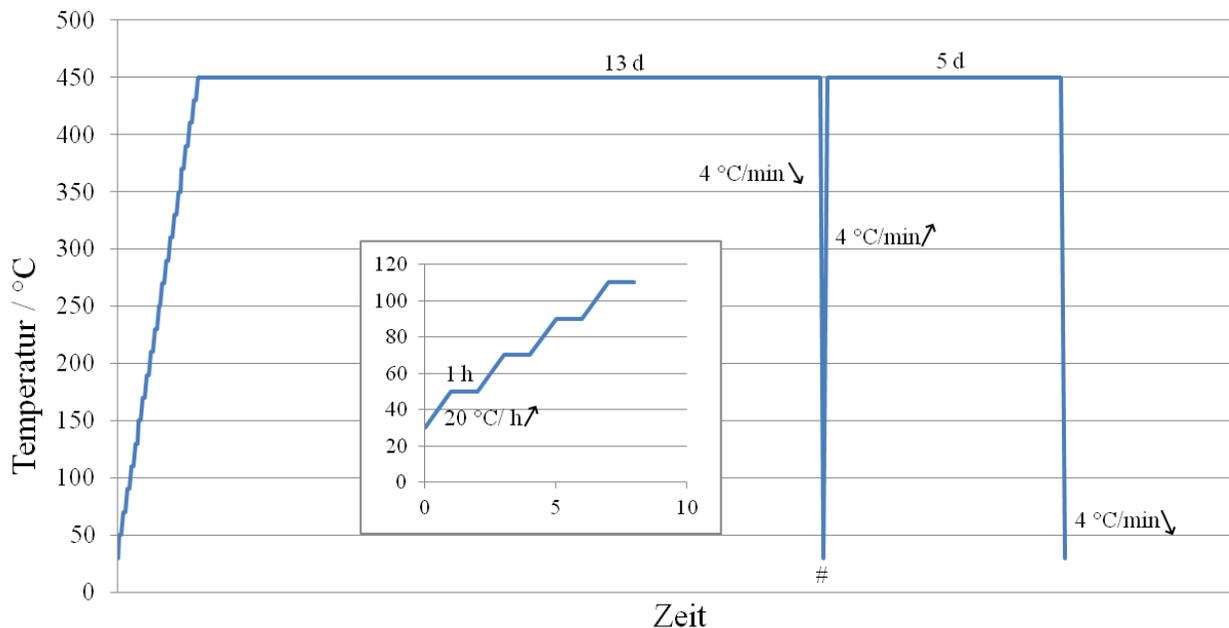


Abbildung A 17. Temperaturprofil der Syntheseversuche von LaPbF_7 und YPbF_7 in 10 % F_2 bei einer Flussrate von 5 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschißchen befanden, wurden an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

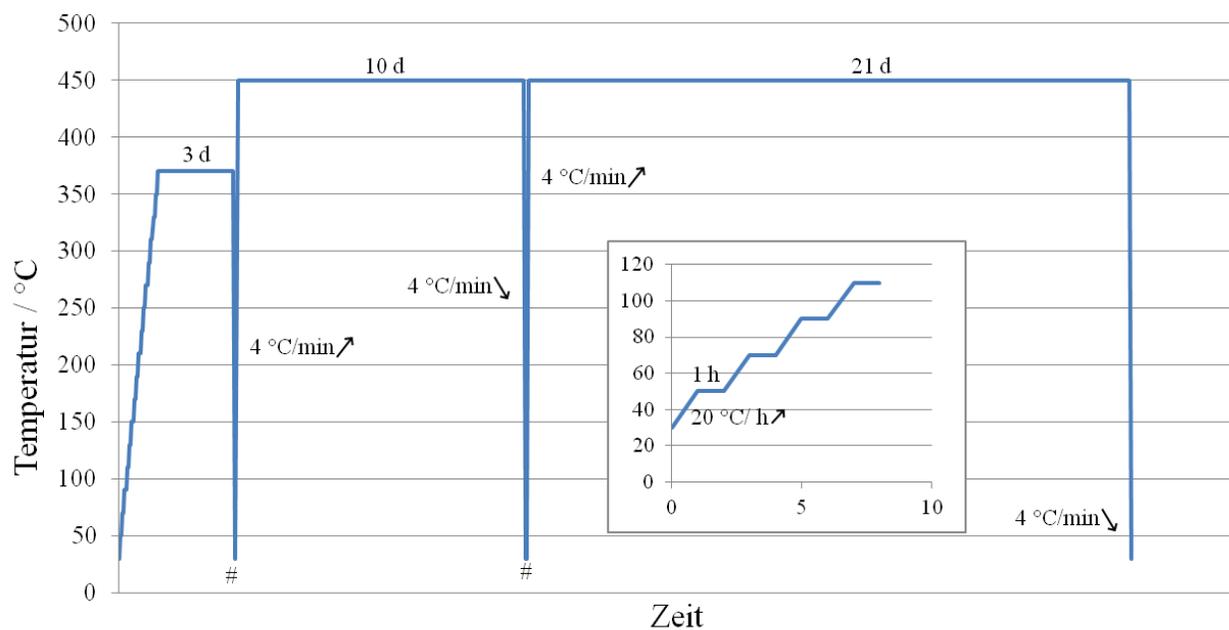


Abbildung A 18. Temperaturprofil der Syntheseversuche von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}$ und $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ mit 10 % F_2 . Die Proben, welche sich in Korundschißchen befanden, wurden an den mit # gekennzeichneten Punkten an Luft gemörsert.

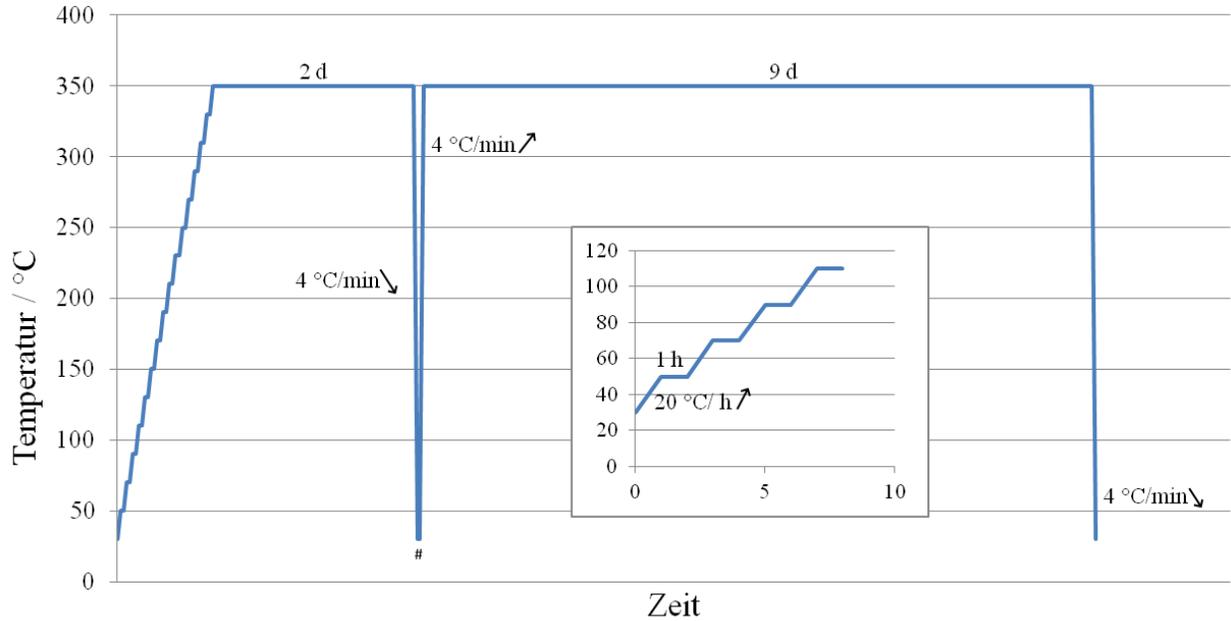


Abbildung A 19. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $\text{CsTi}_8\text{F}_{33}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

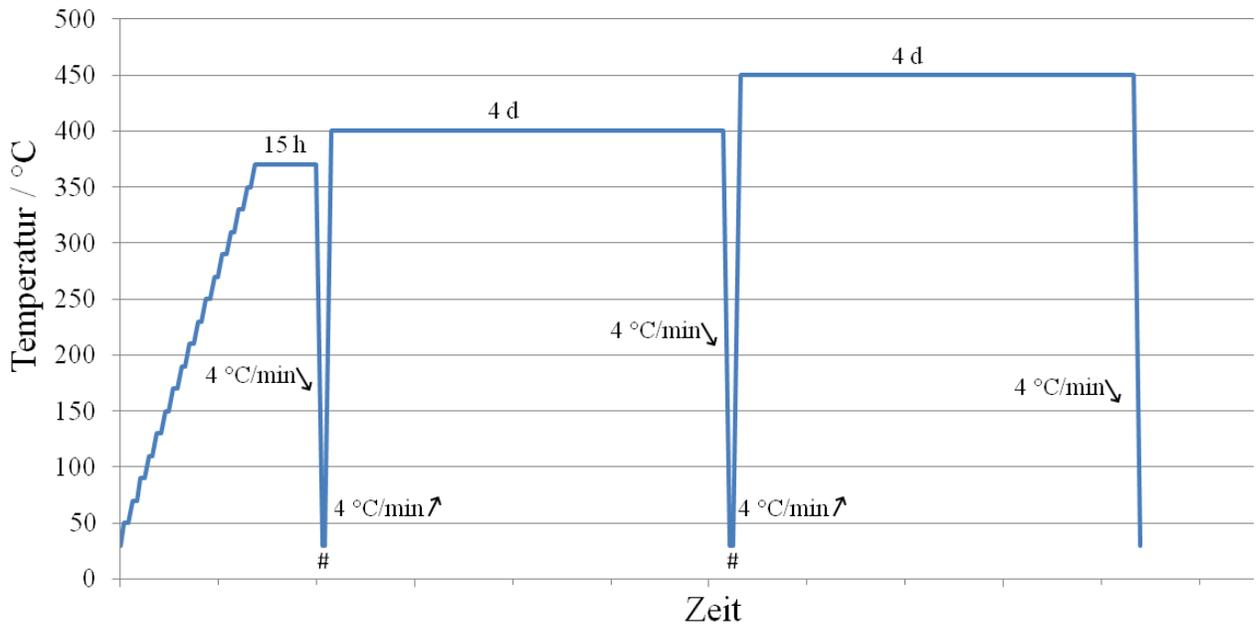


Abbildung A 20. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von ZnHfF_6 mit 10 % F_2 . Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an den mit # gekennzeichneten Punkten an Luft gemörsert. Die Stufenweise Temperaturerhöhung bis 370 °C erfolgte wie in Abbildung A19.

Anhang

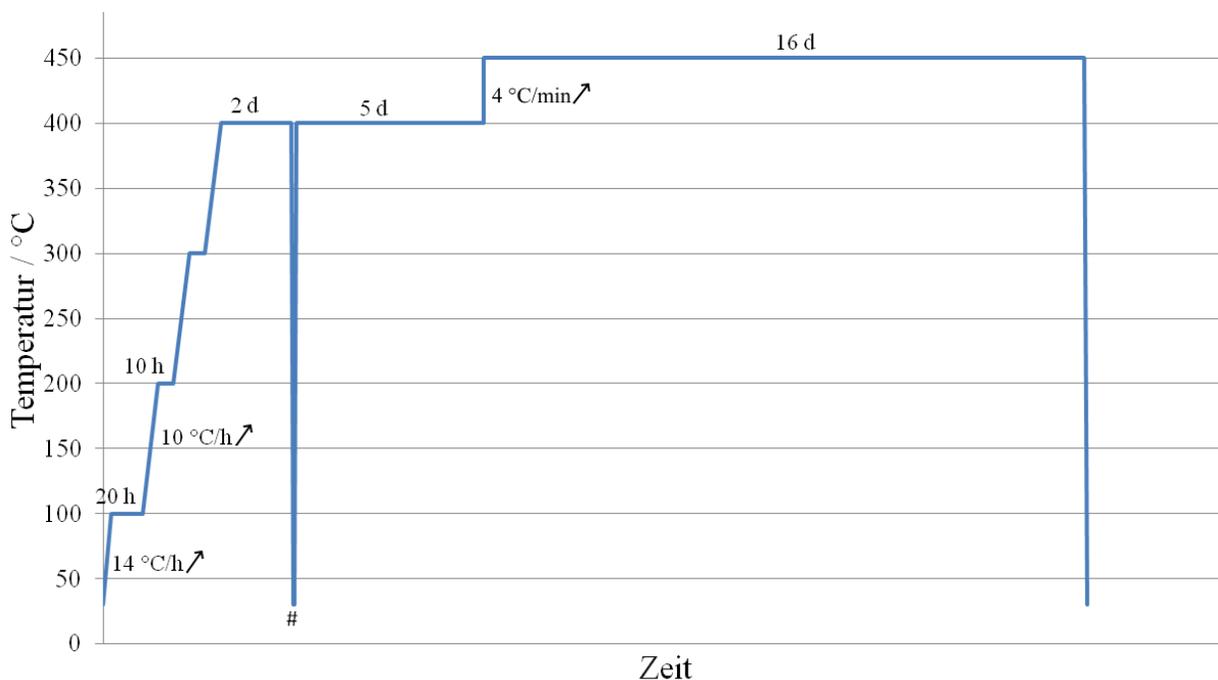


Abbildung A 21. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

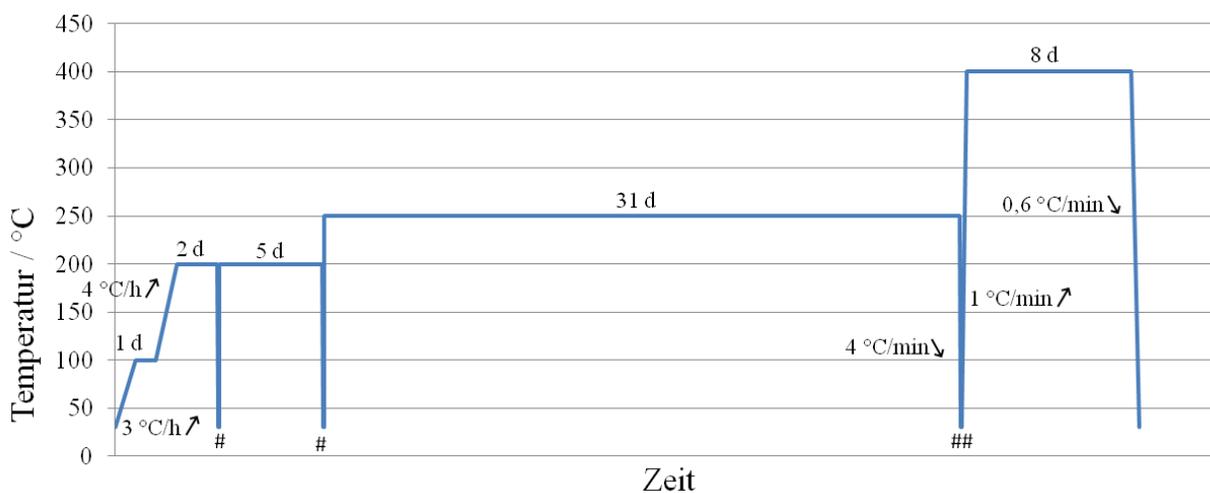


Abbildung A 22. Temperaturprofil der Syntheseversuche von LiNaSiF_6 und LiRbSiF_6 in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Proben, welche sich in Stahlnetzschiffchen befanden, wurden an den mit # gekennzeichneten Punkten an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern wurden die Proben mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt. An dem Punkt mit ## wurden die Proben ebenfalls gemörsert und in ein Korundschißchen überführt.

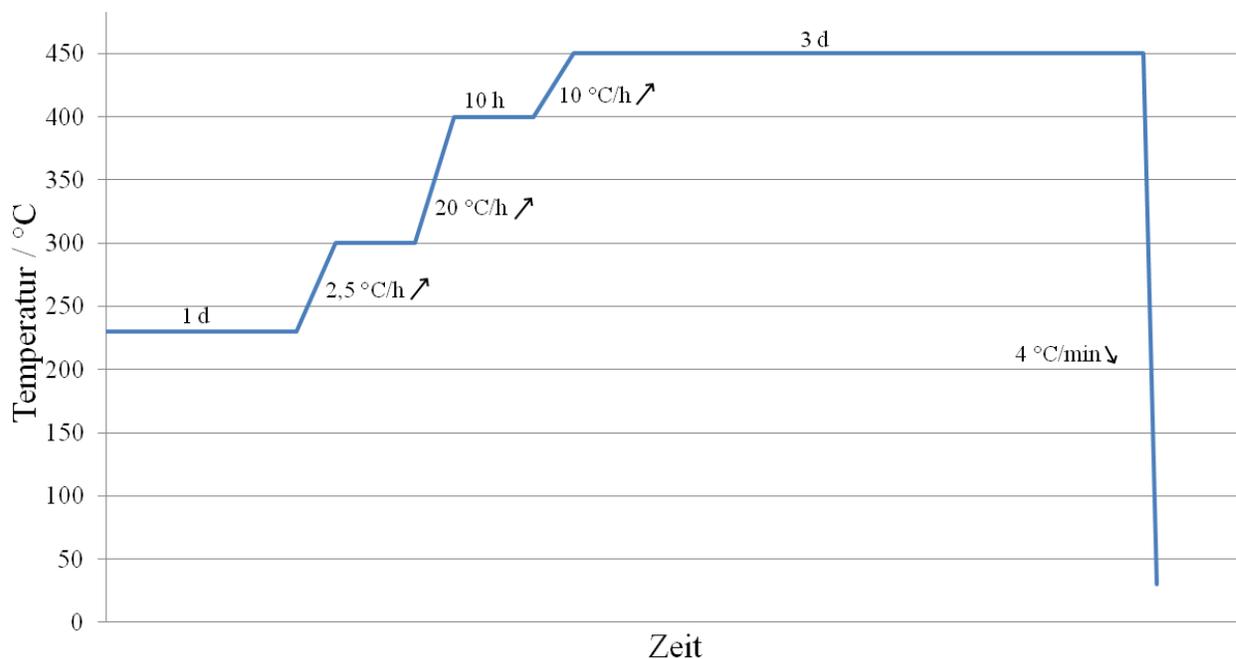


Abbildung A 23. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von RbCaZrF_7 in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe befand sich in einem Korundschiffchen.

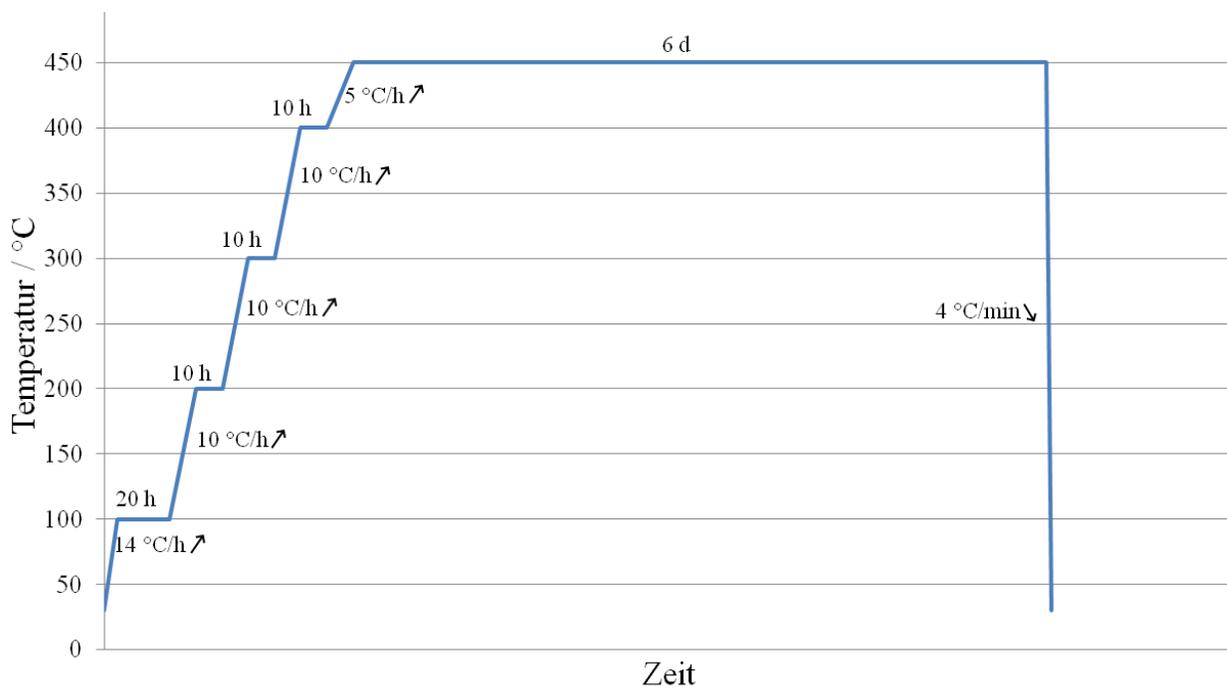


Abbildung A 24. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $\text{NaMgZr}_2\text{F}_{11}$ in 100 % F_2 mit einer Flussrate von 0,5 ml/min. Die Probe befand sich in einem Korundschiffchen.

Anhang

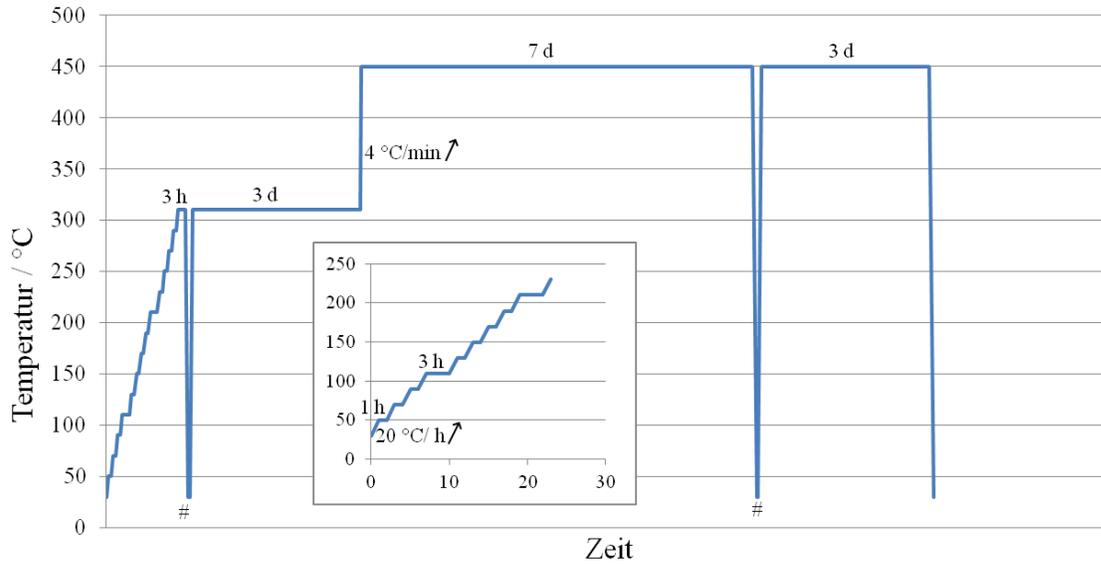


Abbildung A 25. Temperaturprofil der Syntheseveruche von $\text{NaSrZr}_2\text{F}_{11}$ und $\text{NaCdZr}_2\text{F}_{11}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschiiffchen befanden, wurden an den mit # gekennzeichneten Punkten an Luft gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion wurden die Proben mit einer Rate von 4 °C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

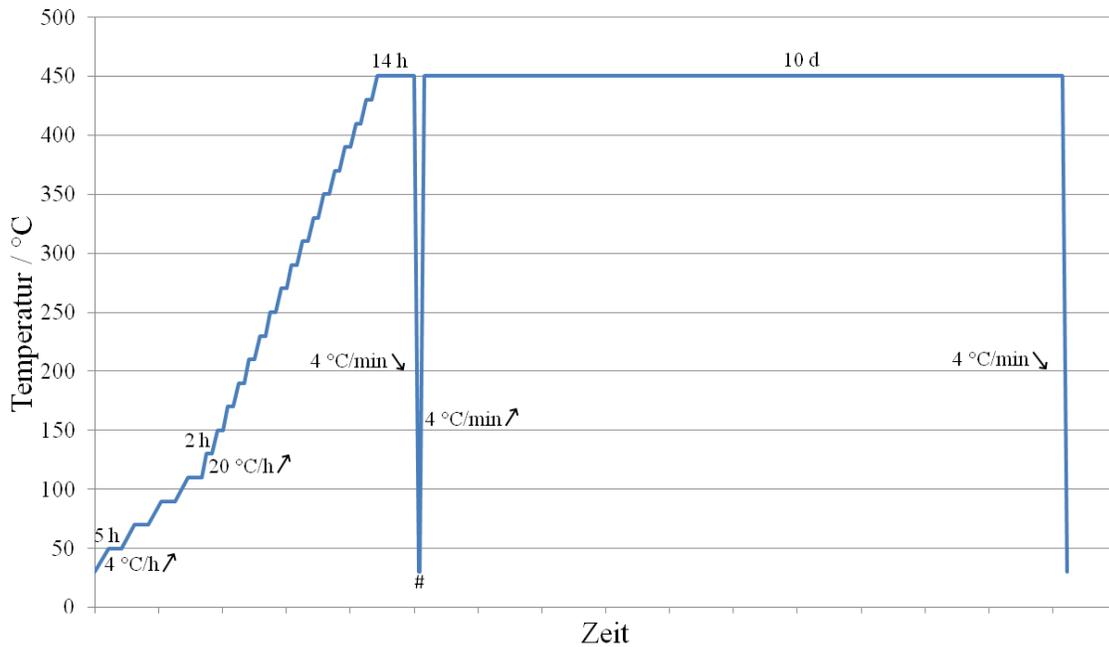


Abbildung A 26. Temperaturprofil der Synthese von $\text{NaZnZr}_2\text{F}_{11}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschiiffchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

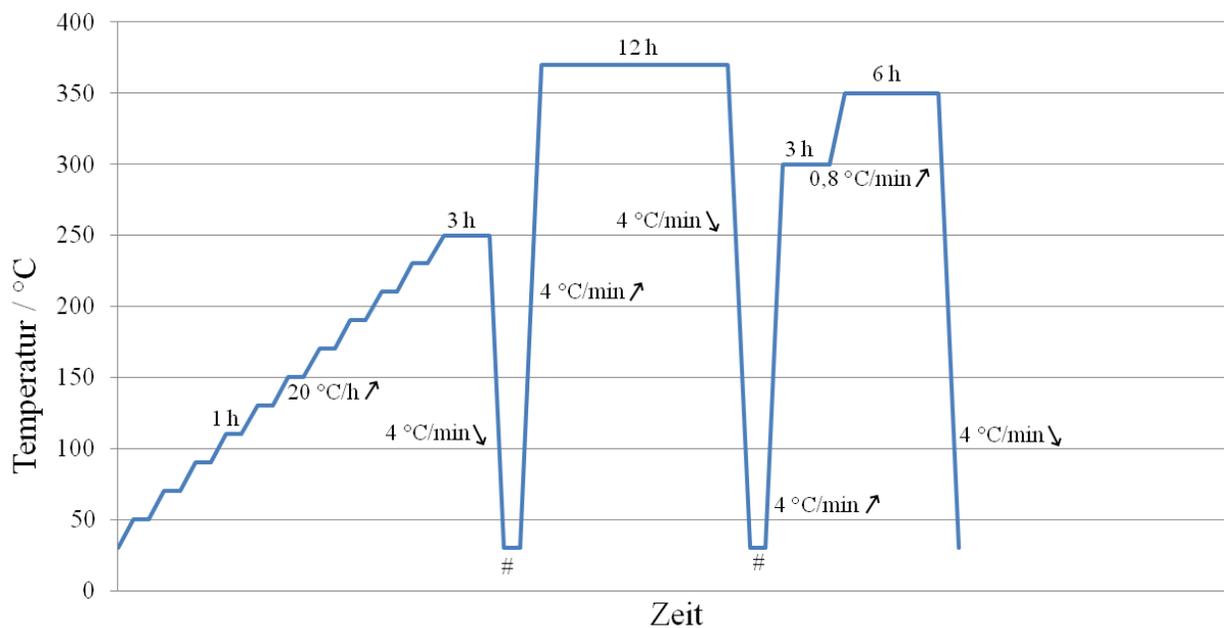


Abbildung A 27. Temperaturprofil der Synthese von $\text{Cs}_2\text{Cu}_3\text{ZrF}_{12}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an den mit # gekennzeichneten Punkten an Luft gemörsert.

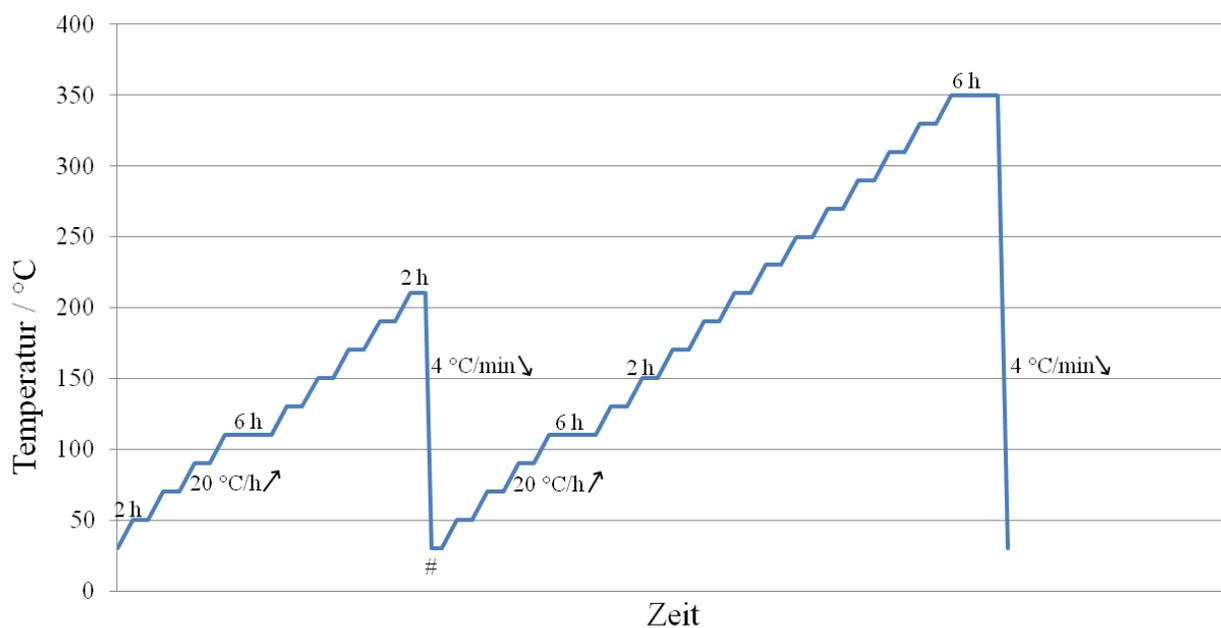


Abbildung A 28. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{TiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

Anhang

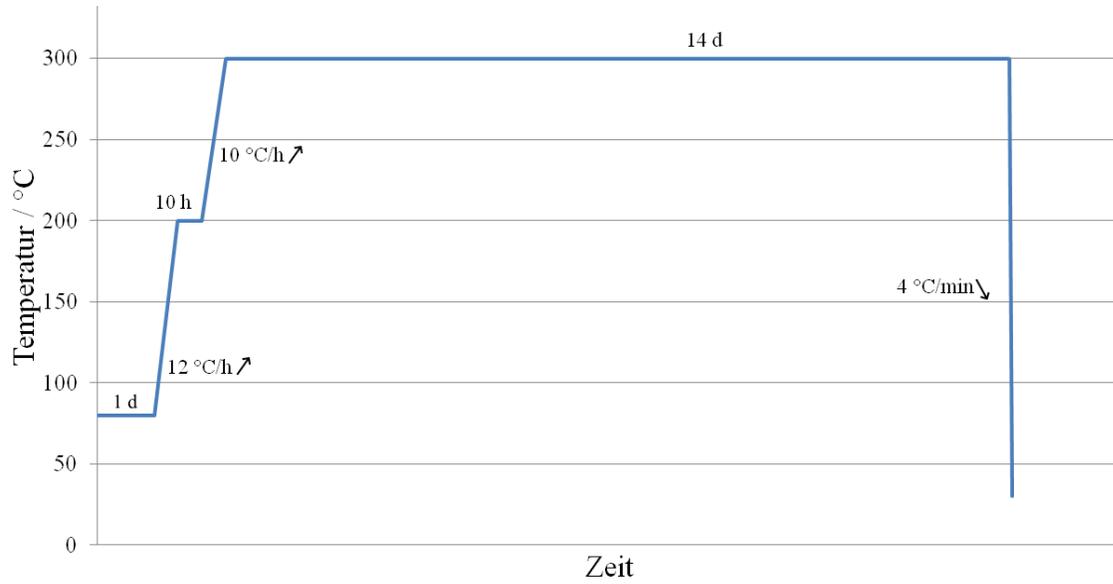


Abbildung A 29. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $K_3Na_4[NiF_6]_3[BF_4]$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Probe befand sich in einem Korundschiffchen.

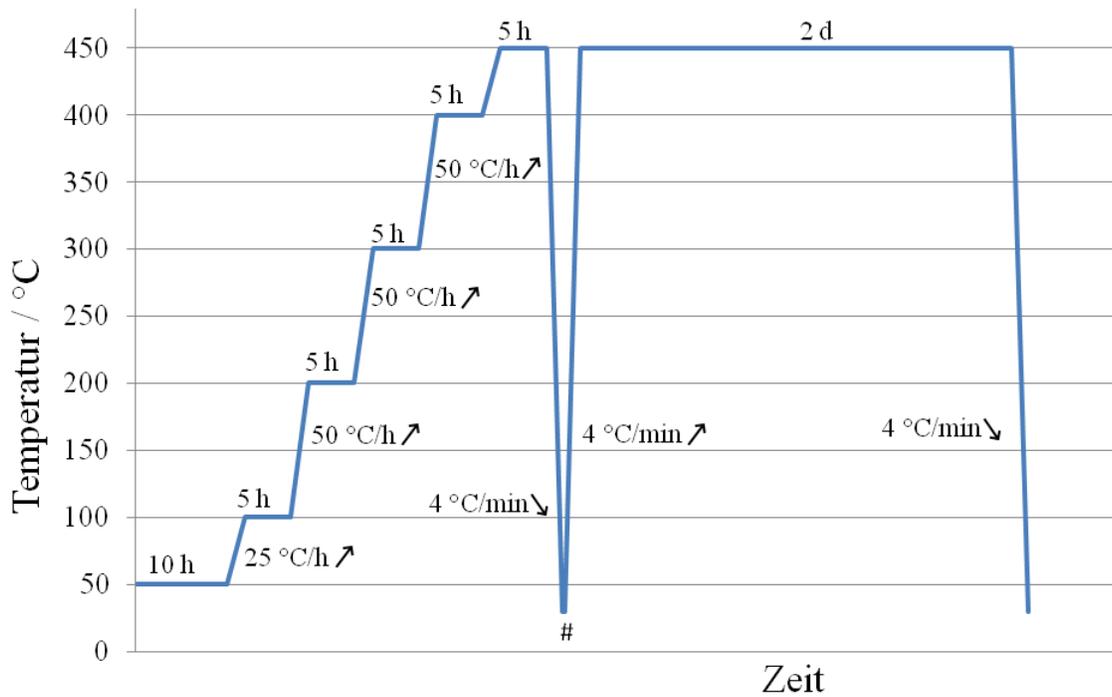


Abbildung A 30. Temperaturprofil des Syntheseversuchs von $Li_2SiF_6:Mn$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschiffchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

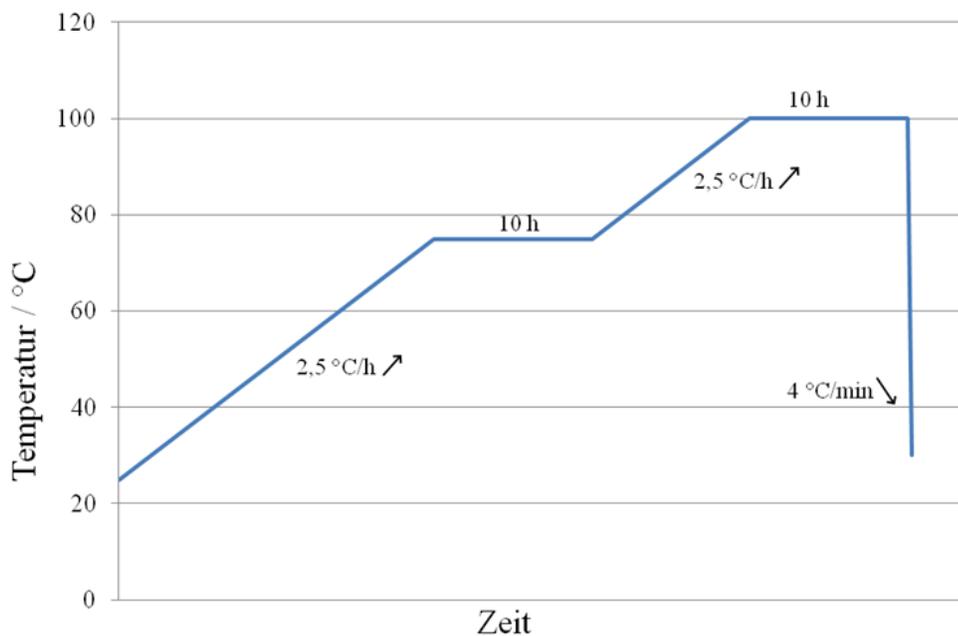


Abbildung A 31. Temperaturprofil der Synthese von $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Probe befand sich in einem Korundschiffchen.

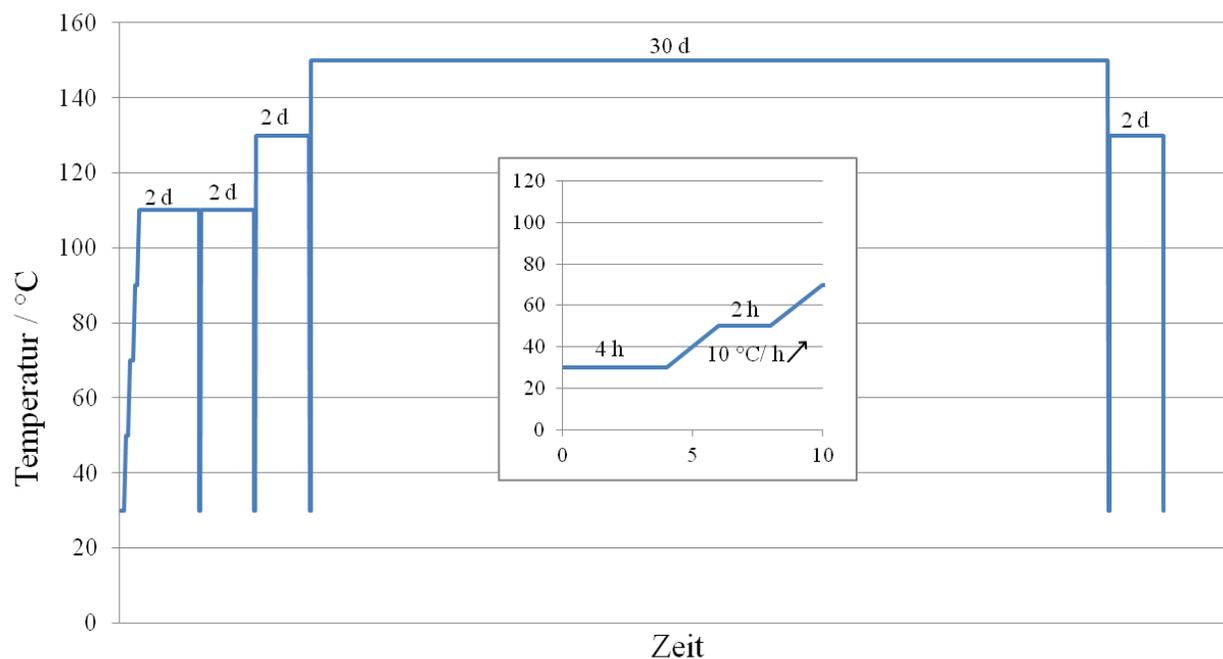


Abbildung A 32. Temperaturprofil der Synthese von $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ ausgehend von KMnO_4 als Manganquelle mit 10 % F_2 . Die Probe, welche sich in einem Korundschiffchen befand, wurde jedes Mal wenn sie auf 30°C abgekühlt war, gemörsert. Vor und nach dem Mörsern und am Ende der Reaktion, wurde die Probe mit einer Rate von 4°C/min aufgeheizt, beziehungsweise abgekühlt.

Anhang

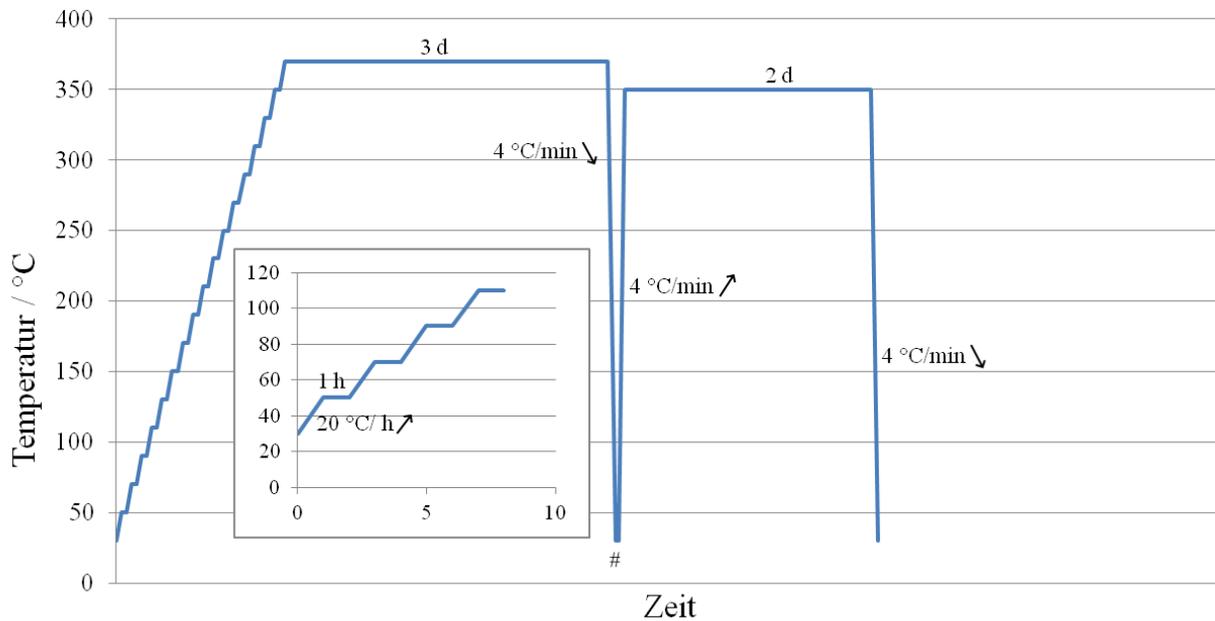


Abbildung A 33. Temperaturprofil der Synthese von $K_2SiF_6:Mn$ mit 10 % F_2 in einem Korundschiffchen. An dem mit # gekennzeichneten Punkt wurde die Probe an Luft gemörsert.

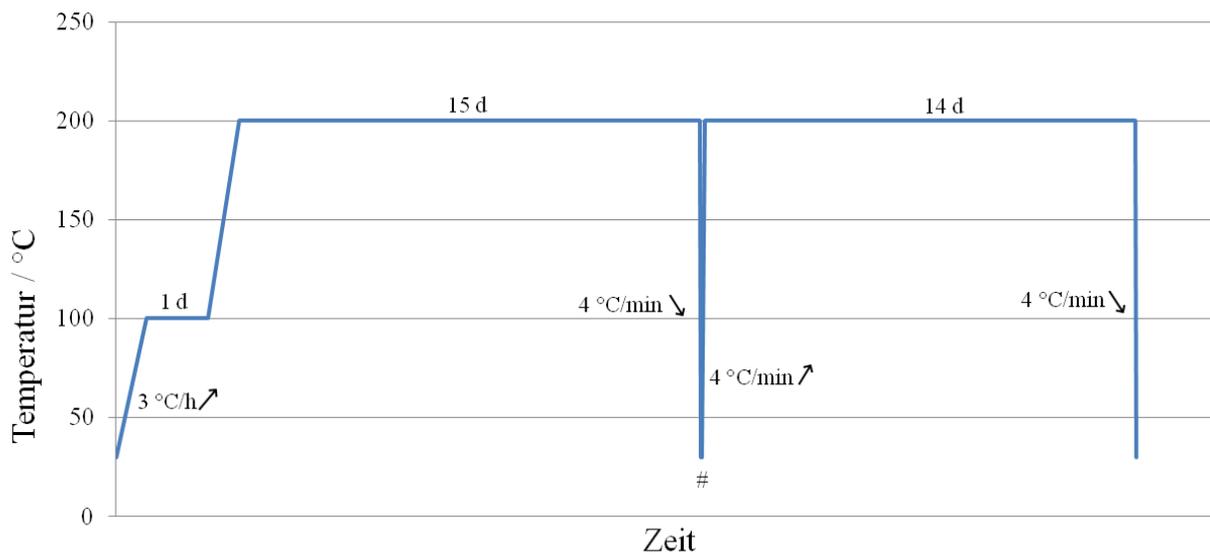


Abbildung A 34. Temperaturprofil der Synthese von $K_2SiF_6:Mn$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Stahlnetzschiffchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

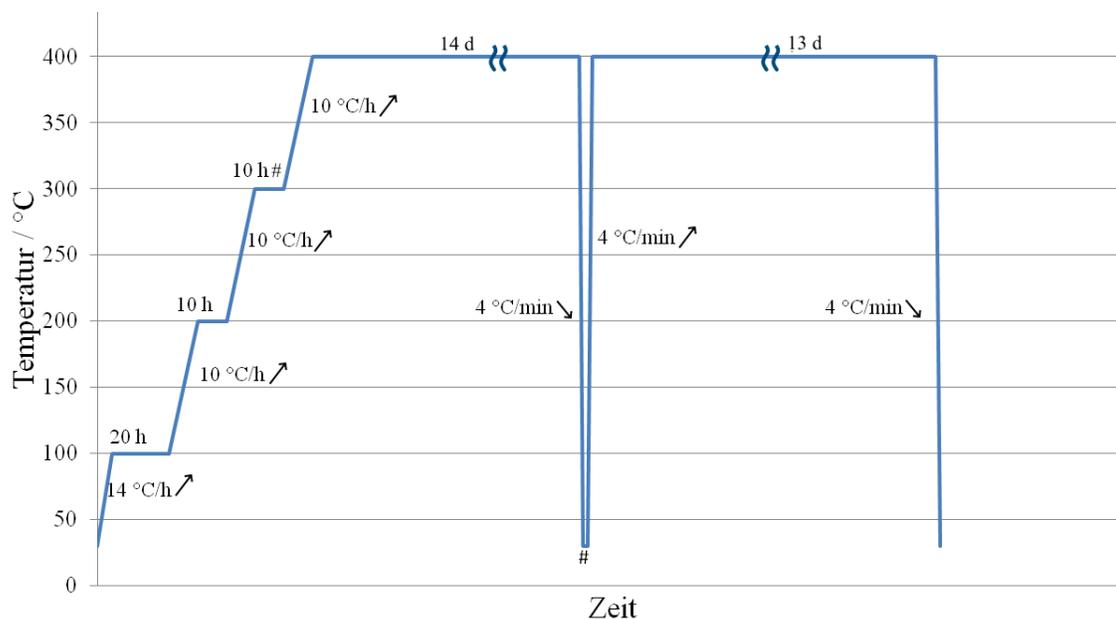


Abbildung A 35. Temperaturprofil der Synthese von $\text{K}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, wurde an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

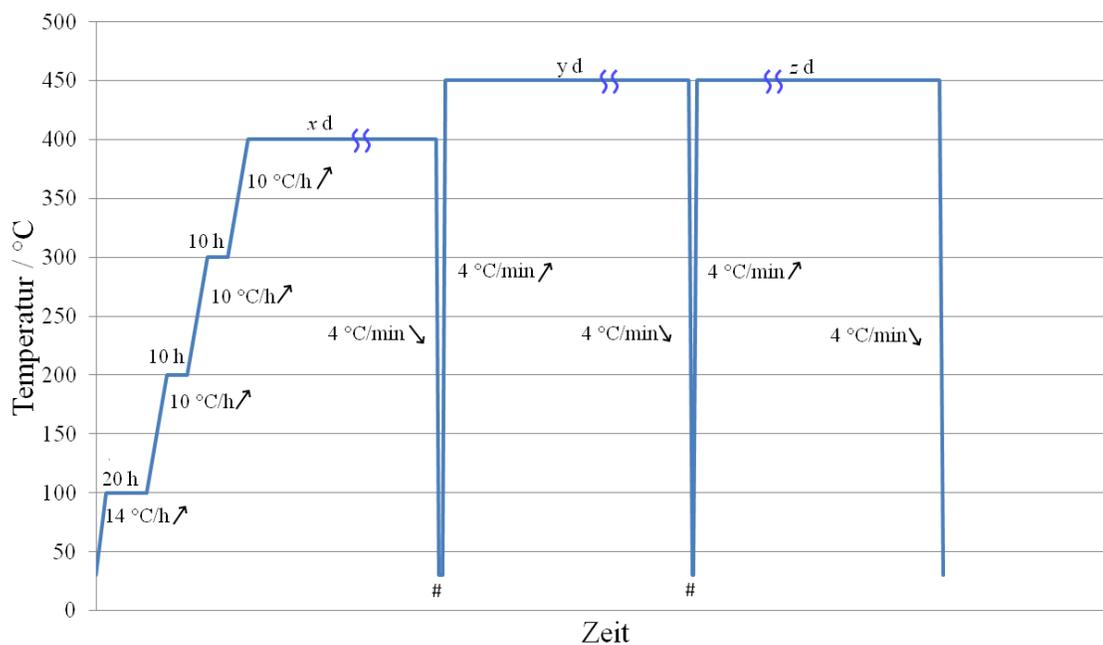


Abbildung A 36. Temperaturprofil der Synthesen von $\text{CdZrF}_6:\text{Mn}$ ($x = 9, y = 9, z = 13, 5 \text{ mL/min } 10 \% \text{ F}_2$), $\text{CrGeF}_6:\text{Mn}$ ($x = 9, y = 4, z = 10, 5 \text{ mL/min } 10 \% \text{ F}_2$), $\text{CdSnF}_6:\text{Mn}$ ($x = 9, y = 9, z = 13, 5 \text{ mL/min } 10 \% \text{ F}_2$), in Korundschißchen. An dem mit # gekennzeichneten Punkt wurden die Proben an Luft gemörsert.

Anhang

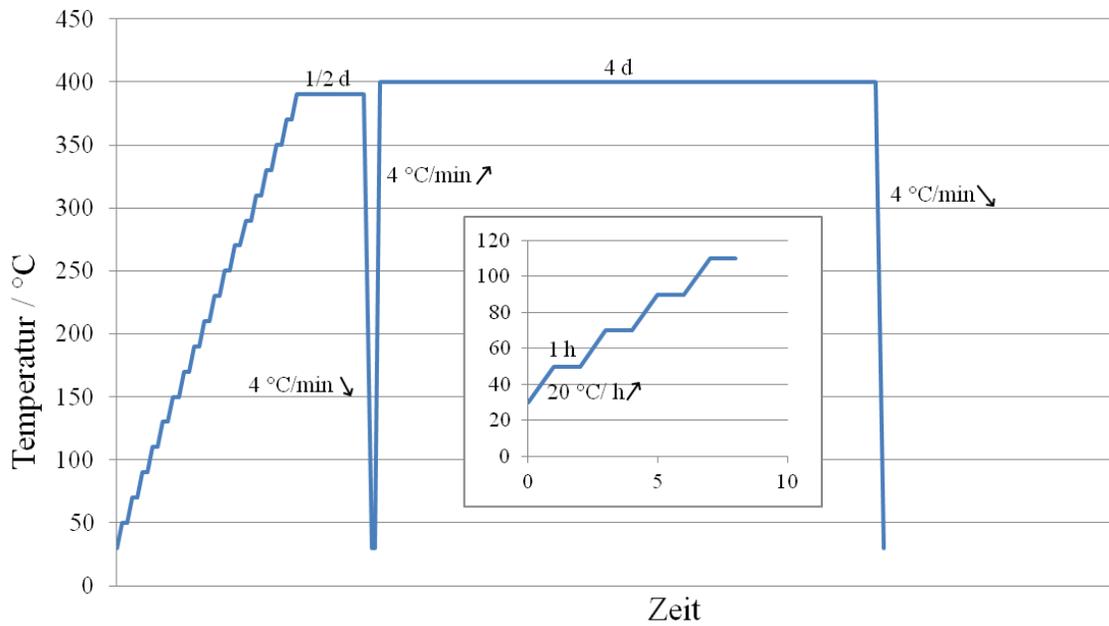


Abbildung A 37. Temperaturprofil der Synthese von $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}:\text{Mn}$ in 5 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Bei dem zwischenzeitigen Abkühlen auf 30 °C wurde die Probe, welche sich in einem Korundschißchen befand, an Luft gemörsert.

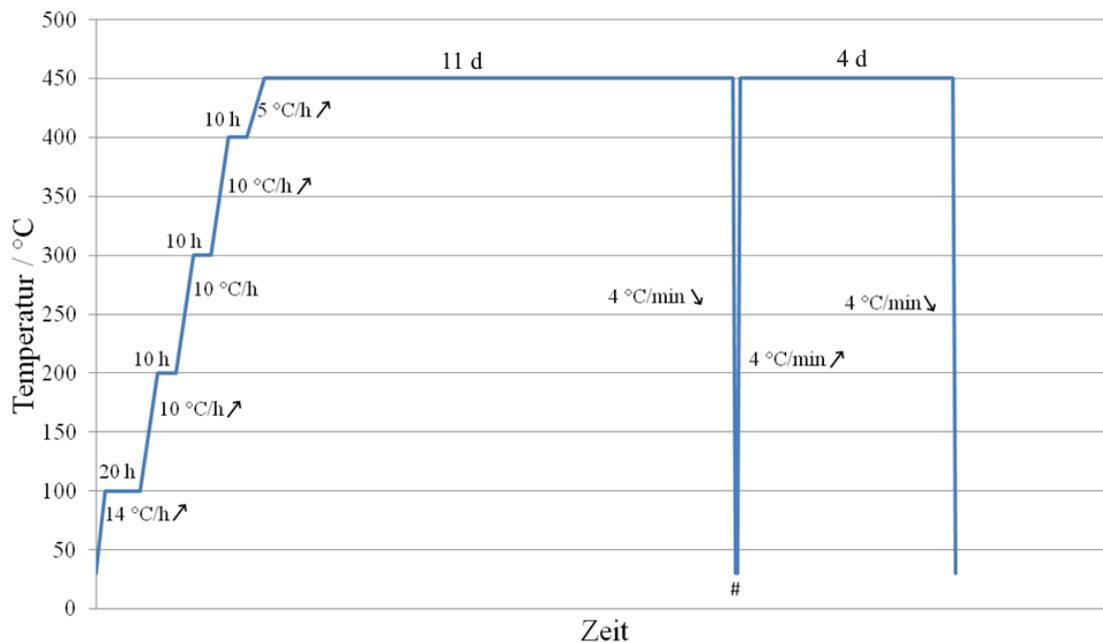


Abbildung A 38. Temperaturprofil der Syntheseveruche von $\text{ZrF}_4:\text{Mn}$ und $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}:\text{Mn}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschißchen befanden, wurden an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

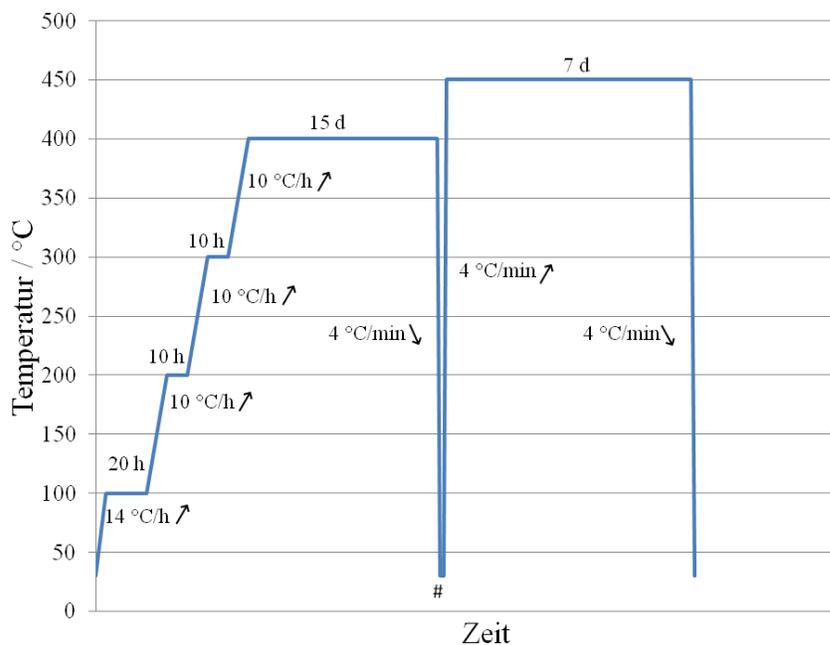


Abbildung A 39. Temperaturprofil der Syntheseversuche von $\text{MgSnF}_6\text{:Mn}$ und $\text{SrZrF}_6\text{:Mn}$ in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 5 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschiffchen befanden, wurden an dem mit # gekennzeichneten Punkt an Luft gemörsert.

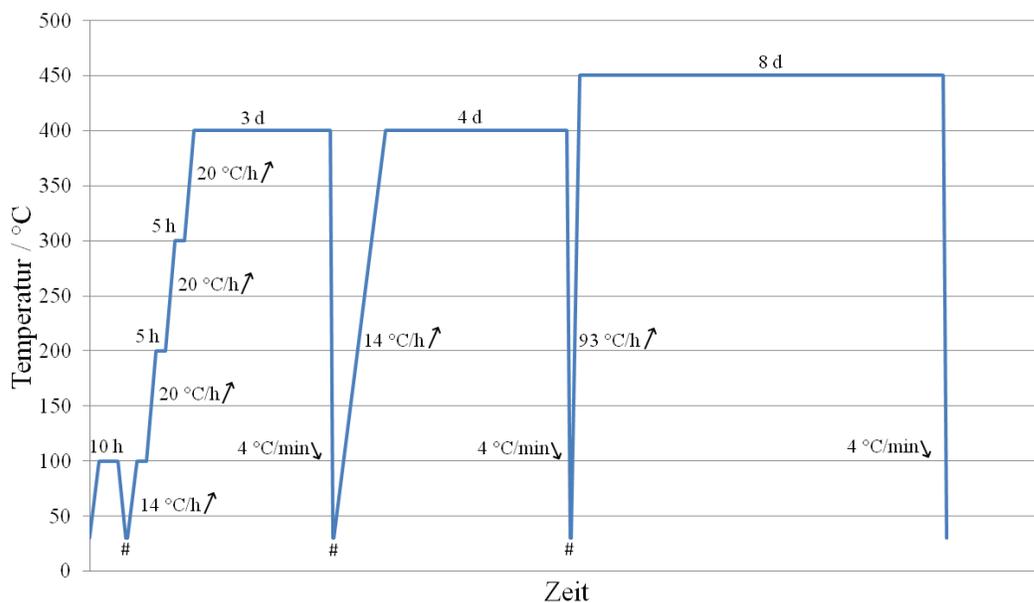


Abbildung A 40. Temperaturprofil der Synthese von NaAgF_4 und KAgF_4 in 10 % F_2 mit einer Flussrate von 10 mL/min. Die Proben, welche sich in Korundschiffchen befanden wurden an den mit # gekennzeichneten Punkten im Handschuhkasten gemörsert.

8.4 Pulverröntgendiffraktogramme

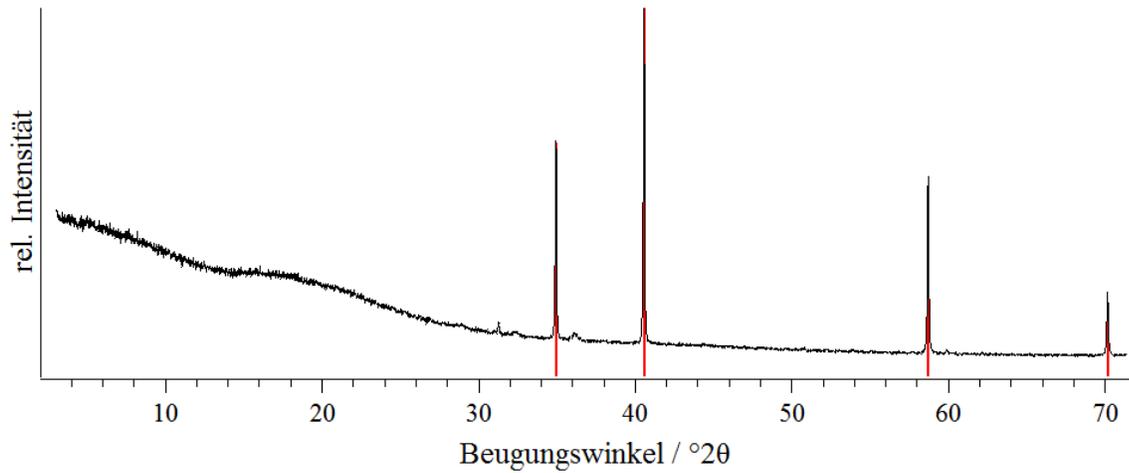


Abbildung A 41. Pulverröntgendiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung (TGA) von "Mangan(III)-acetat-Dihydrat". Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von MnO in rot dargestellt.^[562]

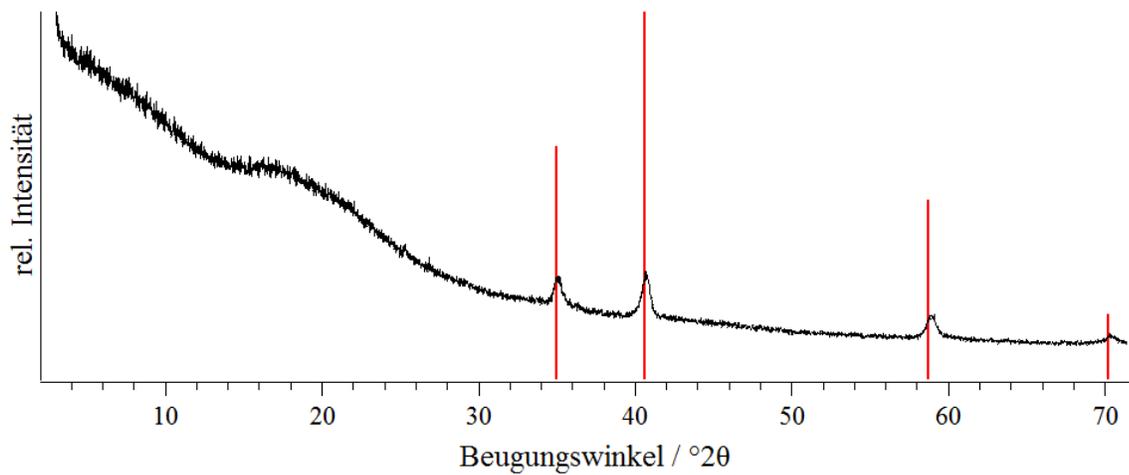


Abbildung A 42. Pulverröntgendiffraktogramm des Rückstands der thermischen Zersetzung (TGA) von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_x$ ($x = 6-9$). Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von MnO in rot dargestellt.^[562]

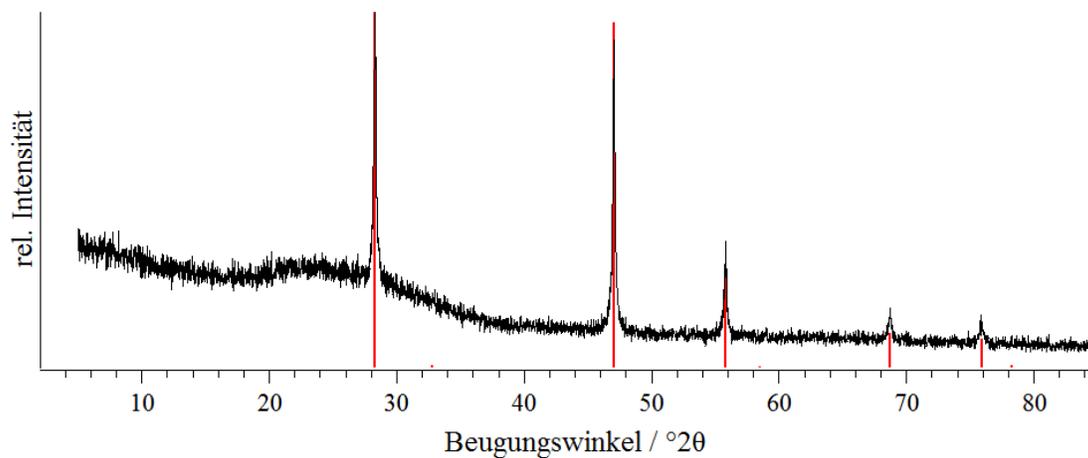


Abbildung A 43. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von CaF₂ mit BrF₃, gemessen in einer 0,3 mm Boro-silikatglas-kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von CaF₂ in rot dargestellt.^[284]

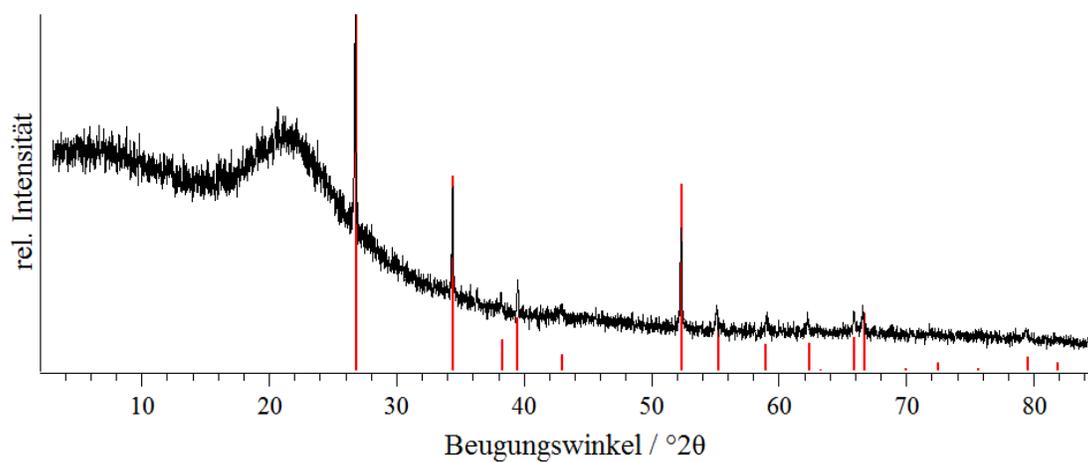


Abbildung A 44. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von ZnF₂ mit BrF₃, gemessen in einer 0,3 mm Boro-silikatglas-kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von ZnF₂ in rot dargestellt.^[286]

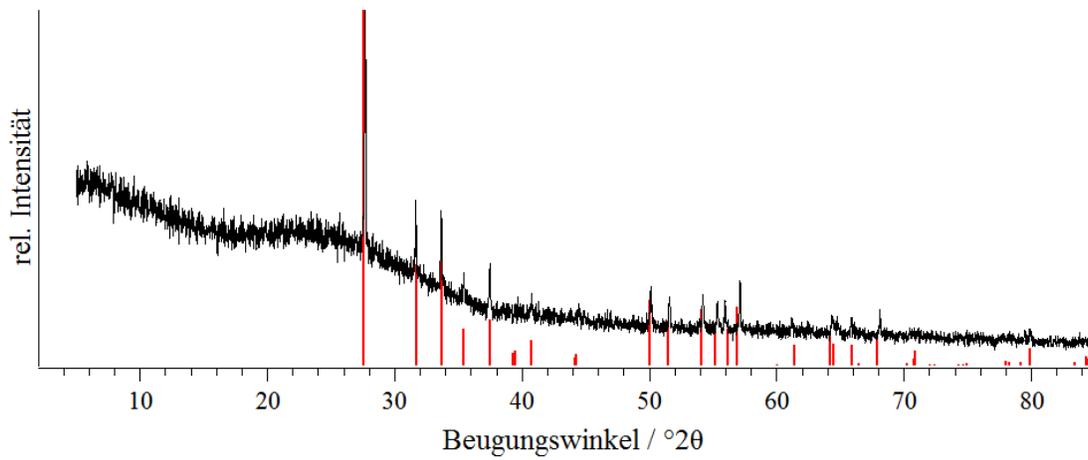


Abbildung A 45. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von CuF_2 mit BrF_3 , gemessen in einer 0,3 mm Borsilikatglas-kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von CuF_2 in rot dargestellt.^[316]

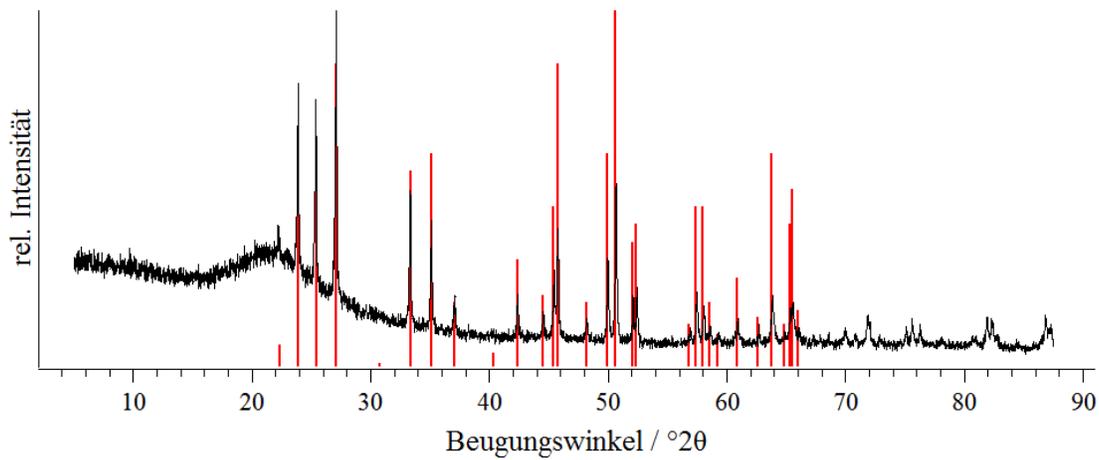


Abbildung A 46. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von TlF mit BrF_3 , gemessen in einer 0,3 mm Borsilikatglas-kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von TlF_3 in rot dargestellt.^[563]

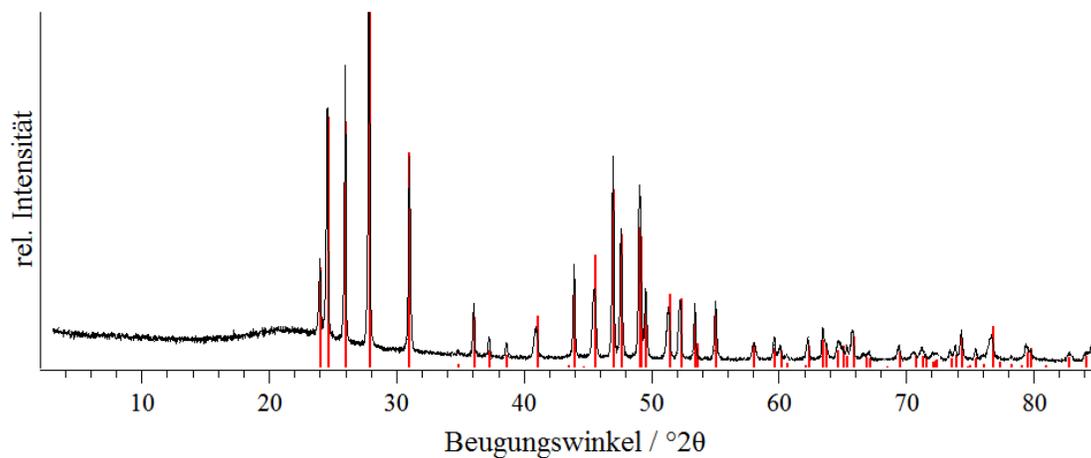


Abbildung A 47. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von YF_3 mit BrF_3 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von YF_3 in rot dargestellt.^[564]

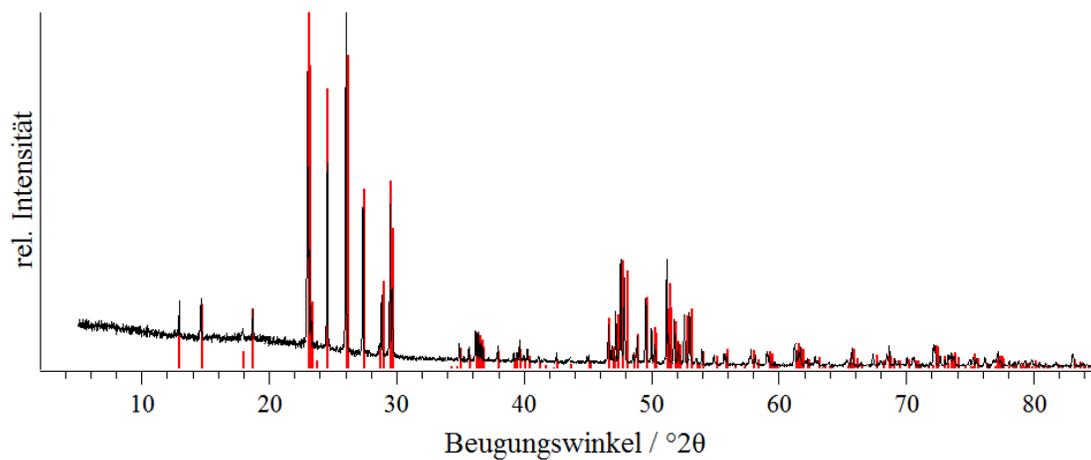


Abbildung A 48. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von HfF_4 mit BrF_3 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-kapillare. Zum Vergleich sind die Reflexpositionen und -intensitäten von HfF_4 in rot dargestellt.^[289]

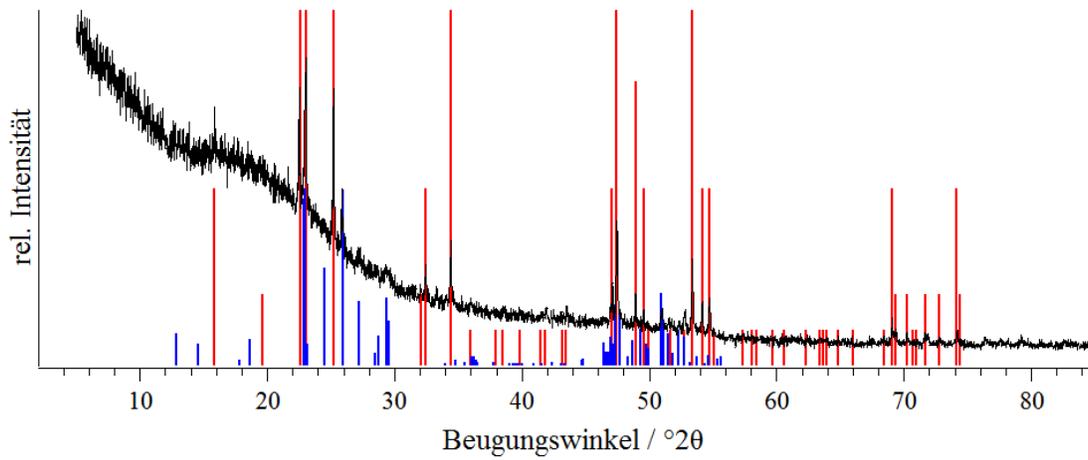


Abbildung A 49. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von ZrF_4 mit BrF_3 , gemessen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-kapillare. Die Reflexpositionen und -intensitäten von zwei Modifikationen von ZrF_4 sind in rot und blau hinterlegt.^[309,314]

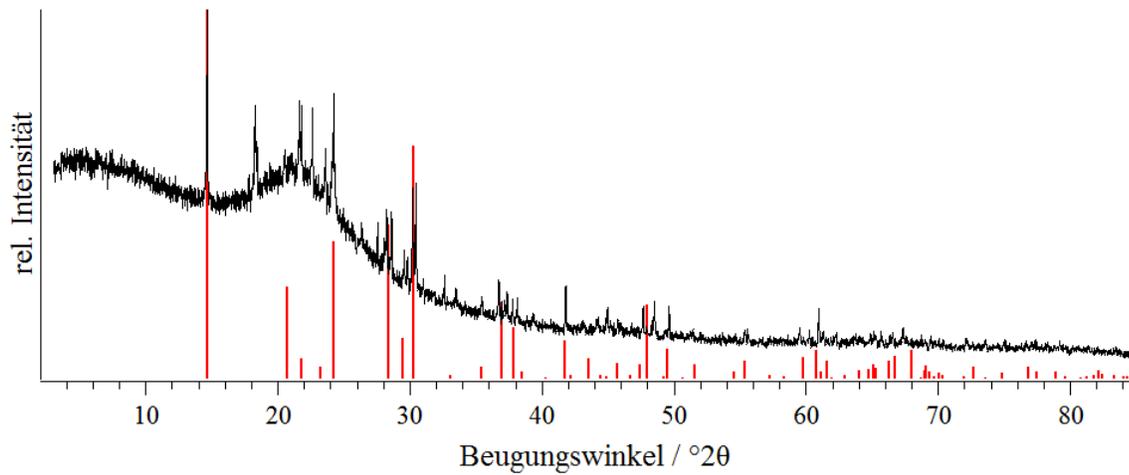


Abbildung A 50. Pulverröntgendiffraktogramm der Umsetzung von As_2O_5 mit BrF_3 , aufgenommen in einer 0,3 mm Borosilikatglas-Kapillare. In rot sind die Reflexpositionen und -intensitäten von As_2O_5 gegeben.^[565]

8.5 Thermogravimetrie

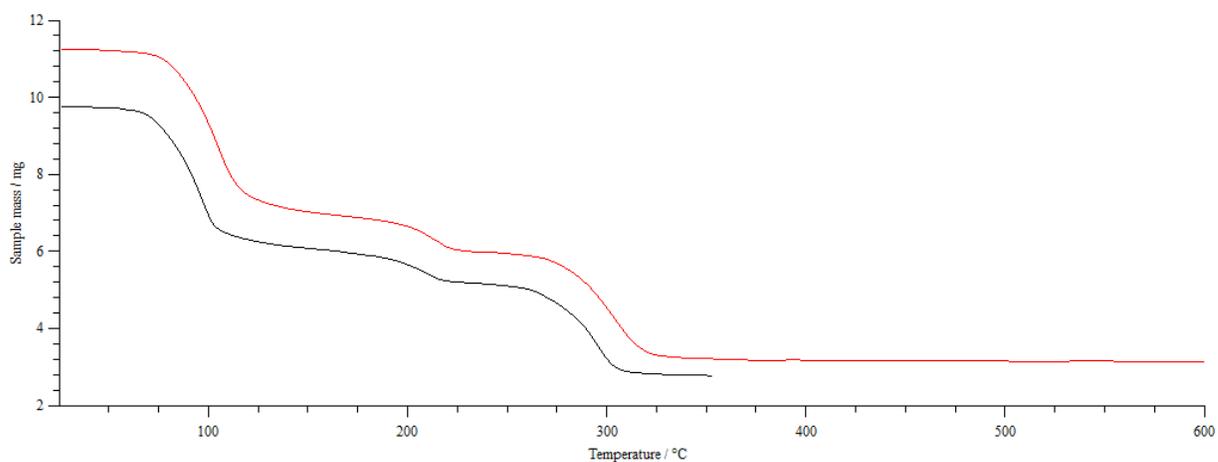


Abbildung A 51. Masseverlust der TGA-Messungen von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die rote Kurve wurde bei einer Heizrate von 10 K/min und die schwarze bei einer Heizrate von 5 K/min aufgenommen.

8.6 Kristallographische Daten und Atomkoordinaten

Tabelle A 3. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von Ag[BrF₄].

Formel	Ag[BrF ₄]
Molmasse / g·mol ⁻¹	263,78
Raumgruppe (Nr.)	<i>I4/mcm</i> (140)
<i>a</i> / Å	5,8688(6)
<i>c</i> / Å	10,5006(13)
<i>V</i> / Å ³	361,67(9)
<i>Z</i>	4
Pearson-Symbol	<i>tI24</i>
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	4,844
μ / mm ⁻¹	16,552
Kristallfarbe	farblos
Habitus	Block
Kristallgröße / mm ³	0,112 · 0,043 · 0,041
<i>T</i> / K	100
λ / Å	0,71073 (Mo-K _{α})
Zahl der Reflexe	4236
θ -Bereich / °	3,881–31,818
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>T</i> _{max} , <i>T</i> _{min}	0,1952, 0,1094
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{σ}	0,0440, 0,0143
Completeness	1,000
Anzahl einzigartiger Reflexe	186
Anzahl Parameter	13
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
<i>S</i> (alle Daten)	1,004
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), alle Daten)	0,0165, 0,0288
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), alle Daten)	0,0388, 0,0409
Extinktionskoeffizient	0,0042(5)
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0,906, -0,457

Tabelle A 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Ag[BrF₄].

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Ag1	4a	0	0	1/4	0,01223(19)
Br1	4d	0	1/2	0	0,00994(17)
F1	16l	0,1609(3)	$x + 1/2$	0,12809(15)	0,0151(4)

Tabelle A 5. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für Ag[BrF₄].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0117(2)	0,0117(2)	0,0132(3)	0	0	0
Br1	0,0098(2)	0,0098(2)	0,0101(3)	0	0	-0,0002(3)
F1	0,0149(6)	0,0149(6)	0,0155(9)	-0,0023(6)	-0,0023(6)	-0,0027(12)

Anhang

Tabelle A 6. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der *Rietveld*-Verfeinerung von Ag[BrF₄] bei Raumtemperatur.

Formel	Ag[BrF ₄]
Molmasse / g·mol ⁻¹	263,8
Raumgruppe (Nr.)	<i>I4/mcm</i> (140)
<i>a</i> / Å	5,93041(16)
<i>c</i> / Å	10,5783(4)
<i>V</i> / Å ³	372,038(19)
<i>Z</i>	4
<i>Pearson</i> -Symbol	<i>I</i> 24
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	4,7091
Farbe des Pulvers	farblos
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1,54060 (Cu-K _{α1})
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	5,007, 85,392, 0,015
Anzahl der Datenpunkte	5360
Anzahl Parameters	13
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
Funktion der Reflexanpassung	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundkorrektur	manuell
<i>S</i>	0,95
R_p, R_{wp} *	6,29, 8,18
R_p, R_{wp} **	48,79, 33,93
$R_B(I)$	6,50
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0,64, -0,60

*Nicht Untergrundkorrigierte R-Werte, ** Untergrundkorrigierte R-Werte

Tabelle A 7. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Ag[BrF₄] (*T* = 293 K).

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} / Å ²
Ag	4 <i>a</i>	0	0	0	0.009(2)
Br	4 <i>d</i>	0	1/2	0	0.006(3)
F	16 <i>l</i>	0.1604(14)	<i>x</i> + 1/2	0.1313(14)	0.014(5)

Tabelle A 8. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{BrF}_2][\text{MF}_6]$ ($M = \text{Nb}$, Ta).

Formel	$[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$	$[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	324,82	412,86
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pcca</i> (54)	
$a / \text{Å}$	9,9294(5)	9,9506(5)
$b / \text{Å}$	5,9172(4)	5,8942(2)
$c / \text{Å}$	10,5619(5)	10,6195(6)
$V / \text{Å}^3$	620,56(6)	622,84(5)
Z	4	
Pearson-Symbol	<i>oP40</i>	
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3,477	4,403
μ / mm^{-1}	8,471	24,155
Kristallfarbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Block
Kristallgröße / mm^3	0,116 · 0,113 · 0,105	0,193 · 0,136 · 0,090
T / K	100	
$\lambda / \text{Å}$	0,71073 (Mo- K_α)	
Zahl der Reflexe	9960	13849
θ -Bereich / °	3,443 – 31,945	3,456 – 31,903
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-13 \leq h \leq 14$ $-8 \leq k \leq 8$ $-15 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$ $-8 \leq k \leq 8$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,5391, 0,3792	0,0527, 0,0018
R_{int}, R_σ	0,0283, 0,0121	0,0393, 0,0138
Completeness	0,997	0,999
Anzahl einzigartiger Reflexe	1074	1077
Anzahl Parameter	48	48
Anzahl Restraints	0	0
Anzahl Constraints	0	0
S (alle Daten)	1,336	1,352
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0195, 0,0233	0,0177, 0,0237
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0516, 0,0525	0,0392, 0,0403
Extinktionskoeffizient	0,0050(4)	0,0028(2)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,596, –0,767	1,427, –1,299

Anhang

Tabelle A 9. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Nb1	4c	0	0,39781(5)	1/4	0,01117(9)
Br1	4d	1/4	0	0,03831(3)	0,01151(9)
F1	8f	0,11194(18)	0,1547(3)	0,17881(17)	0,0202(3)
F2	8f	0,3547(2)	0,1154(3)	0,42679(17)	0,0232(4)
F3	8f	0,1022(2)	0,3699(3)	0,39659(17)	0,0225(4)
F4	8f	0,3864(2)	0,3890(3)	0,18260(18)	0,0251(4)

Tabelle A 10. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Ta1	4c	0	0,39758(3)	1/4	0,01116(7)
Br1	4d	1/4	0	0,03740(3)	0,01151(8)
F1	8f	0,11130(19)	0,1546(3)	0,17885(18)	0,0200(4)
F2	8f	0,3551(2)	0,1150(3)	0,42680(19)	0,0228(4)
F3	8f	0,1027(2)	0,3712(3)	0,39656(19)	0,0224(4)
F4	8f	0,3866(2)	0,3862(3)	0,1825(2)	0,0248(4)

Tabelle A 11. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å^2 für $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb1	0,01175(14)	0,01075(14)	0,01103(14)	0	0,00047(11)	0
Br1	0,01267(16)	0,01048(14)	0,01138(15)	0	0	-0,00002(13)
F1	0,0192(8)	0,0181(8)	0,0234(8)	-0,0024(6)	0,0067(7)	0,0040(6)
F2	0,0307(9)	0,0214(8)	0,0176(8)	0,0040(7)	0,0113(7)	-0,0025(7)
F3	0,0282(9)	0,0206(8)	0,0186(8)	0,0017(7)	-0,0098(7)	0,0004(7)
F4	0,0272(10)	0,0224(8)	0,0258(9)	-0,0049(7)	-0,0019(7)	-0,0101(8)

Tabelle A 12. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å^2 für $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta1	0,01212(8)	0,01018(9)	0,01119(9)	0	0,00051(5)	0
Br1	0,01313(14)	0,01020(14)	0,01119(16)	0	0	-0,00010(16)
F1	0,0197(9)	0,0172(8)	0,0231(8)	-0,0020(7)	0,0070(7)	0,0038(7)
F2	0,0283(10)	0,0216(10)	0,0185(8)	0,0042(7)	0,0115(8)	-0,0033(7)
F3	0,0267(10)	0,0198(9)	0,0206(9)	0,0017(7)	-0,0085(8)	0,0001(7)
F4	0,0285(10)	0,0207(10)	0,0252(10)	-0,0058(8)	-0,0015(8)	-0,0099(8)

Tabelle A 13. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der *Rietveld*-Verfeinerung von $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ bei Raumtemperatur.

Formel	$[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	324,8
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pcca</i> (54)
$a / \text{Å}$	10,0757(2)
$b / \text{Å}$	5,98432(13)
$c / \text{Å}$	10,7458(2)
$V / \text{Å}^3$	647,93(2)
Z	4
Pearson-Symbol	<i>oP40</i>
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3,3296
Farbe des Pulvers	farblos
T / K	293
$\lambda / \text{Å}$	1,54060 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	5,007, 74,787, 0,015
Anzahl der Datenpunkte	4653
Anzahl Parameters	29
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
Funktion der Reflexanpassung	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundkorrektur	manuell
S	1,64
R_p, R_{wp}^*	3,43, 4,66
R_p, R_{wp}^{**}	19,60, 14,97
$R_B(I)$	8,10
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0,60, -0,43

* Nicht Untergrundkorrigierte R-Werte, ** Untergrundkorrigierte R-Werte

Tabelle A 14. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{BrF}_2][\text{NbF}_6]$ ($T = 293 \text{ K}$).

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Nb1	$4c$	0	0,3928(5)	1/4	0,0747(13)
Br1	$4d$	1/4	0	0,0464(4)	0,0777(17)
F1	$8f$	0,1098(12)	0,162(2)	0,1835(12)	0,096(5)
F2	$8f$	0,3535(17)	0,106(3)	0,4409(15)	0,120(5)
F3	$8f$	0,0950(13)	0,364(2)	0,3867(13)	0,094(5)
F4	$8f$	0,3871(16)	0,410(2)	0,1870(14)	0,127(6)

Anhang

Tabelle A 15. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der *Rietveld*-Verfeinerung von $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$ bei Raumtemperatur.

Formel	$[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	412,8
Raumgruppe (Nr.)	<i>Pcca</i> (54)
$a / \text{Å}$	10,1095(3)
$b / \text{Å}$	5,95345(15)
$c / \text{Å}$	10,7991(3)
$V / \text{Å}^3$	649,96(3)
Z	4
<i>Pearson</i> -Symbol	<i>oP40</i>
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,2189
Farbe des Pulvers	farblos
T / K	293
$\lambda / \text{Å}$	1,54060 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3,000, 90,585, 0,015
Anzahl der Datenpunkte	5840
Anzahl Parameters	29
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
Funktion der Reflexanpassung	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundkorrektur	manuell
S	1,17
R_p, R_{wp}^*	5,73, 7,49
R_p, R_{wp}^{**}	22,69, 19,42
$R_B(I)$	7,36
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,93, -1,92

* Nicht Untergrundkorrigierte R-Werte, ** Untergrundkorrigierte R-Werte

Tabelle A 16. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{BrF}_2][\text{TaF}_6]$ ($T = 293 \text{ K}$).

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Ta1	4c	0	0,3953(5)	1/4	0,0227(10)
Br1	4d	1/4	0	0,0441(6)	0,024(2)
F1	8f	0,1127(18)	0,152(4)	0,1821(16)	0,036(8)
F2	8f	0,3560(19)	0,111(4)	0,4348(19)	0,049(8)
F3	8f	0,1003(19)	0,370(4)	0,3930(18)	0,043(8)
F4	8f	0,3858(18)	0,391(4)	0,1849(18)	0,052(8)

Tabelle A 17. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$.

Formel	$[\text{BrF}_2][\text{SnF}_6]$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	468,51
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	5,3513(4)
$b / \text{Å}$	12,8119(11)
$c / \text{Å}$	6,8069(5)
$\beta / ^\circ$	117,327(6)
$V / \text{Å}^3$	414,60(6)
Z	2
Pearson-Symbol	$mP26$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3,753
μ / mm^{-1}	12,844
Kristallfarbe	farblos
Habitus	Block
Kristallgröße / mm^3	$0,076 \cdot 0,382 \cdot 0,124$
T / K	100
$\lambda / \text{Å}$	0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	9289
θ -Bereich / $^\circ$	3,726–31,915
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-6 \leq h \leq 7$ $-18 \leq k \leq 18$ $-10 \leq l \leq 10$
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,0805, 0,0241
R_{int}, R_σ	0,0977, 0,0438
Completeness	0,995
Anzahl einzigartiger Reflexe	1423
Anzahl Parameter	62
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1,045
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0429, 0,0497
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,1063, 0,1137
Extinktionskoeffizient	0,0048(18)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,906, -0,457

Anhang

Tabelle A 18. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Sn1	$2a$	0	0	0	0,02228(17)
Br1	$4e$	0,29739(10)	0,35579(3)	0,14649(7)	0,02337(17)
F1	$4e$	0,0107(6)	0,4523(2)	0,2257(5)	0,0281(6)
F2	$4e$	0,3222(6)	0,5948(2)	0,5672(5)	0,0292(6)
F3	$4e$	0,2576(6)	0,1069(2)	0,1668(5)	0,0309(6)
F4	$4e$	0,5184(7)	0,2825(2)	0,0806(5)	0,0299(6)
F5	$4e$	-0,0020(6)	0,1899(2)	0,4227(5)	0,0307(6)

Tabelle A 19. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å^2 für $[\text{BrF}_2]_2[\text{SnF}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0,0229(3)	0,0258(2)	0,0211(2)	0,00071(12)	0,01271(19)	0,00015(13)
Br1	0,0245(3)	0,0261(2)	0,0222(2)	-0,00024(13)	0,01301(19)	-0,00077(14)
F1	0,0299(14)	0,0350(14)	0,0243(13)	-0,0043(10)	0,0166(12)	0,0004(11)
F2	0,0263(14)	0,0356(14)	0,0278(14)	-0,0022(11)	0,0141(12)	-0,0034(11)
F3	0,0313(15)	0,0322(14)	0,0298(15)	-0,0052(11)	0,0146(13)	-0,0060(11)
F4	0,0300(14)	0,0326(13)	0,0307(14)	-0,0023(11)	0,0170(12)	0,0028(11)
F5	0,0259(14)	0,0392(15)	0,0233(13)	0,0044(11)	0,0081(11)	0,0033(11)

Tabelle A 20. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$.

Formel	$\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	448,43
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{3}$ (147)
a / Å	5,6491(4)
c / Å	4,9109(6)
V / Å ³	135,72(3)
Z	1
Pearson-Symbol	$hP9$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5,486
μ / mm^{-1}	11,744
Kristallfarbe	farblos
Habitus	Plättchen
Kristallgröße / mm^3	$0,06 \cdot 0,5 \cdot 0,45$
T / K	100
λ / Å	0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	2938
θ -Bereich / °	4,150– 31,923
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-8 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 8$ $-7 \leq l \leq 7$
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,3423, 0,1949
R_{int}, R_σ	0,0389, 0,0148
Completeness	0,994
Anzahl einzigartiger Reflexe	328
Anzahl Parameter	17
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1,210
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0129, 0,0136
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0279, 0,0281
Zwillingsmatrix	$0 \bar{1} 0 \bar{1} 0 0 0 \bar{1}$
BASF	0,426(1)
Extinktionskoeffizient	0,066(4)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,672, -0,592

Anhang

Tabelle A 21. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Sn1	1a	0	0	0	0,00876(10)
Ag1	2d	1/3	2/3	0,54860(5)	0,01349(11)
F1	6g	0,2680(3)	0,2990(3)	0,2281(2)	0,0151(3)

Tabelle A 22. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å^2 für $\text{Ag}_2[\text{SnF}_6]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0,00934(12)	0,00934(12)	0,00761(14)	0	0	0,00467(6)
Ag1	0,01250(11)	0,01250(11)	0,01547(16)	0	0	0,00625(6)
F1	0,0139(6)	0,0132(7)	0,0162(5)	-0,0050(5)	-0,0043(5)	0,0054(5)

Tabelle A 23. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $\text{Ag}_2[\text{MF}_6] \cdot \text{BrF}_3$ ($M = \text{Ti, Ge}$).

Formel	$\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$	$\text{Ag}_2[\text{GeF}_6] \cdot \text{BrF}_3$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	324,82	539,24
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)	$P2_1/c$ (14)
$a / \text{Å}$	23,064(4)	11,3894(9)
$b / \text{Å}$	8,2057(15)	8,1586(5)
$c / \text{Å}$	8,2264(15)	8,1405(6)
$\beta / ^\circ$	100,513(14)	100,470(6)
$V / \text{Å}^3$	1530,8(5)	743,83(9)
Z	8	4
Pearson-Symbol	$mC104$	$mP52$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4,465	4,815
μ / mm^{-1}	11,416	14,715
Kristallfarbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Block
Kristallgröße / mm^3	$0,076 \cdot 0,057 \cdot 0,042$	$0,1 \cdot 0,14 \cdot 0,02$
T / K		100
$\lambda / \text{Å}$		0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	14787	4344
θ -Bereich / $^\circ$	2,514–26,827	3,456–31,903
Bereich der Miller Indizes	$-29 \leq h \leq 29$ $-10 \leq k \leq 10$ $-10 \leq l \leq 10$	$-17 \leq h \leq 17$ $-11 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 12$
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,5505, 0,3608	
R_{int}, R_σ	0,1465, 0,0688	0,0495, 0,0446
Completeness	0,991	0,980
Anzahl einzigartiger Reflexe	2387	2705
Anzahl Parameter	158	156
Anzahl Restraints	0	0
Anzahl Constraints	0	0
S (alle Daten)	1,237	1,073
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0823, 0,0965	0,0646, 0,0762
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,2083, 0,2147	0,1925, 0,1989
Extinktionskoeffizient	-	-
Zwillingsmatrix	$1\ 0\ 1\ 0\ \bar{1}\ 0\ 0\ 0\ \bar{1}$	-
BASF	0,398(4)	-
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2,743, -5,308	5,420, -2,852

Anhang

Tabelle A 24. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Ag1	8f	0,11528(6)	0,2497(2)	0,5576(3)	0,0162(5)
Ag2	4e	0	0,5027(3)	1/4	0,0219(6)
Ag3	4e	0	0,9979(3)	1/4	0,0220(6)
Br1	8f	0,24378(10)	0,0578(3)	0,1027(3)	0,0254(6)
Ti1	8f	0,08434(15)	0,2503(5)	0,0448(6)	0,0159(8)
F1	8f	0,0020(6)	0,250(3)	0,003(2)	0,052(5)
F2	8f	0,1657(6)	0,249(2)	0,089(3)	0,043(4)
F13	8f	0,1961(7)	0,429(2)	0,396(2)	0,040(4)
F14	8f	0,1988(7)	0,085(2)	0,460(2)	0,036(4)
F15	8f	0,2928(7)	0,198(2)	0,245(2)	0,035(4)
F5	8f	0,0708(16)	0,020(4)	0,001(5)	0,023(10)
F7	8f	0,0767(15)	0,209(6)	0,262(5)	0,021(9)
F9	8f	0,4276(18)	0,020(4)	0,005(6)	0,026(11)
F11	8f	0,4172(13)	0,299(6)	0,175(4)	0,017(9)
F6	8f	0,0911(17)	0,036(4)	0,109(5)	0,030(10)
F8	8f	0,0780(14)	0,303(6)	0,259(4)	0,025(9)
F10	8f	0,0911(15)	0,467(4)	0,099(6)	0,025(9)
F12	8f	0,4199(15)	0,211(6)	0,187(5)	0,031(9)

Tabelle A 25. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å^2 für $\text{Ag}_2[\text{TiF}_6] \cdot \text{BrF}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0151(8)	0,0152(8)	0,0183(8)	-0,0004(7)	0,0027(8)	0,0006(6)
Ag2	0,0162(11)	0,0186(12)	0,0295(16)	0	0,0005(18)	0
Ag3	0,0165(11)	0,0194(12)	0,0293(16)	0	0,0016(18)	0
Br1	0,0174(10)	0,0359(13)	0,0229(11)	0,0005(12)	0,0034(9)	-0,0037(10)
Ti1	0,0083(16)	0,0154(17)	0,023(2)	0,000(2)	0,000(2)	0,0007(15)
F1	0,014(6)	0,101(16)	0,041(10)	-0,003(10)	0,009(12)	-0,003(8)
F2	0,014(6)	0,068(12)	0,050(11)	0,004(10)	0,017(8)	0,002(7)
F13	0,017(7)	0,057(12)	0,042(10)	0,000(9)	-0,001(7)	-0,017(8)
F14	0,028(8)	0,042(11)	0,039(10)	0,004(8)	0,008(7)	0,004(8)
F15	0,017(7)	0,054(11)	0,032(9)	-0,015(8)	0,000(6)	-0,013(7)
F5	0,022(18)	0,019(18)	0,02(2)	0,009(13)	-0,010(16)	0,000(12)
F7	0,021(15)	0,02(2)	0,03(2)	0,011(17)	0,013(14)	0,001(14)
F9	0,02(2)	0,020(19)	0,03(3)	-0,004(15)	-0,003(18)	-0,004(13)
F11	0,015(14)	0,011(19)	0,029(19)	0,007(16)	0,011(12)	0,007(14)
F6	0,04(2)	0,013(15)	0,04(3)	0,011(15)	0,014(19)	0,005(15)
F8	0,023(15)	0,03(2)	0,023(17)	0,008(17)	0,005(12)	0,007(16)
F10	0,028(18)	0,007(14)	0,04(2)	-0,006(14)	0,004(16)	0,009(12)
F12	0,042(19)	0,02(2)	0,04(2)	0,010(18)	0,022(17)	0,013(15)

Tabelle A 26. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Ag1	4e	0,00199(6)	0,75156(9)	0,00018(8)	0,0171(2)
Ag2	4e	0,23411(6)	0,00303(7)	0,31148(8)	0,0148(2)
Br1	4e	0,51673(8)	0,18935(12)	0,11154(12)	0,0197(2)
Ge1	4e	0,16503(8)	0,49954(10)	0,29079(11)	0,0123(2)
F1	4e	0,0051(6)	0,5015(8)	0,2501(8)	0,0266(15)
F2	4e	0,3234(5)	0,4975(8)	0,3325(9)	0,0257(13)
F3	4e	0,1594(12)	0,036(3)	0,0111(18)	0,024(4)
F4	4e	0,1671(14)	0,548(3)	0,5096(19)	0,028(4)
F5	4e	0,1490(15)	0,7157(19)	0,322(3)	0,028(4)
F6	4e	0,1758(17)	0,7127(16)	0,248(3)	0,027(5)
F7	4e	0,1598(13)	0,533(3)	0,0697(16)	0,018(3)
F8	4e	0,1561(13)	0,455(3)	0,0752(16)	0,022(3)
F9	4e	0,1728(16)	0,2834(19)	0,254(3)	0,027(4)
F10	4e	0,1504(13)	0,2867(16)	0,327(3)	0,022(4)
F11	4e	0,3966(6)	0,3187(9)	0,0580(10)	0,0342(16)
F12	4e	0,4195(6)	0,0471(10)	0,2036(8)	0,0301(14)
F13	4e	0,6028(6)	0,3373(9)	0,0065(8)	0,0296(14)

Tabelle A 27. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $\text{Ag}_2[\text{GeF}_6]\cdot\text{BrF}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0171(4)	0,0170(3)	0,0171(3)	0,0006(2)	0,0031(2)	-0,0002(2)
Ag2	0,0158(3)	0,0157(3)	0,0130(3)	0,0007(2)	0,0033(2)	0,0007(2)
Br1	0,0180(4)	0,0247(5)	0,0163(4)	-0,0014(3)	0,0028(3)	-0,0006(3)
Ge1	0,0133(4)	0,0135(4)	0,0100(4)	-0,0001(3)	0,0021(3)	0,0000(3)
F1	0,012(2)	0,048(5)	0,021(3)	0,002(2)	0,006(2)	0,004(2)
F2	0,009(2)	0,041(4)	0,026(3)	0,003(2)	0,001(2)	-0,001(2)
F3	0,017(6)	0,035(10)	0,021(6)	-0,007(6)	0,009(5)	0,005(6)
F4	0,029(7)	0,029(10)	0,029(7)	0,010(6)	0,014(5)	0,007(7)
F5	0,033(8)	0,027(7)	0,026(9)	-0,013(6)	0,014(6)	-0,008(5)
F6	0,037(8)	0,016(5)	0,024(9)	0,002(5)	-0,006(7)	-0,007(5)
F7	0,023(6)	0,023(8)	0,009(5)	0,004(5)	0,005(4)	0,001(6)
F8	0,027(6)	0,026(9)	0,012(5)	0,004(5)	0,002(4)	-0,009(6)
F9	0,029(7)	0,024(6)	0,027(9)	-0,009(6)	0,006(6)	0,005(5)
F10	0,020(6)	0,013(5)	0,035(10)	0,002(5)	0,004(6)	-0,001(4)
F11	0,022(3)	0,032(3)	0,049(4)	0,007(3)	0,008(3)	0,008(3)
F12	0,023(3)	0,046(4)	0,021(3)	0,009(3)	0,003(2)	-0,004(3)
F13	0,025(3)	0,041(4)	0,023(3)	0,005(3)	0,005(2)	-0,012(3)

Anhang

Tabelle A 28. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$.

Formel	$\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	879,18
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)
a / Å	6,9882(11)
b / Å	9,5622(14)
c / Å	10,7514(16)
α / °	105,985(12)
β / °	98,976(12)
γ / °	109,891(12)
V / Å ³	624,18(17)
Z	2
Pearson-Symbol	$aP46$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,678
μ / mm^{-1}	8,153
Kristallfarbe	farblos
Habitus	Block
Kristallgröße / mm^3	$0,110 \cdot 0,025 \cdot 0,020$
T / K	100
λ / Å	0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	14707
θ -Bereich / °	2,561– 30,505
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-9 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,4208, 0,2412
R_{int}, R_σ	0,0628, 0,0394
Completeness	0,999
Anzahl einzigartiger Reflexe	3795
Anzahl Parameter	209
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1,018
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0329, 0,0393
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0807, 0,0830
Extinktionskoeffizient	0,0033(4)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1,908, -1,347

Tabelle A 29. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Ag₄[Ti₃F₁₆].

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} / Å ²
F1	2 <i>i</i>	0,0210(4)	0,0935(3)	0,1887(2)	0,0148(5)
F2	2 <i>i</i>	0,0570(4)	0,2318(3)	0,4408(2)	0,0155(5)
F3	2 <i>i</i>	0,0634(4)	0,4615(3)	0,8137(3)	0,0186(5)
F4	2 <i>i</i>	0,0946(4)	0,2072(3)	0,9925(2)	0,0157(5)
F5	2 <i>i</i>	0,0973(4)	0,0717(3)	0,6550(3)	0,0164(5)
F6	2 <i>i</i>	0,1610(4)	0,6052(3)	0,4270(3)	0,0187(5)
F7	2 <i>i</i>	0,1822(4)	0,3946(3)	0,2295(3)	0,0152(5)
F8	2 <i>i</i>	0,2533(4)	0,8175(3)	0,2956(3)	0,0197(5)
F9	2 <i>i</i>	0,2909(4)	0,5933(3)	0,1053(3)	0,0183(5)
F10	2 <i>i</i>	0,3230(4)	0,0539(3)	0,0826(3)	0,0162(5)
F11	2 <i>i</i>	0,3821(4)	0,0862(3)	0,8418(2)	0,0156(5)
F12	2 <i>i</i>	0,4203(4)	0,2766(3)	0,3232(2)	0,0164(5)
F13	2 <i>i</i>	0,4898(4)	0,3302(3)	0,6513(3)	0,0178(5)
F14	2 <i>i</i>	0,4926(4)	0,3641(3)	0,1184(3)	0,0156(5)
F15	2 <i>i</i>	0,6441(4)	0,0719(3)	0,4119(3)	0,0158(5)
F16	2 <i>i</i>	0,7674(4)	0,2329(3)	0,2487(2)	0,0152(5)
Ti1	2 <i>i</i>	0,22603(11)	0,61772(9)	0,26925(7)	0,01169(14)
Ti2	2 <i>i</i>	0,26617(11)	0,22247(9)	0,14808(7)	0,01140(14)
Ti3	2 <i>i</i>	0,81848(11)	0,08072(9)	0,30410(7)	0,01128(14)
Ag1	2 <i>i</i>	0,23923(5)	0,49649(4)	0,60402(3)	0,01681(9)
Ag2	2 <i>i</i>	0,29923(5)	0,08661(4)	0,44376(3)	0,01427(9)
Ag3	2 <i>i</i>	0,30357(5)	0,33564(4)	0,85348(3)	0,01579(9)
Ag4	2 <i>i</i>	0,74250(5)	0,23162(4)	0,01567(3)	0,01476(9)

Anhang

Tabelle A 30. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $\text{Ag}_4[\text{Ti}_3\text{F}_{16}]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F1	0,0149(11)	0,0139(11)	0,0166(11)	0,0043(9)	0,0088(9)	0,0059(9)
F2	0,0135(11)	0,0154(12)	0,0147(11)	0,0020(9)	0,0025(9)	0,0057(10)
F3	0,0139(12)	0,0182(12)	0,0224(13)	0,0072(11)	0,0022(10)	0,0061(10)
F4	0,0159(12)	0,0179(12)	0,0135(11)	0,0052(10)	0,0030(9)	0,0077(10)
F5	0,0182(12)	0,0146(11)	0,0181(11)	0,0061(10)	0,0043(10)	0,0086(10)
F6	0,0218(13)	0,0185(12)	0,0157(11)	0,0041(10)	0,0085(10)	0,0082(11)
F7	0,0173(12)	0,0109(11)	0,0190(12)	0,0034(9)	0,0084(10)	0,0075(10)
F8	0,0227(13)	0,0112(11)	0,0255(13)	0,0048(10)	0,0087(11)	0,0077(10)
F9	0,0229(13)	0,0175(12)	0,0166(12)	0,0058(10)	0,0085(10)	0,0096(11)
F10	0,0172(12)	0,0136(11)	0,0190(12)	0,0037(10)	0,0060(10)	0,0088(10)
F11	0,0123(11)	0,0154(11)	0,0163(11)	0,0024(10)	0,0046(9)	0,0046(9)
F12	0,0150(12)	0,0195(12)	0,0143(11)	0,0053(10)	0,0044(9)	0,0068(10)
F13	0,0135(12)	0,0181(12)	0,0188(12)	0,0038(10)	0,0027(10)	0,0058(10)
F14	0,0139(11)	0,0137(11)	0,0204(12)	0,0065(10)	0,0076(10)	0,0054(10)
F15	0,0166(12)	0,0161(12)	0,0164(11)	0,0050(10)	0,0081(10)	0,0078(10)
F16	0,0171(12)	0,0135(11)	0,0181(12)	0,0060(10)	0,0064(10)	0,0088(10)
Ti1	0,0117(3)	0,0109(3)	0,0122(3)	0,0030(3)	0,0039(3)	0,0049(3)
Ti2	0,0110(3)	0,0117(3)	0,0121(3)	0,0037(3)	0,0047(3)	0,0052(3)
Ti3	0,0108(3)	0,0114(3)	0,0117(3)	0,0032(3)	0,0041(3)	0,0048(3)
Ag1	0,01515(16)	0,01454(16)	0,01706(16)	0,00352(12)	0,00346(12)	0,00374(12)
Ag2	0,01392(16)	0,01439(15)	0,01556(15)	0,00490(12)	0,00443(12)	0,00712(12)
Ag3	0,01617(16)	0,01509(15)	0,01968(16)	0,00738(12)	0,00771(12)	0,00828(12)
Ag4	0,01568(16)	0,01473(16)	0,01492(15)	0,00461(12)	0,00402(12)	0,00793(12)

Tabelle A 31. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von Ag[MF₆] (M = Nb, Ta).

Formel	Ag[NbF ₆]	Ag[TaF ₆]
Molmasse / g·mol ⁻¹	314,78	402,82
Raumgruppe (Nr.)		<i>Pbcn</i> (60)
<i>a</i> / Å	9,7998(5)	9,8420(11)
<i>b</i> / Å	9,5574(4)	9,5680(12)
<i>c</i> / Å	9,9307(4)	9,9244(10)
<i>V</i> / Å ³	930,12(7)	934,56(18)
<i>Z</i>		8
Pearson-Symbol		<i>oP</i> 64
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	4,496	5,726
μ / mm ⁻¹	6,708	27,623
Kristallfarbe	farblos	farblos
Habitus	Block	Block
Kristallgröße / mm ³	0,10 · 0,18 · 0,04	0,1 · 0,2 · 0,05
<i>T</i> / K		100
λ / Å		0,71073 (Mo-K α)
Zahl der Reflexe	17113	5179
θ -Bereich / °	2,051–30,499	3,610–33,133
Bereich der Miller Indizes	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
<i>T</i> _{max} , <i>T</i> _{min}	0,6110, 0,5288	0,0365, 0,0046
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{σ}	0,0552, 0,0188	0,0633, 0,0523
Completeness	0,992	0,989
Anzahl einzigartiger Reflexe	1517	1884
Anzahl Parameter	75	75
Anzahl Restraints	0	0
Anzahl Constraints	0	0
<i>S</i> (alle Daten)	1,281	1,080
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>), alle Daten)	0,0216, 0,0269	0,0517, 0,0772
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>), alle Daten)	0,0430, 0,0467	0,1275, 0,1394
Extinktionskoeffizient	0,00301(16)	0,00122(14)
Zwillingsmatrix	0 0 1 0 -1 0 1 0 0	0 0 1 0 -1 0 1 0 0
BASF	0,0153(4)	0,128(2)
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	1,381, -1,367	3,791, -2,975

Anhang

Tabelle A 32. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Ag[NbF₆].

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Ag1	8 <i>d</i>	0,01486(2)	0,27349(2)	0,00065(2)	0,01127(8)
Nb1	8 <i>d</i>	0,24593(3)	0,01921(3)	0,26513(3)	0,00852(8)
F1	8 <i>d</i>	0,11420(19)	0,0652(2)	0,1350(2)	0,0170(4)
F2	8 <i>d</i>	0,11765(19)	0,4822(2)	0,3974(2)	0,0157(4)
F3	8 <i>d</i>	0,1802(2)	0,3750(2)	0,1581(2)	0,0162(4)
F4	8 <i>d</i>	0,1809(2)	0,1621(2)	0,3807(2)	0,0155(4)
F5	8 <i>d</i>	0,36755(19)	0,1459(2)	0,1822(2)	0,0141(4)
F6	8 <i>d</i>	0,37364(19)	0,3903(2)	0,3455(2)	0,0140(4)

Tabelle A 33. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å² für Ag[NbF₆].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,01100(12)	0,01212(14)	0,01069(11)	-0,00005(8)	-0,00044(7)	0,00144(8)
Nb1	0,00814(12)	0,00891(15)	0,00850(12)	0,00049(9)	0,00013(9)	0,00013(9)
F1	0,0144(8)	0,0209(11)	0,0157(9)	0,0058(8)	-0,0045(7)	-0,0012(8)
F2	0,0137(8)	0,0179(10)	0,0154(9)	0,0018(8)	0,0035(7)	-0,0020(7)
F3	0,0195(9)	0,0132(10)	0,0160(9)	-0,0018(8)	-0,0064(8)	-0,0001(8)
F4	0,0163(9)	0,0132(9)	0,0169(9)	-0,0012(8)	0,0046(7)	0,0019(7)
F5	0,0134(8)	0,0126(9)	0,0164(9)	0,0026(7)	0,0046(7)	-0,0014(7)
F6	0,0144(8)	0,0127(9)	0,0151(9)	0,0029(7)	-0,0031(7)	0,0021(7)

Tabelle A 34. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Ag[TaF₆].

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Ag1	8 <i>d</i>	0,01444(10)	0,27208(11)	0,00069(14)	0,0133(2)
Ta1	8 <i>d</i>	0,24624(6)	0,01837(6)	0,26394(6)	0,01025(17)
F1	8 <i>d</i>	0,1137(9)	0,0635(11)	0,1329(9)	0,0164(18)
F2	8 <i>d</i>	0,1171(9)	0,4814(11)	0,3958(9)	0,0173(19)
F3	8 <i>d</i>	0,1798(11)	0,3730(10)	0,1557(11)	0,019(2)
F4	8 <i>d</i>	0,1816(10)	0,1618(11)	0,3780(10)	0,0184(19)
F5	8 <i>d</i>	0,3674(10)	0,1454(11)	0,1806(10)	0,0181(19)
F6	8 <i>d</i>	0,3723(10)	0,3884(10)	0,3455(10)	0,0152(18)

Tabelle A 35. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in Å^2 für Ag[TaF₆].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0130(4)	0,0141(4)	0,0129(5)	-0,0002(5)	-0,0002(4)	0,0013(4)
Ta1	0,0097(2)	0,0112(2)	0,0098(2)	0,00106(18)	0,0003(2)	0,00019(17)
F1	0,015(4)	0,022(5)	0,013(4)	0,006(4)	-0,004(3)	0,002(4)
F2	0,015(4)	0,029(5)	0,008(4)	0,003(4)	0,007(3)	-0,002(4)
F3	0,024(5)	0,013(4)	0,021(5)	-0,002(4)	-0,005(4)	-0,003(4)
F4	0,020(4)	0,016(4)	0,019(5)	0,002(4)	0,003(4)	-0,001(4)
F5	0,019(4)	0,018(4)	0,018(5)	0,004(4)	0,005(4)	-0,006(4)
F6	0,017(4)	0,017(4)	0,012(4)	0,003(3)	-0,002(3)	0,001(4)

Anhang

Tabelle A 36. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der *Rietveld*-Verfeinerung von Ag[NbF₆] bei Raumtemperatur.

Formel	Ag[NbF ₆]
Molmasse / g·mol ⁻¹	314,78
Raumgruppe (Nr.)	<i>P4</i> ₂ / <i>mcm</i> (132)
<i>a</i> / Å	4,9788(3)
<i>c</i> / Å	9,5948(6)
<i>V</i> / Å ³	237,84(2)
<i>Z</i>	2
<i>Pearson</i> -Symbol	<i>tP</i> 16
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	4,3952
Farbe des Pulvers	farblos
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1,54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	3,375, 92,985, 0,015
Anzahl der Datenpunkte	5975
Anzahl Parameters	16
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
Funktion der Reflexanpassung	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundkorrektur	manuell
<i>S</i>	1,55
R_p, R_{wp} *	4,34, 6,17
R_p, R_{wp} **	22,36, 17,41
$R_B(I)$	11,31
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	1,70, -1,73

* Nicht Untergrundkorrigierte R-Werte, ** Untergrundkorrigierte R-Werte

Tabelle A 37. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Ag[NbF₆] (*T* = 293 K).

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} / Å ²
Nb1	<i>2a</i>	0	0	0	0,051(3)
Ag1	<i>2d</i>	1/2	1/2	1/4	0,074(3)
F1	<i>4i</i>	0,245(4)	<i>x</i>	0	0,107(11)
F2	<i>8o</i>	0,175(2)	<i>x</i>	0,373(2)	0,084(7)

Tabelle A 38. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$.

Formel	$[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	600,83
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)
a / Å	5,7149(8)
b / Å	6,5853(10)
c / Å	11,6661(16)
β / °	90,069(12)
V / Å ³	439,05(11)
Z	2
Pearson-Symbol	$mP26$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4,545
μ / mm^{-1}	20,424
Kristallfarbe	red
Habitus	Block
Kristallgröße / mm^3	$0,15 \cdot 0,06 \cdot 0,021$
T / K	100
λ / Å	0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	7999
θ -Bereich / °	3,493– 31,936
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-8 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 17$
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,4176, 0,1792
R_{int}, R_σ	0,1881, 0,1184
Completeness	0,995
Anzahl einzigartiger Reflexe	1509
Anzahl Parameter	62
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	0,977
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0520, 0,1013
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,1002, 0,1181
Extinktionskoeffizient	-
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2,875, -2,772

Anhang

Tabelle A 39. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{AgF}_2]_2[\text{PtF}_6]$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pt1	$2a$	1/2	1/2	1/2	0,01057(18)
Ag1	$4e$	0,33565(17)	0,64563(14)	0,79600(9)	0,0158(2)
F1	$4e$	0,5196(13)	0,3861(10)	0,6517(6)	0,0143(15)
F2	$4e$	0,2027(12)	0,3660(11)	0,4800(6)	0,0145(14)
F3	$4e$	0,6586(13)	0,2640(11)	0,4391(7)	0,0160(15)
F4	$4e$	0,6746(16)	0,5177(13)	0,8905(8)	0,0257(17)
F5	$4e$	0,0071(17)	0,4811(14)	0,7212(8)	0,030(2)

Tabelle A 40. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Formel	$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	268,10
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/m$ (11)
$a / \text{Å}$	7,8941(11)
$b / \text{Å}$	6,7534(9)
$c / \text{Å}$	10,8503(15)
$\beta / ^\circ$	106,943(5)
$V / \text{Å}^3$	553,34(13)
Z	2
Pearson-Symbol	$mP56$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,609
μ / mm^{-1}	1,213
Kristallfarbe	orange
Habitus	block
Kristallgröße / mm^3	$0,208 \cdot 0,116 \cdot 0,080$
T / K	100
$\lambda / \text{Å}$	0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	20656
θ -Bereich / $^\circ$	2,697 - 36,710
Bereich der <i>Miller</i> Indizes	$-13 \leq h \leq 12$ $-11 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,909, 0,786
R_{int}, R_σ	0,0336, 0,0456
Completeness	0,999
Anzahl einzigartiger Reflexe	2928
Anzahl Parameter	117
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1,109
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0418, 0,0574
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0993, 0,1046
Extinktionskoeffizient	0,034(5)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1,257, -0,811

Anhang

Tabelle A 41. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
Mn1	$\frac{1}{2}$	0	0	0,00633(8)
C1	0,1792(3)	$\frac{1}{4}$	-0,05629(19)	0,0091(3)
C2	-0,0191(3)	$\frac{1}{4}$	-0,0893(3)	0,0171(4)
C3	0,5297(3)	$\frac{1}{4}$	-0,24020(19)	0,0097(3)
C4	0,5599(4)	$\frac{1}{4}$	-0,3710(2)	0,0181(4)
C5	0,9667(3)	$\frac{1}{4}$	0,3381(3)	0,0228(5)
C6	0,8402(5)	$\frac{1}{4}$	0,4174(4)	0,0570(16)
H1	0,680(5)	$\frac{1}{4}$	0,118(3)	0,016(8)
H2A	-0,057(6)	$\frac{1}{4}$	-0,009(4)	0,036(11)
H2B	-0,062(4)	0,125(5)	-0,134(3)	0,029(7)
H4	1,201(6)	$\frac{1}{4}$	0,350(5)	0,045(13)
H4A	0,465(9)	$\frac{1}{4}$	-0,434(7)	0,09(2)
H4B	0,628(5)	0,173(7)	-0,380(4)	0,079(14)
H6	1,399(3)	0,150(4)	0,255(2)	0,020(6)
H6A	0,896(7)	$\frac{1}{4}$	0,500(5)	0,043(13)
H6B	0,795(9)	0,118(10)	0,415(7)	0,15(3)
O1	0,5828(2)	$\frac{1}{4}$	0,07262(15)	0,0086(2)
O2	0,51694(16)	0,08496(17)	-0,18955(11)	0,0142(2)
O3	0,25511(14)	0,08392(16)	-0,04279(12)	0,0133(2)
O4	1,1344(3)	$\frac{1}{4}$	0,4061(2)	0,0401(7)
O5	0,9199(2)	$\frac{1}{4}$	0,22266(18)	0,0213(4)
O6	1,3662(3)	$\frac{1}{4}$	0,2847(2)	0,0217(4)

Tabelle A 42. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn1	0,00689(12)	0,00253(11)	0,01025(13)	0,00000(10)	0,00357(8)	0,00029(10)
C1	0,0084(7)	0,0078(7)	0,0122(8)	0	0,0047(6)	0
C2	0,0075(8)	0,0120(9)	0,0315(12)	0	0,0051(8)	0
C3	0,0108(7)	0,0081(7)	0,0109(7)	0	0,0039(6)	0
C4	0,0306(12)	0,0131(9)	0,0138(9)	0	0,0112(9)	0
C5	0,0125(9)	0,0339(14)	0,0214(11)	0	0,0042(8)	0
C6	0,0182(13)	0,123(5)	0,0337(18)	0	0,0142(13)	0
O1	0,0080(6)	0,0048(5)	0,0125(6)	0	0,0021(5)	0
O2	0,0247(5)	0,0065(4)	0,0138(4)	0,0000(4)	0,0095(4)	-0,0018(4)
O3	0,0089(4)	0,0060(4)	0,0251(5)	-0,0022(4)	0,0051(4)	0,0004(3)
O4	0,0129(8)	0,091(2)	0,0165(8)	0	0,0045(7)	0
O5	0,0154(7)	0,0253(9)	0,0200(8)	0	0,0003(6)	0
O6	0,0297(10)	0,0112(7)	0,0337(10)	0	0,0241(8)	0

Anhang

Tabelle A 43. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der Strukturbestimmung von $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$. Einige Essigsäuremoleküle wurden aus der Struktur mit Hilfe des "squeeze"-Befehls entfernt und sind daher in dieser Tabelle nicht berücksichtigt.

Formel	$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{CH}_3\text{COOH})]_6$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	3925,08
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (148)
a / Å	26,6001(11)
c / Å	21,1673(9)
V / Å ³	12970,7(12)
Z	3
Pearson-Symbol	$hR1098$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,507
μ / mm^{-1}	1,362
Kristallfarbe	black
Habitus	block
Kristallgröße / mm^3	$0,142 \cdot 0,089 \cdot 0,075$
T / K	100
λ / Å	0,71073 (Mo- K_α)
Zahl der Reflexe	141121
θ -Bereich / °	2,529 - 30,598
Bereich der Miller Indizes	$-37 \leq h \leq 38$ $-38 \leq k \leq 37$ $-30 \leq l \leq 30$
Absorptionskorrektur	multi-scan
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0,9431, 0,8888
R_{int}, R_σ	0,0313, 0,0691
Completeness	0,999
Anzahl einzigartiger Reflexe	8837
Anzahl Parameter	334
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
S (alle Daten)	1,049
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,0570, 0,0772
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, alle Daten)	0,1311, 0,1418
Extinktionskoeffizient	-
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	2,543, -0,912

Tabelle A 44. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Mn1	0,50595(2)	0,56004(2)	0,33401(2)	0,02130(11)
Mn2	0,64154(2)	0,65538(2)	0,32528(2)	0,01815(10)
Mn3	0,54257(2)	0,69856(2)	0,31551(2)	0,01926(10)
O1	0,56472(8)	0,63469(8)	0,32696(10)	0,0189(4)
O2	0,43641(11)	0,48293(10)	0,33977(11)	0,0308(5)
O3	0,37158(10)	0,39223(10)	0,34024(10)	0,0289(5)
O4	0,53456(11)	0,54680(11)	0,41365(11)	0,0329(5)
O5	0,63050(10)	0,59383(11)	0,39666(11)	0,0291(5)
O6	0,54732(11)	0,52458(10)	0,27612(11)	0,0312(5)
O7	0,63465(10)	0,60210(11)	0,25820(10)	0,0277(5)
O8	0,45096(11)	0,58434(11)	0,39002(12)	0,0335(5)
O9	0,49956(10)	0,68165(10)	0,39338(11)	0,0297(5)
O10	0,46850(9)	0,56702(9)	0,25633(10)	0,0221(4)
O11	0,47046(9)	0,65150(9)	0,26966(10)	0,0232(4)
O12	0,60972(9)	0,75751(9)	0,36095(11)	0,0248(4)
O13	0,65950(9)	0,71419(10)	0,39216(10)	0,0234(4)
O14	0,57898(9)	0,71983(9)	0,23468(10)	0,0214(4)
O15	0,66156(9)	0,71957(10)	0,25285(10)	0,0245(4)
O16	0,52143(11)	0,77120(10)	0,30152(13)	0,0335(5)
O17	0,51416(16)	0,85077(14)	0,29012(15)	0,0529(8)
C1	0,42353(15)	0,43007(14)	0,34487(15)	0,0282(7)
C2	0,46906(19)	0,41441(19)	0,3554(3)	0,0540(12)
C3	0,59574(16)	0,54928(15)	0,25054(15)	0,0289(7)
C4	0,6127(2)	0,5151(2)	0,2067(2)	0,0490(11)
C5	0,58670(16)	0,56478(15)	0,43035(15)	0,0315(7)
C6	0,5954(2)	0,5499(3)	0,4967(2)	0,0652(16)
C7	0,45989(15)	0,63126(16)	0,41158(16)	0,0328(7)
C8	0,4219(2)	0,6316(2)	0,4646(2)	0,0664(16)
C9	0,45298(12)	0,60299(13)	0,24227(14)	0,0202(5)
C10	0,41122(15)	0,58876(15)	0,18865(16)	0,0304(7)
C11	0,64762(13)	0,75427(13)	0,39425(14)	0,0241(6)
C12	0,68165(16)	0,80329(15)	0,43910(17)	0,0350(8)
C13	0,62792(13)	0,72507(12)	0,21720(13)	0,0194(5)
C14	0,64239(16)	0,73835(16)	0,14848(14)	0,0292(7)
C15	0,52254(16)	0,81353(18)	0,3264(2)	0,0412(9)
C16	0,5329(2)	0,8268(2)	0,3932(2)	0,0493(10)

Anhang

Tabelle A 45. Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} in \AA^2 für $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_7(\text{HOAc})]_6(\text{AcOH})_6$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn1	0,0199(2)	0,0163(2)	0,0184(2)	0,00126(15)	-0,00177(16)	0,00207(17)
Mn2	0,01489(19)	0,0228(2)	0,01404(19)	-0,00131(15)	-0,00098(14)	0,00734(17)
Mn3	0,0168(2)	0,0179(2)	0,0183(2)	-0,00413(15)	0,00073(15)	0,00500(17)
O1	0,0153(9)	0,0172(9)	0,0191(9)	-0,0001(7)	-0,0004(7)	0,0043(8)
O2	0,0321(12)	0,0175(10)	0,0291(12)	0,0025(9)	-0,0004(9)	0,0021(9)
O3	0,0318(12)	0,0194(10)	0,0229(11)	0,0034(8)	-0,0002(9)	0,0033(9)
O4	0,0307(12)	0,0316(12)	0,0235(11)	0,0082(9)	-0,0017(9)	0,0058(10)
O5	0,0319(12)	0,0336(12)	0,0227(11)	0,0033(9)	-0,0022(9)	0,0171(10)
O6	0,0372(13)	0,0252(11)	0,0295(12)	-0,0052(9)	-0,0046(10)	0,0144(10)
O7	0,0272(11)	0,0375(13)	0,0203(10)	-0,0063(9)	-0,0024(8)	0,0175(10)
O8	0,0301(12)	0,0284(12)	0,0285(12)	-0,0013(10)	0,0062(10)	0,0045(10)
O9	0,0234(11)	0,0296(12)	0,0260(11)	-0,0097(9)	0,0041(9)	0,0058(9)
O10	0,0219(10)	0,0184(10)	0,0217(10)	-0,0017(8)	-0,0039(8)	0,0069(8)
O11	0,0201(10)	0,0218(10)	0,0258(10)	-0,0073(8)	-0,0041(8)	0,0090(8)
O12	0,0201(10)	0,0198(10)	0,0292(11)	-0,0063(8)	-0,0008(8)	0,0060(8)
O13	0,0225(10)	0,0257(11)	0,0181(9)	-0,0052(8)	-0,0032(8)	0,0092(9)
O14	0,0241(10)	0,0219(10)	0,0197(10)	0,0009(8)	0,0020(8)	0,0127(9)
O15	0,0182(10)	0,0293(11)	0,0208(10)	0,0039(8)	0,0009(8)	0,0080(9)
O16	0,0307(12)	0,0267(12)	0,0440(14)	-0,0140(10)	-0,0013(11)	0,0151(10)
O17	0,072(2)	0,0503(18)	0,0525(18)	-0,0054(14)	-0,0110(16)	0,0430(18)
C1	0,0316(16)	0,0214(14)	0,0214(14)	0,0017(11)	0,0016(12)	0,0056(13)
C2	0,035(2)	0,031(2)	0,090(4)	0,012(2)	0,002(2)	0,0121(17)
C3	0,0362(18)	0,0351(17)	0,0222(14)	-0,0082(13)	-0,0099(13)	0,0229(15)
C4	0,059(3)	0,064(3)	0,043(2)	-0,027(2)	-0,0148(19)	0,045(2)
C5	0,0360(18)	0,0304(17)	0,0212(14)	0,0046(12)	-0,0053(13)	0,0113(14)
C6	0,055(3)	0,083(4)	0,032(2)	0,025(2)	-0,0071(19)	0,016(3)
C7	0,0247(16)	0,0371(18)	0,0235(15)	-0,0073(13)	0,0042(12)	0,0057(14)
C8	0,051(3)	0,062(3)	0,055(3)	-0,017(2)	0,032(2)	0,005(2)
C9	0,0130(12)	0,0209(13)	0,0209(13)	-0,0026(10)	0,0019(10)	0,0042(10)
C10	0,0303(16)	0,0257(16)	0,0328(17)	-0,0084(13)	-0,0140(13)	0,0123(13)
C11	0,0198(13)	0,0212(14)	0,0192(13)	-0,0023(11)	0,0038(10)	0,0012(11)
C12	0,0310(17)	0,0270(16)	0,0326(17)	-0,0123(13)	-0,0039(14)	0,0037(14)
C13	0,0237(14)	0,0153(12)	0,0169(12)	-0,0015(9)	0,0022(10)	0,0079(11)
C14	0,0435(19)	0,0370(18)	0,0168(13)	0,0058(12)	0,0082(12)	0,0274(16)
C15	0,0258(17)	0,044(2)	0,056(2)	-0,0196(18)	-0,0069(16)	0,0191(16)
C16	0,058(3)	0,050(3)	0,045(2)	-0,0109(19)	-0,007(2)	0,031(2)

Tabelle A 46. Ausgewählte kristallographische Daten und Details der *Rietveld*-Verfeinerung von $[\text{Mn}(\text{OH})(\text{OAc})_2] \cdot \text{HOAc} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur.

Formel	$[\text{Mn}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	268,10
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/m$ (11)
$a / \text{Å}$	7,9585(4)
$b / \text{Å}$	6,7711(3)
$c / \text{Å}$	10,9741(6)
$\beta / ^\circ$	106,402(4)
$V / \text{Å}^3$	567,30(5)
Z	2
Pearson-Symbol	$mP56$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,5695
$\rho_{\text{meas.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,591(2)
Farbe des Pulvers	orange
T / K	293
$\lambda / \text{Å}$	1,54060 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	5,000, 88,460, 0,015
Anzahl der Datenpunkte	5565
Anzahl Parameters	49
Anzahl Restraints	0
Anzahl Constraints	0
Funktion der Reflexanpassung	Pseudo-Voigt
Untergrundkorrektur	manual
S	4,37
R_p, R_{wp}^*	13,12, 10,19
$R_B(I)$	10,22
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0,70, -1,52

* Background-corrected R-factors (not background corrected: $R_P = 2,05, R_{wP} = 2,97$).

8.7 Abdruck der Publikationen

In diesem Teil der Dissertation sind alle im kumulativen Teil aufgeführten Publikationen abgedruckt. Diese sind, soweit vorliegend, in der erschienenen Version und in voller Länge, inklusive der Anlagen abgedruckt. Die Reihenfolge entspricht der Erwähnung in dieser Arbeit. Bei den noch nicht veröffentlichten, aber eingereichten Arbeiten, ist die eingereichte Version abgedruckt. Für alle bereits veröffentlichten Arbeiten liegt die Erlaubnis zum Nachdruck seitens der Verlage vor, welche über das Copyright Clearance Center (CCC) beantragt wurde. Lizenzrechtliche Informationen sind den einzelnen Manuskripten zu entnehmen.

Li₂PbF₆ and SrPbF₆ RevisitedJascha Bandemehr,^[a] H. Lars Deubner,^[a] Malte Sachs,^[a] and Florian Kraus*^[a]*Dedicated to Professor Wolfgang Bensch on the Occasion of his 65th Birthday*

Abstract. Herein we present the crystal structure of lithium hexafluoridoplumbate(IV) determined from powder X-ray diffraction data. The cell parameters are $a = 5.01067(3)$, $c = 4.66340(5)$ Å, $V = 101.3969(13)$ Å³ at $T = 293$ K. Li₂PbF₆ is isotypic to Li₂ZrF₆, space group $P\bar{3}1m$ (no. 162). The measured Raman spectrum is compared with the quantum chemically calculated spectrum. Furthermore, we

determined the decomposition temperature of Li₂PbF₆. We also present the corrected space group and crystal structure for SrPbF₆ which was previously reported as $P4_2/mmc$ (no. 131) and could now be corrected to space group $P4_2/mcm$ [no. 132, $a = 5.21719(3)$, $c = 8.92771(11)$ Å, $V = 243.004(4)$ Å³, $T = 293$ K].

Introduction

The first hexafluoridoplumbates(IV) to be reported were Cs₂PbF₆ and Rb₂PbF₆. These were synthesized already in 1917 by crystallization from a reaction mixture of the respective alkali metal carbonate and lead(IV) acetate in hydrofluoric acid.^[1] To the best of our knowledge only the crystal structures of M^II PbF₆ ($M^II = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg}$) are currently known.^[2–4] Some of them crystallize in the LiSbF₆ structure type ($M^II = \text{Ni, Mg, Zn}$), some in the CuSnF₆ structure type (Cu, Ag), as well as other structure types. So far, only X-ray powder data are reported for the alkali metal hexafluoridoplumbates(IV) M^I_2 PbF₆ ($M^I = \text{Li–Cs}$).^[5–10] However, different lattice parameters are reported for these compounds under similar conditions. This could indicate that either different modifications may exist or that some of the reported lattice parameters are wrong. For example, Na₂PbF₆ was reported to crystallize in the monoclinic, the orthorhombic, as well as the tetragonal crystal system (all at room temperature).^[5–7] To the best of our knowledge, the only other known hexafluoridoplumbates(IV) are (NH₄)₂PbF₆, the hexahydrates M^II PbF₆·6H₂O ($M^II = \text{Co, Ni, Zn, Cd}$), and CuPbF₆·4H₂O.^[11,12]

The crystal structures of the alkali metal hexafluoridosilicates(IV) and hexafluoridogermanates(IV) are also known for Li–Cs.^[13–24] The compounds M^I_2 SnF₆ ($M^I = \text{Li–Cs}$) are structurally characterized as well.^[13,25–27] For the stannates(IV), the crystal structures of the compounds M^II SnF₆ ($M^II = \text{Mg, Ca,$

Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg) were reported.^[28–34] Many of these crystallize in the LiSbF₆ structure type.

Therefore it is surprising to note that the crystal structures of the alkali metal hexafluoridoplumbates(IV) are not established well, which may be due to the higher reactivity of Pb(IV) in contrast to its lighter congeners of group 14. Herein we report on Li₂PbF₆, for which contradictory structural data are present in the literature.^[5,7] Hoppe and Hebecker synthesized Li₂PbF₆ over 50 years ago by direct fluorination of Li₂PbO₃.^[5,35] They claim Li₂PbF₆ to crystallize isotypic to Li₂ZrF₆ ($P\bar{3}1m$, room temperature modification) with $a = 5.00(7)$, $c = 4.65(8)$ Å, $V = 101.11$ Å³, whereas Troshin and co-workers reported the tetragonal crystal system [$a = 6.30(3)$, $c = 8.36(3)$ Å, $V = 331.8$ Å³].^[5,7] Herein we present the room temperature structure of Li₂PbF₆ based on Rietveld refinement, which corresponds to the structure reported by Hoppe and Hebecker. It is possible that also the tetragonal modification may exist and attempts to synthesize this phase are ongoing.

SrPbF₆ was first synthesized in 1956 by Hoppe by direct fluorination of SrPbO₃.^[10] Hoppe and Blinne reported on the elemental analysis, density measurements, and the X-ray powder pattern in 1958.^[3,36] From these data, they proposed the compound to crystallize in space group $P4_2/mmc$ (no. 131). Their structure model contained straight, one-dimensional infinite chains of vertex-bridged [PbF₆]^{2–} octahedra running along the c axis, which can be described using the Niggli formula $\frac{1}{\infty}[\text{PbF}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$. The residual F anion was surrounded linearly by two Sr atoms and by two of the $\frac{1}{\infty}[\text{PbF}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$ chains. The Sr atoms were coordinated by ten F atoms in the shape of a two-fold-capped square prism. This type of coordination polyhedron is quite uncommon. Some atom distances were also not in agreement with those of similar compounds from the literature.^[2–4,32] Also, we observed some additional reflections in the X-ray powder patterns that could not be indexed in space group $P4_2/mmc$, however clearly belong to SrPbF₆. We therefore set out to reinvestigate the crystal structure of SrPbF₆.

* Prof. Dr. F. Kraus
E-Mail: f.kraus@uni-marburg.de

[a] Anorganische Chemie, Fluorchemie
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4
35032 Marburg, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201800299> or from the author.

Results and Discussion

Li_2PbF_6

We performed powder X-ray diffraction measurements and Rietveld analyses on Li_2PbF_6 samples that were prepared over 50 years ago by Hoppe and Hebecker.^[37] This clearly shows the long-term stability of the compound. The lattice parameters [$a = 5.01067(3)$, $c = 4.66340(5)$ Å, $V = 101.3969(13)$ Å³, $Z = 1$, $T = 293$ K] are, as may be expected, much more precise than the previously reported data [$a = 5.00(7)$, $c = 4.65(8)$ Å, $V = 101.11$ Å³, $Z = 1$].^[15,37] For the Rietveld refinement of Li_2PbF_6 , which is shown in Figure 1, the crystal structure of Li_2ZrF_6 (*hP9*, $P\bar{3}1m$, no. 162) was used as a starting model.^[35] The good compliance of the observed reflections in the X-ray powder diffraction data strongly suggest that Li_2PbF_6 is isotopic to Li_2ZrF_6 (PbSb_2O_6 structure type).^[35,38] The structural parameters are given in Table 1. Details concerning the Rietveld-refinement are summarized in Table S1 (Supporting Information). The thermal decomposition of the compound could be observed at ca. 570 °C, the thermogram is shown in Figure S1 (Supporting Information).

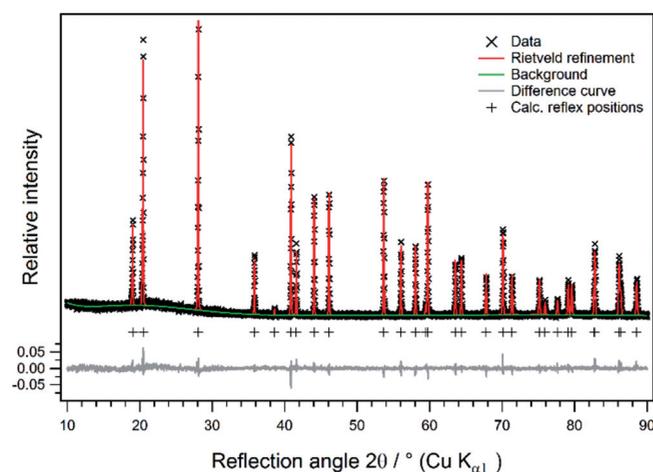


Figure 1. Rietveld refinement of Li_2PbF_6 : Recorded diffraction pattern (\times), calculated diffraction pattern (red), difference curve (grey), calculated reflection positions (+). Profile R factors: $R_p = 10.21\%$, $wR_p = 13.86\%$, $\text{GOF} = 0.95$.

In the crystal structure the F atoms are hexagonal closed-packed (hcp). The Li and Pb atoms are each surrounded octahedron-like by six F atoms. The Li atoms occupy two thirds of the octahedral voids between the AB layers. The Pb atoms occupy one third of the octahedral voids between the next AB layers. This leads to the stacking sequence $A\gamma_{2/3}B\gamma'_{1/3}$. The LiF_6 octahedra are bridged to each other by their edges and form a two-dimensional infinite honeycomb-like sheet (Niggli

formula $\frac{2}{3}[\text{LiF}_{6/2}]$). The $[\text{PbF}_6]^{2-}$ octahedra are isolated from each other (Niggli formula $\frac{0}{3}[\text{PbF}_{6/1}]$) but are connected to the honeycomb-like rings by the corners of the coordination polyhedron. A section of the crystal structure is shown in Figure 2. In summary, Li_2PbF_6 crystallizes in the PbSb_2O_6 structure type.^[38]

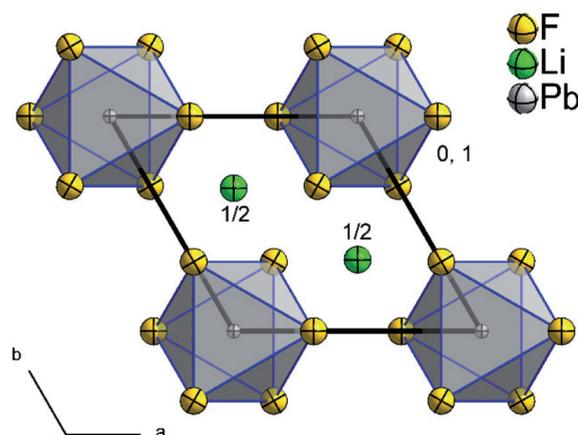


Figure 2. A section of the crystal structure of Li_2PbF_6 viewed along [001]. Isotropic displacement ellipsoid for Pb and isotropic displacement ellipsoids for the Li and F atoms are shown at 70% probability level at 293 K. PbF_6^{2-} anions are shown as transparent octahedra. Numbers indicate the z coordinates of the Li and Pb atoms in the unit cell.

The distance between the Li and the F atom [2.057(5) Å], is in good agreement with those in other fluoridometallates(IV) (e.g.: Li_2GeF_6 , 1.961–2.186 Å, *ht* modification, $P321$, 293 K; Li_4ZrF_8 , 1.841–2.256 Å, $Pnma$, 298 K).^[13,39] The Pb–F distance [1.997(7) Å] is also in good agreement with previously reported data for metal(II) hexafluorodiplumbates(IV) $M\text{PbF}_6$ [$M = \text{Mg}$ (1.99 Å), Ni (1.99 Å), Zn (1.97 Å)].^[2]

The IR spectrum (Figure S2, Supporting Information) shows a band at 475 cm^{-1} which is comparable with the band at approximately 500 cm^{-1} for the $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anion in hydrated hexafluorodiplumbates(IV).^[12] Figure 3 displays the Raman spectrum of Li_2PbF_6 , which consists of five sharp vibrational bands. The Raman shifts are calculated for the three-dimensional periodic solid and are in fair agreement with the experiment allowing us to assign the mode symmetries as shown. The relative intensities of the vibrational bands are not well reproduced. Especially, the relative intensity of the A_{1g} vibrational band at 550 cm^{-1} is overestimated by the calculation compared to the other modes. Table S3 holds observed and calculated Raman frequencies and their assignment.

Table 1. Atom coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters $U_{\text{eq}}/\text{pm}^2$ of Li_2PbF_6 at room temperature.

Atom	Site	Site symmetry	x	y	z	U_{eq}
Pb1	1a	$\bar{3}.m$	0	0	0	50(4)
Li1	2d	3.2	1/3	2/3	1/2	187(18)
F1	6k	$\dots m$	0.3234(13)	0	0.2502(15)	As Li1

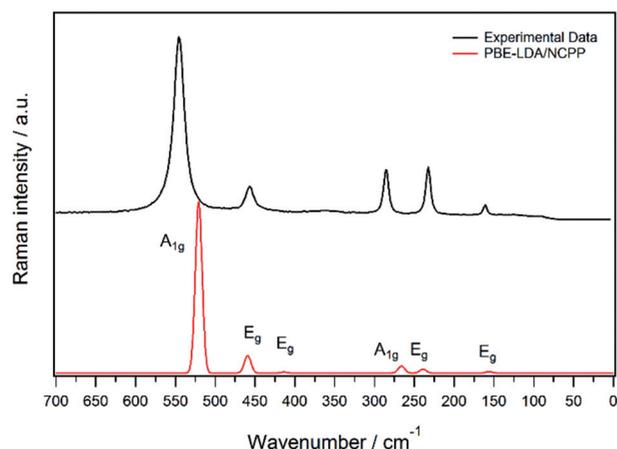


Figure 3. Raman spectrum of Li_2PbF_6 . The calculated Raman intensities are shown in red (PW-LDA/NCPP) and are scaled to the experimental data. The mode symmetries were assigned according to the calculation.

SrPbF_6

SrPbF_6 was synthesized from mixtures of SrF_2 and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in a flow of fluorine diluted with argon at various temperatures. As small reflections at $2\theta = 39^\circ$ and $2\theta = 62^\circ$ were observed in the powder X-ray patterns (see Figure 4), the ratio of SrF_2 to $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ was changed several times to identify if these reflections belong to SrPbF_6 , or to another unknown phase. From these experiments it was obvious that the reflections had to be due to SrPbF_6 and the structure model suggested by Hoppe and Blinne appeared to be incorrect.^[3,36]

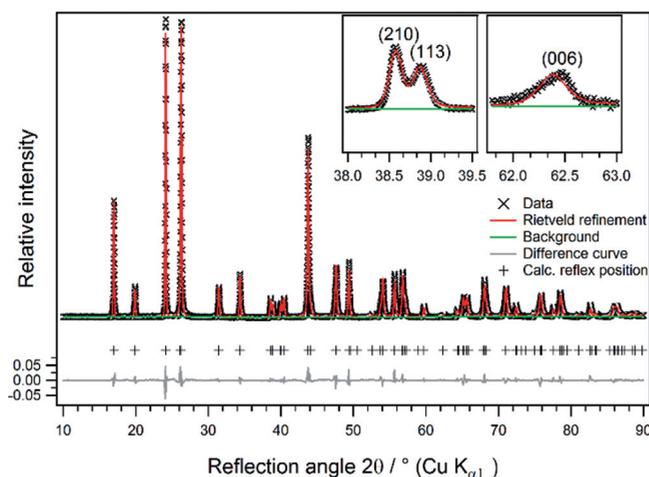


Figure 4. Rietveld refinement of SrPbF_6 : Recorded diffraction pattern (\times), calculated diffraction pattern (red), difference curve (grey), calculated reflex positions (+). Profile R factors: $R_p = 7.17\%$, $wR_p = 9.60\%$, $\text{GOF} = 3.03$.

We solved the crystal structure of SrPbF_6 from powder X-ray data (for details see Experimental Section and Table S2, Supporting Information). SrPbF_6 crystallizes in the tetragonal crystal system, space group $P4_2/mcm$ (no. 132), with $a = 5.21719(6)$ Å, $c = 8.9277(2)$ Å, $V = 243.004(5)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293$ K and is isotypic to AgMF_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$).^[40] The structural parameters are given in Table 2. In contrast to the previous structure model suggested by Hoppe ($P4_2/mmc$, no. 131, $a = 5.21$ Å, $c = 8.96$ Å) the 113 and 006 reflections at $2\theta = 39^\circ$ and $2\theta = 62^\circ$, respectively, can now be indexed (see Figure 4) within the new structure model.^[3,36]

The $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anions are shaped octahedron-like. The Pb–F distances of 2.042(4) Å (four times to F2, forming a square) and 2.060(4) Å (two times to F1, forming the tips) are in good agreement with reported data of $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anions in MPbF_6 compounds [$M = \text{Mg}$ (1.99 Å), Ni (1.99 Å), Zn (1.97 Å), Ba (2.04 Å), Pb (1.991–2.011 Å), Ag (2.021–2.100 Å)].^[2–4,32] Furthermore, the Pb–F distances are now significantly smaller than in the previously reported structure model (Pb–F: 2.24 Å).^[2–4,32] The previously reported structure model contains *trans*-vertex-bridged $[\text{PbF}_6]^{2-}$ octahedra with the Niggli formula $\frac{1}{2}[\text{PbF}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$ with all these octahedra eclipsed. An additional F atom (a “naked” one in this case) had therefore to be present to obtain the correct composition. This obsolete structure model by Hoppe and co-workers is shown in Figure S3 (Supporting Information). In our structure model the $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anions are isolated from each other. The tips of the octahedron-like anions are formed by the F1 atoms. They are arranged parallel to the *ab* plane and point alternately, due to the 4_2 axis of the space group, along the $[1\ 1\ 0]$ and $[1\ \bar{1}\ 0]$ directions. The Sr cations are coordinated only by eight F2 atoms in a shape best described as a snub disphenoid (Johnson polyhedron J84). The Sr–F distances are 2.335(3) and 2.763(3) Å, and in good agreement to those reported for SrHfF_6 [2.376(3)–2.763(2) Å, $P2_1/c$, 293 K], where are also SrF_8 snub disphenoids are present.^[41] Therefore the Sr cations interconnect the $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anions only via their F2 atoms. Figure 5 shows a section of the crystal structure.

In summary, the atom distances of the structure model presented here are in much better agreement with the literature and all reflections in the powder X-ray pattern were indexed.^[2–4,32]

Comparing the $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anions of Li_2PbF_6 and SrPbF_6 , the Pb–F distance in Li_2PbF_6 is observed with 2.057(5) Å. So, it is of intermediate length compared to SrPbF_6 with 2.042(4) and 2.060(4) Å. Overall they agree within the 3σ criterion as well as to previously reported Pb–F distances of other metal(II) hexafluorodoplumbates(IV).^[2–4,32]

Table 2. Atom coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and thermal displacement parameters U_{eq} /pm² of SrPbF_6 at room temperature.

Atom	Site	Site symmetry	x	y	z	U_{eq}
Sr1	2b	$\bar{4}2m$	0	0	1/4	139(5)
Pb1	2c	m.mm	1/2	1/2	1/2	68(2)
F1	4j	m.2m	0.7792(9)	–0.2208(9)	1/2	349(14)
F2	8o	..m	0.7063(6)	–0.7063(6)	0.6524(5)	As F1

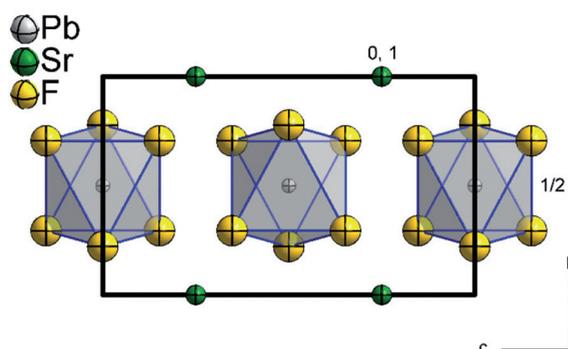


Figure 5. A section of the crystal structure of SrPbF_6 viewed along $[100]$. The $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anions are shown as polyhedra. The numbers indicate the x coordinate of the Sr and Pb atoms in the unit cell. Isotropic displacement ellipsoids are shown at 293 K.

Conclusions

The crystal structure of Li_2PbF_6 could be determined from powder X-ray diffraction data. It is isotypic to Li_2ZrF_6 . The lattice parameters agree well with the ones reported by Hoppe and Hebecker, and the suggested structure model could be significantly improved. Thermogravimetric analysis shows it to decompose above circa 570 °C. IR and Raman spectra show the presence of Pb–F vibrations which could be assigned with the aid of quantum chemical calculations. In addition to the structure determination, we could show the long term stability of the compound as it was stored inside a flame-sealed glass ampoule under argon for more than 50 years.

The structure model of SrPbF_6 could be corrected on the basis of powder X-ray diffraction data. Previously, it was reported to crystallize in space group $P4_2/mmc$ (no. 131). We present the corrected structure model for SrPbF_6 in space group $P4_2/mcm$ [no. 132, $a = 5.21719(3)$ Å, $c = 8.92772(11)$ Å, $V = 243.004(4)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293$ K]. The new structure model allows including all observed reflections of the powder X-ray diffraction pattern, while with the previous structure model some reflections could not be indexed. The polyhedron around the Sr atom is now a snub disphenoid, which is more common than the previously reported twofold capped square prism. The atom distance between the Pb and F atom is now significantly shorter and in much better agreement to reported distances of hexafluoridoplumbates(IV).

Experimental Section

Measurements: The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer. The diffractometer used $\text{Cu-K}\alpha_1$ radiation, a Ge(111) monochromator and a Mythen1K detector. The samples were powdered in an argon atmosphere, and sealed into borosilicate glass capillaries (Hilgenberg) with a diameter of 0.3 mm or 0.5 mm, which were flame-dried several times under vacuum before utilization.

The evaluation of the powder X-ray patterns was carried out with the WinXPOW software package and the ICDD powder diffraction file database.^[42,43] The LeBail-fits and Rietveld refinements were performed with JANA2006.^[44,45] The Rietveld-refinement of Li_2PbF_6

was performed using the determined cell parameters and the crystallographic parameters of Li_2ZrF_6 as a starting model.^[46]

The solution of the crystal structure of SrPbF_6 was obtained by direct methods using the program EXPO 2014^[57] as interfaced with JANA2006^[44]. We could solve the structure in the space group $P222$ (no. 16). The final Rietveld-refinement was done in space group $P4_2/mcm$ (no. 132) after performing a higher symmetry search with the program PLATON.^[58] Further technical details of the Rietveld refinement are listed in Table S4 (Supporting Information).

Thermal measurements were done with a DSC-TGA 3 (Mettler Toledo) with a heating rate of 10 K·min⁻¹ in a stream of nitrogen. The diagram was plotted with OriginPro 2017.^[47]

Samples for elemental analyses were suspended in a mixture of nitric acid (6 mL, 65 %, VWR, AnalaR NORMAPUR) and hydrogen peroxide 1 mL, 30 %, Merck, p. a.), and heated with a microwave (Multiwave PRO, Anton Paar) in PTFE vessels. Analyses were carried out with microwave plasma-atomic emission spectroscopy (4200 MP-AES, Agilent). Samples for fluorine analysis were suspended in a mixture of NaOH (1.2·mL, 3 %, Grüssing, p. a. and Millipore H₂O, Synergy R UV-R) and H₂O₂ (1 mL, 30 %, Merck, p. a.) and heated via a microwave (Multiwave PRO, Anton Paar) in PTFE vessels. A standard addition titration (809 Titrand, Metrohm) was done with sodium fluoride (0.1 mol·L⁻¹, Merck KGaA, p. A. and Millipore H₂O, Synergy R UV-R) and a fluoride selective electrode (Metrohm 6.0502.150 F-) and a reference electrode (Metrohm 6.0750.100 Ag, AgCl/3M KCl) was used for detection. For data collection the program tiamo 1.3 was used.^[48]

Infrared spectra were measured with a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm⁻¹. The spectrometer was located inside a glovebox in an argon atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[49] For plotting, OriginPro 2017 was used.^[47] The Raman spectrum was collected by using a Labram HR800 (JobinYvon) instrument equipped with a 25 mW He/Ne laser tube ($\lambda = 623.817$ nm). The collected data were handled with the LabSpec software package.^[50]

Quantum Chemical Calculations: Density functional theory (DFT) calculations were performed with the Quantum Espresso software package.^[51,52] We used scalar-relativistic pseudopotentials of the SG15 Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotential Database and the LDA-PZ81 exchange-correlation functional.^[53,54] Structural optimizations of Li_2PbF_6 and SrPbF_6 were performed with a 80 Ry kinetic-energy cutoff and a 320 Ry charge-density cutoff and a centered $4 \times 4 \times 4$ k-points grid. Raman cross sections were calculated in the long-wavelength limit at the Gamma-point using Density-Functional Perturbation Theory.

Synthesis of Li_2PbF_6 : Li_2PbF_6 was synthesized during the PhD Thesis of Hebecker.^[37] Fluorine for the original synthesis of Li_2PbF_6 was produced by a fused-salt electrolysis from a mixture of KHF_2 and HF (both technical grade, Bayer Leverkusen) in an mole ratio of 1:1.6–1.8 in a cell out of copper according to the method of Wartenberg.^[55] The electrolysis was operated at 50–60 °C with a voltage of 15 V and a current of 5–6 A. The HF present in the stream of F₂ was removed by two cooling traps made out of copper, which were cooled with dry ice/methanol or liquid oxygen and a column filled with NaF. The fluorine obtained this way was passed through a heated corundum rod, where the Li_2PbO_3 sample was placed in a corundum boat.

The argon (99,99 %, Linde), which was used for sealing the Li_2PbF_6 into glass ampoules 50 years ago, was dried with silica gel, concen-

trated sulfuric acid, potassium hydroxide (p. a.) and a molecular sieve. For this work, this ampoule was opened in a glove box filled with argon 5.0 (Praxair).

Li_2PbO_3 was prepared by the method of Hoppe and co-workers by heating a mixture from Li_2O_2 and PbO_2 to 650–800 °C in an oxygen atmosphere.^[56]

Li_2PbF_6 was prepared by direct fluorination of Li_2PbO_3 in a corundum boat. The yellow Li_2PbO_3 reacted at room temperature and formed a brown powder. Heating with 100 K·h⁻¹ gave at 200–250 °C a black powder, which converts at 350 °C into a colorless product. The reaction mixture was finally heated 1–2 h at 350–450 °C, cooled during approximately 2 h to room temperature and transferred into a glass ampoule. These ampoule was opened over 50 years later in a glove box and powder X-ray diffraction (0.5 mm capillary), infrared- and Raman spectroscopy, thermal analysis and elemental analysis were carried out.

Formula of the compound (molecular mass): Li 4.15(3) (calcd. 4.14); Pb 61.47(5) (64.84); F 33.2(8) (34.0) %.

Synthesis of SrPbF_6 : SrPbF_6 was synthesized via direct fluorination of a 1:1 mixture of lead(II) nitrate (Merck KGaA, p. A.) and strontium fluoride in a corundum boat at 450 °C. The sample was transferred in an argon atmosphere (5.0, Praxair) purified with silica gel, potassium hydroxide a molecular sieve, siccant and titanium sponge (800 °C) into a flame-dried glass vessel. Afterwards it was filled into a 0.3 mm glass capillary in order to obtain powder X-ray diffraction data.

The fluorine (Solvay), which was used was passed through a NaF column to absorb the HF and finally diluted with argon 5.0 (Praxair) to 10% (V/V).

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Details for Rietveld refinements, the thermogram, and the IR spectrum.

Acknowledgements

We thank the DFG for generous funding, the X-ray facilities for their services, the elemental analysis institute of Dr. Linne, Benjamin Scheibe for measuring Raman spectra, Varinia Erhardt for sample preparation, and Solvay for generous donation of fluorine. We thank Prof. Dr. B. G. Müller, Giessen, for the long-term storage and donation of the original samples of the late Prof. Hoppe. We thank Dr. Christoph Hebecker and the late Prof. Dr. Rudolf Hoppe for the original sample preparation of Li_2PbF_6 .

Keywords: Crystal structure; Lithium hexafluoridoplumbate(IV); Lithium; Strontium; Strontium hexafluoridoplumbate(IV)

References

- [1] A. Skrabal, J. Gruber, *Monatsh. Chem.* **1917**, 38, 19–24.
- [2] R. Homann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 368, 271–278.
- [3] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 293, 251–263.
- [4] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Kristallogr.* **1991**, 196, 261–268.
- [5] C. Hebecker, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 106.
- [6] D. H. Brown, K. R. Dixon, R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1559–1560.
- [7] P. A. Troshin, O. V. Boltalina, N. V. Polyakova, Z. E. Klinkina, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 110, 157–163.
- [8] W. Klemm, *Angew. Chem.* **1954**, 66, 468–474.
- [9] W. Klemm, E. Huss, R. Hoppe, E. Weise, W. Brandt, *Forschungsber. Wirtsch.-Verkehrminist. Nordrhein-Westfalen* **1955**, 160, 25–38.
- [10] R. Hoppe, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, 75, 569–575.
- [11] R. L. Davidovich, T. A. Kaidalova, *Zh. Neorg. Khim.* **1971**, 16, 2539–2541.
- [12] R. L. Davidovich, T. F. Levchishina, T. A. Kaidalova, *Zh. Neorg. Khim.* **1973**, 18, 621–625.
- [13] W. Wilde, L. Kolditz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 205–216.
- [14] W. Schütz, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, 31, 292–308.
- [15] F. Averdunk, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 111–120.
- [16] C. Cipriani, *Rend. Soc. Mineral. Ital.* **1955**, 11, 58–77.
- [17] W. B. Vincent, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1233–1234.
- [18] F. Averdunk, R. Hoppe, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 47, 481–488.
- [19] H. Bode, R. Brockmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 269, 173–178.
- [20] C. M. Gramaccioli, I. Camprostrini, *Can. Min.* **2007**, 45, 1275–1280.
- [21] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr.* **1935**, 92, 155–156.
- [22] E. Hinteregger, K. Wurst, N. Niederwieser, G. Heymann, H. Hupertz, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.* **2014**, 229, 77–82.
- [23] G. F. Schäfer, *Z. Kristallogr.* **1986**, 175, 269–276.
- [24] L. Kolditz, W. Wilde, U. Bentrup, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 595–611.
- [25] A. Lari Lavassani, G. Jourdan, C. Avinens, L. Cot, *C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1974**, 279, 193–195.
- [26] J. Grannec, L. Fournès, P. Lagassie, *Mater. Res. Bull.* **1990**, 25, 1035–1041.
- [27] C. Hebecker, H. G. Von Schnering, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 154.
- [28] W. Klemm, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 53, 1325–1331.
- [29] H. W. Mayer, D. Reinen, G. Heger, *J. Solid State Chem.* **1983**, 50, 213–224.
- [30] P. J. Moehs, H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2115–2118.
- [31] A. Tressaud, N. Bartlett, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 333–340.
- [32] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 445–452.
- [33] S. Becker, G. Benner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 7–16.
- [34] R. Hoppe, V. Wilhelm, B. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 1–9.
- [35] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **1970**, 397.
- [36] R. Hoppe, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 8, 437–440.
- [37] C. Hebecker, *Präparative und strukturelle Untersuchungen an ternären Fluoriden von Zinn, Blei, Wismut und Thalliumtrifluorid*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **1966**.
- [38] R. J. Hill, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 12–18.
- [39] P. Dugat, M. El-Ghozzi, J. Metin, D. Avignat, *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 187–196.
- [40] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, O. Tamada, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 110, 117–122.
- [41] J.-P. Laval, R. Mayet, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2018**, 74, 229–235.
- [42] *STOE WinXPOW 3.07*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [43] *ICDD, PDF-2 (Database)*, International Centre For Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, **2003**.
- [44] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345–352.
- [45] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892–900.
- [46] G. D. Brunton, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, 29, 2294–2296.
- [47] *OriginPro 2017 9.4.2.380*, OriginLab Corp., Northampton, USA, **2017**.

- [48] *Tiamo 1.3*, Metrohm AG, Herisau, **2008**.
[49] *OPUS 7.2*, Bruker Optik GmbH, **2012**.
[50] LabSpec Spectroscopy Suit Software, HORIBA Scientific, **2000**.
[51] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
[52] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 465901.
[53] M. Schlipf, F. Gygi, *Comput. Phys. Commun.* **2015**, *196*, 36–44.
[54] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
[55] H. Von Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 337–347.
[56] C. Hebecker, R. Hoppe, G. Kreuzburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 270–271.
[57] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Cryst.* **2013**, *46*, 1231–1235.
[58] A.L. Spek, *Acta Cryst.* **2009**, *D65*, 148–155.

Received: July 6, 2018

Published online: August 16, 2018

SUPPORTING INFORMATION**Title:** Li₂PbF₆ and SrPbF₆ Revisited**Author(s):** J. Bandermeier, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus***Ref. No.:** z201800299**Structural Data Li₂PbF₆****Table S1:** Technical data of the Rietveld-refinement of Li₂PbF₆.

<u>Measurement conditions</u>	
Sample	Li ₂ PbF ₆
Diffractometer, generator	Stoe STADI MP; 40 kV, 40 mA
Diffractometer geometry	Debye-Scherrer
Radiation, monochromator	Cu K _{α1} , Ge(111)
Measurement range, step size (2 θ / °)	10–90, 1.2
Measurement time per step / s	25
Data acquisition	step scan
Temperature T / K	298
<u>Global parameters</u>	
Software	JANA 2006
Number of phases	1
Number of variables	22
Zero point shift (2 θ / °)	0.026(4)
Profile function	Pseudo-Voigt
Profile cutoff	8
Asymmetry	Finger <i>et. al.</i>
Absorption correction, μr	Cylindrical sample, 4
Background treatment	10 Legendre polynoms
<u>Structural Data</u>	
Space group (No)	<i>P</i> 3 <i>m</i> (162)
Pearson symbol	<i>hP</i> 9
<i>a</i> / Å	5.01068(5)
<i>c</i> / Å	4.66340(6)
<i>V</i> / Å ³	101.397(2)
Crystallographic density / g cm ⁻³	5.4871
<u>Profile parameters</u>	
Peak shape function <i>U</i>	59(1)
Peak shape function <i>W</i>	0.9(2)
Peak shape function <i>Lx</i>	2.0(7)
Asymmetry parameter <i>H/L</i>	0.06
<i>R</i> _{avg} / %	2.10
<u>Global residual values</u>	
<i>R</i> _{total} / %	10.21
<i>R</i> _{wp} / %	13.86
GOF	0.95

Structural Data SrPbF₆

Table S2: Technical data of the Rietveld-refinement of SrPbF₆.

Measurement conditions	
Sample	SrPbF ₆
Diffractometer, generator	Stoe STADI MP, 40 kV, 40 mA
Diffractometer geometry	Debye-Scherrer
Radiation, monochromator	Cu K _{α1} , Ge(111)
Measurement range, step size (2θ / °)	10-90, 0.01
Measurement time per step / s	120
Data acquisition	step scan
Temperature / K	298
Global parameters	
Software	JANA 2006
Number of phases	1
Number of variables	19
Zero point shift (2θ / °)	0.015(6)
Profile function	Pseudo-Voigt
Profile cutoff	8
Asymmetry	Finger <i>et. al.</i>
Anisotropic particle broadening (direction)	Axial method (001)
Absorption correction, μ _r	Cylindrical sample, 2.4
Background treatment	5 Legendre polynomials
Structural Data	
Space group (No)	<i>P4₂/mnm</i> (132)
Pearson symbol	<i>IP12</i>
<i>a</i> / Å	5.21719(6)
<i>c</i> / Å	8.92771(13)
<i>V</i> / Å ³	243.004(5)
Crystallographic density / g cm ⁻³	5.5869
Profile parameters	
Peak shape function <i>U</i>	103(3)
Peak shape function <i>W</i>	11.6(4)
Peak shape function <i>Lx</i>	-2.99(6)
Peak shape function <i>Lxe</i>	6.13(9)
Asymmetry parameter <i>H/L</i>	0.05
<i>R</i> _{range} / %	3.29
Global residual values	
<i>R</i> _{prof} / %	7.17
<i>R</i> _{wprof} / %	9.60
GOF	3.03

Table S3: Observed peaks in the measured Raman spectrum of Li₂PbF₆ in comparison to literature data of Na₂SnF₆.^[1]

Raman active mode / cm ⁻¹		Assignment
Li ₂ PbF ₆	Na ₂ SnF ₆ ^[1]	
546	582	Pb-F symmetric stretching
457	477	Pb-F asymmetric stretching
286	252	Pb-F bending
232		Pb-F bending
161		Pb-F bending

Table S4: Band assignment for the calculated Raman spectrum of Li₂PbF₆ (DFT-LDA/NCPP). The calculations were performed in the space group *P3₁/m* (162) with the point group symmetry *D_{3h}* at the Γ -point.

Frequency / cm ⁻¹	IR intensity (arb. units)	Raman intensity (arb. units)	Assignment	Irrep (<i>D_{3h}</i>)
576	17.5	0.0	Pb-F symmetric stretching	Eu
520	0.0	323.4	Pb-F symmetric stretching, coupled with Li atoms	A1g
474	6.0	0.0	Pb-F symmetric stretching	A2u
472	0.0	0.0	Pb-F symmetric stretching	Eu
459	0.0	16.6	Pb-F asymmetric stretching, coupled with Li atoms	Eg
459	0.0	16.6	Pb-F asymmetric stretching, coupled with Li atoms	Eg
428	1.4	0.0	Li-F bending	Eu
413	0.0	0.9	Li-F bending	Eg
413	0.0	0.9	Li-F bending	Eg
388	12.3	0.0	Li-F bending	A2u
376	11.4	0.0	Li-F symmetric stretching	Eu
335	0.0	0.0	Li-F bending	A2g
287	0.0	0.0	Pb-F bending	A1u
266	0.0	13.3	Pb-F bending	A1g
239	0.0	3.8	Pb-F bending	Eg
239	0.0	3.8	Pb-F bending	Eg
226	0.0	0.0	Pb-F bending, coupled with Li atoms	Eu
226	0.0	0.0	Pb-F bending, coupled with Li atoms	Eu
201	0.0	0.0	Pb-F bending, coupled with Li atoms	A2g
182	0.4	0.0	Pb-F asymmetric stretching/bending	Eu
163	1.8	0.0	Pb-F asymmetric stretching/bending	Eu
156	0.0	1.4	Pb-F bending	Eg
156	0.0	1.4	Pb-F bending	Eg
124	3.4	0.0	Pb-F bending/stretching	A2u

Thermal decomposition of Li_2PbF_6

Thermal decomposition (fig. S1) shows a mass loss of 5.6 % at 570 °C which corresponds to the loss of 0.5 F_2 (calc. 11.3 % for one equivalent of F_2).

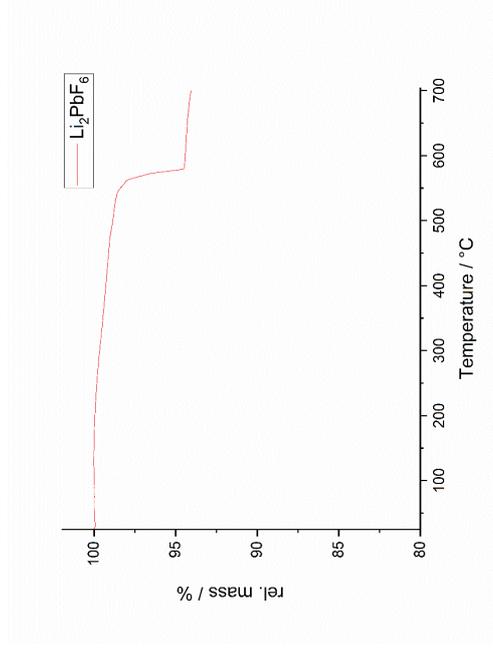


Figure S1: Thermogram of the decomposition of Li_2PbF_6 which was measured in a corundum crucible with a heating rate of 10 °C/min, under a stream of nitrogen.

IR spectra of Li_2PbF_6

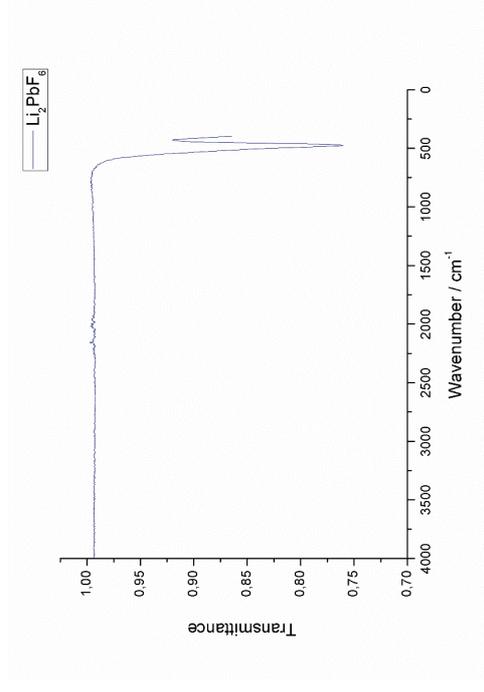


Figure S2: IR spectra of Li_2PbF_6 , measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module.

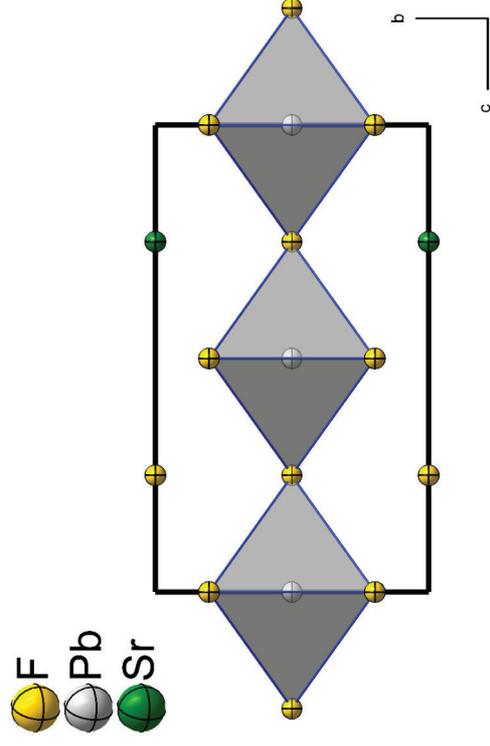


Figure S3: The previous structure model of SrPbF_6 .

References

[1] M. G. Begun, A. C. Rutenberg *Inorganic Chemistry* **1967**, *6*, 2212-2216.

HF-Free Synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$: A Red-Emitting Phosphor

Christiane Stoll,[†] Jascha Bandemehr,[‡] Florian Kraus,[‡] Markus Seibald,[§] Dominik Baumann,[§] Michael J. Schmidberger,[§] and Hubert Huppertz^{*,†,§}

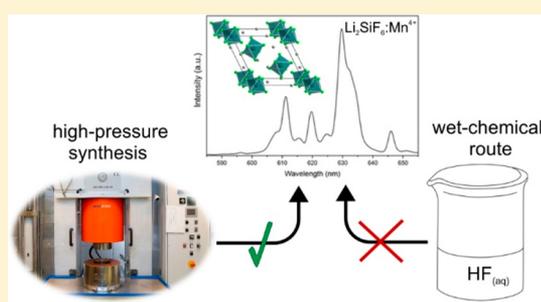
[†]Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 80-82, 6020 Innsbruck, Austria

[‡]Anorganische Chemie, Fluorchemie, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

[§]OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Mittelstetter Weg 2, 86830 Schwabmünchen, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was synthesized via a new HF-free synthesis route by a high-pressure/high-temperature doping experiment at 5.5 GPa and 750 °C. It is proven that the phosphor cannot be synthesized by the common wet-chemical precipitation route in aqueous HF. The sample was characterized by powder X-ray diffraction, EDX, and luminescence spectroscopy. At room temperature, $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ exhibits seven emission lines with the strongest line at $\lambda_{\text{max}} \approx 630$ nm and a dominant wavelength of $\lambda_{\text{dom}} \approx 618$ nm. The CIE coordinates are 0.688 and 0.312 for x and y , respectively. The compound shows a luminous efficacy of radiation (LER) of $218 \text{ lm W}_{\text{opt}}^{-1}$, which exceeds the LER of current state-of-the-art red LED phosphor $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ by 7% due to a blue-shift of the emission. It reveals excellent thermal quenching behavior up to 125 °C.



1. INTRODUCTION

Lighting accounts for a major portion of energy consumption worldwide and thus offers a high potential to reduce costs. With the development and improvement of the light-emitting diode (LED), there was an increase in efficiency of lighting. The development and enhancement of white light-emitting diodes (WLED) provides potential for significant reduction in energy consumption.¹ One of the best ways to optimize WLEDs seems to be the improvement of luminescent materials. The red component especially is of great importance regarding the energy-saving potential in WLEDs, due to the fact that light emitted in the deep-red and infrared region is hardly noticeable by the human eye.¹ As of today, there are different kinds of luminescent materials that are used as red emitters. For example, there are band-emitters with Eu^{2+} or Ce^{3+} as dopants or line-emitters with Mn^{4+} as dopant.^{2–4} $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ is a representative for red band-emitters, which has gained a lot of attention in the past few years.² $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ is a state-of-the-art line-emitter in the red region of the visible spectrum.^{5–7} Both $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ are suited for application in WLEDs. However, even though $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ has a very small bandwidth (fwhm ≈ 50 nm, 1180 cm^{-1}), its emission maximum of ~ 650 nm already lies in the deep-red region,² where the sensitivity of the human eye decreases rapidly. In comparison to $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$, the main emission maximum of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ is blue-shifted (~ 630 nm)⁵ with a narrow bandwidth resulting from its line-emitting nature. Due to the small bandwidth and the good spectral position, the class of manganese-doped fluorides gained a lot of attention. A whole series of

hexafluorides $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($A = \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$; $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Ti}$) was prepared since the discovery of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ by Adachi and co-workers.^{5,8–18} Usually, these kind of phosphors are prepared via wet chemical etching processes in aqueous HF solutions.^{6,7,9,19} Due to high security measures, which are mandatory during the application of HF in industrial processes, HF-free synthesis methods are in high demand. The first “HF-free” synthesis of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was published by Wang and co-workers in 2006.²⁰ They used a hydrothermal synthesis route with a mixture of $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KHF}_2$ as a stabilizer for Mn^{4+} in solution and simultaneously as a fluorinating agent.²⁰ Xie and co-workers optimized this synthetic method to get better internal quantum efficiencies by using a less toxic $\text{NH}_4\text{F}/\text{HCl}$ solution.²¹ Sohn’s group managed to develop a solid state strategy to synthesize $\text{K}_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$ by grinding KHF_2 , K_2SiF_6 , and the dopant K_2MnF_6 together and heating of the mixture under an H_2/N_2 environment.³ In 2018, the first “HF-free” solid-state route to a hexafluoridotitanate phosphor was discovered by Jiao and co-workers.²² They mixed the hexafluoridotitanate with the dopant K_2MnF_6 and various amounts of KHF_2 and heated the sample in closed PTFE-lined vessels.²²

In this work, we present a new HF-free synthesis route via a high-pressure/high-temperature experiment for the preparation of the new hexafluoridosilicate phosphor $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, which probably cannot be synthesized via a common wet-chemical etching process. Not many lithium-containing

Received: December 10, 2018

Published: March 21, 2019

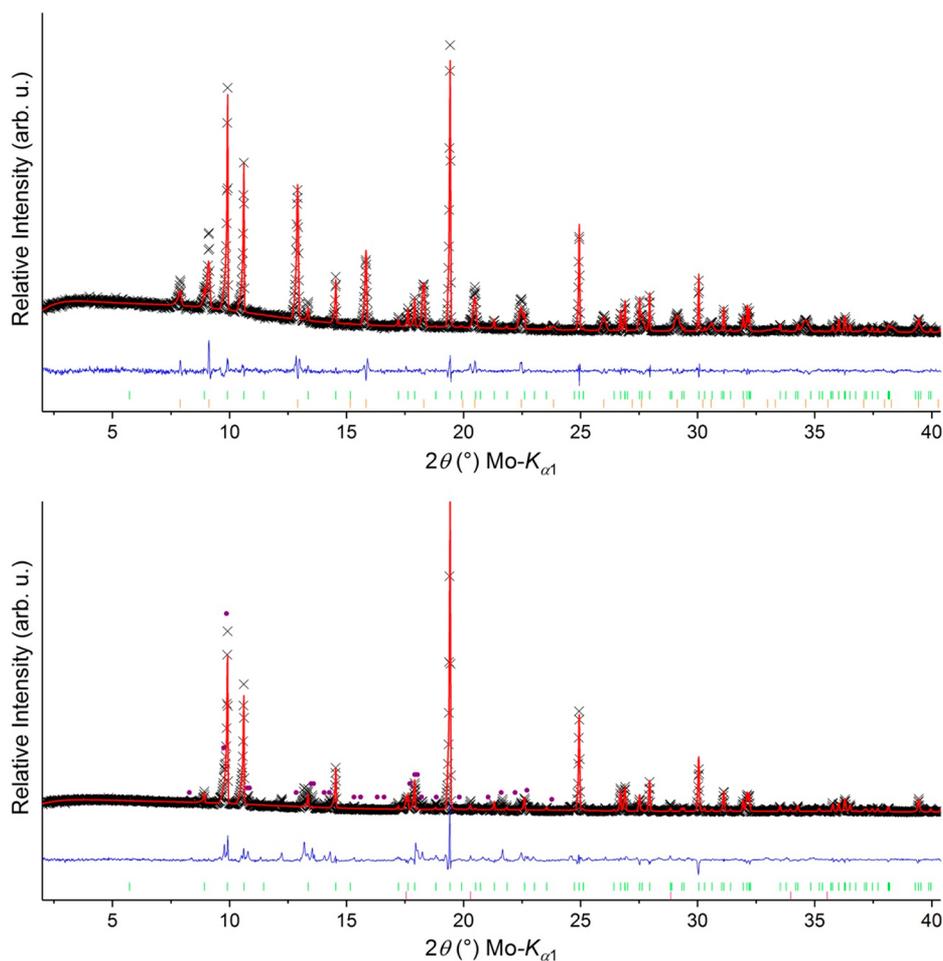


Figure 1. (top) Rietveld plot (pseudo-Voigt approximation) of the sample obtained by doping Li_2SiF_6 with Cs_2MnF_6 . The experimental powder pattern is shown in black (crosses), the calculated pattern is in red (solid line), and the difference plot is shown in blue (solid line). The reflection positions of Li_2SiF_6 (ICSD 425923)²⁷ and Cs_2SiF_6 (ICSD 26871)²⁹ are shown in green and orange, respectively. Li_2SiF_6 is observed as the main component, with Cs_2SiF_6 as a side product. (bottom) Rietveld plot (pseudo-Voigt approximation) of the sample obtained by doping Li_2SiF_6 with K_2MnF_6 . The experimental powder pattern is shown in black (crosses), the calculated pattern is in red (solid line), and the difference plot is shown in blue (solid line). The reflection positions of Li_2SiF_6 (ICSD 425923)²⁷ and LiF (ICSD 18012)³⁰ are shown in green and pink, respectively. Reflections belonging to KLiSiF_6 ³¹ are marked with purple dots. Li_2SiF_6 is observed as the main component. LiF and KLiSiF_6 are present as side products.

hexafluorosilicates are known so far; $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6\text{:Mn}^{4+23}$ is one of them. However, the lithium ion is the lightest cation besides H^+ ; therefore, a blueshift of the emission is expected for lithium-rich phases in comparison to compounds of its heavier congeners. Because even a small blueshift can lead to a higher luminous efficacy of radiation (LER), we expect good performance of $\text{Li}_2\text{SiF}_6\text{:Mn}^{4+}$ in WLEDs.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Synthesis. *Caution:* HF and its derivatives are potentially hazardous materials and must be handled using suitable protective gear with immediate access to proper treatment procedures.

Doping of Li_2SiF_6 with Mn^{4+} was realized under high-pressure/high-temperature conditions by employing Cs_2MnF_6 as dopant. For this experiment, a mixture of Li_2SiF_6 and Cs_2MnF_6 with a molar ratio of 1:0.065 was weighed in and ground together in an agate mortar under argon atmosphere in a glovebox. The mixture was filled into a platinum capsule (99.95%, Ögussa, Vienna, Austria) and then placed in a boron nitride crucible (Henze Boron Nitride Products AG, Lauben, Germany), which was inserted in an 18/11 assembly (details of the assembly and its preparation are described elsewhere)^{24–26} and compressed by eight tungsten carbide cubes (Hawedia, Marklkofen,

Germany). A pressure of 5.5 GPa was applied by a 1000 t multianvil press (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany) equipped with a Walker-type module (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany). The above-named mixture was compressed to 5.5 GPa within 145 min and kept at this pressure during the heating program. The temperature was raised to 750 °C within 10 min, kept for 150 min, and lowered to 350 °C within 180 min. Subsequently, the sample was quenched to room temperature, followed by decompression of the assembly within 430 min. A colorless product, which showed red luminescence, was recovered. Powder X-ray analysis showed Li_2SiF_6 as the main product with Cs_2SiF_6 as side product (Figure 1, top). The use of high-pressure conditions for this step is crucial, because at ambient pressure Li_2SiF_6 decomposes to LiF and SiF_4 at temperatures above 250 °C.²⁷

A second experiment employing the same reaction parameters was conducted by using a mixture of Li_2SiF_6 and K_2MnF_6 with a molar ratio of 1:0.059. A colorless product, which also showed a red luminescence, was recovered. Powder X-ray analysis exhibited Li_2SiF_6 as the main product with KLiSiF_6 and LiF as side products (Figure 1, bottom). A third experiment was conducted employing the same high-pressure/high-temperature reaction parameters but using only Cs_2MnF_6 as reactant.

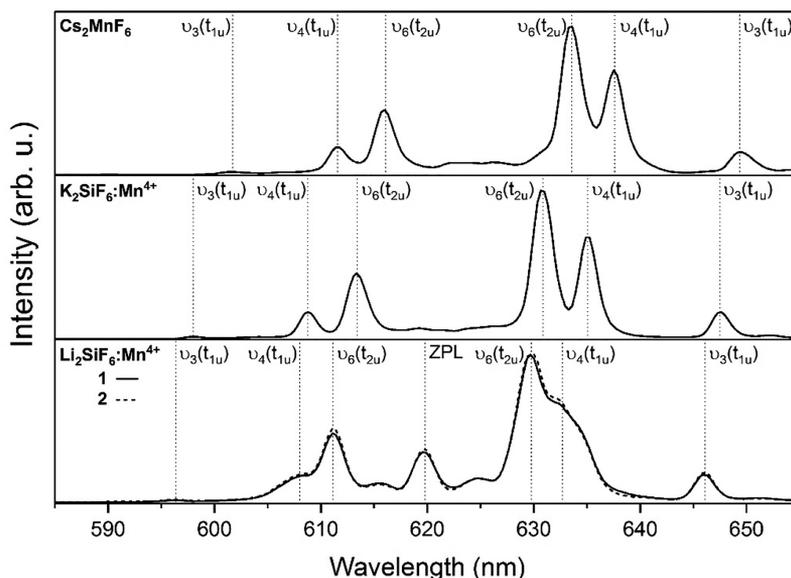


Figure 2. Emission spectra of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (bottom, 1: sample doped with K_2MnF_6 ; 2: sample doped with Cs_2MnF_6) in comparison to the spectra of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (middle) and Cs_2MnF_6 (top).

Furthermore, it was attempted to synthesize $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ via a wet-chemical approach in hydrofluoric acid. For the synthesis of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, SiO_2 (267.1 mg, 4.44 mmol, Alfa, 99.5%) was added to hydrofluoric acid (20 mL, 58–62%, Fisher Chemical). After stirring for 45 min, the SiO_2 was completely dissolved, and K_2CO_3 (1.9640 g, 14.211 mmol, Grüssing GmbH, 99.5%) was carefully added until a precipitate formed. The mixture was cooled to 0 °C and solid KMnO_4 (1.2202 g, 7.7208 mmol) was dissolved. Over a period of 1 h, H_2O_2 (35%, Roth, ROTIPURAN p.a.) was added dropwise under stirring until the violet color disappeared. After filtration, the light yellow $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was washed twice with hydrofluoric acid (10 mL, 20%), two times with acetone (10 mL, techn. grade), and dried for 1 h at 60 °C. Powder X-ray analysis showed that phase-pure K_2SiF_6 was obtained (Figure S1). The successful doping of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was revealed by a red luminescence under UV irradiation (~ 395 nm). The emission spectrum (Figure S2, solid line) shows the typical lines of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was attempted in the same way as described for $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. For this experiment, 261.2 mg (4.348 mmol) of SiO_2 , 1.1240 g (7.114 mmol) of KMnO_4 , and 341.0 mg (4.614 mmol) of Li_2CO_3 (Merck, Suprapur) were used. Powder X-ray analysis of the colorless product showed LiF and K_2SiF_6 as crystalline products (Figure S3). The mixture showed no luminescence under UV irradiation and no signal in luminescence spectroscopy (Figure S2, dotted line).

2.2. Powder X-ray Diffraction. The powder was analyzed by a Stoe Stadi P powder diffractometer (STOE, Darmstadt, Germany) in transmission geometry with $\text{Mo } K_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 70.93$ pm) utilizing a focusing $\text{Ge}(111)$ primary beam monochromator and a Mythen 2 DCS4 detector. The measurement was performed in the 2θ range 2–40.4°. Figure 1 shows the Rietveld analysis of the powder sample concerning the doping experiments with Cs_2MnF_6 (Figure 1, top) and K_2MnF_6 (Figure 1, bottom). The analysis was carried out using a LaB_6 standard. The program suite TOPAS 4.2²⁸ was used for the reflection shape refinements.

The powder samples obtained via the wet-chemical synthesis route were prepared between 3M Scotch Magic-tape and subsequently measured using a Stoe Stadi MP powder diffractometer (STOE, Darmstadt, Germany) utilizing $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 154.06$ pm), a $\text{Ge}(111)$ primary beam monochromator and a Mythen1K detector. The measurements were performed in the 2θ range of 5.0–93.1°. The powder patterns concerning the experiments via the wet-chemical route are depicted in Figures S1 and S3.

2.3. Luminescence Spectroscopy. The emission spectra of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, K_2MnF_6 , $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, and Cs_2MnF_6 were recorded using a setup equipped with a blue laser diode ($\lambda = 448$ nm, THORLABS, Newton, USA) and a CCD-Detector (AVA AvaSpec 2048, AVANTES, Apeldoorn, Netherlands). Prior to the experiments, a tungsten-halogen calibration lamp was used for a spectral radiance calibration of the setup. The software AVA AvaSoft full version 7 was used for data handling. The emission data is depicted in Figure 2.

Luminescence investigations of the powder material of the synthesis via precipitation were carried out using a QUANTAURUS-QY spectrometer (HAMAMATSU, Japan) equipped with a full integrating sphere (diameter approximately 8.4 cm) and a 150 W xenon excitation light source. In order to prevent fluorescence of the sample container, the sample was measured inside a closed silica-glass cell (outer diameter 17 mm) positioned on a Teflon-covered sample holder. An excitation wavelength of 462 nm was chosen with a maximum spectral full width at half-maximum (fwhm) of 10 nm. A spectrum was measured in the wavelength range between 200 and 960 nm with 0.77 nm step size. The emission data are depicted in Figure S2.

Temperature-dependent luminescence data and the excitation spectrum were recorded using a Fluoromax 4 spectrophotometer (HORIBA, Japan). The emission spectra were measured in the wavelength range between 550 and 700 nm (step size 1 nm) using an excitation wavelength of 460 nm. The excitation spectrum was measured in the wavelength range between 250 and 600 nm, monitored at 629 nm.

2.4. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy. The chemical composition was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using a SUPRA35 scanning electron microscope (SEM, CARL ZEISS, Oberkochen, Germany, field emission) equipped with a Si/Li EDX detector (OXFORD INSTRUMENTS, Abingdon, Great Britain, model 7426).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The powder X-ray pattern (Figure 1) of both doping experiments (Li_2SiF_6 , with Cs_2MnF_6 or K_2MnF_6 as dopant) shows that Li_2SiF_6 is obtained as the main component. By doping with Cs_2MnF_6 , a small amount of Cs_2SiF_6 was detectable as a side product, and by doping with K_2MnF_6 , small amounts of LiKSIF_6 and LiF were obtained as byproducts. During these doping experiments, Mn^{4+} cations

are likely to replace the octahedral coordinated Si^{4+} cations, due to similar ionic radii of both ions ($\text{Si}^{4+} = 54 \text{ pm}$, $\text{Mn}^{4+} = 67 \text{ pm}$).³² In addition, less distortion defects are expected because of the same valence of the ions. The emission spectra of the high-pressure/high-temperature samples exhibited identical emission profiles, as can be seen in Figure 2. Since there is no noticeable difference in the emission spectra, it is reasonable to assume that the observed emissions can be attributed solely to $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ as it is the only component that is observed as a product in both of the doping experiments. EDX measurements confirmed the silicon to fluorine content to 1:6; therefore, within the margin of error, the nominal composition of Li_2SiF_6 could be verified. The manganese content is beneath the detection limit of the method. Additionally, it was possible to yield single crystals of Li_2SiF_6 by this synthesis method (Table S1). To rule out that the emission spectrum stems from the dopant material, which might undergo a phase-change during the high-pressure/high-temperature experiment, another experiment was conducted, where only the dopant Cs_2MnF_6 was compressed. The emission spectra before and after the high-pressure/high-temperature experiment as well as a comparison to the emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ are shown in Figure S4. The emission spectrum of Cs_2MnF_6 after the high-pressure/high-temperature experiment is very slightly blue-shifted in comparison to the spectrum taken before the experiment. Both emission spectra miss the zero-phonon line, which is well visible for $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Therefore, the emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ cannot be the result of a phase-change of the dopant material.

By excitation with $\lambda_{\text{exc}} = 448 \text{ nm}$, $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ exhibits seven emission lines at room temperature, whereas the emission line of maximum intensity is recorded at $\lambda_{\text{max}} \approx 630 \text{ nm}$. Similar to K_2SiF_6 , the bulk sample still shows luminescence after several weeks of storage under air. This indicates a comparable level of chemical stability. In comparison to the emission spectrum of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ at room temperature, $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ exhibits an additional emission line and the emission is slightly blue-shifted. The splitting of the emission into seven instead of six emission lines is likely to be attributed to the different crystal structures of Li_2SiF_6 and K_2SiF_6 . Li_2SiF_6 crystallizes in the Na_2SiF_6 structure type in the trigonal space group $P321$ (no. 150) with $a = 8.219(2) \text{ \AA}$ and $c = 4.5580(9) \text{ \AA}$.²⁷ In comparison, K_2SiF_6 crystallizes in the K_2PtCl_6 structure type in the cubic space group $Fm\bar{3}m$ (no. 225) with $a = 8.134(1) \text{ \AA}$.³³ A comparison of both crystal structures is depicted in Figure 3. It is noticeable that there is only one silicon position in K_2SiF_6 , whereas there are two different silicon positions in Li_2SiF_6 . In K_2SiF_6 , the fluorine atoms form, in terms of crystallography, a

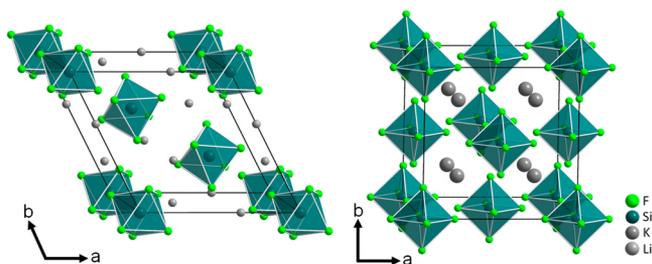


Figure 3. Crystal structures of Li_2SiF_6 with hexagonal metric (left) and cubic K_2SiF_6 (right) viewed along $[00\bar{1}]$.

perfectly symmetric octahedron around the Si atoms ($4a, m\bar{3}m$). In comparison, the two silicon atom positions in Li_2SiF_6 ($1a, 32.,$ and $2d, 3..$) show distorted octahedral coordination spheres due to lower site symmetry (Table S2).

Therefore, the emission peaks of the spin-forbidden ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ transition at $\approx 596, \approx 608, \approx 611, \approx 620, \approx 630, \approx 632,$ and $\approx 646 \text{ nm}$ can likely be assigned to the transitions of the vibronic modes $\nu_3(t_{1u}), \nu_4(t_{1u}), \nu_6(t_{2u}), \text{ZPL}, \nu_6(t_{2u}), \nu_4(t_{1u}),$ and $\nu_3(t_{1u})$, respectively. Due to the lower symmetry of the surrounding of Mn^{4+} in $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, the zero-phonon line at $\lambda_{\text{ZPL}} \approx 620 \text{ nm}$, which is electronic dipole forbidden, can be observed. This is not the case in $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, where $\text{Si}^{4+}/\text{Mn}^{4+}$ exhibits a higher symmetric surrounding and therefore, the ZPL shows only little to no intensity.³⁴ The comparison of the emission spectra of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, and Cs_2MnF_6 reveals a slight blue-shift of the line positions for the lighter alkali metal ions in comparison to the heavier ones. However, even a small blueshift changes the color of emission, which is described by the CIE coordinates (Table 1).

Table 1. Dominant and Maximum Emission Wavelengths, x and y Coordinates in the CIE Diagram, and LER Values for $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, and Cs_2MnF_6 ^a

	$\lambda_{\text{dom}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	x_{CIE}	y_{CIE}	LER / $\text{lm W}_{\text{opt}}^{-1}$
$\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$	618	630	0.688(1)	0.312(1)	218
$\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$	621	631	0.693(1)	0.307(1)	204
Cs_2MnF_6	622	634	0.696(1)	0.304(1)	187

^aCoordinates rounded to significant numerical values regarding the measurement accuracy.

Especially in the red spectral region, where the human eye loses sensitivity rapidly (see Figure S6), this small shift in the emission leads to a strongly increased LER (luminous efficacy of radiation) value. The LER of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ is about $218 \text{ lm W}_{\text{opt}}^{-1}$. The CIE coordinates for $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ are $x = 0.688$ and $y = 0.312$. The quantum efficiency of the first lab sample is quite low ($<10\%$). However, this value can likely be increased by optimization of the synthesis route and variation of the dopant concentration.

Furthermore, the temperature dependence of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was investigated. Figure 4 (top) shows the temperature-dependent emission spectra from 25 to 225 °C. A decrease of the intensity of the maximum wavelength, λ_{max} , as well as a broadening of the peak shape at higher temperatures is noticeable. The position of λ_{max} is minimally red-shifted (2 nm) by the heating process. This results in a small change of the CIE coordinates of less than 0.01 for x and y up to 150 °C and a change of 0.03 up to 225 °C (Figure S7). This is comparable to the change in CIE coordinates for $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ($\Delta = 0.01$ from 25 to 150 °C).³⁵ The dominant wavelength is blue-shifted from 617 to 610 nm within a temperature increase of 200 °C (Figure S8). The observation of the temperature dependent integrated intensities, normalized to 25 °C, (Figure 4, bottom) reveals a nearly constant behavior between 25 and 125 °C. There is a slow decrease of intensity from 125 to 175 °C with an intensity loss of approximately 9%, followed by a rapid decrease in intensity until 225 °C with an additional loss of 56%. In comparison to $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (intensity loss of 25% at 180 °C),³⁵ $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ shows an even greater thermal stability. After cooling $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ from 225 °C to room temperature, the integrated emission intensity was identical to

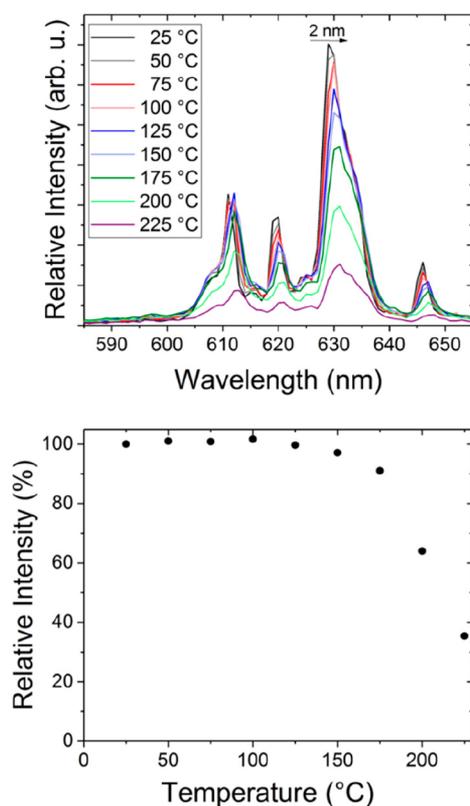


Figure 4. (top) Temperature-dependent emission spectra of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and (bottom) temperature-dependent integrated intensity data normalized to that at 25 °C.

the one recorded before the heating process. This also indicates a high chemical stability of the material. As shown in Figure S9, $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ can efficiently be excited by blue radiation, which is also very important for a LED-application.

To prove that $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ cannot be synthesized via the common wet-chemical route, two further experiments were conducted: (i) synthesis by precipitation of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ from a HF-containing solution of Li_2CO_3 , SiO_2 , and KMnO_4 , followed by the addition of H_2O_2 to enable the reduction of KMnO_4 ; (ii) synthesis of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ from a HF-containing solution of K_2CO_3 , SiO_2 , and KMnO_4 , also with a subsequent addition of H_2O_2 , as a reference. The powder X-ray diffraction data showed that the synthesis of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was successful, but the synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ was not. Instead, likely due to solubility reasons (solubility in HF: 2.6 g LiF/100 mL; 38 g KF/100 mL³⁶), LiF and undoped K_2SiF_6 were obtained as products (Figure S3). The emission spectrum of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ showed the characteristic six emission lines and proved a successful doping process, whereas the emission spectrum of the products of the $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ synthesis exhibited no emission bands (Figure S2). On the basis of these experiments, it does not seem possible to synthesize $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ via the conditions of the common wet-chemical route described here. Mn(IV) is not the preferred oxidation state of Mn in hydrofluoric acid.³⁷ Addition of the other alkali metal ions to the solution leads to the precipitation of Mn(IV) in form of $\text{M}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$.³⁸ Unfortunately, LiF has a very low solubility in hydrofluoric acid, which leads to only a small amount of residual lithium cations in solution. Therefore, the amount of solvated lithium cations seems not to be sufficient to precipitate $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

4. CONCLUSION

In this work, we present the novel phosphor $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, which is synthesized by an HF-free high-pressure/high-temperature doping experiment. We show that it seems not possible to obtain this phosphor by the common wet-chemical route: The concentration of solvated Li^+ cations seems too low to reach the (unknown) solubility product of $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]$; thus, Mn(IV) cannot be coprecipitated in form of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ exhibits a red emission with $\lambda_{\text{max}} \approx 630$ nm. The emission spectrum is blue-shifted in comparison to the spectra of $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and Cs_2MnF_6 and therefore leads to an increase in the LER of about 7% in comparison to $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Additionally, $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ exhibits excellent thermal stability. There is no observable intensity loss up to 125 °C. The combination of high spectral efficacy, high color purity, thermal stability, and a strong absorption of blue light may qualify the new phosphor for the use in LED applications.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03433.

Powder data and emission data of the products of the wet-chemical approach, crystal data for Li_2SiF_6 , emission spectra of Cs_2MnF_6 , coordination spheres of silicon in Li_2SiF_6 and K_2SiF_6 , SEM image of Li_2SiF_6 , comparison of emission spectrum with eye sensitivity curve, temperature-dependent behavior of CIE coordinates, temperature-dependent behavior of λ_{dom} , excitation spectrum (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Fax: +43 512 50757099. E-mail: Hubert.Huppertz@uibk.ac.at.

ORCID

Hubert Huppertz: 0000-0002-2098-6087

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Christian Koch (OSRAM Opto Semiconductors GmbH) for the EDX analysis and Solvay for the donations of F_2 .

■ REFERENCES

- (1) U.S. Department of Energy. *Solid-State Lighting R&D Plan*, 2016. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/ssl_rd-plan_20jun2016_2.pdf (accessed Dec 5, 2018).
- (2) Pust, P.; Weiler, V.; Hecht, C.; Tucks, A.; Wochnik, A. S.; Hens, A. K.; Wiechert, D.; Scheu, C.; Schmidt, P. J.; Schnick, W. Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 891–896.
- (3) Kim, M.; Park, W. B.; Bang, B.; Kim, C. H.; Sohn, K.-S. A novel Mn^{4+} -activated red phosphor for use in light emitting diodes, $\text{K}_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$. *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 1044–1050.
- (4) Kim, M.; Park, W. B.; Lee, J.-W.; Lee, J.; Kim, C. H.; Singh, S. P.; Sohn, K.-S. $\text{Rb}_3\text{SiF}_7:\text{Mn}^{4+}$ and $\text{Rb}_2\text{CsSiF}_7:\text{Mn}^{4+}$ Red-Emitting Phosphors with a Faster Decay Rate. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 6936–6944.

- (5) Takahashi, T.; Adachi, S. Mn⁺⁺-Activated Red Photoluminescence in K₂SiF₆ Phosphor. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, E183–E188.
- (6) Zhou, Z.; Zhou, N.; Xia, M.; Yokoyama, M.; Hintzen, H. T. Research progress and application prospects of transition metal Mn⁺⁺-activated luminescent materials. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9143–9161.
- (7) Nguyen, H.-D.; Liu, R.-S. Narrow-band red-emitting Mn⁺⁺-doped hexafluoride phosphors: synthesis, optoelectronic properties, and applications in white light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 10759–10775.
- (8) Xu, Y. K.; Adachi, S. Properties of Mn⁺⁺-Activated Hexafluorotitanate Phosphors. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, J58–J65.
- (9) Takahashi, T.; Adachi, S. Synthesis of K₂SiF₆:Mn⁺⁺ Red Phosphor from Silica Glasses by Wet Chemical Etching in HF/KMnO₄ Solution. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, J69–J71.
- (10) Kasa, R.; Adachi, S. Red and Deep Red Emissions from Cubic K₂SiF₆:Mn⁺⁺ and Hexagonal K₂MnF₆ Synthesized in HF/KMnO₄/KHF₂/Si Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, J89–J95.
- (11) Wang, Z.; Zhou, Y.; Liu, Y.; Zhou, Q.; Luo, L.; Tan, H.; Zhang, Q.; Chen, G.; Peng, J. Highly efficient red phosphor Cs₂GeF₆:Mn⁺⁺ for warm white light-emitting diodes. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 82409–82414.
- (12) Song, E.; Zhou, Y.; Yang, X.-B.; Liao, Z.; Zhao, W.; Deng, T.; Wang, L.; Ma, Y.; Ye, S.; Zhang, Q. Highly Efficient and Stable Narrow-Band Red Phosphor Cs₂SiF₆:Mn⁺⁺ for High-Power Warm White LED Applications. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 2556–2565.
- (13) Arai, Y.; Adachi, S. Optical properties of Mn⁺⁺-activated Na₂SnF₆ and Cs₂SnF₆ red phosphors. *J. Lumin.* **2011**, *131*, 2652–2660.
- (14) Zhou, Q.; Tan, H.; Zhou, Y.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Yan, J.; Wu, M. Optical performance of Mn⁺⁺ in a new hexa-coordinated fluorozirconate complex of Cs₂ZrF₆. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7443–7448.
- (15) Wang, Z.; Zhou, Y.; Yang, Z.; Liu, Y.; Yang, H.; Tan, H.; Zhang, Q.; Zhou, Q. Synthesis of K₂XF₆:Mn⁺⁺ (X = Ti, Si and Ge) red phosphors for white LED applications with low-concentration of HF. *Opt. Mater.* **2015**, *49*, 235–240.
- (16) Wang, Z.; Liu, Y.; Zhou, Y.; Zhou, Q.; Tan, H.; Zhang, Q.; Peng, J. Red-emitting phosphors Na₂XF₆:Mn⁺⁺ (X = Si, Ge, Ti) with high colour-purity for warm white-light-emitting diodes. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58136–58140.
- (17) Kasa, R.; Adachi, S. Mn-activated K₂ZrF₆ and Na₂ZrF₆ phosphors: Sharp red and oscillatory blue-green emissions. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 013506.
- (18) Kim, M.; Park, W. B.; Bang, B.; Kim, C. H.; Sohn, K.-S. Radiative and non-radiative decay rate of K₂SiF₆:Mn⁺⁺ phosphors. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 5484–5489.
- (19) Chen, D.; Zhou, Y.; Zhong, J. A review on Mn⁺⁺ activators in solids for warm white light-emitting diodes. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 86285–86296.
- (20) Huang, L.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Zou, R.; Pan, F.; Wang, J.; Wu, M. HF-Free Hydrothermal Route for Synthesis of Highly Efficient Narrow-Band Red Emitting Phosphor K₂Si_{1-x}F₆:xMn⁺⁺ for Warm White Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1495–1502.
- (21) Hou, Z.; Tang, X.; Luo, X.; Zhou, T.; Zhang, L.; Xie, R.-J. A Green synthetic route to the highly efficient K₂SiF₆:Mn⁺⁺ narrow-band red phosphor for warm white light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2741.
- (22) Zhang, S.; Wei, H.; Zhou, Y.; Wang, X.; Xu, L.; Jiao, H. Green synthesis of K₂TiF₆:Mn⁺⁺ using KHF₂ as accessory ingredient: A novel airtight solid-state strategy. *Opt. Mater.* **2018**, *86*, 165–171.
- (23) Zhu, M.; Pan, Y.; Xi, L.; Lian, H.; Lin, J. Design, preparation, and optimized luminescence of a dodec-fluoride phosphor Li₃Na₃Al₂F₁₂:Mn⁺⁺ for warm WLED applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10241–10250.
- (24) Huppertz, H. Multianvil high-pressure/high-temperature synthesis in solid state chemistry. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2004**, *219*, 330–338.
- (25) Walker, D.; Carpenter, M. A.; Hitch, C. M. Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020–1028.
- (26) Walker, D. Lubrication, gasketing, and precision in multianvil experiments. *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092–1100.
- (27) Hinteregger, E.; Wurst, K.; Niederwieser, N.; Heymann, G.; Huppertz, H. Pressure-supported crystal growth and single-crystal structure determination of Li₂SiF₆. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 77–82.
- (28) TOPAS - Academic; Coelho Software: Brisbane, Queensland, Australia, 2007.
- (29) Schütz, W. Die kristallchemische Verwandtschaft zwischen Germanium und Silicium. *Z. Phys. Chem.* **1936**, *31B*, 292–308.
- (30) Ott, H. Die Strukturen von MnO, MnS, AgF, NiS, SnI₄, SrCl₂, BaF₂, Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1926**, *63*, 222–230.
- (31) Skarulis, J. A.; Seibert, J. B. Ternary Systems: Water-Alkali Metal Hexafluorosilicates. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 37–43.
- (32) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- (33) Loehlin, J. H. Redetermination of the structure of potassium hexafluorosilicate, K₂SiF₆. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *40*, 570.
- (34) Xu, Y. K.; Adachi, S. Properties of Na₂SiF₆:Mn⁺⁺ and Na₂GeF₆:Mn⁺⁺ red phosphors synthesized by wet chemical etching. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 013525.
- (35) Shao, Q.; Wang, L.; Song, L.; Dong, Y.; Liang, C.; He, J.; Jiang, J. Temperature dependence of photoluminescence spectra and dynamics of the red-emitting K₂SiF₆:Mn⁺⁺ phosphor. *J. Alloys Compd.* **2017**, *695*, 221–226.
- (36) Jander, G. *Die Chemie in Wasserähnlichen Lösungsmitteln; Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen Series, Vol. 1*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1949 (in German).
- (37) Christensen, O. T. Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors. *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 57–82.
- (38) Weinland, R. F.; Lauenstein, O. Über Fluormanganite. *Z. Anorg. Chem.* **1899**, *20*, 40–45.

HF-Free Synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ – A Red Emitting Phosphor

Christiane Stoll^a, Jascha Bandemehr^b, Florian Kraus^b, Markus Seibald^c,
Dominik Baumann^c, Michael J. Schmidberger^c, and Hubert Huppertz^{a,*}

^a Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 80-82, 6020 Innsbruck, Austria

^b Anorganische Chemie, Fluorchemie, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse 4, 35032 Marburg, Germany

^c OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Mittelstetter Weg 2, 86830 Schwabmünchen, Germany

Corresponding author

*E-mail address: Hubert.Huppertz@uibk.ac.at, Fax: +43 512 50757099

Supporting Information

Figure S1: Powder X-ray diffraction data of the product $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ yielded by the wet-chemical route. The experimental powder pattern (top) is depicted against the theoretical powder pattern of K_2SiF_6 (ICSD 73722).^[1]

Figure S2: Normalized absorption and emission spectra of the samples obtained by the precipitation synthesis. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ is depicted in black (solid line). The dotted line shows the absorption and emission spectra of the products yielded by the attempted precipitation synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Figure S3: Powder X-ray diffraction data of the product of the attempted synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ by the wet-chemical route. The experimental powder pattern (top) is plotted against the theoretical powder pattern (bottom, ICSD 62361).^[2] Reflections belonging to LiF (ICSD 44879)^[3] are marked with red asterisks; Reflections belonging to K_2SiF_6 (ICSD 73722)^[1] are marked with blue asterisks.

Table S1. Crystal data and powder data of Li_2SiF_6 measured at room temperature.

Figure S4: Emission spectra of Cs_2MnF_6 after (top, 1 solid line) and before (top, 2 dotted line) the high-pressure/high-temperature experiment in comparison to the emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (bottom).

Table S2: Selected interatomic distances and angles of the coordination spheres of the silicon cations in Li_2SiF_6 ^[2] and K_2SiF_6 ^[1].

Figure S5: SEM image of a Li_2SiF_6 crystal.

Figure S6: Human eye sensitivity curve^[4-6] (dashed line), and emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (solid line).

Figure S7: Temperature dependent behaviour of the CIE coordinates of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Figure S8: Temperature dependent behaviour of the dominant wavelength of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Figure S9: Absorption spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

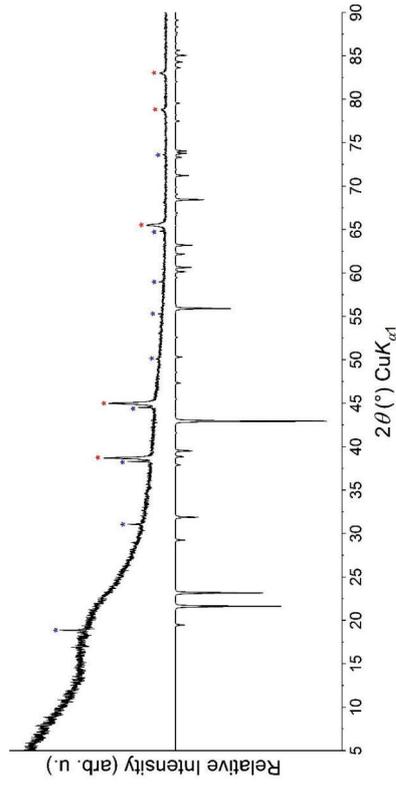


Figure S3: Powder X-ray diffraction data of the product of the attempted synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ by the wet-chemical route. The experimental powder pattern (top) is plotted against the theoretical powder pattern (bottom, ICSD 62361).^[2] Reflections belonging to LiF (ICSD 44879)^[2] are marked with red asterisks; Reflections belonging to K_2SiF_6 (ICSD 73722)^[1] are marked with blue asterisks.

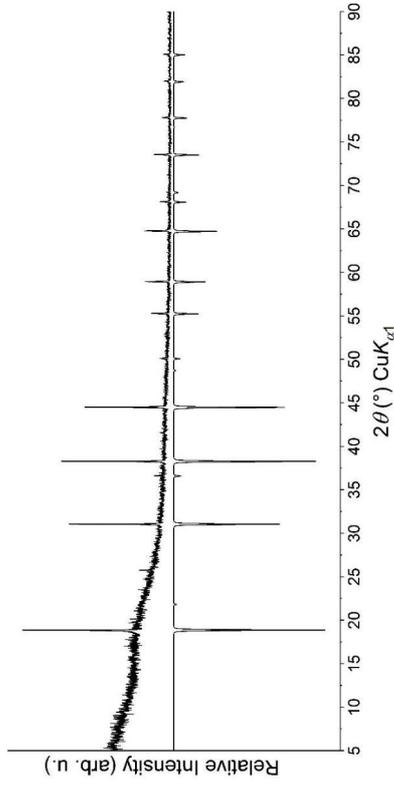


Figure S1: Powder X-ray diffraction data of the product $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ yielded by the wet-chemical route. The experimental powder pattern (top) is depicted against the theoretical powder pattern of K_2SiF_6 (ICSD 73722).^[1]

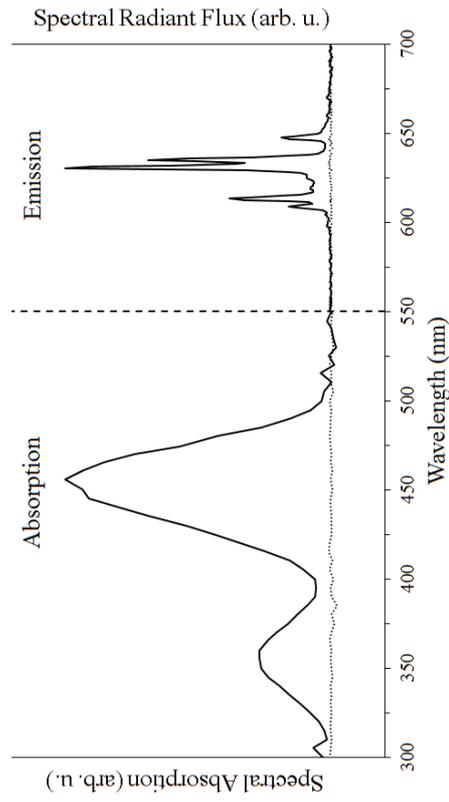


Figure S2: Normalized absorption and emission spectra of the samples obtained by the precipitation synthesis. $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ is depicted in black (solid line). The dotted line shows the absorption and emission spectra of the products yielded by the attempted precipitation synthesis of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

Table S1. Crystal data and powder data of Li_2SiF_6 measured at room temperature.

	Literature ^[2]	doped with Cs_2MnF_6	doped with Cs_2MnF_6	doped with K_2MnF_6
empirical formula	single crystal	single crystal	powder data	powder data
crystal system			Li_2SiF_6	
space group			trigonal	
Diffractionmeter	Emraf-Nonius Kappa CCD	Broker D8 Quest Photon 100	STOE Stadi P	STOE Stadi P
Radiation	Mo- K_α	Mo- K_α	Mo- K_α	Mo- K_α
a , pm	($\lambda = 71.07$ pm)	($\lambda = 71.07$ pm)	($\lambda = 70.93$ pm)	($\lambda = 70.93$ pm)
c , pm	821.9(2)	821.4(1)	820.9(2)	820.9(2)
V , nm ³	455.8(1)	456.0(1)	455.7(2)	455.6(2)
	0.266(1)	0.266(1)	0.266(1)	0.266(1)

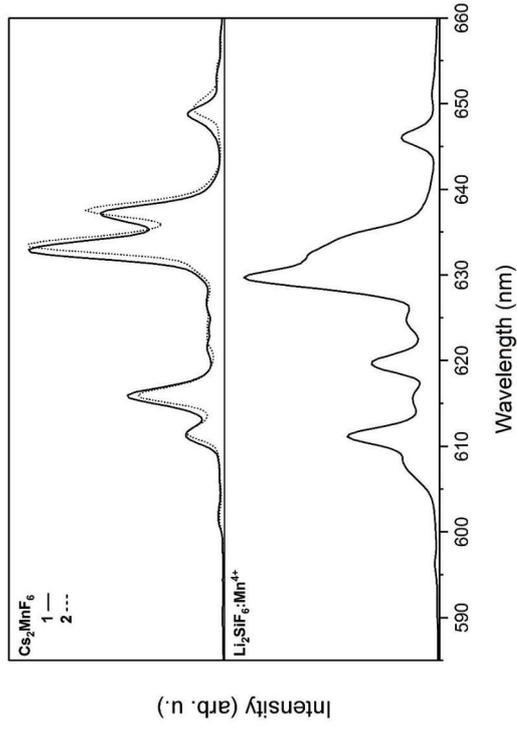


Figure S4: Emission spectra of Cs_2MnF_6 after (top, 1 solid line) and before (top, 2 dotted line) the high-pressure/high-temperature experiment in comparison to the emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6\cdot\text{Mn}^{4+}$ (bottom).

Table S2: Selected interatomic distances and angles of the coordination spheres of the silicon cations in $\text{Li}_2\text{SiF}_6^{[2]}$ and $\text{K}_2\text{SiF}_6^{[1]}$.

Li_2SiF_6		K_2SiF_6		
Si1 position	Si2 position	Si1 position	Si1 position	
Distances (pm)	Si1-F1 168.5(2) 6× Si2-F2 169.0(2) 3× Si2-F3 169.0(8) 3×	Si1-F1 168.3(2) 6×		
Angles (deg)	F1-Si1-F1 177.08(7) 3× F1-Si1-F1 90.96(4) 6× F1-Si1-F1 86.99(7) 3× F1-Si1-F1 91.15(7) 3×	F2-Si2-F3 179.33(6) 3× F2-Si2-F2 90.55(4) 3× F2-Si2-F3 89.79(5) 3× F2-Si2-F3 88.87(5) 3× F3-Si2-F3 90.80(5) 3×	F1-Si1-F1 180.0 3× F1-Si1-F1 90.0 12×	

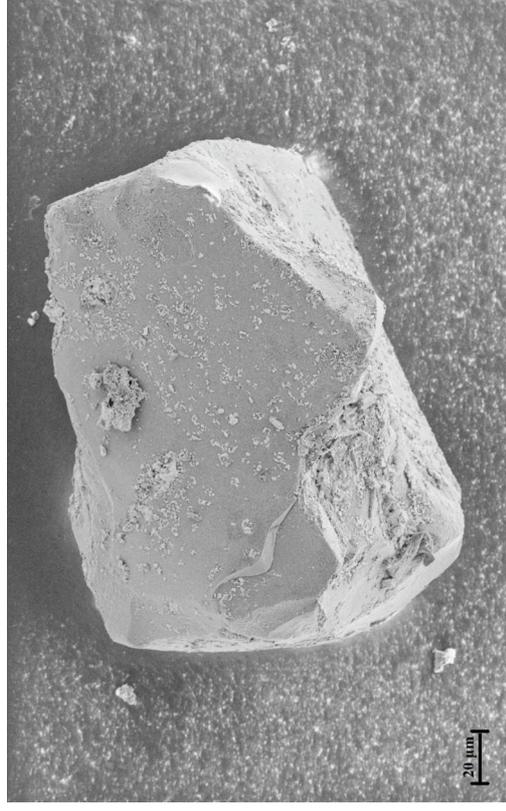


Figure S5: SEM image of a Li_2SiF_6 crystal.

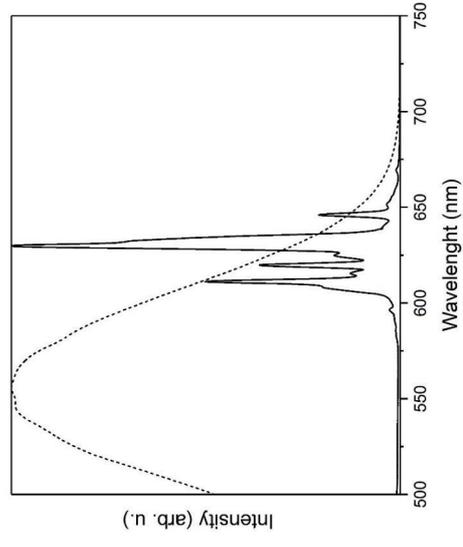


Figure S6: Human eye sensitivity curve^[4+6] (dashed line), and emission spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6\cdot\text{Mn}^{4+}$ (solid line).

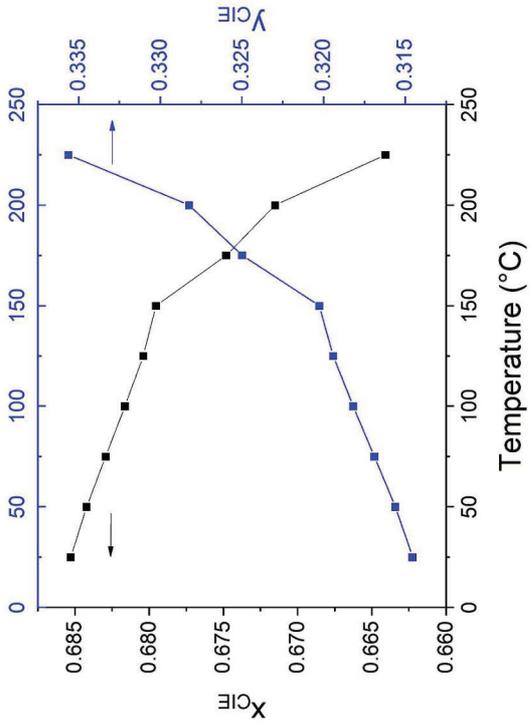


Figure S7: Temperature dependent behaviour of the CIE coordinates of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

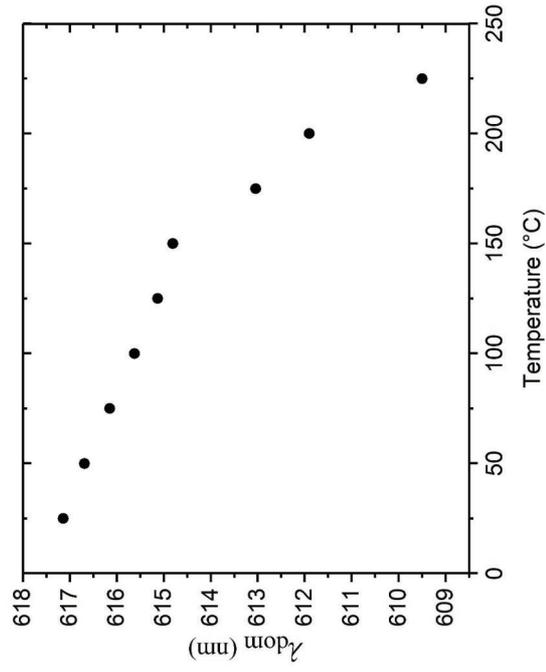


Figure S8: Temperature dependent behaviour of the dominant wavelength of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

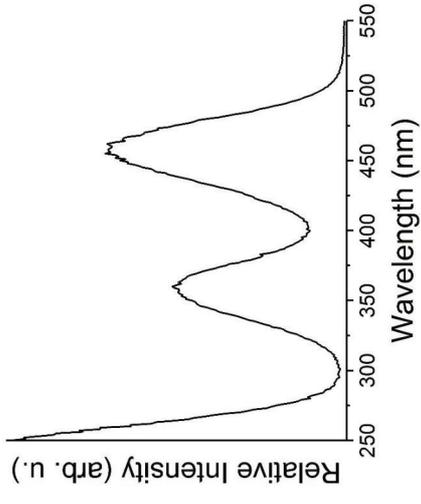


Figure S9: Excitation spectrum of $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ monitored at 629 nm.

References

- [1] J. R. Hester, E. N. Maslen, N. Soadaccini, Accurate Synchrotron Radiation $\Delta\rho$ Maps for K_2SiF_6 and K_2POCl_6 . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **1993**, *49*, 967-973.
- [2] E. Hinteregger, K. Wurst, N. Niederwieser, G. Heymann, H. Huppertz, Pressure-supported crystal growth and single-crystal structure determination of Li_2SiF_6 . *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 77-82.
- [3] J. Thewlis, Unit-Cell Dimensions of Lithium Fluoride made from Li^6 and Li^7 . *Acta Cryst.* **1955**, *8*, 36-38.
- [4] A. Stockman, L. T. Sharpe, Spectral sensitivities of the middle- and long-wavelength sensitive cones derived from measurements in observers of known genotype. *Vision Research* **2000**, *40*, 1711-1737.
- [5] L. T. Sharpe, A. Stockman, W. Jagla, H. Jägle, A luminous efficiency function, $V^*(\lambda)$, for daylight adaptation. *Journal of Vision* **2005**, *5*, 948-968.
- [6] A. Stockman, H. Jägle, M. Pirzer, L. T. Sharpe, The dependence of luminous efficiency on chromatic adaptation. *Journal of Vision* **2008**, *8*, 1-26.

Laboratory Synthesis and Characterization of Knasibfite $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ and the homologous Ge compound $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$

M. Sc. Jascha Bandemehr, M. Sc. Josefin Klippstein, Dr. (RUS) Sergei I. Ivlev, M. Sc. Malte Sachs, Prof. Dr. Florian Kraus*

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany

Keywords: knasibfite • hexafluoridosilicate • hexafluoridogermanate • tetrafluoridoborate • crystal structure

Dedicated to Prof. Dr. Ulrich Müller on the Occasion of his 80th Birthday

Herein we present the synthesis, crystal structure, and the infrared and Raman spectra of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$. The compound also occurs in nature as the mineral Knasibfite. We obtained it from the reaction of stoichiometric amounts of SiO_2 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$, K_2CO_3 , and Na_2CO_3 in hydrofluoric acid at room temperature. Hydrofluorothermal synthesis at 200 °C lead to a product of higher purity. Knasibfite is colorless and crystallizes in space group $Im2m$ with $a = 5.546(2)$, $b = 9.261(2)$, $c = 17.184(4)$ Å, $V = 882.5(4)$ Å³, $Z = 2$, at $T = 400(2)$ K. At 342 K a phase transition to a monoclinic structure was observed ($I2$, $a = 5.5003(6)$, $b = 9.0890(9)$, $c = 17.0048(2)$ Å, $\beta = 90.041(9)^\circ$, $V = 852.2(2)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100(2)$ K). By replacing SiO_2 with GeO_2 as a starting material $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ was obtained. This compound also crystallizes in form of two polymorphs, both of which are isotypic to the respective ones of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$.

Introduction

Knasibfite is a mineral which was first found in 2008 in Italy (Sicily).^[1] Up to now it is the only known mineral containing hexafluoridosilicate as well as tetrafluoridoborate anions.^[1] The name of the mineral reflects its simplified chemical composition $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$.^[1] According to literature, Knasibfite crystallizes in the orthorhombic space group $Imm2$ (No. 44) with $a = 5.522(1)$, $b = 17.106(3)$, $c = 9.175(2)$ Å, $V = 866.7(3)$ Å³, $Z = 2$.^[1] The silicon atoms are coordinated in the shape of a slightly distorted F_6 octahedron. Compounds with silicon atoms in octahedral coordination by F atoms can be used as red phosphor in LED applications when Si atoms are partially substituted by manganese(IV) ions.^[2] We wanted to explore if Si atoms in Knasibfite can be substituted by Mn(IV) ions to obtain a red

phosphor. However, no laboratory synthesis for Knasibfite is reported in literature.

To the best of our knowledge, there is not only no other mineral known containing both hexafluoridosilicate and tetrafluoridoborate anions, moreover, no other inorganic compound has been reported containing both anions. There are also no known compounds containing both a $[\text{BF}_4]^-$ anion and a heavier congener $[\text{MF}_6]^{2-}$ ($M = \text{Ge, Sn, Pb}$).

Therefore, we synthesized Knasibfite and its heavier congener $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ in hydrofluoric acid, recorded powder X-ray diffraction patterns and determined the single crystal X-ray structures of two modifications for each compound. We also measured infrared and Raman spectra and used heat capacity measurements to determine the phase transition temperatures. Unfortunately, substituting Si by Mn atoms was not successful, at least, no red emission was observed.

Results and Discussion

We synthesized Knasibfite $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ and $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ via reaction of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$, and SiO_2 or GeO_2 , respectively, in hydrofluoric acid at room temperature as well as under hydrofluorothermal conditions at 200 °C. In the case of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$, the room temperature synthesis resulted in a mixture of Knasibfite, $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, and $\text{K}[\text{BF}_4]$ as the solid products (see powder X-ray pattern in Figure S7, Supporting Information). In contrast to the room temperature synthesis, the hydrofluorothermal synthesis at 200 °C lead to purer product where only small amounts of $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ were present (see powder X-ray pattern in Figure S8, Supporting Information). For

$\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ both routes resulted in a product where always $\text{Na}_2[\text{GeF}_6]$ or $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ were present as impurities (see powder X-ray pattern in Figure S9 and S10, Supporting Information).

Both compounds were obtained as colorless cube-shaped crystals. For the Si compound we determined its density by He pycnometry to $2.70(2) \text{ g/cm}^3$ at 297 K. The value is in good agreement to the calculated and previously reported crystallographic density (calc.: 2.77 g/cm^3 , measured: $2.751(1) \text{ g/cm}^3$).^[1] Surprisingly, low-temperature ($T = 100 \text{ K}$) X-ray diffraction data of some selected single crystals of the Si as well as the Ge compound showed that both crystallize in the monoclinic crystal system, space group $I2$ (No.5), at 100 K ($a = 5.5003(6)$, $b = 9.0890(9)$, $c = 17.0048(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.041(9)^\circ$, $V = 852.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ for $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ and $a = 5.6221(6)$, $b = 9.2136(6)$, $c = 17.3411(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.544(9)^\circ$, $V = 898.2(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ for $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$). The non-standard setting $I2$ was chosen to allow for the direct comparison with the orthorhombic high-temperature phases which crystallize in space group $Im2m$. At room temperature, the Ge compound crystallizes isotypic to the previously reported orthorhombic Si compound.^[1]

The authors of the previous study did not comment on the measurement temperature.^[1] We also collected single crystal diffraction data on $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ at 293 K and the most reasonable structure model was obtained in the orthorhombic crystal system. For details see the Supporting Information.

To detect the transition temperature between the monoclinic and the orthorhombic phases we carried out heat capacity measurements for the Si as well as the Ge compound (Figure 1) in a temperature range between 280 and 370 K. Both data sets exhibit a small discontinuity between 340 and 350 K. The insets contain more detailed measurements in this temperature range highlighting the phase transition from the orthorhombic to the monoclinic crystal structure upon cooling. The phase transition of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ at 344 K is more pronounced in the $C_p(T)$ data compared to $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ where the phase transition occurs at 342 K. This is visible in the increased difference of the slope of $C_p(T)$ before and after the phase transition (highlighted by the dashed red lines before and after the phase transition).

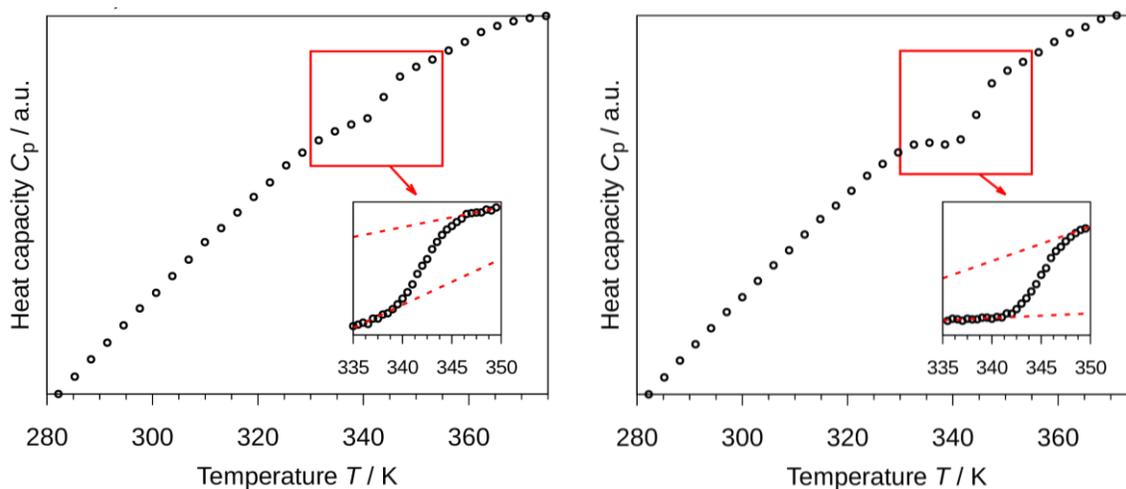


Figure 1. Plot of the measured heat capacity against the measurement temperature for $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ (left) and $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ (right). The inset shows a more detailed measurement in the temperature region of the phase transition. The dashed red lines are guides to the eyes highlighting the different slope of C_p before and after the phase transition.

The heat capacity measurements show the phase transitions at temperatures around 340 K but the two compounds crystallize in the orthorhombic crystal system at 293 K. As the monoclinic crystal structure model and the orthorhombic one are essentially identical at this temperature, with a slight preference of the latter, due to slightly smaller standard uncertainties of the equivalent isotropic displacement parameters, see the Supporting Information, we choose the higher symmetry which is common practice in crystallography.

According to these results, we collected X-ray diffraction data of a single crystal of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ at 400 K, which confirm the previously reported^[1] orthorhombic crystal structure in space group $Im2m$, $a = 5.546(2)$, $b = 9.261(2)$, $c = 17.184(4) \text{ \AA}$, $V = 882.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. We chose the space group setting resulting in the Hermann-Mauguin symbol $Im2m$ for a better comparison to the monoclinic crystal structure in space group $I121$. The atomic positions and isotropic displacement parameters for both modifications of the Si and Ge compound are listed in Table 1 (anisotropic displacement parameters are given in the Supporting Information).

Table 1. Wyckoff symbols, site symmetries, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters of both modifications of $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$.

Atom	Site	Site symmetry	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 400 K (orthorhombic, $Im2m$)						
K1	4d	$m..$	0	0.8370(2)	0.37362(6)	0.0433(3)
K2	2a	$m2m$	0	0	0	0.0314(3)
Na1	4d	$m..$	0	0.4056(3)	0.3280(1)	0.0403(5)
Na2	4d	$m..$	0	0.6582(2)	0.1409(1)	0.0278(3)
Si1	2b	$m2m$	0	0.2572(2)	$\frac{1}{2}$	0.0208(3)
Si2	4d	$m..$	0	0.0744(2)	0.21431(6)	0.0210(2)
B1	2a	$m2m$	0	0.3686(7)	0	0.029(1)
F1	2b	$m2m$	0	0.4393(4)	$\frac{1}{2}$	0.043(1)
F2	2b	$m2m$	0	0.0815(5)	$\frac{1}{2}$	0.053(1)
F3	8e	1	0.2144(3)	0.2647(3)	0.4308(1)	0.0464(5)
F4	4d	$m..$	0	0.2522(3)	0.2253(2)	0.0584(9)
F5	4d	$m..$	0	0.8931(3)	0.2035(2)	0.0444(7)
F6	8e	1	0.2137(3)	0.0871(3)	0.1459(1)	0.0453(5)
F7	8e	1	0.2141(4)	0.0545(3)	0.2822(1)	0.0530(6)
F8	4c	$..m$	0.2041(4)	0.2816(3)	0	0.0407(6)
F9	4d	$m..$	0	0.4521(4)	0.0665(2)	0.0517(8)
$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 100 K (monoclinic, $I121$)						
K1	4c	1	0.0126(2)	0.83859(8)	0.37422(3)	0.01263(9)
K2	2a	2	0	0	0	0.0093(1)
Na1	4c	1	-0.0044(3)	0.4064(1)	0.32931(5)	0.0127(2)
Na2	4c	1	0.0005(3)	0.6597(1)	0.14234(5)	0.0083(1)
Si1	2b	2	0	0.2602(1)	$\frac{1}{2}$	0.0070(1)
Si2	4c	1	0.0044(2)	0.07466(8)	0.21394(3)	0.0070(1)
B1	2a	2	0	0.3695(3)	0	0.0088(5)
F1	2b	2	0	0.4463(2)	$\frac{1}{2}$	0.0117(3)
F2	2b	2	0	0.0786(2)	$\frac{1}{2}$	0.0157(4)
F3A	4c	1	0.2258(4)	0.2669(3)	0.5665(1)	0.0133(4)
F3B	4c	1	0.2047(4)	0.2659(3)	0.4255(1)	0.0133(4)
F4	4c	1	0.0250(5)	0.2563(2)	0.22523(9)	0.0175(4)
F5	4c	1	-0.0169(5)	0.8890(2)	0.20359(9)	0.0134(3)
F6A	4c	1	0.2237(4)	0.0935(3)	0.8505(2)	0.0154(5)
F6B	4c	1	0.2086(4)	0.0808(3)	0.1406(2)	0.0143(5)
F7A	4c	1	0.1980(4)	0.0636(3)	0.7120(2)	0.0184(5)

F7B	4c	1	0.2331(4)	0.0473(3)	0.2778(1)	0.0154(5)
F8	4c	1	0.2073(2)	0.2802(2)	-0.0019(2)	0.0120(2)
F9	4c	1	0.0059(5)	0.4551(2)	0.06728(8)	0.0153(3)
K ₃ Na ₄ [GeF ₆] ₃ [BF ₄] at 293 K (orthorhombic, <i>Im2m</i>)						
K1	4d	<i>m..</i>	0	0.8361(2)	0.37651(6)	0.0341(2)
K2	2a	<i>m2m</i>	0	0	0	0.0240(2)
Na1	4d	<i>m..</i>	0	0.4050(3)	0.3285(1)	0.0315(4)
Na2	4d	<i>m..</i>	0	0.6548(3)	0.1411(1)	0.0188(3)
Ge1	2b	<i>m2m</i>	0	0.2552(2)	½	0.01419(9)
Ge2	4d	<i>m..</i>	0	0.0730(2)	0.21471(2)	0.01490(7)
B1	2a	<i>m2m</i>	0	0.3690(7)	0	0.0197(9)
F1	2b	<i>m2m</i>	0	0.4480(6)	½	0.0320(9)
F2	2b	<i>m2m</i>	0	0.0662(7)	½	0.040(1)
F3	8e	1	0.2208(4)	0.2632(4)	0.4271(1)	0.0417(6)
F4	4d	<i>m..</i>	0	0.2619(6)	0.2262(3)	0.055(1)
F5	4d	<i>m..</i>	0	0.8810(4)	0.2046(2)	0.0351(8)
F6	8e	1	0.2219(4)	0.0839(4)	0.1427(1)	0.0411(6)
F7	8e	1	0.2215(6)	0.0514(4)	0.2856(2)	0.0489(9)
F8	4c	<i>..m</i>	0.2008(5)	0.2808(4)	0	0.0319(6)
F9	4d	<i>m..</i>	0	0.4528(5)	0.0653(2)	0.0409(8)
K ₃ Na ₄ [GeF ₆] ₃ [BF ₄] at 100 K (monoclinic, <i>I121</i>)						
K1	4c	1	0.0213(2)	0.8361(2)	0.37659(6)	0.0144(2)
K2	2a	2	0	0	0	0.0109(3)
Na1	4c	1	-0.0077(4)	0.4043(3)	0.3287(1)	0.0129(4)
Na2	4c	1	0.0020(4)	0.6549(3)	0.1417(1)	0.0101(3)
Ge1	2b	2	0	0.2542(2)	½	0.0075(2)
Ge2	4c	1	0.00523(9)	0.0718(2)	0.21500(3)	0.0078(1)
B1	2a	2	0	0.3680(8)	0	0.009(1)
F1	2b	2	0	0.4482(5)	½	0.015(1)
F2	2b	2	0	0.0636(6)	½	0.0176(9)
F3A	4c	1	0.2487(6)	0.2636(5)	0.5639(2)	0.0215(7)
F3B	4c	1	0.1954(7)	0.2602(5)	0.4179(2)	0.0198(7)
F4	4c	1	0.0393(7)	0.2608(4)	0.2252(2)	0.0230(8)
F5	4c	1	-0.0319(7)	0.8794(4)	0.2057(2)	0.0172(7)
F6A	4c	1	0.2388(6)	0.0958(4)	0.8486(2)	0.0198(7)
F6B	4c	1	0.2099(6)	0.0723(5)	0.1354(2)	0.0182(6)

F7A	4c	1	0.1878(7)	0.0647(6)	0.7038(2)	0.0249(8)
F7B	4c	1	0.2537(6)	0.0383(4)	0.2766(2)	0.0169(7)
F8	4c	1	0.2018(6)	0.2792(4)	-0.0040(2)	0.0141(6)
F9	4c	1	0.0096(7)	0.4526(4)	0.0659(2)	0.0170(7)

Both Knasibfite and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ crystallize (at least) in two modifications. For the orthorhombic crystal structures we interpret the coordination polyhedra around the cations and anions a bit different compared to the literature (the coordination polyhedra of the anions are shown in Figure 2, those of the cations in the Supporting Information).^[1] We agree with the twelffold-coordinated K1 atom located at Wyckoff position $4d$ ($m..$).^[1] However, for the K2 atom we observe a twofold capped biaugmented pentagonal prism with coordination number 14, instead of an irregular polyhedron with coordination number twelve.^[1] Taking the distance histogram into account, the coordination sphere of Na1 ($m..$) is best described with an irregular coordination of ten fluorine atoms. Previously it was also described via an irregular coordination polyhedron, however with coordination number nine.^[1] For Na2, which is also located on a mirror plane, we agree with the reported coordination number of six in the shape of a distorted octahedron.^[1] The two symmetry-independent Si (or Ge) atoms, located on Wyckoff position $2b$ ($m2m$) and $4d$ ($m..$), are also coordinated by six fluorine atoms in the shapes of slightly distorted octahedra.^[1] The boron atom is located on Wyckoff position $2a$ ($m2m$) and coordinated by four fluorine atoms similar to a tetrahedron. Selected interatomic distances for Knasibfite are listed in Table 2 and for $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ in Table 3. For Knasibfite the interatomic

distances are only slightly larger than in the previously described crystal structure, see Table 2 for comparison.^[1] Unfortunately, the temperature at which the structure analysis has been carried out is not stated in the literature.^[1] Due to slightly smaller lattice parameters in comparison to our structure analysis at 400 K, we suppose that the dataset was obtained at room temperature. For Knasibfite the Si—F (1.627(4)–1.689(3) Å) and B—F (1.380(4)–1.390(4) Å) distances are in agreement with the respective ones in $K_2[SiF_6]$ (1.681(2)–1.689(2) Å) and $K[BF_4]$ (1.378(5)–1.391(3) Å).^[3,4] The K—F distances (2.770(2)–3.346(2) Å for K1, C.N.: 12 and 2.829(1)–3.635(3) Å for K2, C.N.: 14) are quite long, but not unusual for such coordination polyhedra. For example, the fourteenfold coordinated K^+ ion in $KZrF_5$ shows K—F distances between 2.783 and 3.435 Å^[5] and the twelffold coordinated K^+ ion in KSb_4F_{13} shows K—F distances between 2.676 and 3.793 Å.^[6] The Na1—F distances (C.N.: 10) are with 2.266(4)–2.972(2) Å also quite long, but comparable to the tenfold coordinated Na^+ ions in $Na_7Zr_6F_{31}$ which show Na—F distances between 2.393 and 3.008 Å.^[7] The Na2—F distances are in the range between 2.236(2) and 2.427(3) Å and comparable to the Na—F distances in $Na_2[SiF_6]$ (2.18–2.45 Å).^[8] For the Ge compound the atom distances (Na—F, K—F, B—F) are similar (see Table 3) and also comparable to the above described compounds. The Ge—F distances are between 1.755(6) and 1.791(6) Å for Ge1 and between 1.765(5) and 1.792(4) Å for Ge2 and comparable to the Ge—F distances in $Na_2[GeF_6]$ (Ge—F: 1.783–1.794 Å).^[9]

Table 2. Selected interatomic distances in Å from single crystal X-ray analysis at 400 and 100 K for $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$.

	C.N.	400 K measurement	100 K measurement	Lit. ^[1]
K1—F	12	2.770(2)–3.346(2) (mean: 2.99)	2.719(3)–3.488(2) (mean: 2.96)	2.756–3.332
K2—F	14	2.829(1)–3.635(3) (mean: 3.00)	2.756(3)–3.616(2) (mean: 2.96)	2.812–3.624
Na1—F	10	2.266(4)–2.972(2) (mean: 2.63)	2.244(2)–2.952(3) (mean: 2.59)	2.254–2.950
Na2—F	6	2.236(2)–2.427(3) (mean: 2.29)	2.214(3)–2.333(2) (mean: 2.25)	2.222–2.387
Si1—F	6	1.627(4)–1.687(4)	1.650(2)–1.698(2)	1.641–1.683

		(mean: 1.67)	(mean: 1.68)	
Si2—F	6	1.658(3)–1.689(3)	1.666(2)–1.700(1)	1.657–1.683
		(mean: 1.67)	(mean: 1.68)	
B—F	4	1.380(4)–1.390(4)	1.386(2)–1.400(2)	1.385–1.387
		(mean: 1.38)	(mean: 1.39)	

Table 3. Selected interatomic distances in Å from single crystal X-ray analysis at 293 and 100 K for $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$.

C.N.		293 K measurement	100 K measurement
K1—F	12	2.796(2)–3.430(3)	2.741(3)–3.665(4)(3)
		(mean: 3.03)	(mean: 3.00)
K2—F	14	2.847(4)–3.746(4)	2.701(3)–3.743(4)
		(mean: 3.04)	(mean: 3.02)
Na1—F	10	2.229(5)–3.027(2)	2.246(4)–2.998(2)
		(mean: 2.65)	(mean: 2.64)
Na2—F	6	2.225(3)–2.377(4)	2.194(4)–2.356(4)
		(mean: 2.27)	(mean: 2.26)
Ge1—F	6	1.755(6)–1.791(6)	1.757(6)–1.807(3)
		(mean: 1.78)	(mean: 1.78)
Ge2—F	6	1.765(6)–1.792(4)	1.760(4)–1.805(3)
		(mean: 1.78)	(mean: 1.78)
B—F	4	1.383(5)–1.404(5)	1.384(5)–1.401(5)
		(mean: 1.39)	(mean: 1.39)

The silicon (or germanium) and boron atoms are connected by fluorine atoms to the alkali metal cations and form a three-dimensional network. The complex interconnections of anions via cations are illustrated in the Supporting Information.

The monoclinic low-temperature crystal structures of the Si and Ge compounds differ only slightly from their orthorhombic ones. For $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ the difference can be seen clearest. Therefore,

we only show the crystal structure of the germanium compound (Figure 2). In the right side of the figure the orthorhombic high-temperature modification is shown. Note the presence of the mirror planes in the orthorhombic crystal structure (Figure 2, right) and their absence in the monoclinic low-temperature crystal structure (Figure 2, left). This allows for a tilting of the complex anions in the monoclinic low-temperature crystal structures. The Bärnighausen tree (Figure 3) shows the symmetry relationship between the orthorhombic and monoclinic modifications for the Si compound.

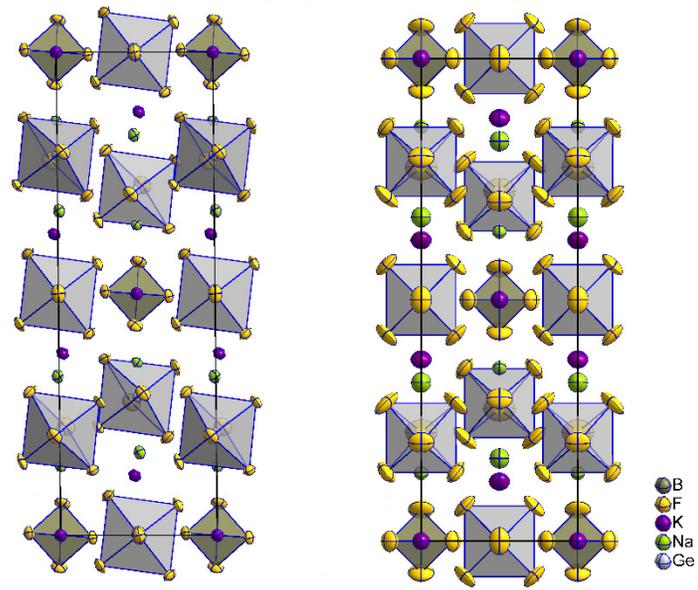


Figure 2. The crystal structures of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ projected onto (010). Left: Monoclinic, $I2$, 100 K. Right: Orthorhombic, $Im2m$, 293 K. Grey polyhedra are $[SiF_6]^{2-}$ anions, brown polyhedra are $[BF_4]^-$ anions. The displacement ellipsoids are shown at the 70 % probability level.

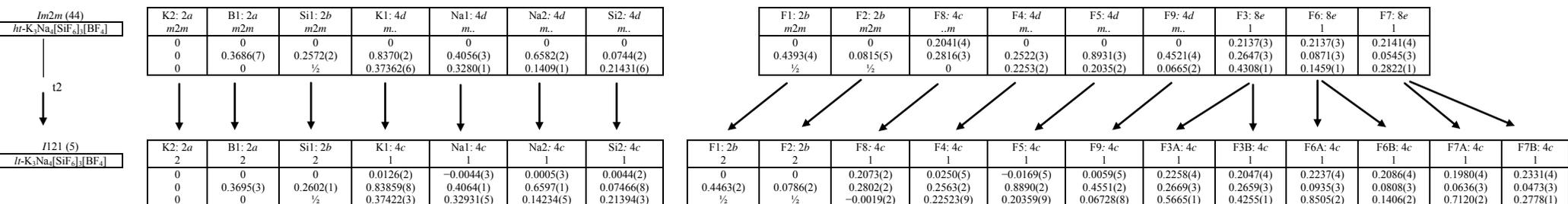


Figure 3. Bärnighausen tree for the symmetry relationship between the orthorhombic high-temperature structure and the monoclinic low-temperature structure of Knasibfite.

Table 4. Experimentally observed vibrations and band assignment for $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$.

Fragment	$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$			$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$			Assignment ^{b)}
	Infrared ^{a)}	Raman	Lit.	Infrared ^{a)}	Raman	Lit.	
$[BF_4]^-$	1000–1170		1020–1058 ^[11]	1000–1170		1020–1058 ^[11]	F_2
$[BF_4]^-$		782	785 ^[11]		783	785 ^[11]	A_1
$[MF_6]^{2-}$	716		728 ^[10]	600		624 ^[14]	F_{1u}
$[MF_6]^{2-}$		673	656 ^[13]		644	671 ^[14]	A_{1g}
$[BF_4]^-$		533	532 ^[11]		532	532 ^[11]	F_2
$[BF_4]^-$	500–570		518–550 ^[11]	495–550		518–550 ^[11]	F_2
$[MF_6]^{2-}$		490	468 ^[13]		488	478 ^[14]	E_g
$[MF_6]^{2-}$	475		475, 495 ^[10]	-		355–365 ^[14]	F_{1u}
$[MF_6]^{2-}$		409	400 ^[13]		340	333 ^[14]	F_{2g}
$[BF_4]^-$		370	344 ^[11]		368	344 ^[11]	E

a) IR bands below 400 cm^{-1} cannot be detected due to instrument limitations.

b) Assignments are taken from the literature.^[11,14] T_d symmetry for $[BF_4]^-$ and O_h symmetry for $[MF_6]^{2-}$ ions is assumed, even though the symmetry is obviously lower in solid state samples.

The IR and Raman spectra of Knasibfite and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ are shown in Figures S6–S9 (Supporting Information). The vibrations of the $[SiF_6]^{2-}$, $[GeF_6]^{2-}$ and $[BF_4]^-$ complex anions can be clearly assigned and are in good compliance to compounds from the literature. A comparison between the literature and the measured band, as well as a band assignment is given in Table 4. Due to the absence of bands in the region from 4000 to 1400 cm^{-1} , the presence of moisture (H_2O) or HF-containing species can be excluded.

Thermal decomposition of Knasibfite starts at circa 285 °C (for details see the Supporting Information, Figure S11) where a mass loss is observed. The mass loss does not stop up to 1000 °C under the chosen conditions. Single crystal diffraction up to a measurement temperature of 127 °C (400 K) and Differential Scanning Calorimetry up to the decomposition temperature of circa 285 °C showed no decomposition of Knasibfite to other compounds.

Conclusion

We present a laboratory synthesis of the mineral Knasibfite $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ and its related Ge homologue $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$. The compounds can be obtained by treating stoichiometric mixtures of K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $Na[BF_4]$, and SiO_2 or GeO_2 , respectively, with hydrofluoric acid followed by slow evaporation at room temperature. Crystalline impurities, consisting of $Na_2[SiF_6]$ and $K[BF_4]$, can be significantly decreased by hydrofluorothermal reaction at 200 °C. We confirm the previously reported orthorhombic crystal structure of Knasibfite, however, as a high-temperature polymorph. We observed a second, monoclinic modification that was obtained upon cooling. The Ge compound behaves similar. The phase transition temperatures of the compounds were determined by heat capacity measurements. The crystal structures of the monoclinic low-temperature (space group $I121$) and the orthorhombic higher-temperature modifications (space group $Im2m$) are related by a *translationengleiche* step of index 2. The IR and Raman spectra show that the compounds are obtained free of moisture and HF-containing species.

Experimental Section

Caution! Aqueous HF can be dangerous if not handled properly.

Synthesis of $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$: The starting materials for the synthesis of Knasibfite were K_2CO_3 (Grüssing GmbH, 99.5 %),

Na_2CO_3 (Johnson Matthey Chemicals Ltd., Specpure), $Na[BF_4]$ (Aldrich, 98 %), SiO_2 (Alfa, 99.5 %), and hydrofluoric acid (58–62 %, Fisher chemical).

For the wet-chemical technique carried out at room temperature, the starting materials were added in stoichiometric amounts based on 30 mmol SiO_2 to a polypropylene beaker containing 30 mL hydrofluoric acid. After all reactants had been added, a colorless solid precipitated. The mixture was stored in a fume hood until the hydrofluoric acid had evaporated completely. The colorless product consisted of powder and a small amount of crystals. According to Rietveld analysis (Figure S7, Table S11, Supporting Information), a mixture of 22(1) % $Na_2[SiF_6]$, 6(1) % $K[BF_4]$, and 72(2) % Knasibfite was obtained.

To obtain a product of higher purity, the synthesis of $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ was attempted hydrofluorothermally. Stoichiometric amounts of the starting materials (based on 0.60 mmol SiO_2) and 0.5 mL of hydrofluoric acid were placed into a Teflon-lined steel autoclave with a total volume of 17 mL. The mixture was heated for 12 hours at 200 °C and cooled down to room temperature overnight. After decantation of the hydrofluoric acid, the remaining solid was first washed with acetone and afterwards with petroleum ether. Examination of the product under the visible-light microscope showed colorless, transparent, cube-shaped crystals. The Rietveld analysis of the powder X-ray diffraction pattern (Figure S8, Table S12, Supporting Information) showed that the product contained 96.4(6) % Knasibfite and 3.6(6) % $Na_2[SiF_6]$. The yield of this synthesis was 74 % based on SiO_2 .

Elemental analysis, calculated values refer to the mixture of 96.4 % Knasibfite and 3.6 % $Na_2[SiF_6]$: K: 15.1(2) (calc. 16.1); Na: 12.2(2) (calc. 12.8); Si: 11.3(1) (calc. 11.7); B: 1.42(1) (calc. 1.5) %.

Synthesis of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$: For the synthesis of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$, the same reactants were used as described above. GeO_2 (Alfa Aesar, 99.98 %) was used instead of SiO_2 .

The room temperature synthesis of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ was carried out in a polypropylene beaker. Stoichiometric amounts of starting materials based on 15.0 mmol GeO_2 were added to 30 mL hydrofluoric acid. After all reactants had been added, a colorless precipitate formed which was filtered off. It consisted mainly of $Na_2[GeF_6]$ and some $K[BF_4]$ and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$. The filtrate was stored in a fume hood and the hydrofluoric acid evaporated partly. After five days, colorless, transparent crystals grew, and the remaining hydrofluoric acid was decanted. According to Rietveld analysis (Figure S9, Table S13, Supporting Information), the

product consisted of 49(1) % $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ and 51(1) % $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$. Residual $[\text{BF}_4]^-$ remained in the decanted solution.

The hydrofluorothermal synthesis of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ was done by adding a stoichiometric amount of starting materials based on 2.40 mmol GeO_2 to 2 mL hydrofluoric acid. The mixture was heated in a Teflon-lined steel autoclave with 17 mL volume for 12 hours at 200 °C and cooled down to room temperature overnight. After decantation of the hydrofluoric acid, the product was first washed with acetone and afterwards with petroleum ether. Colorless, transparent crystals remained. In the product, cube-shaped crystals of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ were surrounded by needle-like crystals. Rietveld analysis (Figure S10, Table S14, Supporting Information) shows 38(3) % $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$, 48(2) % $\text{Na}_2[\text{GeF}_6]$, and 14(2) % $\text{K}[\text{BF}_4]$.

Powder X-ray diffraction: The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer. The diffractometer used $\text{Cu-K}\alpha$ radiation, a Ge(111) monochromator and a Mythen1K detector. For the measurements, transmission geometry was used, and samples were measured between two pieces of a tape (3MScotch® Magic™).

The evaluation of the powder X-ray patterns was carried out with the WinXPOW software package.^[15] The Rietveld refinements were performed with JANA2006.^[16] The Rietveld refinements were based on the previously published data for Knasibfite, the crystal structure of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ reported here and the crystal structures of $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$, and $\text{Na}_2[\text{GeF}_6]$.^[1,4,9,17,18]

Single crystal X-ray diffraction: Crystals for structure analysis via single crystal X-ray diffraction were selected under a visible-light microscope and fixed on the MiTeGen MicroLoop system using Apiezon grease N or Lithelen high vacuum grease. Data were collected using graphite monochromated $\text{Mo-K}\alpha$ radiation on a Stoe IPDS2T diffractometer. Data reduction was performed with X-Area, absorption corrections were done with X-Red and X-Shape.^[19–21] Structure solutions were done with Shelxt 2014/5 and refined by using the ShelXle software package against F^2 (Shelxl 2018/3).^[22–24] The figures were made with Diamond 4.^[25] CCDC 1969907 - 1969910 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Thermogravimetry: Thermal measurements were done on a DSC-TGA 3 instrument (Mettler Toledo) with a heating rate of 1, 5 and 10 K/min under a stream of nitrogen (30 mL/min). For data collection the STARe Default DB V14.00 software from Mettler was used.^[26] The diagram was plotted with QtiPlot 0.9.9.9.^[27]

IR spectroscopy: Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using an ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[28] For plotting, QtiPlot 0.9.9.9 was used.^[27]

Raman spectroscopy: Raman spectra were recorded with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 532 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution $< 1\text{ cm}^{-1}$).

Density measurement: The density measurement was done on a micromeritics AccuPyc II 1340 at about 297 K. For physisorption Helium 5.0 (Praxair) was used, for data collection the AccuPyc II 1340 V1.09 software was used.^[29]

Elemental analysis: Samples for elemental analyses were dissolved in Millipore H_2O (Synergy R UV-R) and a small amount of nitric acid (65 %, VWR, AnalaR NORMAPUR) was added. Analyses were carried out via microwave plasma-atomic emission spectroscopy (4200 MP-AES, Agilent).

Heat capacity measurements: Temperature dependent measurements of the isobaric heat capacity $C_p(T)$ were carried out using a Quantum Design Dynacool system in the range from 280 to 370 K. The samples were crushed to powders and compacted to small pellets ($d = 2.8\text{ mm}$) with a hydrostatic press. Graphite (Johnson Matthey GmbH, 99,999 %) was added to the samples (10 to 20 w.%) to improve the stability as well as the thermal conductivity of the pressed powder pellet. As graphite undergoes no phase transitions in the investigated temperature range it does not influence the qualitative $C_p(T)$ measurements. The powder pellets were attached to the heat capacity puck of the Dynacool system using Apiezon H grease for thermal coupling to the platform.

Acknowledgements

We want to thank the DFG for funding, the X-ray facilities of Philipps University of Marburg (PUM), for their services, H. L. Deubner (PUM) for measuring Raman spectra and the department of Dr. Linne (PUM) for elemental analysis.

Literature

- [1] F. Demartin, C. M. Gramaccioli, I. Camprostrini, P. Orlandi, *Can. Mineral.* **2008**, *46*, 447–453.
- [2] S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9*, 016001.
- [3] C. M. Gramaccioli, I. Camprostrini, *Can. Mineral.* **2007**, *45*, 1275–1280.
- [4] G. D. Brunton, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 2161–2162.

- [5] V. Gaumet, M. El Ghazzi, D. Avignant, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 283–293.
- [6] B. Ducourant, R. Fourcade, E. Philippot, G. Mascherpa, *Rev. Chim. Miner.* **1975**, *12*, 553–562.
- [7] D. J. M. Bevan, S. E. Lawton, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1986**, *42*, 55–58.
- [8] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 1408–1412.
- [9] F. Averdunk, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 111–120.
- [10] W. Zhang, Q. Jing, Y. Fang, Z. Chen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1739–1743.
- [11] J. B. Bates, A. S. Quist, G. E. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 124–126.
- [12] T. F. Antokhina, N. N. Savchenko, S. B. Ivanov, L. N. Ignat'eva, V. Ya. Kavun, V. I. Sergienko, *Russ. Chem. Bull.* **1992**, *41*, 1941–1949.
- [13] H. Poulet, J. P. Mathieu, *J. Raman Spectrosc.* **1976**, *5*, 193–198.
- [14] P. Benkič, Z. Mazej, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1952–1957.
- [15] *STOE WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [16] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [17] C. Cipriani, *Rend. Soc. Mineral. Ital.* **1955**, *11*, 58–77.
- [18] H. Bode, R. Brockmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *269*, 173–178.
- [19] *X-Area*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2018**.
- [20] *X-RED32*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2012**.
- [21] *X-SHAPE*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2013**.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [23] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [25] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2019**.
- [26] *STARe V14.00*, Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Schwerzenbach, Switzerland, **n.d.**
- [27] I. Vasilief, *QtiPlot*, Bucuresti, Romania, **2017**.
- [28] *OPUS V7.2*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [29] *AccuPyc II 1340 V1.09*, Micromeritics Instrument Corp., **2013**.

Supporting Information

Content

Single crystal X-ray structure determinations	2
Figures of the coordination polyhedra.....	5
Comparison between monoclinic and orthorhombic structure models	6
Knasibfite at 100 K.....	6
Knasibfite at 400 K.....	6
Knasibfite at room temperature	6
$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 100 K	6
$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 293 K	6
Powder X-ray diffraction measurements.....	7
Thermogravimetric investigation and DSC.....	8
IR spectra.....	9
Raman spectra	9

Single crystal X-ray structure determinations

Table S 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 100 K.

Formula	$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	722.34
Space group (No.)	$I2$ (5)
$a / \text{\AA}$	5.5003(6)
$b / \text{\AA}$	9.0890(9)
$c / \text{\AA}$	17.048(2)
$\beta / ^\circ$	90.041(9)
$V / \text{\AA}^3$	852.2(2)
Z	2
Pearson symbol	$mI66$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	2.815
$\rho_{meas.} / g \cdot cm^{-3}$ (25 °C)	2.70(2)
μ / mm^{-1}	1.334
Color	colorless
Crystal habitus	block
Crystal size / mm^3	$0.27 \cdot 0.32 \cdot 0.27$
T / K	100
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_{α})
No. of reflections	7890
θ range / $^\circ$	3.892 – 31.659
Range of Miller indices	$-8 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 13$ $-25 \leq l \leq 24$
Absorption correction	numerical
T_{max}, T_{min}	0.8896, 0.7896
R_{int}, R_{σ}	0.0198, 0.0268
Completeness of the data set	0.997
No. of unique reflections	2730
No. of parameters	152
No. of restraints	0
No. of constraints	0
S (all data)	1.139
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0156, 0.0163
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0401, 0.0413
Extinction coefficient	-
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.278, -0.229
fraction of the second twin domain ^a	0.463(2)
a)	twofold rotation around the a axis as twin element

Table S 2. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 400 K.

Formula	$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	722.34
Space group (No.)	$Im2m$ (44)
$a / \text{\AA}$	5.546(2)
$b / \text{\AA}$	9.261(2)
$c / \text{\AA}$	17.184(4)
$V / \text{\AA}^3$	882.5(4)
Z	2
Pearson symbol	$oI66$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	2.718
$\rho_{meas.} / g \cdot cm^{-3}$ (25 °C)	2.70(2)
μ / mm^{-1}	1.288
Color	colorless
Crystal habitus	block
Crystal size / mm^3	$0.05, 0.08, 0.095$
T / K	400
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_{α})
No. of reflections	8015
θ range / $^\circ$	3.861– 32.588

Range of Miller indices	$-8 \leq h \leq 8$ $-14 \leq k \leq 14$ $-25 \leq l \leq 25$
Absorption correction	numerical
T_{max}, T_{min}	0.8748, 0.8043
R_{int}, R_{σ}	0.0483, 0.0604
Completeness of the data set	0.997
No. of unique reflections	1802
No. of parameters	95
No. of restraints	0
No. of constraints	0
S (all data)	0.926
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0296, 0.0566
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0524, 0.0578
Extinction coefficient	-
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.262, -0.364
fraction of the second twin domain ^a	0.5
a)	inversion twin

Table S 3. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 100 K.

Formula	$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	855.84
Space group (No.)	$I2$ (5)
$a / \text{\AA}$	5.6221(6)
$b / \text{\AA}$	9.2136(6)
$c / \text{\AA}$	17.3411(2)
$\beta / ^\circ$	90.544(9)
$V / \text{\AA}^3$	898.2(1)
Z	2
Pearson symbol	$mI66$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	3.164
μ / mm^{-1}	5.988
Color	colorless
Crystal habitus	block
Crystal size / mm^3	$0.4 \cdot 0.44 \cdot 0.38$
T / K	100
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073 (Mo- K_{α})
No. of reflections	7889
θ range / $^\circ$	3.799 – 31.443
Range of Miller indices	$-8 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-25 \leq l \leq 25$
Absorption correction	numerical
T_{max}, T_{min}	0.209, 0.178
R_{int}, R_{σ}	0.0329, 0.0476
Completeness of the data set	0.997
No. of unique reflections	2795
No. of parameters	152
No. of restraints	0
No. of constraints	0
S (all data)	1.160
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0261, 0.0278
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0592, 0.0597
Extinction coefficient	0.0033(3)
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.772, -0.639

Table S 4. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 293 K.

Formula	$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$	No. of reflections	16402
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	855.84	θ range / $^\circ$	2.483–45.093
Space group (No.)	$Im2m$ (44)	Range of Miller indices	$-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 17$ $-34 \leq l \leq 34$
a / \AA	5.6781(6)	Absorption correction	numerical
b / \AA	9.2879(9)	T_{max}, T_{min}	0.215, 0.184
c / \AA	17.494(2)	R_{int}, R_σ	0.0585, 0.0854
V / \AA^3	922.6(2)	Completeness of the data set	0.974
Z	2	No. of unique reflections	3826
Pearson symbol	$oI66$	No. of parameters	95
$\rho_{calc.}$ / $g \cdot cm^{-3}$	3.081	No. of restraints	0
μ / mm^{-1}	5.830	No. of constraints	0
Color	colorless	S (all data)	1.017
Crystal habitus	block	$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0369, 0.0508
Crystal size / mm^3	$0.4 \cdot 0.44 \cdot 0.38$	$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0846, 0.0908
T / K	293	Extinction coefficient	-
λ / \AA	0.71073 (Mo- K_α)	$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.747, -1.293

Table S 5. Anisotropic displacement parameters (\AA^2) for both modifications of $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 400 K (orthorhombic, $Im2m$)						
B	0.035(3)	0.028(4)	0.023(3)	0	0	0
F1	0.034(2)	0.027(2)	0.066(3)	0	0	0
F2	0.046(2)	0.027(2)	0.085(3)	0	0	0
F3	0.0359(11)	0.0634(12)	0.0397(11)	-0.0062(11)	0.0193(8)	0.0026(10)
F4	0.090(2)	0.0228(14)	0.063(2)	-0.0089(15)	0	0
F5	0.0619(19)	0.0240(14)	0.0472(19)	-0.0074(12)	0	0
F6	0.0357(10)	0.0591(13)	0.0412(11)	0.0079(11)	0.0166(8)	0.0001(10)
F7	0.0475(11)	0.0650(15)	0.0464(12)	0.0068(12)	-0.0262(10)	-0.0113(10)
F8	0.0333(14)	0.0418(15)	0.0470(16)	0	0	0.0050(11)
F9	0.066(2)	0.0476(18)	0.0414(17)	-0.0186(14)	0	0
K1	0.0446(5)	0.0466(6)	0.0388(6)	0.0108(5)	0	0
K2	0.0297(6)	0.0299(7)	0.0345(7)	0	0	0
Na1	0.0390(10)	0.0373(10)	0.0446(12)	-0.0002(10)	0	0
Na2	0.0254(7)	0.0286(8)	0.0293(8)	0.0036(6)	0	0
Si1	0.0175(7)	0.0250(8)	0.0200(7)	0	0	0
Si2	0.0184(4)	0.0229(5)	0.0218(5)	-0.0031(4)	0	0
$K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 100 K (monoclinic, $I121$)						
B	0.0124(14)	0.0061(13)	0.0080(12)	0	0.004(3)	0
F1	0.0094(9)	0.0094(8)	0.0162(8)	0	-0.0010(18)	0
F2	0.0136(9)	0.0085(8)	0.0249(10)	0	-0.0019(18)	0
F3A	0.0102(8)	0.0188(11)	0.0111(9)	0.0023(9)	-0.0047(7)	-0.0003(8)
F3B	0.0125(8)	0.0161(11)	0.0113(10)	0.0001(9)	0.0045(7)	0.0021(8)
F4	0.0274(11)	0.0080(6)	0.0170(6)	-0.0025(5)	-0.0011(9)	-0.0013(10)
F5	0.0185(9)	0.0083(6)	0.0135(6)	-0.0015(4)	-0.0028(9)	0.0000(9)
F6A	0.0096(9)	0.0185(12)	0.0181(11)	-0.0060(9)	-0.0061(8)	0.0009(8)
F6B	0.0131(9)	0.0187(12)	0.0111(9)	0.0034(8)	0.0042(7)	-0.0001(8)
F7A	0.0195(10)	0.0191(13)	0.0166(11)	-0.0033(8)	0.0094(8)	-0.0071(9)
F7B	0.0157(8)	0.0171(10)	0.0133(10)	0.0012(8)	-0.0086(8)	-0.0038(8)
F8	0.0109(6)	0.0112(5)	0.0139(6)	-0.0002(12)	-0.0001(11)	0.0012(4)
F9	0.0197(8)	0.0137(6)	0.0126(6)	-0.0059(4)	-0.0027(12)	0.0021(12)
K1	0.0142(2)	0.01230(18)	0.01141(17)	0.00262(15)	-0.0005(3)	-0.0005(4)
K2	0.0093(3)	0.0089(3)	0.0098(2)	0	-0.0004(5)	0
Na1	0.0132(4)	0.0109(4)	0.0140(4)	0.0000(3)	-0.0004(8)	0.0017(8)
Na2	0.0083(4)	0.0080(4)	0.0087(3)	0.0005(3)	0.0008(7)	0.0004(7)
Si1	0.0064(3)	0.0078(3)	0.0066(3)	0	-0.0008(6)	0
Si2	0.0069(3)	0.0068(2)	0.0071(2)	-0.00048(16)	0.0000(4)	0.0002(4)
$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 293 K (orthorhombic, $Im2m$)						
B	0.026(2)	0.016(2)	0.0175(18)	0	0	0
F1	0.029(2)	0.0214(19)	0.046(2)	0	0	0
F2	0.037(2)	0.0176(18)	0.064(3)	0	0	0
F3	0.0361(10)	0.0506(14)	0.0384(10)	-0.0019(11)	0.0251(9)	0.0056(12)
F4	0.089(4)	0.0211(18)	0.054(2)	-0.0093(16)	0	0

F5	0.057(3)	0.0134(12)	0.0345(14)	-0.0067(11)	0	0
F6	0.0299(9)	0.0547(16)	0.0386(10)	0.0106(12)	0.0184(8)	0.0023(12)
F7	0.0483(14)	0.053(2)	0.0456(12)	0.0083(12)	-0.0326(11)	-0.0147(14)
F8	0.0277(12)	0.0295(16)	0.0387(13)	0	0	0.0072(11)
F9	0.058(2)	0.0347(17)	0.0297(13)	-0.0167(13)	0	0
K1	0.0380(5)	0.0344(6)	0.0301(4)	0.0070(4)	0	0
K2	0.0242(4)	0.0224(5)	0.0255(4)	0	0	0
Na1	0.0325(9)	0.0283(10)	0.0338(9)	0.0000(8)	0	0
Na2	0.0167(5)	0.0212(7)	0.0185(5)	0.0022(5)	0	0
Ge1	0.01135(16)	0.0179(2)	0.01336(16)	0	0	0
Ge2	0.01382(12)	0.01607(14)	0.01480(11)	-0.00257(11)	0	0
K ₃ Na ₄ [GeF ₆] ₃ [BF ₄] at 100 K (monoclinic, I121)						
B	0.011(3)	0.007(3)	0.010(3)	0	0.000(2)	0
F1	0.011(2)	0.009(2)	0.024(2)	0	-0.0016(18)	0
F2	0.017(2)	0.0093(19)	0.027(2)	0	-0.0011(17)	0
F3A	0.0177(17)	0.0213(17)	0.0251(16)	0.0051(15)	-0.0126(13)	-0.0013(14)
F3B	0.0200(18)	0.0231(17)	0.0166(15)	0.0022(16)	0.0098(12)	0.0041(17)
F4	0.031(2)	0.0103(16)	0.0275(18)	-0.0003(15)	-0.0047(15)	-0.0013(15)
F5	0.0220(19)	0.0089(16)	0.0205(17)	-0.0027(12)	-0.0070(14)	0.0002(13)
F6A	0.0125(15)	0.0193(18)	0.0274(17)	-0.0092(13)	-0.0109(12)	0.0021(12)
F6B	0.0138(15)	0.0252(16)	0.0155(13)	0.0055(16)	0.0039(11)	0.0028(17)
F7A	0.0248(19)	0.0263(19)	0.0238(16)	-0.0069(18)	0.0119(13)	-0.0108(19)
F7B	0.0128(16)	0.0182(18)	0.0195(15)	0.0014(12)	-0.0087(12)	-0.0026(11)
F8	0.0113(15)	0.0119(14)	0.0191(15)	-0.0006(12)	-0.0008(11)	0.0033(11)
F9	0.0220(19)	0.0152(15)	0.0136(15)	-0.0067(13)	-0.0021(13)	0.0024(12)
K1	0.0163(5)	0.0137(5)	0.0131(5)	0.0023(4)	-0.0016(4)	-0.0008(4)
K2	0.0105(7)	0.0098(6)	0.0123(6)	0	-0.0011(5)	0
Na1	0.0117(10)	0.0116(9)	0.0154(10)	-0.0013(8)	-0.0024(8)	0.0015(7)
Na2	0.0105(9)	0.0096(8)	0.0101(8)	-0.0006(6)	-0.0014(6)	-0.0005(6)
Ge1	0.0058(3)	0.0088(3)	0.0079(3)	0	-0.0007(2)	0
Ge2	0.0073(2)	0.0076(2)	0.0084(2)	-0.00052(17)	-0.00092(15)	-0.00004(17)

Figures of the coordination polyhedra

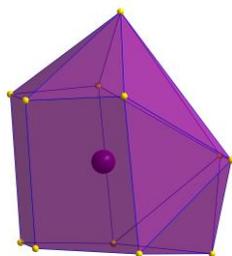


Figure S 1. Polyhedra around K1. All atoms are displayed with arbitrary radii, fluorine atoms are yellow, K atom is purple.

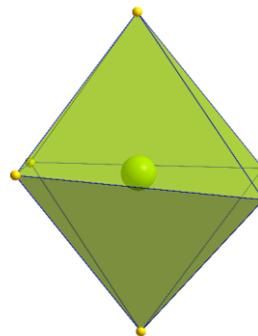


Figure S 4. Octahedral-like coordination around Na2. All atoms are displayed with arbitrary radii, fluorine atoms are yellow, Na atom is green.

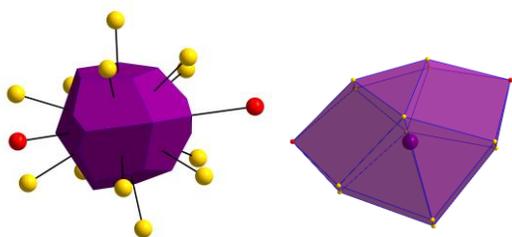


Figure S 2. Left: Voronoi-Polyhedra around K2. Right: Polyhedra around K2. All atoms are displayed with arbitrary radii, fluorine atoms are yellow, K atoms is purple. The red fluorine atoms are included in our description of the polyhedra and are not in the previously description.

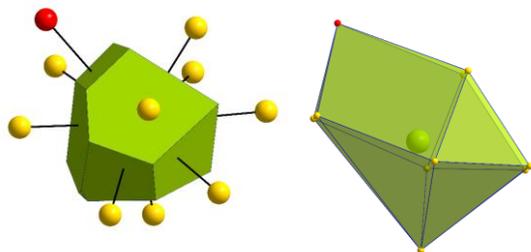


Figure S 3. Left: Voronoi-Polyhedra around Na1. Right: Coordination-Polyhedra around Na1. All atoms are displayed with arbitrary radii, fluorine atoms are yellow, Na atom is green. The red fluorine atoms are included in our description of the polyhedra and are not in the previously description.

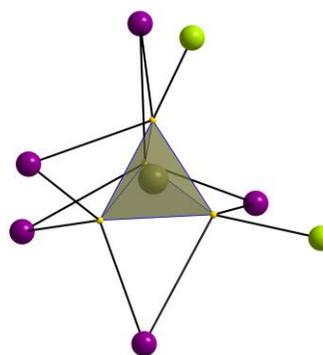


Figure S 5. Connection from the $[\text{BF}_4]^-$ -polyhedron to the alkali metal cations. All atoms are displayed with arbitrary radii. B atom is brown, Na atoms are green, K atoms are purple and fluorine atoms are yellow.

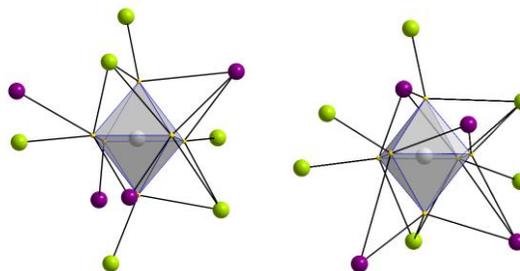


Figure S 6. Connection from the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -polyhedra to the alkali metal cations (left (Si1) and right (Si2)). All atoms are displayed with arbitrary radii. Si atoms are grey, Na atoms are green, K atoms are purple and fluorine atoms are yellow.

Comparison between monoclinic and orthorhombic structure models

To allow for a discrimination between the monoclinic and the orthorhombic crystal structures, refinement results for both crystal systems are given here.

Knasibfite at 100 K

As mentioned in the manuscript, Knasibfite crystallizes in the monoclinic modification at 100 K. A refinement in the orthorhombic crystal system, space group $Im2m$, leads to the R -values which are shown in Table S 6. The refinement in the monoclinic crystal system, space group $I2$, using a twofold rotation around the a axis as twin element, leads to much smaller R -values (also listed in Table S 6), and thus to a much better structure model in space group $I2$.

Table S 6. Some selected details of the structure refinement from Knasibfite at 100 K in space group $Im2m$ and $I2$.

	$Im2m$	$I2$
S (all data)	1.345	1.139
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0382, 0.0386	0.0156, 0.0163
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0958, 0.0959	0.0401, 0.0413

Knasibfite at 400 K

As mentioned in the manuscript, Knasibfite crystallizes at 400 K in the orthorhombic crystal system, space group $Im2m$, as an inversion twin (BASF 0.47(7)). If a refinement is carried out in the monoclinic crystal system ($\beta = 90^\circ$), space group $I2$, using a twofold rotation around the a axis as twin element, the R -values as shown in Table S 7 and a BASF of 0.4(1) are obtained. Based on the R -values alone, no clear discrimination may be possible. However, a comparison of the standard uncertainties of the equivalent isotropic displacement parameters of the atoms, especially of those atoms that are split into two positions in the monoclinic crystal structure, shows those in the orthorhombic crystal structure to be much smaller (an example is shown in Table S 7). Therefore, describing the crystal structure in the orthorhombic crystal system is the most reasonable assumption.

Table S 7. Some selected details of the refinement from Knasibfite at 400 K in space group $Im2m$ and $I2$.

	$Im2m$	$I2$
S (all data)	0.926	0.893
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0296, 0.0566	0.0332, 0.0752
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0524, 0.0578	0.0480, 0.0547
$U_{iso}/\text{\AA}^2$	F3: 0.0464(5)	F3A: 0.058(3), F3B: 0.036(2)
	F6: 0.0453(5)	F6A: 0.047(2), F6B: 0.043(2)
	F7: 0.0530(6)	F7A: 0.058(3), F7B: 0.047(2)

Knasibfite at room temperature

As mentioned in the manuscript, Knasibfite crystallizes at 293 K in the orthorhombic crystal system, space group $Im2m$. If a refinement

is carried out in the monoclinic crystal system ($\beta = 90^\circ$), space group $I2$, using a twofold rotation around the a axis as twin element, R -values (Table S 8) are obtained that allow for no clear distinction as was the case for the crystal structure determination at 400 K. As above, a comparison of the standard uncertainties of the equivalent isotropic displacement parameters of the atoms, especially of those atoms that are split into two positions in the monoclinic crystal structure (compare Table S 8), shows those in the orthorhombic crystal structure to be much smaller. Therefore, describing the crystal structure in the orthorhombic crystal system is the most reasonable assumption.

Table S 8. Some selected details of the refinement from $K_3Na_4[SiF_6]_3[BF_4]$ at 293 K in space group $Im2m$ and $I2$.

	$Im2m$	$I2$
S (all data)	1.016	0.980
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0193, 0.0215	0.0223, 0.0257
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0452, 0.0456	0.0505, 0.0513
$U_{iso}/\text{\AA}^2$	F3: 0.0333(3)	F3A: 0.034(2), F3B: 0.032(2)
	F6: 0.0333(3)	F6A: 0.038(2), F6B: 0.029(1)
	F7: 0.0397(3)	F7A: 0.037(2), F7B: 0.047(2)

$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 100 K

$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ crystallizes at 100 K in the monoclinic crystal system, space group $I2$. A refinement in the orthorhombic crystal system, space group $Im2m$ leads to much higher R -values, which can be seen in Table S 9. So, the structure model in space group $I2$ is clearly superior.

Table S 9. Some selected details of the refinement from $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 100 K in space group $Im2m$ and $I2$.

	$Im2m$	$I2$
S (all data)	1.178	1.160
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0788, 0.0796	0.0261, 0.0278
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.1728, 0.1733	0.0592, 0.0597

$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 293 K

$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ crystallizes at room temperature in the orthorhombic space group $Im2m$. Refinement was carried out as an inversion twin (BASF 0.02(1)). In the monoclinic crystal system, space group $I2$, a refinement as a fourfold twin (two-fold rotation around the a axis plus inversion) shows only the presence of a mirror plane parallel to the b axis as the twin element (BASF 0.47(2)). The refinement results in the R -values given in Table S 10. The two structure models are extremely similar, as the refinement in the monoclinic system yields a structure model that is essentially identical to the orthorhombic case, so that no significant discrimination is possible. As is common sense in crystallography, the higher symmetry is chosen. Also, the standard uncertainties of the isotropic equivalent displacement parameters of the atoms that are split upon transition to $I2$ are smaller in $Im2m$.

Table S 10. Some selected details of the refinement from $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ at 293 K in space group $Im2m$ and $I2$.

	$Im2m$	$I2$
S (all data)	1.017	0.984
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0369, 0.0508	0.397, 0.595
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0846, 0.0908	0.0916, 0.1077
$U_{iso}/\text{\AA}^2$	F3: 0.0417(6)	F3A: 0.045(2), F3B: 0.038(2)
	F6: 0.0411(6)	F6A: 0.039(2), F6B: 0.044(2)
	F7: 0.0489(9)	F7A: 0.047(2), F7B: 0.051(3)

Powder X-ray diffraction measurements

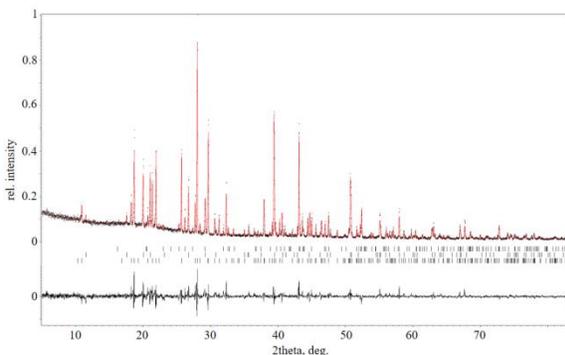


Figure S 7. Powder X-ray diffraction pattern of Knasibfite synthesized at room temperature. Experimental data (dots), Rietveld refinement (red), and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks: K[BF₄] (first row), Na₂SiF₆ (second row) and Knasibfite (third row).

Table S 11. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of K₃Na₄[SiF₆]₃[BF₄] which was synthesized at room temperature.

Formula	K ₃ Na ₄ [SiF ₆] ₃ [BF ₄]
Molar mass / g·mol ⁻¹	722.34
Space group (No.)	<i>Im</i> 2 <i>m</i> (44)
<i>a</i> / Å	5.5337(3)
<i>b</i> / Å	9.1952(4)
<i>c</i> / Å	17.1502(8)
<i>V</i> / Å ³	872.66(7)
<i>Z</i>	2
Pearson symbol	<i>oI</i> 66
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	2.7488
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	5.000, 82.790, 0.015
No. of data points	5187
No. of parameters	79
No. of restraints	6
No. of constrains	1
Peak shape function	Gaussian
Background	manual
<i>S</i>	1.67
R_p, R_{wp} *	31.45, 28.74
R_p, R_{wp}	8.95, 12.05
$R_B(I)$	13.01
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.76, -0.86
Other phases	Na ₂ [SiF ₆] (22(1) %), K[BF ₄] (6(1) %)

* Background-corrected R-factors

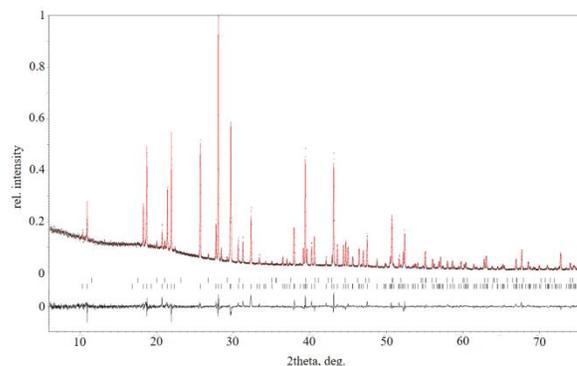


Figure S 8. Powder X-ray diffraction pattern of Knasibfite synthesized at 200 °C. Experimental data (dots), Rietveld refinement (red), and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks: Na₂[SiF₆] (first row) and Knasibfite (second row).

Table S 12. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of K₃Na₄[SiF₆]₃[BF₄] which was synthesized at 200 °C.

Formula	K ₃ Na ₄ [SiF ₆] ₃ [BF ₄]
Molar mass / g·mol ⁻¹	722.34
Space group (No.)	<i>Im</i> 2 <i>m</i> (44)
<i>a</i> / Å	5.5305(5)
<i>b</i> / Å	9.1896(9)
<i>c</i> / Å	17.138(2)
<i>V</i> / Å ³	871.0(1)
<i>Z</i>	2
Pearson symbol	<i>oI</i> 66
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	2.754
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	6.000, 75.78, 0.015
No. of data points	4653
No. of parameters	76
No. of restraints	1
No. of constrains	1
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	15 Legendre polynoms
<i>S</i>	0.98
R_p, R_{wp} *	22.39, 17.70
R_p, R_{wp}	4.36, 6.03
$R_B(I)$	10.30
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.49, -0.41
Other phase	Na ₂ [SiF ₆] (3.6(6) %)

* Background-corrected R-factors

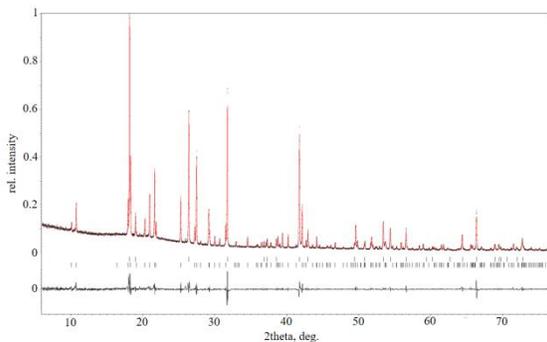


Figure S 9. Powder X-ray diffraction pattern of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ synthesized at room temperature. Experimental data (dots), Rietveld refinement (red), and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks: $K_2[GeF_6]$ (first row) and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ (second row).

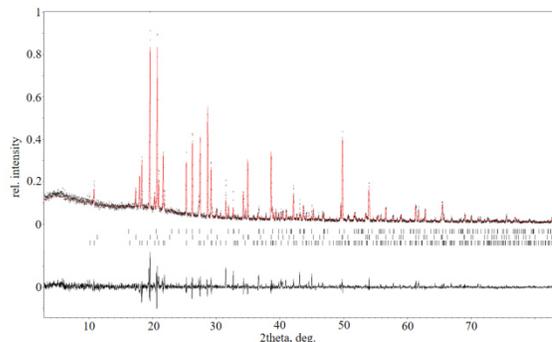


Figure S 10. Powder X-ray diffraction pattern of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ synthesized at 200 °C. Experimental data (dots), Rietveld refinement (red), and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks: $K[BF_4]$ (first row), $Na_2[GeF_6]$ (second row) and $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ (third row).

Table S 13. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ which was synthesized at room temperature.

Formula	$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	855.8
Space group (No.)	$Im2m$ (44)
$a / \text{Å}$	5.6675(8)
$b / \text{Å}$	9.272(1)
$c / \text{Å}$	17.461(2)
$V / \text{Å}^3$	917.6(2)
Z	2
Pearson symbol	$oI66$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	3.0974
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{Å}$	1.54060 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step} / ^\circ$	6.000, 76.485, 0.015
No. of data points	4700
No. of parameters	64
No. of restraints	0
No. of constrains	1
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.69
R_p, R_{wp}^*	23.75, 22.29
R_p, R_{wp}	5.78, 8.82
$R_B(I)$	11.94
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.79, -1.1
Other phase	$K_2[GeF_6]$ (51(1) %)

* Background-corrected R-factors

Table S 14. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of $K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$ which was synthesized at 200 °C.

Formula	$K_3Na_4[GeF_6]_3[BF_4]$
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	855.8
Space group (No.)	$Im2m$ (44)
$a / \text{Å}$	5.6781(6)
$b / \text{Å}$	9.2879(9)
$c / \text{Å}$	17.494(2)
$V / \text{Å}^3$	922.6 (2)
Z	2
Pearson symbol	$oI66$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	3.0806
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{Å}$	1.54060 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step} / ^\circ$	3.000, 83.985, 0.015
No. of data points	5400
No. of parameters	83
No. of restraints	12
No. of constrains	1
Peak shape function	Gaussian
Background	manual
S	1.35
R_p, R_{wp}^*	37.44, 35.21
R_p, R_{wp}	10.72, 14.60
$R_B(I)$	20.89
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.44, -1.37
Other phase	$Na_2[GeF_6]$ (48(2) %), $K[BF_4]$ (15(2) %)

* Background-corrected R-factors

Thermogravimetric investigation and DSC

Knasibite was thermally decomposed in a stream of nitrogen with heating rates of 1, 5 and 10 K/min. The decomposition starts at 285 °C and the results of the measurement with 5 K/min is shown in Figure S 11.

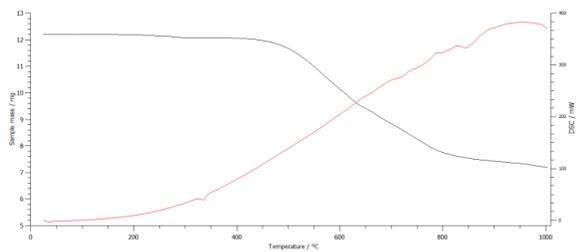


Figure S 11. Thermal decomposition of Knasibfite in a stream of nitrogen at a heating rate of 5 K/min. The black graph shows the mass loss, the red one the DSC signal.

IR spectra

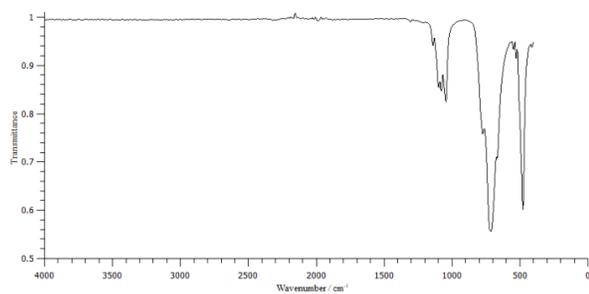


Figure S 12. Infrared spectrum of Knasibfite measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

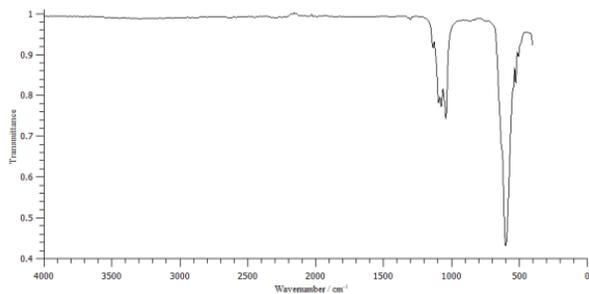


Figure S 13. Infrared spectrum of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

Raman spectra

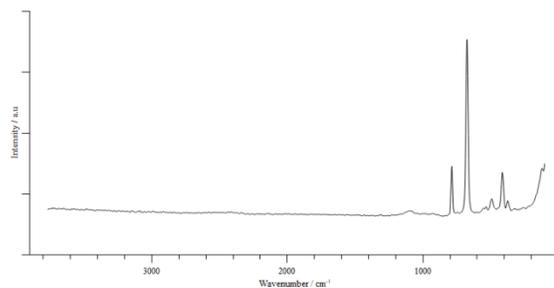


Figure S 14. Raman spectrum of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{SiF}_6]_3[\text{BF}_4]$ measured with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 532 nm excitation line of an integrated diode laser.

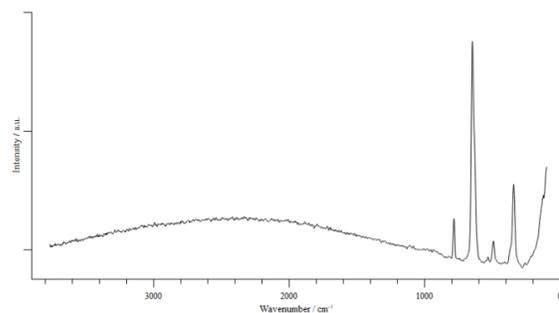


Figure S 15. Raman spectrum of $\text{K}_3\text{Na}_4[\text{GeF}_6]_3[\text{BF}_4]$ measured with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 532 nm excitation line of an integrated diode las

Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride β -MnF₄

Florian Kraus,*^[a] Sergei I. Ivlev,^[a] Jascha Bandemehr,^[a] Malte Sachs,^[a] Clemens Pietzonka,^[a] Matthias Conrad,^[a] Michael Serafin,^[a] and Bernd G. Müller^[a]

Dedicated to Prof. Dr. Bernd Harbrecht on the Occasion of his 70th Birthday

Abstract. The crystal structure of β -MnF₄ has finally been elucidated. It crystallizes in the non-centrosymmetric space group $R\bar{3}c$, no. 161, hR360, with the lattice parameters $a = 19.390(3)$, $c = 12.940(3)$ Å, $V = 4213.3(14)$ Å³, $Z = 72$, $T = 100$ K. It is a $4a \times 4a$ superstructure of the VF₃ (FeF₃) structure type. The Mn atoms are coordinated octahedron-like by F atoms, of which two are bound terminal, while the other act as μ -bridging F atoms to other Mn atoms forming a three-dimensional infinite network structure which can be described by the Niggli formula $\frac{2}{3}[\text{MnF}_{4/2}\text{F}_{2/1}]$. Voids on the metal sites, which are oc-

cupied in the VF₃ structure, are grouped together in the shape of a “star” with approximate D_{3h} symmetry. We prepared β -MnF₄ photochemically according to the literature and obtained a phase-pure powder as evidenced by X-ray diffraction at room temperature. The lattice parameters are $a = 19.566(3)$, $c = 12.984(2)$ Å, $V = 4304(1)$ Å³. IR and Raman spectra recorded on the powder show that β -MnF₄ has also been obtained free of moisture, HF, and O₂⁺ containing compounds, however MnF₃ is likely present as a magnetic impurity. We observe thermal decomposition of MnF₄ to MnF₂ and not MnF₃.

Introduction

In 1962 *R. Hoppe*, *W. Dähne*, and *W. Klemm* synthesized the compound MnF₄ from the reaction of MnF₃ in a flow of F₂ at 300 °C and obtained it as a pale blueish-grey powder.^[1,2] In 1963 *H. Roesky* and *O. Glemser* reported on a new synthesis of MnF₄ in a fluidized bed of Mn metal powder at a temperature of circa 600 °C using F₂.^[3,4] In the year 1971 the reaction of MF₆²⁻ with AsF₅ in anhydrous hydrogen fluoride (aHF) was investigated,^[5] and the chemical generation of F₂ and fluorination of Xe for $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ was observed. For $M = \text{Mn}$, the formation of MnF₄ was reported.^[5] In 1980 its enthalpy of formation was investigated.^[6] In 1986, one hundred years after the discovery and successful isolation and characterization of elemental fluorine by *Henry Moissan*,^[7] *Karl Otto Christe* succeeded in the chemical synthesis of elemental fluorine by thermal decomposition of MnF₄ prepared by starting materials that

needed no F₂ in their respective production.^[8] In 1987 *B. G. Müller* and co-workers noted that MnF₄ can be obtained as two different polymorphs, in the tetragonal α phase and in a rhombohedral β phase.^[9] To obtain single crystalline MnF₄, rather harsh conditions of circa 3 kbar F₂ pressure at temperatures around 380 to 400 °C had to be applied for 25 to 35 days.^[9]

α -MnF₄ crystallizes in space group $I4_1/a$ (no. 88, $tI80$), with $a = 12.63(1)$, $c = 6.049(5)$ Å, $V = 964.9$ Å³, $Z = 16$, as ultramarine blue blocks or plates.^[9] β -MnF₄ was shown to crystallize as ultramarine blue needles in the trigonal crystal system with $a = 19.56$, $c = 13.00$ Å, $Z = 72$, in either space group $R\bar{3}c$ or $R3c$.^[9] Unfortunately, the authors did not succeed in solving the crystal structure, however, a relation to the VF₃ structure type with $a' = a/4 = 4.892$, $c' = 13.00$ Å was noted.^[9] In 1988 *Žemva* and co-workers obtained high-purity MnF₄ from decomposition of 2KrF₂·MnF₄ or KrF₂·MnF₄.^[10] A study reported in 1989 on the synthesis of MnF₄ from MnF₃ powder at 450 to 540 °C with a N₂/F₂ (1–10% F₂, p_{tot} circa 1 bar) gas flow of circa two standard cubic centimeters per minute. Also, a new method for the synthesis of MnF₄ from MnF₂ or MnF₃ pellets in a flow of F₂ is described using a special reactor. The authors reached comparatively high rates of up to 35 g per hour of MnF₄ and yields up to 42% relative to F₂.^[11] In 1991 *Adelhelm* and *Jacob* reported on the preparation and properties of MnF₄.^[12] For its synthesis, a temperature of 280 °C and a fivefold excess of fluorine is sufficient.^[12]

However, the authors did not state what modification of MnF₄ they obtained. The last report on MnF₄ stems from *Z. Mazej* from the year 2002.^[13] *Mazej* reported on the photochemical room temperature synthesis of MnF₄ from MnF₂ with photodissociated F₂ in anhydrous hydrogen fluoride solu-

* Prof. Dr. F. Kraus
E-Mail: f.kraus@uni-marburg.de

[a] Anorganische Chemie, Fluorchemie
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Str. 4
35032 Marburg, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.202000048> or from the author.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. • This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

tion.^[13] We obtained MnF₄ and after many attempts we finally were able to solve the crystal structure of β-MnF₄.

Results and Discussion

Single Crystal Structure of β-MnF₄

MnF₄ was synthesized by high-pressure fluorination as a mixture of the two polymorphs.^[9] Several needle-shaped single-crystals were investigated by X-ray diffraction and the results are presented for the best specimen. A determination of the unit cell leads to the lattice parameters $a = 4.8000(3)$, $c = 12.870(3)$ Å, $V = 256.80(9)$ Å³, $T = 100$ K, if only the strongest reflections are considered. Then, the structure refinement leads to a very satisfying model within the above mentioned VF₃ structure type ($R\bar{3}c$, hR360) with a site occupancy for the Mn atom of 0.735(2) to yield approximately the composition MnF₄. As only an averaged structure model is achieved that way, the coordination polyhedra formed by the F atoms around the voids on the Mn sites due to their underoccupancy would be of the same size as those around the sites that are occupied by Mn atoms. Then, the Mn–F distance refines to 1.8473(3) Å, which is averaged due to the model.

Taking the weaker reflections into account, a $4a \times 4a$ superstructure with the lattice parameters $a = 19.390(3)$, $c = 12.940(3)$ Å, $V = 4213.3(14)$ Å³, $Z = 72$, $T = 100$ K is obtained. The crystal structure could not be solved in the centrosymmetric space group $R\bar{3}c$, however, structure solution and refinement to a reasonable structure model was possible in space group $R3c$ (see Table 1 for details).

α-MnF₄ ($I4_1/a$, no. 88, t/80) has a reported calculated density of 3.61 g·cm⁻³,^[9] whereas β-MnF₄ ($R3c$, no. 161, hR360) shows a density of 3.72 g·cm⁻³. The latter is only slightly larger, so the thermodynamic stability of the two polymorphs may be comparable. To the best of our knowledge, β-MnF₄ represents a novel structure type. All atoms reside on the general Wyckoff position 18b, for atom coordinates and isotropic displacement parameters see Table 2.

There are four Mn and sixteen F atoms in the asymmetric unit, thus Z equals 72. Each Mn atom is surrounded octahedron-like by six F atoms. There are essentially three Mn–F bonds of separated length ranges present. The shortest Mn–F distances lie between 1.691(6) to 1.704(5) Å and correspond to terminally bound F atoms (black bonds in Figure 1). Each Mn atom carries two of these terminal F atoms, which are

Table 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of β-MnF₄.

	β-MnF ₄
Color and appearance	blue needle
Molecular mass /g·mol ⁻¹	130.94
Crystal system	trigonal
Space group (no.)	$R3c$ (161)
Pearson symbol	hR360
Wyckoff sequence	161, b^{20}
a /Å	19.390(3)
c /Å	12.940(3)
V /Å ³	4213.3(14)
Z	72
λ /Å	0.71073
T /K	100(2)
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ /mm ⁻¹	5.513
ρ_{calc} /g·cm ⁻³	3.72
No. of reflections	73714
θ range /°	3.374, 42.924
Range of Miller indices	$-37 \leq h \leq 35$ $-26 \leq k \leq 36$ $-24 \leq l \leq 24$
Absorption correction	numerical and multi-scan
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.435, 0.810
Completeness of the data set	0.999
No. of unique reflections	6770
No. of parameters	181
No. of restraints	1
No. of constraints	0
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.0593, 0.0279
$R(F)$ [$I \geq 2\sigma(I)$, all data]	0.0381, 0.0756
$wR(F^2)$ [$I \geq 2\sigma(I)$, all data]	0.0841, 0.0989
S (all data)	0.978
Extinction coefficient	–
Flack parameter (classical, Parsons')	0.45(10), 0.28(15)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ /e·Å ⁻³	1.114, -1.242

arranged in a *cis* manner. In *trans* positions to each of these atoms, the F atoms with the longest Mn–F distances between 1.930(6) and 1.961(6) Å are located (orange bonds in Figure 1). These two F atoms (per Mn atom) are thus also *cis* arranged to each other and are bonded to two Mn atoms. So, each Mn atom is coordinated by four F atoms in a planar, almost rectangular manner with two short (black) and two long (orange) Mn–F distances. The latter F atoms interconnect μ -like to the next nearest Mn atoms, thereby completing the octahedron-like coordination sphere around each Mn atom. These Mn–F distances are the intermediate ones (yellow bonds in Figure 1), ranging from 1.835(6) to 1.848(6) Å. These two F

Table 2. Atom coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} of β-MnF₄.

Atom	x	y	z	U_{iso}	Atom	x	y	z	U_{iso}
Mn(1)	0.25501(6)	0.25140(8)	-0.00097(10)	0.00335(9)	F(7)	0.4170(3)	0.2397(3)	0.0843(4)	0.0045(8)
Mn(2)	0.50307(7)	0.25219(10)	-0.00581(5)	0.0033(2)	F(8)	0.0763(4)	0.3389(3)	0.0869(5)	0.0071(8)
Mn(3)	0.00370(7)	0.50483(8)	-0.00014(8)	0.00335(19)	F(9)	0.3183(3)	0.3269(4)	0.0770(5)	0.0071(8)
Mn(4)	0.25179(10)	0.49888(8)	0.00370(5)	0.0036(2)	F(10)	0.5710(3)	0.3309(4)	0.0828(5)	0.0057(7)
F(1)	0.0751(4)	0.0868(3)	0.0905(4)	0.0068(8)	F(11)	0.0136(4)	0.4276(4)	0.0831(4)	0.0059(9)
F(2)	0.3248(4)	0.0893(3)	0.0888(4)	0.0076(8)	F(12)	0.2570(3)	0.4296(3)	0.0773(5)	0.0074(8)
F(3)	0.0150(3)	0.1762(3)	0.0889(5)	0.0067(8)	F(13)	0.5111(4)	0.4293(4)	0.0798(5)	0.0067(9)
F(4)	0.2605(4)	0.1778(4)	0.0835(4)	0.0064(9)	F(14)	0.1676(4)	0.4899(4)	0.0813(5)	0.0063(8)
F(5)	0.5109(3)	0.1761(4)	0.0841(5)	0.0054(8)	F(15)	0.4234(3)	0.4936(4)	0.0806(4)	0.0080(8)
F(6)	0.1662(4)	0.2372(3)	0.0847(5)	0.0048(7)	F(16)	0.3178(4)	0.5770(3)	0.0764(5)	0.0077(8)

atoms are thus in *trans* position to each other. So, each Mn atom is coordinated by two *cis*-bound terminal F atoms, two *cis*-bound μ -F atoms, and two *trans*-bound μ -F atoms.

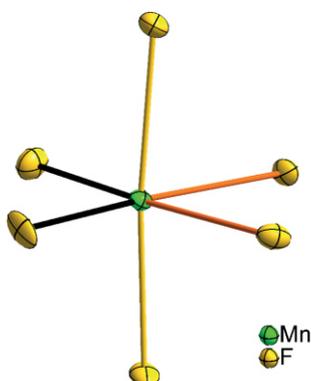


Figure 1. A section of the crystal structure of the title compound showing the octahedron-like coordination sphere around the Mn(1) atom. The short Mn–F bonds to terminally bound F atoms are shown in black, the longest Mn–F bonds are shown in orange, and the intermediate Mn–F bonds in yellow. Anisotropic displacement ellipsoids are shown at 70% probability level at 100 K.

The μ -bridging F atoms span a three-dimensional infinite network structure which can be described by the Niggli formula $\frac{3}{2}[\text{MnF}_{4/2}\text{F}_{2/1}]$. That is, the octahedron-like coordination polyhedra are connected via four of their vertices, leaving one edge of each octahedron unconnected to other coordination polyhedra. Structural features are rings formed by vertex-connection of four polyhedra. This connection of octahedra with

two *cis*-positioned terminally bound F atoms has also been reported for α - MnF_4 ,^[9] and the rings present in the two polymorphs are compared in Figure 2.

In Figure 2a and b the rings formed by four coordination polyhedra around the Mn atoms are shown. Note that these rings are not spatially separated because they are interconnected by the μ -bridging F atoms whose Mn–F bonds are shown in yellow and orange, while terminal bonds are drawn in black color. From a first look, the rings appear rather similar, the only difference being the arrangement of the longer, orange bonds, and therefore also of the black bonds, while the orientation of the yellow bonds stays quite similar. For simplicity, this difference is shown in the schematic sketches of Figure 2c and d. Figure 2c is for the ring in β - MnF_4 , having no center of inversion, while Figure 2d is for the ring in α - MnF_4 having an inversion center.

It is peculiar that for every atom of the crystal structure of β - MnF_4 , except for the Mn(1) atom, a pseudo-symmetry equivalent atom related by inversion exists. Therefore, the crystal structure is clearly non-centrosymmetric.

After this structure description on a local scale, we come now to the description on a more global scale. Since the structure of β - MnF_4 can be regarded as a superstructure of the VF_3 (FeF_3) structure type ($R\bar{3}c$, $hR24$), we will first give a short description of the VF_3 structure. *U. Müller* has shown that the VF_3 structure type is derivable through a series of maximal group-subgroup relations either from the ReO_3 ($Pm\bar{3}m$, $cP4$) or from the Mg structure type ($P6_3/mmc$, $hP2$).^[14] Thus, focusing on the second aristotype (Mg), VF_3 can be regarded as

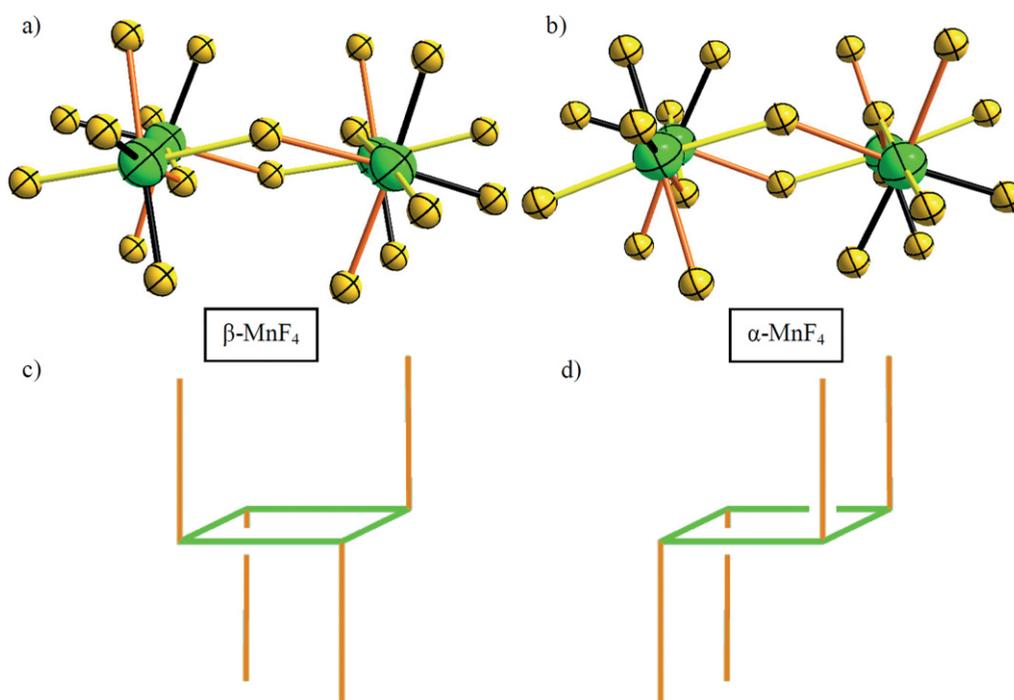


Figure 2. Sections of the crystal structures of β - MnF_4 (a) and α - MnF_4 (b) showing the connection of Mn atoms by μ -bridging F atoms to rings. The side views are both drawn as central projections. Note that these rings are further connected by μ -bridging F atoms indicated by yellow and orange bonds. Terminally bound F atoms are indicated by black bonds. Isotropic displacement ellipsoids are shown with arbitrary radii. (c) and (d): Schematic sketches for the rings in β - MnF_4 and α - MnF_4 , respectively, that show the different orientation of the orange bonds on the rings (in green) containing the four Mn atoms.

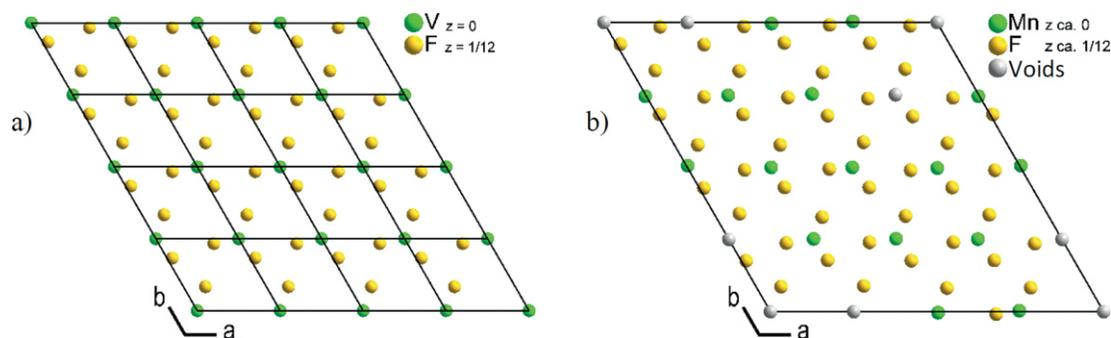


Figure 3. (a) A section of the crystal structure of VF_3 projected along the c axis. Sixteen unit cells are drawn to highlight the $4a \times 4a$ relationship to the unit cell of $\beta\text{-MnF}_4$. V atoms are drawn at a height of $z = 0$, F atoms at $z = 1/12$. (b) A section of the crystal structure of $\beta\text{-MnF}_4$ projected along the c axis. Mn atoms are drawn at a height of $z \approx 0$, F atoms at $z \approx 1/12$. Unoccupied metal sites relative to VF_3 are marked with grey spheres.

defect variant of the NiAs structure type. Therefore, the F atom substructure of VF_3 has the topology of a hexagonal-closest packing of spheres in which one third of the octahedral voids are occupied by V atoms. The stacking sequence along the c axis is given by $A\gamma_{1/3}B\gamma'_{1/3}A\gamma''_{1/3}B\gamma'''_{1/3}A\gamma''''_{1/3}B\gamma''''_{1/3}A$. In the γ layers the V atoms are arranged in such a way, that each V atom is surrounded by six empty octahedral voids (Figure 3a). In this way, the V atoms span 3^6 nets parallel to (001) similar to the closed packed layers constituted by the F atoms but with an edge length scaled up by a factor of $\sqrt{3}$.

Deriving the VF_3 structure type from the aristotype ReO_3 is also simple. If the coordination octahedra in the ReO_3 structure type are rotated around one of the space diagonals of the unit cell, the void in the center shrinks and more dense crystal structures are obtained, for example for the compounds MF_3 ($M = \text{Ga}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$). They differ in how much the coordination octahedra are rotated around the threefold symmetry axis in comparison to the ReO_3 structure type, where the angle is 0° . For FeF_3 a (pressure dependent) rotation angle of circa 17° has been reported, whereas for VF_3 it is circa 18° . For $\beta\text{-MnF}_4$ the rotation angle is difficult to determine as more degrees of freedom for the coordination octahedra around the Mn atoms are present. The rotation angle is circa 22 to 25° .

As stated above, the F atoms of the crystal structure of $\beta\text{-MnF}_4$ are arranged in a manner similar to hexagonal-closest packing with each F atom being surrounded by twelve other F atoms in the shape of anticuboctahedra. As expected, the Mn atoms reside very close to the centers of the square faces of the anticuboctahedra, that is close to the idealized octahedral positions. The terminally bound F atoms are thus surrounded by five empty octahedral voids and one Mn atom, whereas the μ -bridging F atoms are surrounded by four empty octahedral voids and two Mn atoms. Within the hexagonal-closest packed arrangement of F atoms, the Mn atoms occupy one quarter of the octahedral voids. Thus, $\beta\text{-MnF}_4$ is a defect NiAs structure variant with the stacking sequence $A\gamma_{1/4}B\gamma'_{1/4}A\gamma''_{1/4}B\gamma'''_{1/4}A\gamma''''_{1/4}B\gamma''''_{1/4}A$. Within the layers of the Mn atoms, four octahedral voids, which are occupied in the VF_3 structure, are grouped together in the shape of a “star” with approximate D_{3h} symmetry, that is, one void resides in the center of the “star” with three voids as “rays”

around it (Figure S9, Supporting Information). The voids are highlighted in Figure 3b by grey spheres.

Looking along the c axis of the crystal structure, channels of empty F_6 -octahedra are visible (Figure 4).

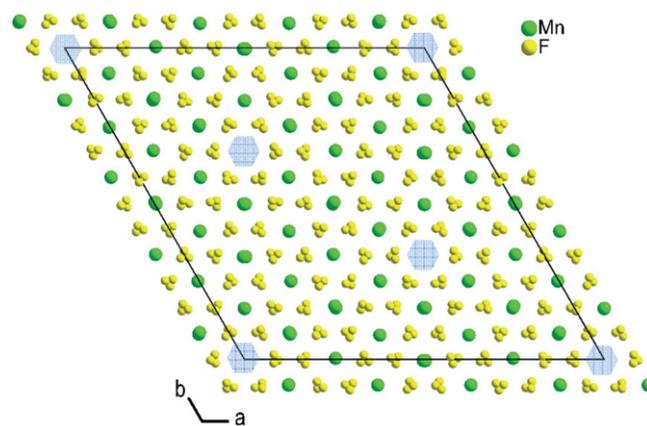


Figure 4. Projection of the crystal structure of $\beta\text{-MnF}_4$ along the c axis, empty channels highlighted in pale blue.

As mentioned above, the crystal structures of VF_3 and $\beta\text{-MnF}_4$ are related by the formation of a $4a \times 4a$ superstructure and leaving some sites of the metal ions unoccupied in order to meet the composition. Using the lattice parameters of VF_3 ,^[15,16] those of $\beta\text{-MnF}_4$ can be estimated and the agreement to the experimentally observed ones is reasonable (Table 3) considering the different size of the metal ions.

Table 3. Lattice parameters calculated from VF_3 for the $4a \times 4a$ superstructure and comparison to observed ones of $\beta\text{-MnF}_4$.

Lattice parameter	Calculated from VF_3 structure	Observed for $\beta\text{-MnF}_4$
$a / \text{\AA}$	20.672	19.390(3)
$c / \text{\AA}$	13.438	12.940(3)
$V / \text{\AA}^3$	4973.1	4213.3

The structural relationship to VF_3 and the arrangement of the voids on the Mn atom sites is shown in Figure 3. Additionally, a Bärnighausen-tree of the symmetry relation is depicted in Figure 5.

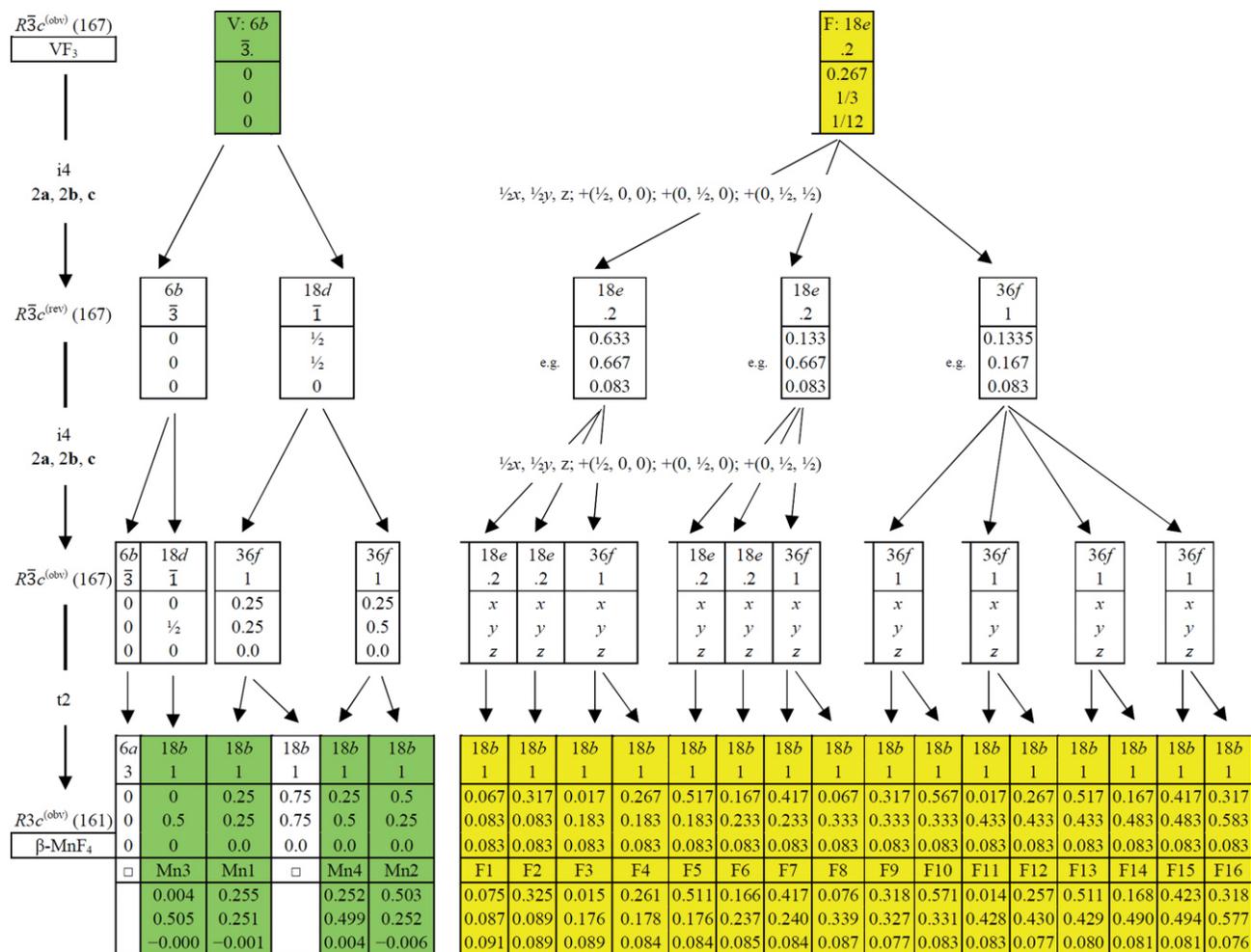


Figure 5. Bärnighausen-tree and coordinates for the symmetry relation of VF_3 to $\beta\text{-MnF}_4$. Green background for metal atom sites, yellow background for F atom sites.

While the symmetry relation between VF_3 and $\beta\text{-MnF}_4$ is evident, there is no group-subgroup relation between α - and $\beta\text{-MnF}_4$.

Photochemical Synthesis of $\beta\text{-MnF}_4$ and Powder X-ray Diffraction

When we repeated the room temperature synthesis of MnF_4 according to *Mazej*^[13] from the reaction of MnF_2 with F_2 in aHF under UV-irradiation, we were surprised to obtain $\beta\text{-MnF}_4$ in phase pure form as evidenced by powder X-ray diffraction (Figure 6).

Using the atomic coordinates and lattice parameters obtained from the single crystal structure determination as starting parameters for the Rietveld refinement (see Table S1, Supporting Information for details), the lattice parameters of $\beta\text{-MnF}_4$ are determined to $a = 19.566(3)$, $c = 12.984(2)$ Å, $V = 4304(1)$ Å³, $T = 298$ K.

IR and Raman Spectroscopic Investigations

Figure S8 (Supporting Information) shows a Raman spectrum and Figure S9 (Supporting Information) shows the IR

spectrum of the obtained $\beta\text{-MnF}_4$. The Raman spectrum is in well agreement with the literature.^[13] As can be seen from the spectra, no bands are present in the range from 4000 to 800 cm^{-1} , indicating the absence of moisture, HF, as well as O_2^+ containing compounds such as $(\text{O}_2)_2[\text{MnF}_6]$ or $\text{O}_2[\text{Mn}_2\text{F}_9]$.^[17,18] The band at 655 cm^{-1} in the Raman spectrum could indicate the presence of minute amounts of MnF_3 . Table S2 (Supporting Information) holds our tentative band assignments for the IR and Raman spectrum.

Thermal Decomposition

According to the literature, MnF_4 decomposes only above 320 °C, rapidly above 360 °C into MnF_3 and F_2 .^[12] A sample of $\beta\text{-MnF}_4$ powder with a mass 102.05 mg was heated inside a corundum boat under flow of Ar with a rate of 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ to 400 °C. We observed a mass loss of 28.31 mg (27.7%). This mass loss corresponds to F_2 according to the following reaction equation, for which a mass loss of 29.0% is calculated. Additionally, a powder X-ray diffraction pattern recorded after cooling the sample back to room temperature showed only MnF_2 as the leftover. Another sample of 19.14 mg was decom-

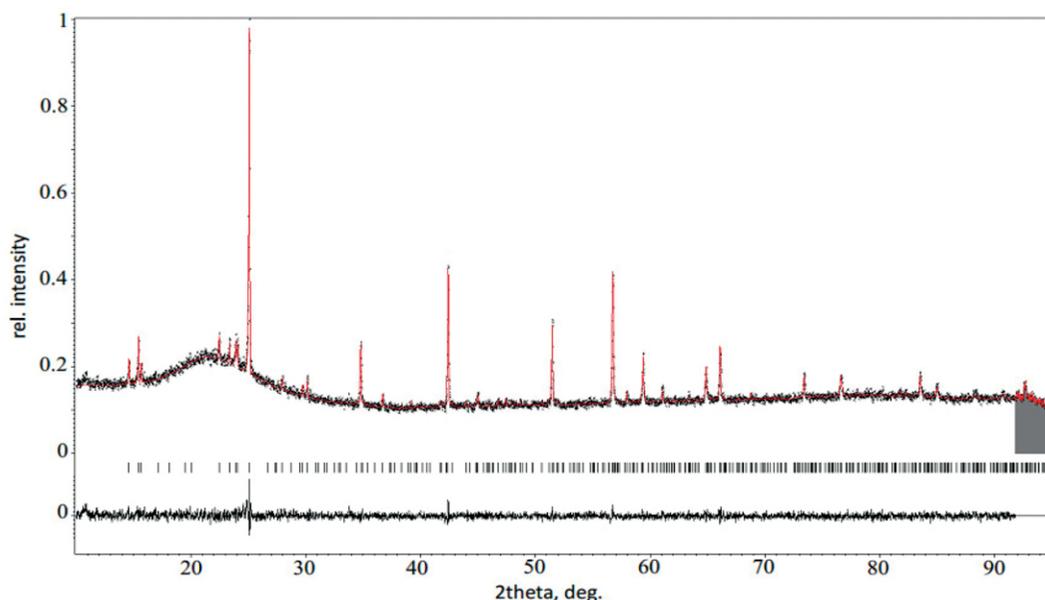


Figure 6. Observed (black) and calculated powder X-ray pattern of β - MnF_4 after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. The grey-shaded area was excluded from the refinement because the intensity is affected by the collimator. $R_p = 0.0312$, $R_{wp} = 0.0395$ (not corrected for background), $S = 1.00$.

posed with a heating rate of $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ inside a corundum crucible using a TGA instrument. Figure S10 (Supporting Information) shows the obtained thermogram. A first decomposition step is visible at circa $170 \text{ }^\circ\text{C}$ with only a minute mass loss, while the major mass loss starts at circa $320 \text{ }^\circ\text{C}$, which agrees to literature reports.^[12]

In contrast to the literature report,^[12] we observe the formation of MnF_2 and not MnF_3 in the thermal decomposition of MnF_4 , which can be described by the following reaction equation:



Magnetic Measurements

Temperature-dependent DC-magnetic data of the β - MnF_4 powder sample were recorded with the VMS option of a physical property measurement system (ppms). The temperature dependent scans from 2 to 300 K were taken with applied fields of 1 T. The collected data were corrected with respect to the diamagnetic moment of the sample holder, as well as to the diamagnetic contribution ($\chi_{\text{dia}} = -5.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) of the sample derived from Pascal constants. The result is the net paramagnetic data. The sample behaves Curie-like in the range from 300 to 45 K (Figure 7).

At a temperature of 43 K the course of the magnetization shows a kink which is observed even more pronounced in a second sample of β - MnF_4 . The kink is quite likely due to the presence of MnF_3 as an antiferromagnetic magnetic impurity since the compound has a reported Néel-temperature of 43 K.^[19] A Curie–Weiss-fit using the data above 43 K leads to a magnetic moment of 4.27 Bohr magnetons (BM) and to a Weiss-temperature of $\theta = -13.5 \text{ K}$. The theoretical value for a

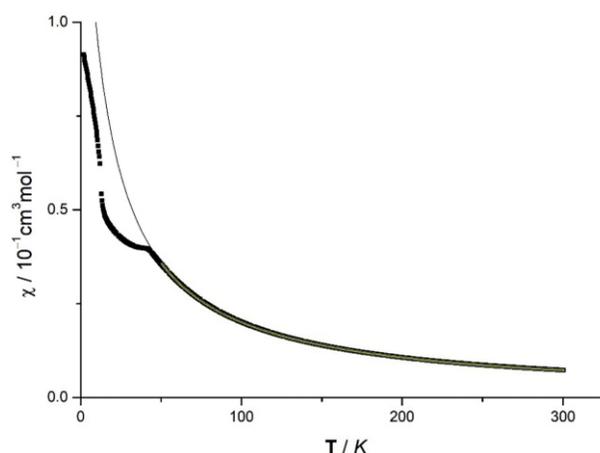


Figure 7. Plot of the recorded molar susceptibility of β - MnF_4 vs. the temperature. Black boxes indicate measured data points, the yellow line is the Curie–Weiss-fit, and the black line is the extrapolation of the Curie–Weiss-fit below 43 K.

Mn^{IV} ion is 3.87 BM. Klemm and co-workers reported averaged values of 3.8 BM and $\theta = -10 \text{ K}$.^[1,2] The known hexafluoromanganate(IV) CaMnF_6 shows a well agreeing magnetic moment,^[20] whereas the larger value observed by us is likely due to the presence of MnF_3 as for a Mn^{III} ion 4.90 BM are expected.

CHARDI Calculations

We applied the charge distribution method (CHARDI) introduced by Hoppe^[21] and co-workers as implemented in the program CHARDI2015^[22] to validate the assignment of the coordination numbers as well as the oxidation states based on the

Table 4. Motifs of mutual adjunction, effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR) (in Å) for α -MnF₄, calculated based on the crystal structure data from Müller and Serafin.^[19]

	F1	F2	F3	F4	C. N.	ECoN	MEFIR
Mn1	2/2 1.845(2), 1.948(1)	2/2 1.845(2), 1.948(1)	1/1 1.697(1)	1/1 1.704(1)	6	5.36	0.583
C. N.	2	2	1	1			
ECoN	1.95	1.95	1.0	1.0			
MEFIR	1.274	1.273	1.145	1.150			

structure solution and refinement. We used the crystal structure data determined here as input parameters. The results are summarized in Table S3 (Supporting Information). The CHARDI calculation supports the assignment of the oxidation states +IV and –I to the Mn and F atoms, respectively. The calculated mean fictive ionic radii (MEFIR) of the Mn (0.66 Å) and the F atoms (1.07 Å to 1.19 Å) are in line with the Shannon crystal radii of Mn^{IV} with coordination number six (0.67 Å) and F(–I) with coordination number two (1.15 Å).^[23] The calculated charge distribution is virtually identical to the expected charges based on the oxidation states as given in Table S3.

Therefore, the CHARDI calculations demonstrate that with our structural model a valid, valence-balanced description of β -MnF₄ is possible. The calculated effective coordination numbers (ECoN) of the F atoms agree well with the coordination numbers assigned by our structure analysis. In case of the Mn atoms the ECoN yields an effective coordination between 5.3 and 5.4 compared to the coordination number 6 assigned by our structure analysis. The reduced ECoN of the Mn atoms thus reflects the distortion of their octahedral coordination by the F atoms as discussed in the structure description.

MAPLE Calculations

To estimate the Madelung parts of the lattice energy and compare the two polymorphs of MnF₄, MAPLE calculations were carried out using MAPLE 4.0.^[24–28] As a starting value for the radii of the fluoride ions 1.145 Å was chosen, as published by Shannon.^[23] Table 4 holds the results for α - and Table 5 for β -MnF₄.

The Madelung constant of α -MnF₄ is calculated as 12.6550 and the Coulomb part of the lattice energy amounts to 10359 kJ·mol^{–1}, while the obtained values for β -MnF₄ are

Table 5. Motifs of mutual adjunction, effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR) (in Å) for β -MnF₄. Atomic distances omitted for the sake of clarity.

	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	C. N.	ECoN	MEFIR
F1	0/0	1/1	0/0	0/0	1	1.0	1.146
F2	0/0	0/0	1/1	0/0	1	1.0	1.146
F3	0/0	1/1	0/0	0/0	1	1.0	1.145
F4	1/1	0/0	1/1	0/0	2	1.96	1.271
F5	0/0	1/1	0/0	1/1	2	1.96	1.273
F6	1/1	1/1	0/0	0/0	2	1.94	1.270
F7	0/0	1/1	1/1	0/0	2	1.94	1.268
F8	1/1	0/0	0/0	0/0	1	1.0	1.149
F9	1/1	0/0	0/0	0/0	1	1.0	1.145
F10	0/0	1/1	0/0	1/1	2	1.92	1.273
F11	1/1	0/0	1/1	0/0	2	1.97	1.270
F12	0/0	0/0	0/0	1/1	1	1.0	1.145
F13	0/0	0/0	1/1	1/1	2	1.95	1.270
F14	1/1	0/0	0/0	1/1	2	1.97	1.275
F15	0/0	0/0	1/1	0/0	1	1.0	1.145
F16	0/0	0/0	0/0	1/1	1	1.0	1.150
C. N.	6	6	6	6			
ECoN	5.37	5.36	5.43	5.32			
MEFIR	0.580	0.583	0.587	0.577			

12.6144 and 10362 kJ·mol^{–1}. Comparing the Coulomb parts of the lattice energy of α - and β -MnF₄ one sees a striking similarity despite the large differences in unit cell volume of the two crystal structures. However, due to the rather close structural relation of the two compounds, such a similarity may be expected.

Quantum Chemical Calculations

We carried out full optimization of the lattice parameters and atom positions in β -MnF₄ at the DFT-PBE0/TZVP level

Table 6. Calculated lattice parameters, cell volumes, total energies, and energy differences for different magnetic orderings in β -MnF₄. The energy difference is given per formula unit.

Spin arrangement ^{a)}	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	Total energy per unit cell (DFT/TZVP at 0 K) /Ha	Absolute energy difference / J·mol ^{–1}
FM	19.891	13.121	4495.9	–37201.500711	0 (reference)
AFM (S1)	19.894	13.119	4496.7	–37201.501772	–38.69
AFM (S2)	N/A ^{b)}	N/A ^{b)}	N/A ^{b)}	N/A ^{b)}	N/A ^{b)}
AFM (S3)	19.893	13.119	4496.0	–37201.501820	–40.44
AFM (S4)	19.893	13.121	4497.1	–37201.501963	–45.65
AFM (S5)	19.894	13.120	4496.6	–37201.502306	–58.16
AFM (S6)	19.893	13.120	4496.5	–37201.503368	–96.89
AFM (S7)	19.893	13.119	4496.0	–37201.502215	–54.84
Experiment	19.390(3)	12.940(3)	4213.3(14)	–	–

a) FM = ferromagnetic, AFM = antiferromagnetic (number corresponds to Figure S1–S8 in Supporting Information). b) N/A = calculation resulted in convergence problems.

of theory using the CRYSTAL17 software.^[29] Due to lack of experimental data on magnetic ordering in β -MnF₄ we calculated several simple spin ordering patterns, which required neither using a supercell nor lowering the existing symmetry of the crystal structure. The details are summarized in Table 6 (see also Supporting Information for graphical representation of spin ordering).

As it is seen from Table 6, in all cases independent from the selected spin ordering scheme we found good correspondence between the experimentally observed and calculated lattice parameters and volumes. In general, the calculated values are slightly overestimated with the following relative differences: lattice parameter *a* circa 2.6%, *c* circa 1.4%, cell volume circa 6.7%. The correspondence of the experimentally determined and the calculated atom distances is also very good, with slight overestimation of less than 2% of the calculated ones (see Table 7). The calculations also nicely reproduce the three different observed Mn–F bond length ranges.

Table 7. Experimentally observed and calculated atom distances in β -MnF₄. The calculated AFM (S6) variant was used for comparison.

Bond length	SC XRD at 100 K /Å	DFT-PBE0/TZVP at 0 K /Å
Mn–F _{terminal}	1.691(6)•••1.704(5)	1.69•••1.70
Mn– μ -F _{equatorial}	1.930(6)•••1.961(6)	1.96•••1.98
Mn– μ -F _{axial}	1.835(6)•••1.848(6)	1.85•••1.86

Conclusions

β -MnF₄ can be synthesized from the reaction of MnF₂ with F₂ in aHF under UV-irradiation. The compound is obtained as a purple powder in phase-pure form with lattice parameters *a* = 19.566(3), *c* = 12.984(2) Å, *V* = 4304(1) Å³, *T* = 298 K. IR and Raman spectroscopy show it to be free of moisture, HF and O₂⁺ containing compounds; however, magnetic measurements show the presence of MnF₃ as an antiferromagnetic impurity. The crystal structure of β -MnF₄ was determined on single crystals obtained previously. β -MnF₄ crystallizes in the non-centrosymmetric space group *R*3*c* with the lattice parameters *a* = 19.390(3), *c* = 12.940(3) Å, *V* = 4213.3(14) Å³, *Z* = 72, *T* = 100 K. It can be regarded as a 4*a* × 4*a* superstructure of the VF₃ (FeF₃) structure type. The F atoms are thus arranged in a manner similar to hexagonal-closest packing where the Mn atoms occupy one quarter of the octahedral voids. Within the layers of the Mn atoms, four octahedral voids which are occupied in the VF₃ structure are grouped together in the shape of a “star” with approximate *D*_{3*h*} symmetry, that is, one void resides in the center of the “star” with three voids as “rays” around it. Despite the structural similarities of α - and β -MnF₄, there is no group subgroup relation between the two structures. In both polymorphs each Mn atom is coordinated by two *cis*-bound terminal F atoms, two *cis*-bound μ -F atoms, and two *trans*-bound μ -F atoms, however, the arrangement is different between the two. The μ -bridging F atoms span a three-dimensional infinite network structure which can be described by the Niggli formula $\frac{3}{\infty}[\text{MnF}_{4/2}\text{F}_{2/1}]$.

Experimental Section

Caution! aHF, F₂, and UV light may be dangerous to untrained, unexperienced or unskilled personnel. Skin contact to one of the polymorphs MnF₄ will likely hurt due to oxidation and HF burns.

Synthesis of β -MnF₄: The synthesis of MnF₄ was carried out similar to the literature.^[13] A previously passivated FEP tube was charged with MnF₂ (342.9 mg, 3.7 mmol) and sealed with a stainless steel valve. Approximately 3 mL anhydrous HF were distilled in the reaction vessel. After addition of 3 bars of fluorine, the vessel was illuminated by UV-C light for 14 d. Then, the residual fluorine and the HF were pumped-off at –40 °C and the remaining powder was transferred into another passivated FEP tube. After addition of 3 mL HF and 2 bars of fluorine the vessel was again illuminated by UV-C light for 6 d. The residual fluorine and HF were pumped-off again (–40 °C) and the purple MnF₄ was transferred into a glovebox (Argon 5.0, Praxair) for sample preparation.

Single Crystal X-ray Diffraction: A crystal of β -MnF₄ was selected under pre-dried perfluorinated oil and mounted using a MiTeGen loop. Intensity data of a suitable crystal were recorded with a STADIVARI diffractometer (Stoe & Cie). The diffractometer was operated with Mo-*K*_α radiation (0.71073 Å, microfocus source) and equipped with a Dectris PILATUS 300K detector. Evaluation, integration and reduction of the diffraction data was carried out using the X-Area software suite.^[30] Multi-scan and numerical absorption corrections were applied with the modules X-Red32 and LANA modules of the X-Area software suite.^[31,32] The structure was solved with dual-space methods (SHELXT-2014/5) and refined against *F*² (SHELXL-2018/3).^[33,34] All atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The highest residual electron density after the final refinement was located at 0.52 Å from the Mn4 atom. Refining the crystal structure leads to Flack parameters of 0.4(1) by classical fit to all intensities or 0.28(15) by Parsons’s method. Refinement as an inversion twin leads to a twin component of 0.20(8) without significant improvement of the structure model.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository number CCDC-1959199 (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

The powder X-ray diffraction pattern was recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in Debye–Scherrer setup. The diffractometer was operated with Cu-*K*_{α1} radiation (1.5406 Å, Ge(111) monochromator) and equipped with a Mythen1K detector. The sample was measured in a sealed 0.3 mm glass capillary (Hilgenberg) and sample preparation was carried out in a glove box under argon (5.0, Praxair) atmosphere. The evaluation of the powder X-ray patterns was carried out with the WinXPow 3.07 software package.^[35] Rietveld refinement was performed with Jana2006.^[36]

Quantum-chemical Calculations: The quantum-chemical spin-polarized calculations of β -MnF₄ were carried out using the CRYSTAL17 software at the DFT-PBE0/TZVP level of theory.^[29] Both the atomic positions as well as the lattice parameters were fully optimized using the PBE0 hybrid density functional method.^[37,38] Triple-zeta-valence + polarization (TZVP) level basis sets were derived from the molecular Karlsruhe basis sets.^[39] The reciprocal space was sampled using a Monkhorst-Pack-type 4 × 4 × 4 k-point grid.^[40] For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance fac-

tors of 8, 8, 8, 8, and 16 were used. Default optimization convergence thresholds and DFT integration grids were applied in all calculations.

IR and Raman Spectroscopy: The IR spectrum was recorded on a Bruker alpha FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectrometer was located inside a glovebox (MBraun) under argon atmosphere. The spectra were processed with the OPUS software package.^[41]

Raman spectra were recorded with a confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 785 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution $< 1\text{ cm}^{-1}$).^[42] The sample was placed into a flame dried borosilicate glass capillary.

Magnetic Measurements: The magnetic data were recorded using the VSM option of the physical property measurement system (Dynacool Quantum design). The standard VSM setting with peak amplitude of 2 mm, and frequency of 40 Hz was used. Data were collected in the temperature range from 2 to 300 K. The applied magnetic field was 1 T. The sample was stored in a standard polypropylene sample holder, which was mounted on a brass halfpipe.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): It contains details on powder X-ray diffraction, quantum-chemical calculations, IR and Raman spectroscopy, CHARDI calculations, additional figures of the crystal structure, and thermogravimetric analysis.

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funding and Prof. Dr. U. Müller, Marburg, for comments, suggestions, and helpful discussions.

Keywords: Fluorine; Manganese; Manganese tetrafluoride; IR spectroscopy, Raman spectroscopy

References

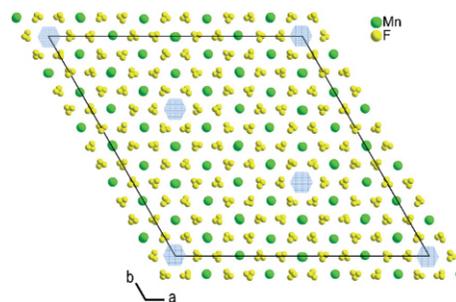
- [1] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 429–429.
- [2] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *658*, 1–5.
- [3] H. Roesky, O. Glemser, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 920–921.
- [4] H. W. Roesky, O. Glemser, K.-H. Hellberg, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 2046–2048.
- [5] T. L. Court, M. F. A. Dove, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 726–726.
- [6] R. Hoppe, B. Müller, J. Burgess, R. D. Peacock, R. Sherry, *J. Fluorine Chem.* **1980**, *16*, 189–191.
- [7] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1886**, *103*, 202–205.
- [8] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3721–3722.
- [9] B. G. Müller, M. Serafin, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1987**, *42*, 1102–1106.
- [10] K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1217–1219.
- [11] E. G. Rakov, S. V. Hustov, V. V. Ostropikov, *Z. Neorg. Khimii* **1989**, *43*, 533–537.
- [12] M. Adelmhelm, E. Jacob, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *54*, 21–21.
- [13] Z. Mazej, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 75–80.
- [14] U. Müller, *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2017**.
- [15] K. H. Jack, V. Gutmann, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 246–249.
- [16] P. Daniel, A. Bulou, M. Leblanc, M. Rousseau, J. Nouet, *Mater. Res. Bull.* **1990**, *25*, 413–420.
- [17] R. A. Bougon, K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *30*, 237–239.
- [18] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1981**, *17*, 409–421.
- [19] E. O. Wollan, H. R. Child, W. C. Koehler, M. K. Wilkinson, *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 1132–1136.
- [20] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 269–275.
- [21] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105–122.
- [22] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 317–321.
- [23] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys. Diffraction. Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [24] R. Hübenthal, *MAPLE Version 4.0*, Gießen, **1993**.
- [25] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95–106.
- [26] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25–34.
- [27] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 196–206.
- [28] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7–16.
- [29] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Cavalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, e1360.
- [30] X-Area, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2018**.
- [31] X-RED32, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2018**.
- [32] LANA - Laue Analyser, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2019**.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [35] STOE WinXPOW, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [36] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [38] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [39] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [40] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [41] OPUS V7.2, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [42] VistaControl, Spectroscopy and Imaging GmbH, Warstein, Germany, **2018**.

Received: February 1, 2020

Published Online: ■

F. Kraus,* S. I. Ivlev, J. Bandemehr, M. Sachs, C. Pietzonka,
M. Conrad, M. Serafin, B. G. Müller 1–10

Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride β -
 MnF_4



SUPPORTING INFORMATION

Title: Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride β -MnF₄
Author(s): F. Kraus,* S. I. Ivlev, J. Bandemehr, M. Sachs, C. Pietzonka, M. Conrad, M. Serafin, B. G. Müller
Ref. No.: z202000048

Content

Powder X-ray diffraction.....	2
Quantum-chemical calculations	3
IR and Raman spectroscopy	7
CHARDI Calculations.....	8
Additional Figures of the Crystal Structure.....	9
Thermogravimetric Analysis.....	9
Literature.....	10

Powder X-ray diffraction

Table S1. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of β -MnF₄.

Formula	MnF ₄
Molar mass / g·mol ⁻¹	98.2
Space group (No.)	R3c (161)
<i>a</i> / Å	19.566(3)
<i>c</i> / Å	12.984(2)
<i>V</i> / Å ³	4304.9(11)
<i>Z</i>	72
Pearson symbol	<i>h</i> R360
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.636
Color of the powder	purple
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$, $2\theta_{step}$ / °	10, 95.4, 0.015
No. of data points	5695
No. of parameters	91
No. of restraints	0
No. of constraints	1
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.00
<i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i>	3.12, 3.95
<i>cR_p</i> , <i>cR_{wp}</i> *	49.43, 30.81
<i>R_B</i> (<i>I</i>)	7.32
$\Delta\theta_{max}$, $\Delta\theta_{min}$ / e·Å ⁻³	0.41, -0.47

* Background-corrected *R*-factors

Quantum-chemical calculations

The following series of figures shows the spin ordering patterns used in the spin-polarized quantum-chemical calculations of β -MnF₄. The arrows show only the signs of the spin used in the calculation and are not related to the mutual geometrical orientations of the spin momentum. The selected manganese atoms correspond to Figures 2a and 2c (see Main Text).

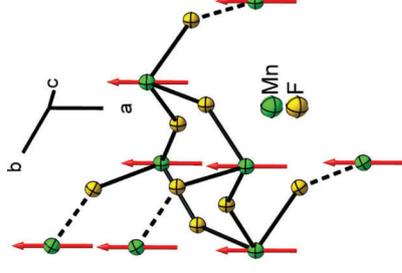


Figure S1. Ferromagnetic spin ordering.

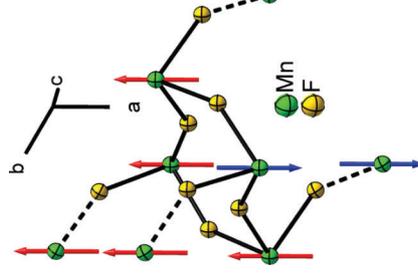


Figure S2. Antiferromagnetic spin ordering, type 1.

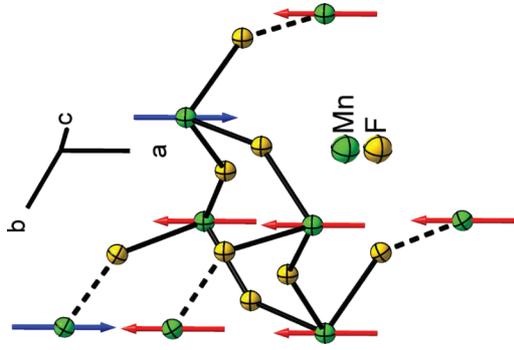


Figure S3. Antiferromagnetic spin ordering, type 2.

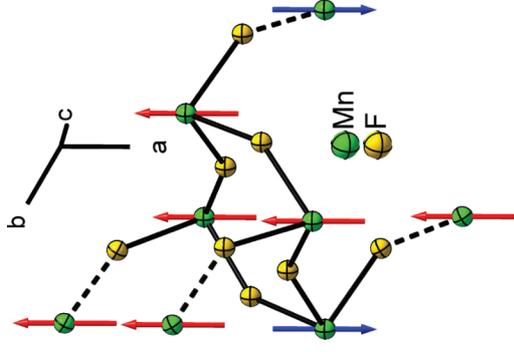


Figure S5. Antiferromagnetic spin ordering, type 4.

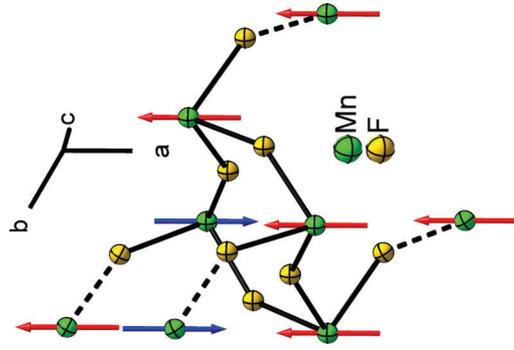


Figure S4. Antiferromagnetic spin ordering, type 3.

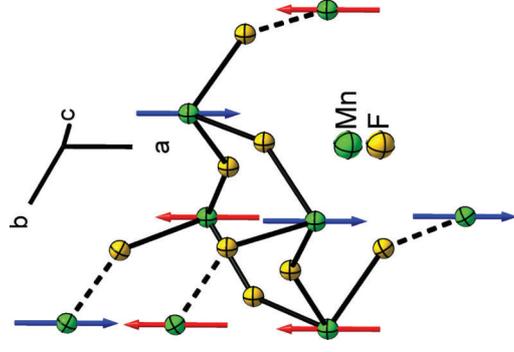


Figure S6. Antiferromagnetic spin ordering, type 5.

IR and Raman spectroscopy

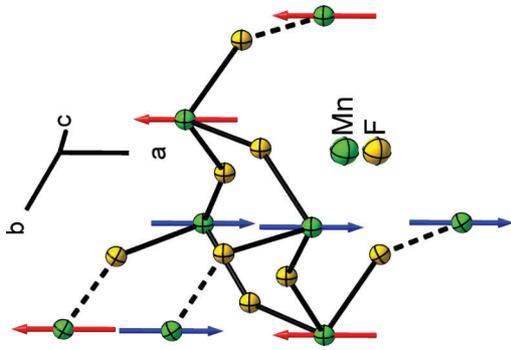


Figure S7. Antiferromagnetic spin ordering, type 6.

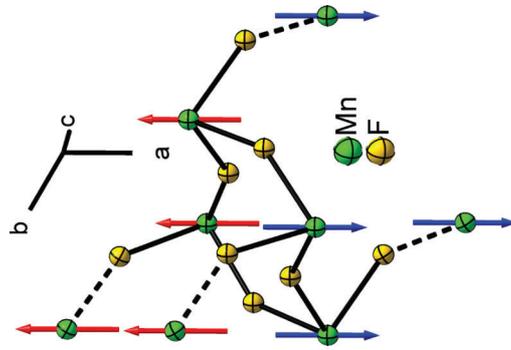


Figure S8. Antiferromagnetic spin ordering, type 7.

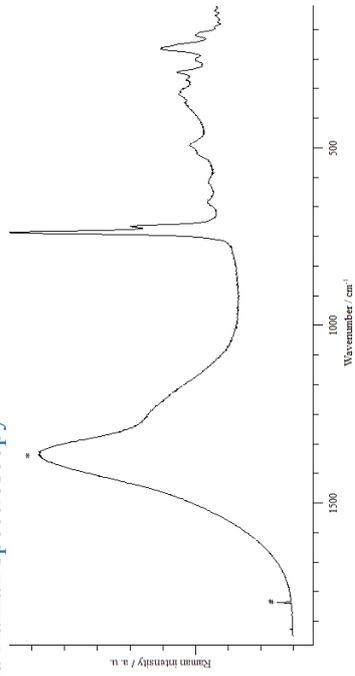


Figure S8. Raman spectrum of β - MnF_4 . Raman spectra were recorded with a confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 785 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution $< 1 \text{ cm}^{-1}$; range 50 to 9000 cm^{-1}). No bands were detected above 2000 cm^{-1} . The band marked with # is a detector artifact, the broad band marked with * is due to the borosilicate ampule.

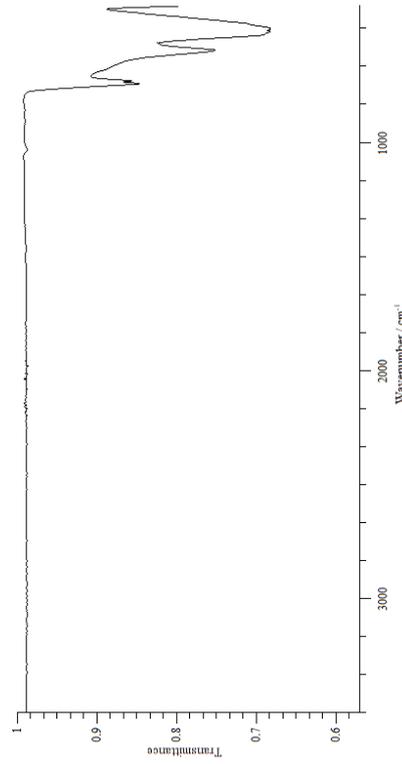


Figure S9. IR spectrum of β - MnF_4 measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

Table S2. Raman and infrared vibrations of β - MnF_4 and comparison to the literature.

Raman	IR ^[6]	Vibrations ^[1]	β - MnF_4 ^[2]
737	740		744 (Raman), 738 (IR)
721	729		
655		$\nu(\text{IR}, F_{1g})$: 620	
595	594	$\nu(\text{Raman}, A_{1g})$: 592	~ 600 (Raman)
518	513		450–550 (IR)

492	498	503 (Raman)
374		397 (Raman)
350		
341		$\delta(\text{IR } F_{1u})$: 335
307		$\delta(\text{Raman}, F_{2g})$: 308
286		
252		
220		
182		

[a] No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument.

CHARDI Calculations

Table S 3. Results of CHARDI calculations of $\beta\text{-MnF}_4$ (*R3c, #R360*). Coordination number (C.N.) as discussed above, effective coordination number (ECoN), mean fictive ionic radius (MEFIR), assigned oxidation state based on structure-chemical reasoning, and calculated charge distribution (CHARDI).

Atom	C.N.	ECoN	MEFIR / Å	Oxidation state	CHARDI
Mn(1)	6	5.32	0.66	+IV	+3.99
Mn(2)	6	5.31	0.66	+IV	+4.02
Mn(3)	6	5.38	0.66	+IV	+4.02
Mn(4)	6	5.26	0.66	+IV	+3.97
F(1)	1	1.00	1.07	-I	-1.00
F(2)	1	1.00	1.07	-I	-1.00
F(3)	1	1.00	1.07	-I	-1.00
F(4)	2	1.95	1.19	-I	-1.00
F(5)	2	1.95	1.19	-I	-1.00
F(6)	2	1.94	1.19	-I	-1.00
F(7)	2	1.94	1.19	-I	-1.00
F(8)	1	1.00	1.07	-I	-1.00
F(9)	1	1.00	1.07	-I	-1.00
F(12)	1	1.00	1.07	-I	-1.01
F(11)	2	1.96	1.19	-I	-1.00
F(10)	2	1.92	1.19	-I	-1.00
F(13)	2	1.97	1.19	-I	-1.00
F(14)	2	1.96	1.19	-I	-1.00
F(15)	1	1.00	1.07	-I	-1.00
F(16)	1	1.00	1.07	-I	-1.01

Additional Figures of the Crystal Structure

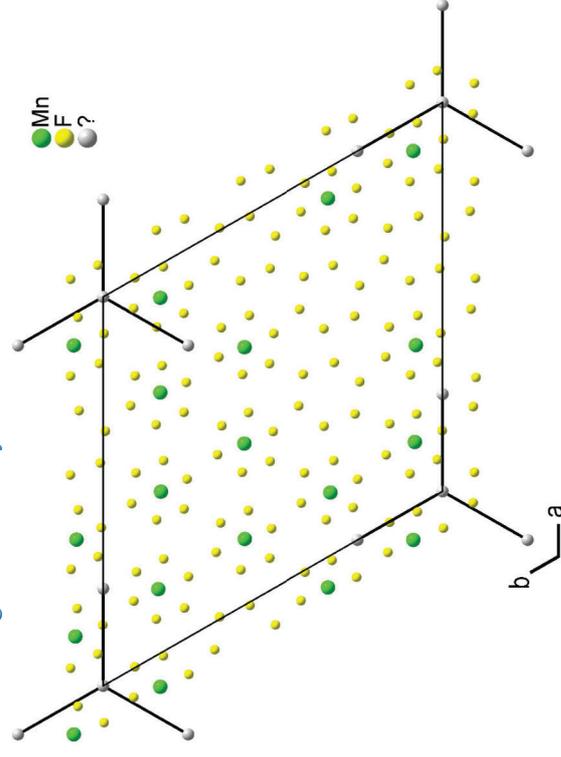


Figure S9. A section of the crystal structure displaying the star-like arrangement of voids in the crystal structure of $\beta\text{-MnF}_4$. Only Mn atoms and voids at height $z \approx 0$ with their next-nearest surrounding of F atoms is shown.

Thermogravimetric Analysis

The thermal decomposition was investigated using $\beta\text{-MnF}_4$ powder obtained from the photochemical preparation. Thermal measurements were done on a DSC-TGA 3 (Mettler Toledo) with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under a stream of nitrogen.

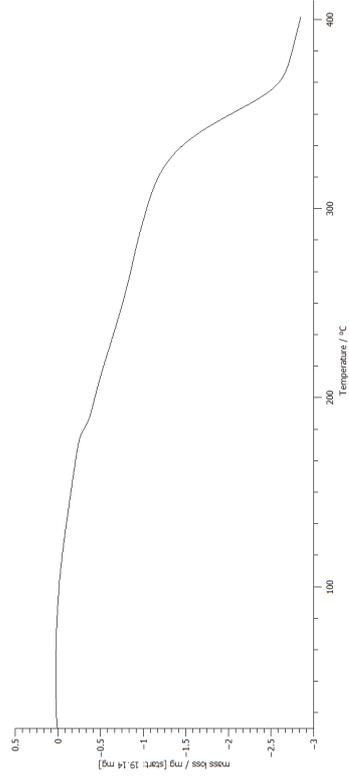


Figure S10. Thermogram of $\beta\text{-MnF}_4$, heating rate 1 K/min, N_2 flow of 30 mL/min, corundum crucible.

Literature

- [1] C. D. Flint, *J. Mol. Spec.* **1971**, *37*, 414–422.
- [2] Z. Mazej, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 75–80.

The Crystal Structure of MnF₃ Revisited

Jascha Bandemehr,^[a] Christiane Stoll,^[b] Gunter Heymann,^[b] Sergei I. Ivlev,^[a] Antti J. Karttunen,^[c]
Matthias Conrad,^[a] Hubert Huppertz,^[b] and Florian Kraus*^[a]

Dedicated to Professor Manfred Scheer on the Occasion of his 65th Birthday

Abstract. We correct the crystal structure of MnF₃, of which the space group was reported as monoclinic *C2/c* (no. 15) with $a = 8.9202$, $b = 5.0472$, $c = 13.4748$ Å, $\beta = 92.64^\circ$, $V = 606.02$ Å³, $Z = 12$, $mS48$, T not given, likely 298 K. In the structure model proposed here, we use a unit cell of one third of the former volume. The ruby red crystals of MnF₃ were synthesized by a high-pressure/high-temperature method, where MnF₄ was used as a starting material. As determined on a single

crystal, MnF₃ crystallizes in the monoclinic space group *I2/a* (no. 15) with $a = 5.4964(11)$, $b = 5.0084(10)$, $c = 7.2411(14)$ Å, $\beta = 93.00(3)^\circ$, $V = 199.06(7)$ Å³, $Z = 4$, $mS16$, $T = 183(2)$ K. The crystal structure of MnF₃ is related by a direct group-subgroup transition to the VF₃ structure-type. We performed quantum chemical calculations on the crystal structure to allow the assignment of bands of the obtained vibrational spectra.

Introduction

Manganese(III) fluoride is a ruby red colored compound, which was first mentioned in 1867.^[1] The first positive proof that pure MnF₃ was synthesized was given in 1900 from *Moissan*.^[2] It can be prepared by fluorination of MnI₂, MnF₂, or (NH₄)₂MnF₅ at 250 °C.^[2–4] In 1957, *Hepworth* and *Jack* published some details about the crystal structure.^[5,6] From powder X-ray data they could deduce a monoclinic cell in space group *C2/c*, which contained twelve Mn and 36 F atoms. Additionally, they reported the coordinates of all atoms. In 1993, *Schrötter* and *Müller* reacted a prefluorinated mixture of SmF₃ and NH₄MnF₃ at 250 °C in an autoclave filled with 100% F₂ at 200 bar. The obtained violet product was sealed in a gold ampoule and heated up to 650 °C for 21–28 days and cooled down with 40 K per day. The ruby red crystals of MnF₃ were collected and the crystal structure was determined on the basis of the previously described one.^[7] According to *Müller* and co-worker, MnF₃ crystallizes with twelve formula units in the unit cell ($a = 8.9202$, $b = 5.0472$, $c = 13.4748$ Å, $\beta = 92.64^\circ$, $V = 606.02$ Å³, $Z = 12$, $mS48$, T likely 298 K) with two crystallographically independent manganese and five independent

fluorine atoms.^[7] Both Mn atoms were coordinated by six fluorine atoms in shapes of distorted octahedra due to the Jahn–Teller effect as the electron configuration of the Mn³⁺ cations is [Ar]3d⁴. The coordination octahedra were connected through corners to each other and built a three-dimensional network.

We serendipitously obtained single crystals of MnF₃ by a high-pressure/high-temperature method, however observed a unit cell volume of only one third of the previously reported one.^[5–7] Here, we present the crystal structure of MnF₃ containing only one symmetry independent Mn and only two symmetry independent F atoms.

Results and Discussion

We synthesized MnF₃ by compressing MnF₄, on which we will report in the near future,^[8] inside a platinum capsule using a multi-anvil press (for details see Experimental Section). Likely, MnF₄ decomposed thermally^[9] to MnF₃ due to the reaction temperature of 500 °C and the released fluorine reacted with the capsule. We obtained ruby red single crystals of MnF₃ beside ruby red powder (see Figure 1) and determined the crystal structure from X-ray diffraction data.

Crystal Structure

The volume of our unit cell is with 199.06(7) Å³ approximately three times smaller than the previously reported one of 606.02 Å³.^[5–7] The lattice parameters determined on a single crystal are $a = 5.4964(11)$, $b = 5.0084(10)$, $c = 7.2411(14)$ Å, $\beta = 93.00(3)^\circ$, $V = 199.06(7)$ Å³, $Z = 4$, $mS16$, $T = 183(2)$ K. Details of the structure solution and refinement are given in Table 1 and the atomic coordinates are given in Table 2. Seven crystallographically independent atoms were required in the previous structure model, whereas in ours only three symmetry independent atoms are necessary (Table 2).

* Prof. Dr. F. Kraus
E-Mail: f.kraus@uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Str. 4
35032 Marburg, Germany

[b] Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 80–82
6020 Innsbruck, Austria

[c] Department of Chemistry and Materials Science
Aalto University
00076 Aalto, Finland

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

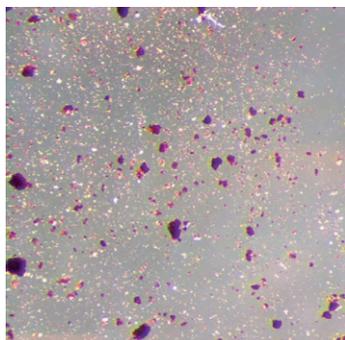


Figure 1. Picture of ruby-red crystals and powder of MnF_3 under a visible light microscope.

Table 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of MnF_3 .

Formula	MnF_3
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	111.94
Space group (no.)	$I2/a$ (15)
a / Å	5.4964(11)
b / Å	5.0084(10)
c / Å	7.2411(14)
β / $^\circ$	93.00(3)
V / Å^3	199.06(7)
Z	4
Pearson symbol	$mS16$
$\rho_{\text{calcd.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.735
μ / mm^{-1}	6.379
Color	ruby red
Crystal appearance	block
Crystal size / mm^3	$0.03 \times 0.03 \times 0.02$
T / K	183(2)
λ / Å	0.71073 (Mo- K_α)
No. of reflections	2863
θ range / $^\circ$	4.951–41.267
Range of Miller indices	$-10 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 9$
Absorption correction	multi-scan
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.7481, 0.6528
R_{int}, R_σ	0.0176, 0.0199
Completeness of the data set	0.994
No. of unique reflections	669
No. of parameters	22
No. of restraints	0
No. of constraints	0
S (all data)	1.101
$R(F)$ [$I \geq 2\sigma(I)$, all data]	0.0182, 0.0196
$wR(F^2)$ [$I \geq 2\sigma(I)$, all data]	0.0457, 0.0464
Extinction coefficient	0.039(4)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.816, -0.716

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for MnF_3 .

Atom	Position	x	y	z	U_{iso} / Å^2
Mn(1)	4d	1/4	1/4	1/4	0.00370(6)
F(1)	4e	1/4	0.13238(15)	0	0.00824(12)
F(2)	8f	0.92805(9)	0.45972(11)	0.19290(7)	0.00797(9)

The previous crystal structure can be transformed from mC to mI via the basis transformation $a_I = -1/3 a_c + 1/3 c_c$, $b_I =$

b_c , $c_I = -2/3 a_c - 1/3 c_c$ and an origin shift of $+1/4$ for x , y , and z (the indices I and c correspond to the mI and mC unit cells, respectively). A comparison of atomic coordinates of the previous crystal structure before and after transformation to mI is shown in Table 3. The lattice parameters after transformation are $a_I = 5.4996$, $b_I = 5.0472$, $c_I = 7.2855$ Å , $\beta_I = 92.69^\circ$ and are comparable to the lattice parameters determined on the single crystal.

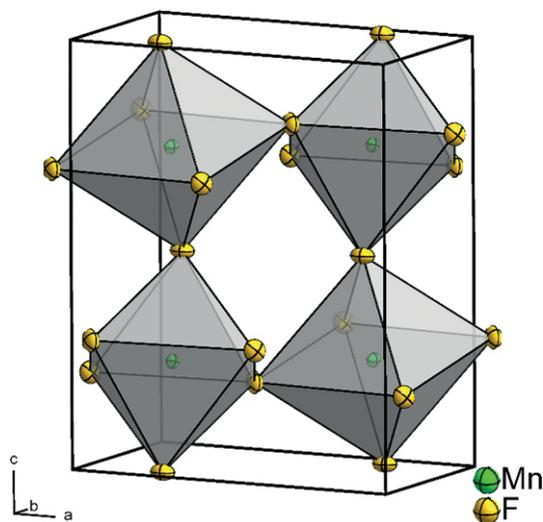
Comparing the atomic coordinates of the previous structure model (Table 3) with those of the new structure model proposed here (Table 2), one recognizes that the previous Mn(1) and Mn(2) atoms are superimposed by the lattice transformation. Also, the atomic coordinates of the previous atoms F(1) and F(5), as well as those of F(2), F(3), and F(4) become alike and correspond to the atoms F(1) and F(2) of the new structure model, respectively. It is interesting to note that this relation has already been recognized by *Hepworth* and *Jack*^[5] and it is unclear why neither they, nor the later report on the single crystal structure, used the smaller unit cell for the structure description.^[7] Thus, the crystal structure of MnF_3 is best described with only three symmetry independent atoms in the smaller mI unit cell instead of seven in the larger mC unit cell.

In the crystal structure of MnF_3 , the Mn(1) atom is surrounded by six fluorine atoms in an octahedron-like shape (Figure 2). The Mn–F distances are $2 \times 1.8124(6)$ Å [Mn(1)–F(2)], $2 \times 1.9037(4)$ Å [Mn(1)–F(1)], and $2 \times 2.0806(6)$ Å [Mn(1)–F(2)] and are given in Table 4. The Mn–F distances are comparable to those reported by *Hepworth* and *Jack* (1.79, 1.91, 2.09 Å) as well as those by *Schrötter* and *Müller* (1.8173, 1.9124, 2.0878 Å).^[5,7] The distortion of the coordination polyhedron around the Mn atom from O_h symmetry may be explained with the Jahn–Teller effect due to the $[\text{Ar}]3d^4$ electronic configuration of the Mn^{3+} ion. The distorted octahedron is vertex-linked to six other MnF_6 octahedra so that all fluorine atoms are coordinated by two Mn atoms. Thus, a three-dimensional network results, which can be described with the Niggli formula $\frac{2}{3}[\text{MnF}_{6/2}]$. The crystal structure can be derived from the VF_3 structure-type as shown in the *Bärnighausen*-tree in Figure 3.

For comparison with the previously reported Coulomb component of the lattice energy of the previous MnF_3 structure model, we carried out MAPLE calculations. The Madelung constant of the current structure model is 8.4054 compared with 8.3311 for the previous one.^[7] The Coulomb component of the lattice energy is now 6442 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and, as may be expected, quite similar to the previously obtained 6437 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[7] The Coulomb energy is in good agreement with the result (6427 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) obtained from the calculated lattice energies of NaMnF_4 (7474 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and NaF (1047 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and deviates only 0.2%.^[11,12] Table 5 lists the motifs of mutual adjacency, effective coordination numbers (ECoN), mean fictive ionic radii (MEFIR), and the calculated charge distribution. Due to the Jahn–Teller distortion and the relatively large Mn(1)–F(2) distance of 2.0806(6) Å , the ECoN values for these two atoms differ slightly from the above described coordination number. The CHARDI calculations show a charge of approximately -1 for the fluorine atoms and, as expected, $+3$

Table 3. Transformation of the atom positions from *mC* to *mI* for the previously reported crystal structure of MnF₃.^[7]

	<i>mC</i>			<i>mI</i>			Respective atom in our structure
Mn(1)	0	0	0	¼	¼	¼	Mn(1)
Mn(2)	0.1671	0.5010	0.3340	0.7510	0.7510	-0.2512	Mn(1), (½ + <i>x</i> , ½ + <i>y</i> , -½ + <i>z</i>)
F(1)	0.1667	0.1053	0.5866	1.2566	0.3554	-0.5034	F(1), (3/2 - <i>x</i> , ½ - <i>y</i> , -½ - <i>z</i>)
F(2)	0.3069	0.7156	0.2448	0.4327	0.9656	-0.3017	F(2), (-½ + <i>x</i> , ½ + <i>y</i> , -½ + <i>z</i>)
F(3)	0.4746	0.2075	0.5777	0.9309	0.4575	-0.8024	F(2), (<i>x</i> , <i>y</i> , -1 + <i>z</i>)
F(4)	0.1472	0.2130	0.9119	1.9266	0.4631	-0.8092	F(2), (1 + <i>x</i> , <i>y</i> , -1 + <i>z</i>)
F(5)	0	0.6272	¼	¾	0.8772	0	F(1), (1 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , - <i>z</i>)

**Figure 2.** Crystal structure of MnF₃. The displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 183 K.**Table 4.** Selected interatomic distances *d* and their multiplicities *m* for MnF₃.

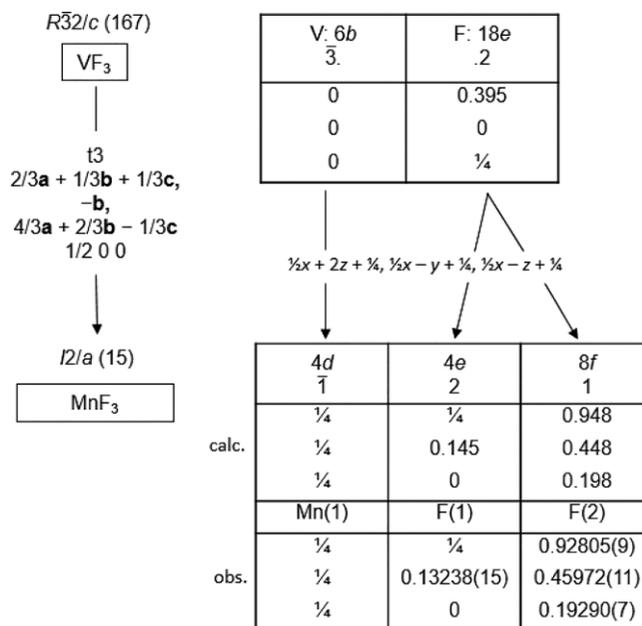
Atom 1	Atom 2	<i>m</i>	<i>d</i> / Å
Mn(1)	F(2)	2	1.8124(6)
	F(1)	2	1.9037(4)
	F(2)	2	2.0806(6)

for the manganese atom. Thus, the assignment of the oxidation states -1 and +3, respectively, is supported.

We also carried out quantum chemical calculations at the DFT-PBE0/TZVP level of theory (for details see Experimental Section) for the crystal structure and obtained optimized lattice parameters *a* = 5.558, *b* = 5.075, *c* = 7.320 Å, β = 92.58°, *V* = 206.26 Å³, *Z* = 4 (*T* = 0 K). The calculated lattice parameters agree well with the experimentally obtained ones and are only slightly larger, which leads to a volume increase of the unit cell of circa 4%. The calculated atomic positions are given in Table 6 and deviate only slightly from the experimentally observed positions (see Table 2). The calculated Mn-F distances are 1.82, 1.92, 2.11 Å and agree well with the respective, experimentally observed atom distances of 1.8124(6), 1.9037(4), 2.0806(6) Å.

Powder X-ray Diffraction

The powdered sample was transferred into a silica-capillary and a powder X-ray diffraction pattern was recorded at 293 K.

**Figure 3.** Bärnighausen-tree which shows the relationship between the VF₃ structure and the MnF₃ structure. Data for VF₃ are from the literature.^[10]

The pattern is shown in Figure 4 and only small impurities of boron nitride, from the crucible that contains the Pt capsule, could be detected. The Rietveld refinement shows that at room temperature the same crystal structure is present as at 183 K. The refinement details are given in Table 7 and the refined atom positions and bond lengths are available from Table 8 and Table 9.

Vibrational Spectroscopy

The experimentally obtained and theoretically calculated vibrational spectra are in good agreement. The recorded IR spectrum is not of the highest quality due to the small amount of the sample. The broad band at 546 cm⁻¹ can be interpreted as an overlap of the two calculated bands at 592 and 515 cm⁻¹ (Figure 5). In the measured Raman spectrum, all bands except those at 200 and 175 cm⁻¹ agree well with the calculated one (Figure 6). These two bands overlap and show a broad band in the recorded spectrum. The band assignment is given in Table 10.

Conclusions

Ruby red crystals of MnF₃ were synthesized by a high-pressure/high-temperature method by decomposition of MnF₄.

Table 5. Motifs of mutual adjunction, effective coordination numbers (ECoN), and mean fictive ionic radii (MEFIR) (in Å) and CHARDI for MnF₃.

	F(1)	F(2)	C. N.	ECoN	MEFIR	CHARDI
Mn(1)	2/2 1.904	4/2 1.812, 2.081	6	5.32	0.769	+3.00
C. N.	2	2				
ECoN	2.00	1.65				
MEFIR	1.128	1.114				
CHARDI	-1.077	-0.961				

Table 6. Quantum chemically calculated atom positions for MnF₃.

Atom	Position	x	y	z
Mn(1)	4d	1/4	1/4	1/4
F(1)	4e	1/4	0.1387	0
F(2)	8f	0.9275	0.4625	0.1953

MnF₃ crystallizes in the monoclinic space group *I2/a* (no.15) with $a = 5.4964(11)$, $b = 5.0084(10)$, $c = 7.2411(14)$ Å, $\beta = 93.00(3)^\circ$, $V = 199.06(7)$ Å³, $Z = 4$, $mS16$, $T = 183(2)$ K. Thus, the crystal structure of MnF₃ is herewith corrected and its symmetry relation related by a direct group-subgroup transition to the VF₃ structure-type is shown. We performed quantum chemical calculations on the crystal structure to allow for the assignment of bands in the recorded IR and Raman spectra.

Experimental Section

Synthesis of MnF₃: The MnF₄ that was used to obtain single crystals of MnF₃ was synthesized by the direct fluorination of MnF₂ in a stream of 10% (v/v) F₂ (Solway, > 99.0%) in argon (5.0, Praxair) with a flow of approximately 2 mL·min⁻¹.^[13,14] At the synthesis temperature of 550 °C, MnF₄ sublimed and was collected at a water-cooled, gold-coated cooling finger that was made out of Monel. The greyish product

was transferred under a stream of argon (5.0, Praxair) into a dried FEP transfer vessel and stored in a PTFE vessel inside a glove-box (MBraun).

Synthesis of MnF₃: Single crystals of MnF₃ were synthesized via a high-pressure/high-temperature approach. As starting material, MnF₄ was used and transferred into a platinum capsule (99.95%, Ögussa, Vienna, Austria). Subsequently, the platinum capsule was inserted into a boron nitride crucible (Henze Boron Nitride Products AG, Lauben, Germany), which was placed into an 14/8 assembly. Handling of the starting material, as well as the preparation of the assembly was carried out under argon atmosphere (MBraun Inertgas-System GmbH, Germany). The 14/8 assembly was placed in the center of eight tungsten carbide cubes (Hawedia, Marklkofen, Germany), which transferred the pressure from a 1000 t multi-anvil press utilizing a Walker-type module (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany) to the sample. A detailed description of the set-up and the preparation of the assembly is available in the literature.^[15–17] MnF₄ was compressed to 5.5 GPa within 140 min and kept at that pressure during the heating program. Within 10 min, the sample was heated to 500 °C, kept at that temperature for 30 min, and subsequently cooled to 200 °C within 60 min. Afterwards the heating was switched off and the sample was quenched to room temperature. Upon completion of the heating program, the sample was decompressed within 330 min. Recovery of the sample was carried out in an inert gas atmosphere.

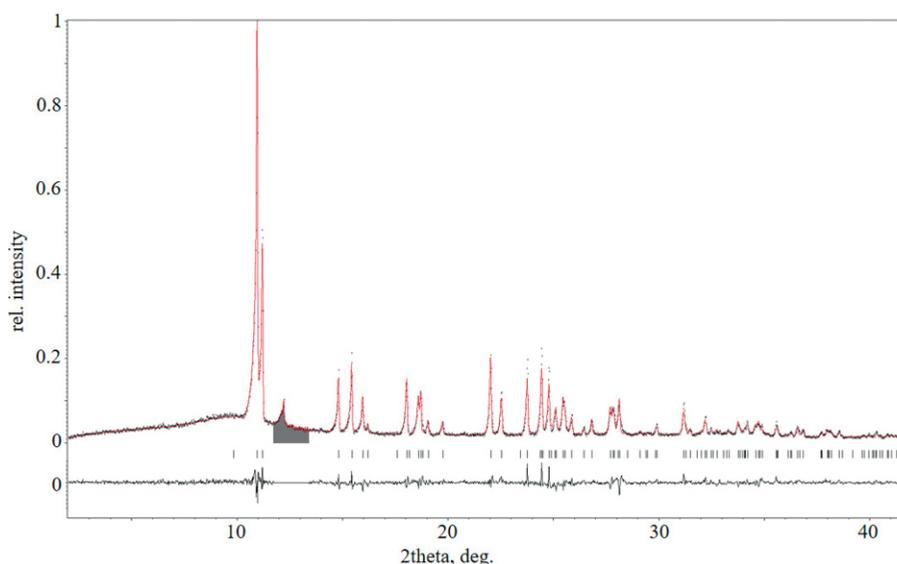


Figure 4. Observed (black) and calculated powder X-ray pattern (red) of MnF₃ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the pattern. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. The greyish region was excluded due to impurities of boron nitride from the crucible. $R_p = 7.17$, $R_{wp} = 9.56$ (not background corrected R values), $S = 1.38$.

Table 7. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of MnF₃.

MnF ₃	
Molar mass /g·mol ⁻¹	111.94
Space group (no.)	<i>I</i> 2/a (15)
<i>a</i> /Å	5.5017(5)
<i>b</i> /Å	5.0270(5)
<i>c</i> /Å	7.2619(7)
β /°	92.814(8)
<i>V</i> /Å ³	200.60(3)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>mS</i> 16
$\rho_{\text{calcd.}}$ /g·cm ⁻³	3.7062
Color of the powder	ruby red
<i>T</i> /K	293
λ /Å	0.7093 (Mo- <i>K</i> _{α1})
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}}$ /°	2.000, 41.885, 0.015
No. of data points	2660
No. of parameters	17
No. of restrains	0
No. of constrains	0
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.38
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp}	7.17, 9.56
<i>cR</i> _p , <i>cR</i> _{wp} ^{a)}	20.24, 19.82
<i>R</i> _B (<i>I</i>)	8.66
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ /e·Å ⁻³	0.43, -0.93

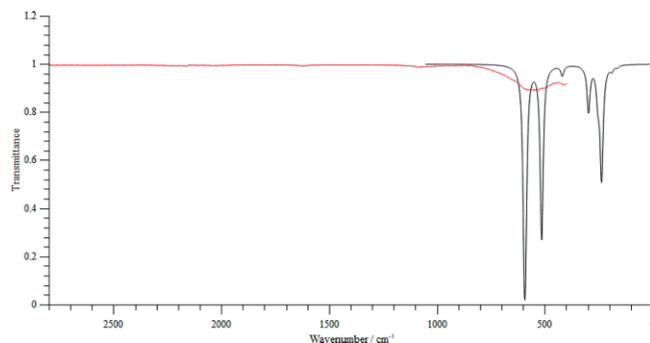
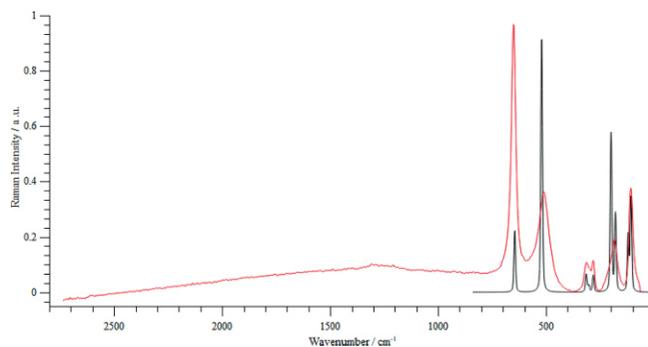
a) Background-corrected R-factors.

Table 8. Atomic coordinates and isotropic displacement parameters *U*_{iso} for MnF₃ from Rietveld refinement at 293 K.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} /Å ²
Mn(1)	4 <i>d</i>	1/4	1/4	1/4	0.0460(14)
F(1)	4 <i>e</i>	1/4	0.136(2)	0	0.044(4)
F(2)	8 <i>f</i>	0.9278(16)	0.4620(17)	0.1943(12)	0.039(3)

Table 9. Selected interatomic distances *d* and their multiplicities *m* for MnF₃ from Rietveld refinement at 293 K.

Atom 1	Atom 2	<i>m</i>	<i>d</i> /Å
Mn(1)	F(2)	2	1.804(9)
	F(1)	2	1.904(4)
	F(2)	2	2.091(9)

**Figure 5.** Experimentally observed (red) and calculated (black) IR spectra of MnF₃. Due to instrument limitations, no IR bands below 400 cm⁻¹ were recorded.**Figure 6.** Experimentally observed (red) and calculated (black) Raman spectra of MnF₃.

Single Crystal X-ray Diffraction: A single crystal of the sample was isolated under perfluoropolyalkylether using a polarization microscope. The crystal was mounted onto a Bruker D8 Quest diffractometer (BRUKER, Billerica, USA). The measurement was carried out at 183(2) K and a molybdenum radiation source (Mo-*K*_α radiation, $\lambda = 0.7107$ Å) was used. The diffractometer is equipped with a Photon 100 detector and an Incoatec microfocus X-ray tube (Incoatec, Geesthacht, Germany). Intensity data was corrected by a multi-scan absorption correction using SADABS 2014/5.^[18] The structure was solved with Direct Methods in SHELXS-86 which was included in WINGX-2013^[19], refined against *F*² (SHELXL-2014/7) and graphics were made with Diamond.^[20–23]

Powder X-ray Diffraction: The powder sample was filled into a 0.3 mm silica capillary and measured in Debye Scherrer mode. For the analysis, a Stoe Stadi P diffractometer (Stoe, Darmstadt, Germany) was used in transmission geometry. The diffractometer operates with Mo-*K*_{α1} radiation ($\lambda = 0.7093$ Å) and a Ge(111) primary beam monochromator. Diffraction data were recorded in a range of 2.0 to 40.4° 2θ with a step size of 0.015° by a Mythen 2 DCS4 detector. The Rietveld refinement was performed with Jana2006.^[24]

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structure in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK. Copies of the data can be obtained free of charge on quoting the depository number CCDC-1979304 and CCDC-1979305 (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, http://www.ccdc.cam.ac.uk).

IR Spectroscopy: Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm⁻¹. The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[25]

Raman Spectroscopy: The Raman spectrum was recorded with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 633 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution < 1 cm⁻¹; range 60 to 2700 cm⁻¹).^[26] The sample was measured inside a glass vessel.

Quantumchemical Calculations: The structural properties of MnF₃ were investigated using the CRYSTAL17 program package.^[27] Both, the atomic positions as well as the lattice parameters were fully optimized using the PBE0 hybrid density functional method.^[28,29] Triple-zeta-valence + polarization (TZVP) level basis sets derived from the molecular Karlsruhe basis sets,^[30] were applied (see supporting information for full basis set details).^[31,32] For spin-polarized calculations, an antiferromagnetic ordering of Mn^{III} atom spins was derived by low-

Table 10. Assignment of the vibrational modes of MnF₃. Frequencies in cm⁻¹ units.

IR exp. ^{a)}	IR calcd.	Raman exp.	Raman calcd.	Symmetry ^{b)}	Approximate assignment of the mode ^{c)}	
546 (br)	594	651	645	A_g	Totally symmetric Mn–F stretching within each MnF ₆ unit	
	588			A_u	Asymmetric Mn–F(1) stretching, opposite F(1) atoms in <i>anti</i> -phase	
	514			A_u	Asymmetric Mn–F(1) stretching, opposite F(1) atoms in <i>anti</i> -phase	
				A_u	Asymmetric Mn–F(2) stretching, opposite F(2) atoms in <i>anti</i> -phase	
414 (low int.)		511	520	A_g	Symmetric Mn–F(1) stretching, opposite F(1) atoms in the same phase	
	418			A_u	Asymmetric Mn–F(2) stretching, Mn atoms in the same phase	
		315	314	A_g	Symmetric F(1)–Mn–F(2) scissoring of neighboring octahedra	
	322			A_u	Asymmetric F(1)–Mn–F(2) scissoring of neighboring octahedra	
		299	302	A_g	Symmetric F(1)–Mn–F(1) scissoring coupled with Mn–F(2) stretching	
	297			A_u	Deformation of the MnF ₆ octahedra	
		282	281	A_g		
	253			A_u		
	236			A_u		
	235			A_u		
	226			A_u		
		shoulder	199		A_g	
	188				A_u	
		184	179		A_g	
162				A_u		
	–	120		A_g		
		107		A_g		

a) No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. b) Calculation was carried out in space group $P\bar{1}$ to describe the antiferromagnetic ground state (see computational details). c) Due to the three-dimensional linking of the MnF₆ units, the vibrational modes are rather complex and only approximate assignments are given. Below 300 cm⁻¹, the bands are lattice vibrations.

ering the symmetry of the structure to $P\bar{1}$ so that neighboring manganese atoms have spins of the opposite sign. The reciprocal space was sampled using an $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack-type k -point grid.^[33] For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, 8, and 16 were used. Default optimization convergence thresholds and DFT integration grids were applied in all calculations. The harmonic vibrational frequencies,^[34,35] Raman, and IR intensities,^[36,37] were obtained by using the computational schemes implemented in CRYSTAL. A Lorentzian line shape with FWHM of 16 cm⁻¹ was used for the calculation of the IR spectrum. The pseudo-Voigt (Gaussian:Lorentzian = 50:50) line shape with FWHM of 8 cm⁻¹ was used for the calculation of the Raman spectrum. The peak assignment was carried out by visual inspection of the normal modes in the Jmol program package.^[38]

For charge distribution methods (CHARDI), the program CHARDI2015^[39–41] was used. As input parameters we used the single crystal structure data determined in this paper. For calculation of the Madelung constant and MAPLE values, the program MAPLE 4.0 was used.^[42–46] As a starting value for the fluorine atom radius 1.145 Å was chosen, as published by Shannon.^[47] The given ECoN and MEFIR values are also calculated with CHARDI2015.^[39–41]

Acknowledgements

We want to thank the DFG for funding, *H. L. Deubner* for Raman measurement, and *Solvay* for kind donations of F₂. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Keywords: Fluorides; Manganese; Structure elucidation; Redetermination; Quantum chemical calculations

References

- [1] J. Nicklès, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, 65, 107–111.
- [2] H. Moissan, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, 130, 622–627.
- [3] H. von Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, 244, 337–347.
- [4] Georg Brauer, *Handbuch Der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [5] M. A. Hepworth, K. H. Jack, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 345–351.
- [6] M. A. Hepworth, K. H. Jack, *Nature* **1957**, 179–180, 211–212.
- [7] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1426–1430.
- [8] F. Kraus, S. I. Ivlev, J. Bandemehr, M. Sachs, C. Pietzonka, M. Conrad, M. Serafin, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, submitted for publication.
- [9] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3721–3722.
- [10] K. H. Jack, V. Gutmann, *Acta Crystallogr.* **1951**, 4, 246–249.
- [11] M. Molinier, W. Massa, S. Khairoun, A. Tressaud, J. L. Soubeyroux, *Z. Naturforsch. B: J. Chem. Sci.* **1991**, 46, 1669–1673.
- [12] T. D. Humphries, D. A. Sheppard, M. R. Rowles, M. V. Sofianos, C. E. Buckley, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 12170–12178.
- [13] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Naturwissenschaften* **1961**, 48, 429–429.
- [14] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 658, 1–5.
- [15] H. Huppertz, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.* **2004**, 219, 330–338.
- [16] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, 75, 1020–1028.
- [17] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, 76, 1092–1100.
- [18] G. M. Sheldrick, *SADABS V2014/5*, Bruker AXY Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [19] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112–122.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.

- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [23] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2019**.
- [24] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr., Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [25] *OPUS V7.2*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [26] *VistaControl*, Spectroscopy And Imaging GmbH, Warstein, Germany, **2018**.
- [27] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civaleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, e1360.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [29] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [30] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [31] A. J. Karttunen, T. Tynell, M. Karppinen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13105–13114.
- [32] J. Linnera, A. J. Karttunen, *Phys. Rev. B* **2019**, *100*, 144307.
- [33] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [34] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civaleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [35] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.
- [36] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rérat, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204113.
- [37] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164101.
- [38] Jmol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. [Http://www.jmol.org/](http://www.jmol.org/), Jmol Team, **2019**.
- [39] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 317–321.
- [40] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105–122.
- [41] M. Nespolo, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2016**, *72*, 51–66.
- [42] R. Hübenthal, *MAPLE Version 4.0*, Gießen, **1993**.
- [43] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95–106.
- [44] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25–34.
- [45] R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 196–206.
- [46] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7–16.
- [47] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.

Received: January 22, 2020

Published Online: April 22, 2020

KLiSiF₆ and CsLiSiF₆ – A Structure Investigation

Christiane Stoll,^[a] Markus Seibald,^[b] Dominik Baumann,^[b] Jascha Bandemehr,^[c]
Florian Kraus,^[c] and Hubert Huppertz^{*[a]}

KLiSiF₆ and CsLiSiF₆ were synthesized *via* a high-pressure/high-temperature synthesis route. Even though, both substances crystallize in the orthorhombic crystal system with space group *Pbcn* (no. 60), they show different crystal structures. Main motifs of KLiSiF₆ are an [SiF₆]²⁻ and an [LiF₅]⁵⁻ unit. In contrast, the main motifs of CsLiSiF₆ are an [SiF₆]²⁻ and an [LiF₅]⁴⁻ entity. Within both substances, these units are interconnected and

form 3-dimensional networks. The substances were characterized *via* single-crystal and powder X-ray diffraction, as well as infrared spectroscopy and EDX measurements. Additionally, Mn⁴⁺-doped KLiSiF₆ was analyzed by means of luminescence spectroscopy. It displays line emission in the red spectral region. The maximum emission wavelength is $\lambda_{\text{max}} = 631$ nm.

1. Introduction

Salts of the hexafluorosilicic acid are known since the beginning of the nineteenth century, with K₂SiF₆ first mentioned in 1882.^[1] Recently, many of the ternary alkali metal hexafluorosilicates A₂SiF₆ (A = Li, Na, K, Rb, Cs),^[2–5] as well as the ternary alkaline earth metal hexafluorosilicates A'SiF₆ (A' = Ca, Ba, Sr, Eu)^[6–8] were synthesized and are mentioned in the literature. Additionally, magnesium and strontium hexafluorosilicates are known as hydrates (Mg(SiF₆)(H₂O)₆ and Sr(SiF₆)(H₂O)₂).^[9–10] Nevertheless, a detailed structure description is limited to alkali metal hexafluorosilicates and a few other hexafluorosilicates A'SiF₆ (A' = Ca, Ba, Sr, Eu).^[2–8] All of those described hexafluorosilicates have a common building block, a [SiF₆]²⁻ unit. This unit recently gained lots of attention due to the possibility to partially substitute Si for Mn which results in a narrow line emission in the red spectral region.^[11–13] Anyway, this unit can also be observed within the quaternary hexafluorosilicate KNaSiF₆.^[14] However, it is surprising that just a few quaternary hexafluorosilicates, namely ALiSiF₆ (A = Na, K, Rb, Cs), KNaSiF₆, and Na₃Li(SiF₆)₂ are mentioned in the literature.^[14–15] Currently, the only known crystal structure is the one of KNaSiF₆, which

crystallizes in space group *Pnma* (no. 62).^[14] For the substances KLiSiF₆, NaLiSiF₆, RbLiSiF₆, and CsLiSiF₆, *Skarulis* and *Seibert* predicted the crystal systems as well as the lattice parameters in 1970.^[15] For KLiSiF₆, they determined an orthorhombic unit cell with the lattice parameters *a* = 982.3, *b* = 580.5, and *c* = 756.0 pm. For CsLiSiF₆, a hexagonal unit cell with the lattice parameters *a* = 1133.4 and *c* = 927.1 pm was measured.^[15]

As detailed crystal-structure analyses of both substances, KLiSiF₆ and CsLiSiF₆, are still missing, we took the chance to resolve these structures by means of single-crystal diffraction.

2. Results and Discussion

2.1. Crystal structure of KLiSiF₆

KLiSiF₆ crystallizes in the orthorhombic crystal system with space group *Pbcn* (no. 60) and is isostructural to (NH₄)MnFeF₆ (Pearson code: *oP72* (without H); Wyckoff sequence: *c²d⁸*).^[16] The lattice parameters of KLiSiF₆ are 747.50(3), 1158.58(5), and 979.77(4) pm for *a*, *b*, and *c*, respectively, with a volume of *V* = 0.8485(1) nm³. The single crystal was measured at 203(2) K. It is noticeable that the *b* parameter is twice as large than the one predicted by *Skarulis* and *Seibert* (*a* = 982.3, *b* = 580.5, and *c* = 756.0 pm, *V* = 0.431 nm³).^[15] This is likely a result of an oversight during the indexing of the powder data in 1970. Pictures of the reflections in *0kl*, *1kl*, *h0l*, and *hk0* are depicted in Figure S1. The extinction conditions for the *b*, *c*, and *n* glide reflections can be noticed in *0kl*, *h0l*, and *hk0*, respectively. Upon examination of *1kl*, it becomes evident that there are reflections marking the larger *b*-axis, therefore the unit cell parameters of 747.50(3), 1158.58(5), and 979.77(4) pm for *a*, *b*, and *c*, respectively are found to be correct. The volume of the unit cell amounts to 0.8485(1) nm³. The unit cell contains eight formula units and thus 72 atoms. Within the unit cell, there are two potassium positions, which are located at the special Wyckoff position *4c*, as well as one lithium, one silicon, and six fluorine positions, which are located at the general Wyckoff position *8d*. Further information on the crystal structure refinement can be found in Table 1. Selected distances and angles, as well as atom

[a] Dr. C. Stoll, Prof. Dr. H. Huppertz
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 80–82, 6020 Innsbruck, Austria
E-mail: hubert.huppertz@uibk.ac.at
<https://www.uibk.ac.at/aatc/mitarbeiter/hub/>

[b] Dr. M. Seibald, Dr. D. Baumann
OSRAM Opto Semiconductors GmbH
Mittelstetter Weg 2, 86830 Schwabmünchen, Germany

[c] J. Bandemehr, Prof. Dr. F. Kraus
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202000867>

© 2020 The Authors. European Journal of Inorganic Chemistry published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

Table 1. Crystal data and structure refinement of KLiSiF ₆ and CsLiSiF ₆ .		
Empirical formula	KLiSiF ₆	CsLiSiF ₆
Molar mass, g mol ⁻¹	188.13	281.94
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i> (no. 60)	<i>Pbcn</i> (no. 60)
Powder data		
Powder diffractometer	Stoe Stadi P	Stoe Stadi P
Radiation	Mo-K _{α1} (λ = 70.93 pm)	Mo-K _{α1} (λ = 70.93 pm)
Temperature, K	293(2)	293(2)
<i>a</i> , pm	755.27(2)	926.92(3)
<i>b</i> , pm	1159.61(2)	1146.07(4)
<i>c</i> , pm	982.21(2)	978.33(3)
<i>V</i> , nm ³	0.8602(1)	1.0393(1)
Single-crystal data		
Single-crystal diffractometer	Bruker D8 Quest Photon 100	Bruker D8 Quest Photon 100
Radiation	Mo-K _α (λ = 71.07 pm)	Mo-K _α (λ = 71.07 pm)
<i>a</i> , pm	747.50(3)	922.08(5)
<i>b</i> , pm	1158.58(5)	1142.9(1)
<i>c</i> , pm	979.77(4)	974.01(5)
<i>V</i> , nm ³	0.8485(1)	1.0265(1)
Formula units per cell, <i>Z</i>	8	8
Calculated density, g cm ⁻³	2.945	3.649
Temperature, K	203(2)	173(2)
Absorption coefficient, mm ⁻¹	1.576	7.48
<i>F</i> (000), e	720	1008
2θ range, deg	6.5–75.8	5.7–65.3
Range in <i>hkl</i>	± 12, ± 19, ± 16	± 13, ± 17, ± 14
Total no. of reflections	32109	43802
Independent reflections/ref. parameters/ <i>R</i> _{int}	2289/84/0.035	1877/83/0.043
Reflections with <i>I</i> > 2 σ(<i>I</i>)	1979	1490
Goodness-of fit on <i>F</i> _o ²	1.080	1.055
Absorption correction	semi-empirical (from equivalents)	semi-empirical (from equivalents)
Final <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))	0.0188/0.0420	0.0184/0.0406
Final <i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (all data)	0.0255/0.0438	0.0297/0.0452
Largest diff. peak/hole, e Å ⁻³	0.45/−0.47	1.13/−0.59

coordinates and displacement parameters are reported in the Supporting Information (Tables S1–S4).

The main structural motifs of KLiSiF₆ are two octahedral building blocks represented by an [SiF₆]^{2−} and an [LiF₆]^{5−} unit (Figure 1, top). The Si–F bond lengths within the [SiF₆]^{2−} entity vary from 167.6(1) to 170.1(1) pm (Table S3). This is in accordance with the Si–F bond lengths described for K₂SiF₆ (*d*_{Si–F} = 168.3(2) to 170.6(9) pm).^[3] The F–Si–F angles confirm a distorted octahedral coordination sphere (Table S4). Within the second building unit [LiF₆]^{5−}, the Li–F bond lengths vary from 193.0(1) to 219.4(1) pm (Table S3). This corresponds with the values given in the literature for Li₂SiF₆ (*d*_{Li–F} = 195.5(2) to 216.6(4) pm).^[2] The bond angles are in accordance with a distorted octahedral coordination sphere (Table S4).

These octahedra are connected *via* a common edge and thus form the fundamental building block (Figure 1, bottom). The fundamental building blocks are connected *via* a common corner (F3) and arranged in zigzag lines along [001]. Along [010], the chains are additionally interconnected *via* a common corner (F5). This leads to a formation of six membered rings, which are formed by the centers of six octahedra within the *bc*-plane (Figure 2, right), creating channels along [100] for the potassium cations. Viewed along [010], the interconnection *via* common corners (F6 and F1) between these layers becomes

obvious (Figure 2, right). Every second layer along [100] is shifted, so that [SiF₆]^{2−} and [LiF₆]^{5−} units alternate.

Charge distribution (Chardi)^[17], as well as bond-length/bond-strength calculations (BLBS)^[18–19] confirmed the crystal structure (Table S9). The cation composition of KLiSiF₆ was verified by EDX analysis to be 1:1.0(3) for K:Si. An SEM image is depicted in (Figure S2, left).

2.2. Crystal structure of CsLiSiF₆

CsLiSiF₆ also crystallizes in the orthorhombic crystal system with the space group *Pbcn* (no. 60). The cell parameters are 922.08(5), 1149.2(1), and 974.01(5) pm for *a*, *b*, and *c*, respectively. The volume of the cell amounts to 1.0265(1) nm³. This differs from the unit cell (hexagonal, *a* = 1133.4 and *c* = 927.1 pm, *V* = 1.031 nm³) determined by *Skarulis* and *Seibert*. Transformed into an orthohexagonal projection, the cell parameters amount to *a* = 1133.4, *b* = 1963.05, and *c* = 927.1 pm. Therefore, they can be set into relation with the newly determined cell parameters: *a*_{old} = *b*_{new}, *b*_{old} = *c*_{new} × 2, *c*_{old} = *a*_{new}. As the powder data published by *Skarulis* and *Seibert* (ICDD: 00-023-0895) matches the powder data recorded for the sample prepared during this work (Figure S3), the different

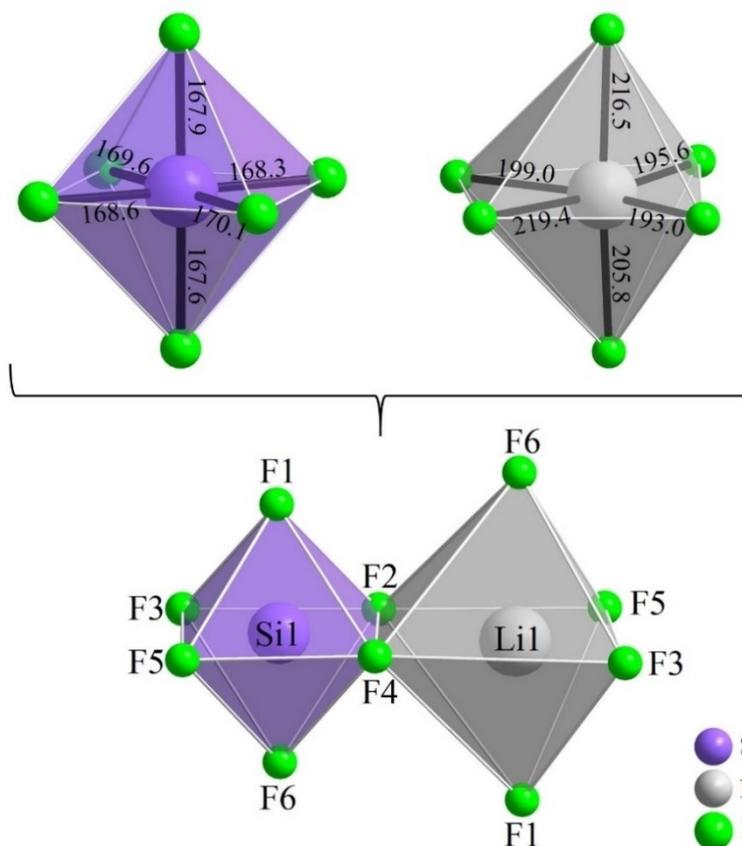


Figure 1. Octahedral coordination sphere of silicon (top-left) and lithium (top-right) in KLiSiF_6 . The connection *via* a common edge is shown in the bottom of the figure.

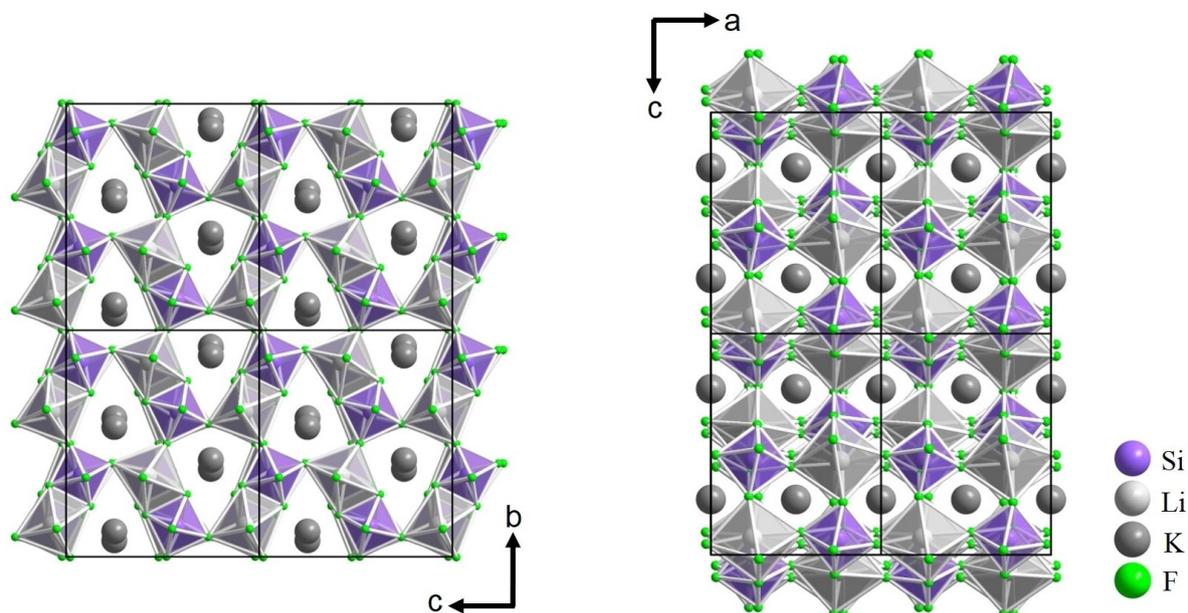


Figure 2. 2×2 unit cells of KLiSiF_6 viewed along $[\bar{1}00]$ (left) and along $[0\bar{1}0]$ (right).

assignment of the crystal system can likely be attributed to a misinterpretation during indexing of the powder data.

The unit cell of CsLiSiF₆ consists of eight formula units including 72 atoms. The asymmetric unit contains two cesium, one lithium, one silicon, and seven fluorine positions. Of these, only the two cesium positions are located at special Wyckoff sites (4c). All other atoms are located at general Wyckoff positions (8d). This leads to a Wyckoff sequence of *c*²*d*⁸ and a

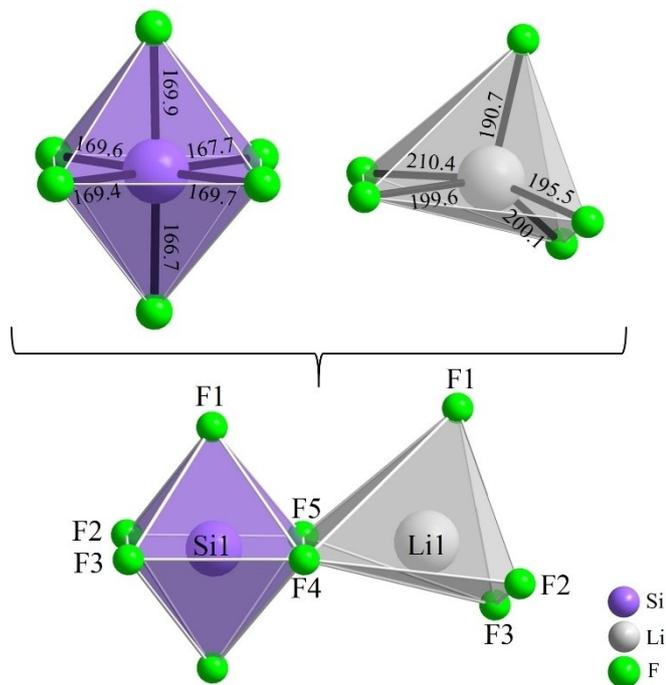


Figure 3. Octahedral coordination sphere of silicon (top-left) and distorted square pyramidal coordination of lithium (top-right) in CsLiSiF₆. The connection *via* a common edge is shown in the bottom of the figure.

Pearson code of *oP*72. Even though, the Wyckoff sequence as well as the Pearson code are equal with the one of KLiSiF₆, CsLiSiF₆ exhibits its own structure type. Information about the crystal structure refinement can be found in Table 1. Furthermore, selected distances, as well as angles, the atom coordinates, and displacement parameters are shown in Tables S5–S8.

Main structural motifs of CsLiSiF₆ are a [SiF₆]²⁻ octahedron (Figure 3, top left) and a [LiF₅]⁴⁻ distorted square pyramid (Figure 3, top right). Within the [SiF₆]²⁻ octahedra, the Si–F bond lengths range from 166.7(2) to 169.9(2) pm (Table S7), which is in accordance with the literature (for K₂SiF₆: *d*_{Si–F} = 168.3(2) to 170.6(9) pm).^[3] The bond angles confirm an octahedral coordination (Table S8). Within the [LiF₅]⁴⁻ unit, the Li–F bond lengths range from 190.7(4) to 210.4(4) pm (Table S7). This unit is also present in Li₂Ta₂O₃F₆ (*d*_{Li–F} = 187(1)–224(2) pm).^[20] The next closest fluorine atom, F1 (*d*_{Li–F} = 335.0 pm), is not part of the coordination sphere according to MAPLE^[21–23] calculations (Table S11). Additionally, the fluorine atom (F6), which would be needed for an octahedral coordination around lithium, is located 401.7(4) pm away from lithium. This is approx. two times the usual bond-length of a Li–F bond. Therefore, a distorted square pyramidal coordination instead of an octahedral one is present within CsLiSiF₆.

These two units are connected *via* a common edge (Figure 3, bottom) building up the fundamental building block of this structure. These building blocks are connected in a similar manner than in KLiSiF₆ and thus build six membered rings within the *bc*-plane (Figure 4, left). Viewed along [010] or [001], the main structural differences between CsLiSiF₆ and KLiSiF₆ become evident. In CsLiSiF₆, lithium is not coordinated octahedrally like in KLiSiF₆ and thus is missing one of the connections to the [SiF₆]²⁻ units. Nevertheless, both units [SiF₆]²⁻ and [LiF₅]⁴⁻ are interconnected in an alternating manner forming a network, if viewed along [010]. Hereby, an [SiF₆]²⁻ unit is connected *via* F1 to the tip of an [LiF₅]⁴⁻ entity. Two of

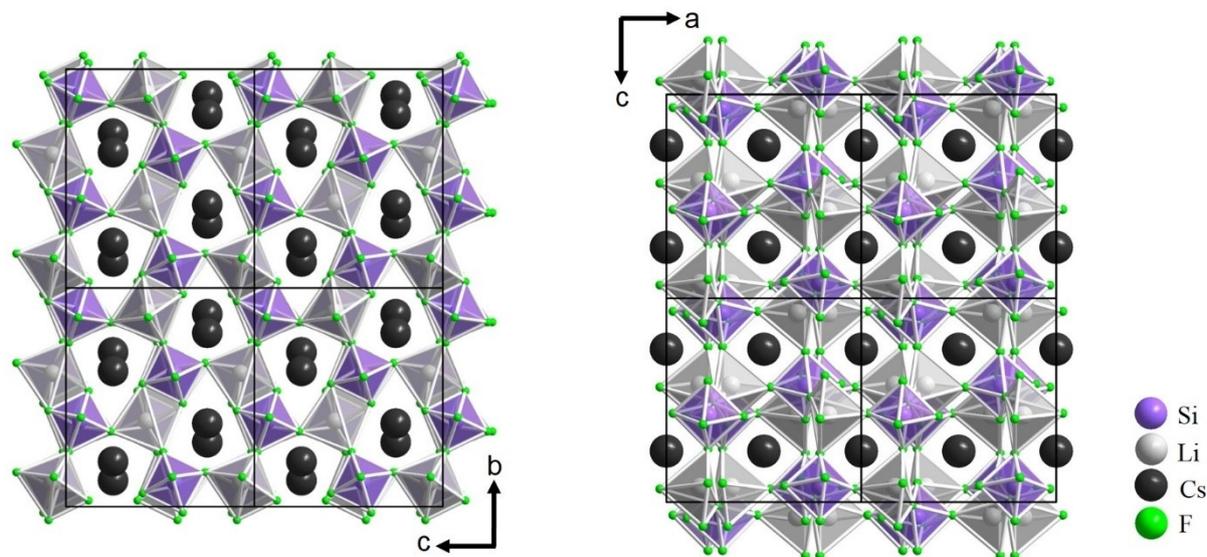


Figure 4. 2 × 2 unit cells of CsLiSiF₆ viewed along [100] (left) and along [010] (right).

these connected units share common corners (F2) and thus form four membered rings within the *ac*-plane. These four membered rings are further interconnected *via* F3 to form a netlike arrangement. Viewed along [00 $\bar{1}$] and in comparison to KLiSiF₆ (Figure 5), an opening of channels for the cesium cations is noticeable. This can likely be attributed to the significantly larger cation radius of Cs⁺ in contrast to the radius of the potassium cation ($r_{\text{Cs}}=202$ pm, CN=12; $r_{\text{K}}=178$ pm, CN=12).^[24] Therefore, to the best of our knowledge, CsLiSiF₆ forms its own structure type.

Chardj^[17] and BLBS^[18-19] calculations confirmed the structural model (Table S10). The cation composition was verified *via* EDX measurements to be 1:1.2(4) for Cs:Si. An SEM image is depicted in Figure S2, right.

2.3. Powder data

Both substances can be synthesized with good yields. Powder analysis *via* the Rietveld technique determined the powder composition of the KLiSiF₆ sample (Figure 6) to be 93.0(1) wt.% KLiSiF₆, with 2.3(1) wt.% Li₂SiF₆ and 4.7(1) wt.% K₂SiF₆ as impurities. The powder sample of CsLiSiF₆ (Figure 7) exhibits CsLiSiF₆ as the main phase with 95.8(2) wt.%, and Li₂SiF₆ and Cs₂SiF₆ as side phases with 0.3(2) wt.% and 4.0(1) wt.%, respectively.

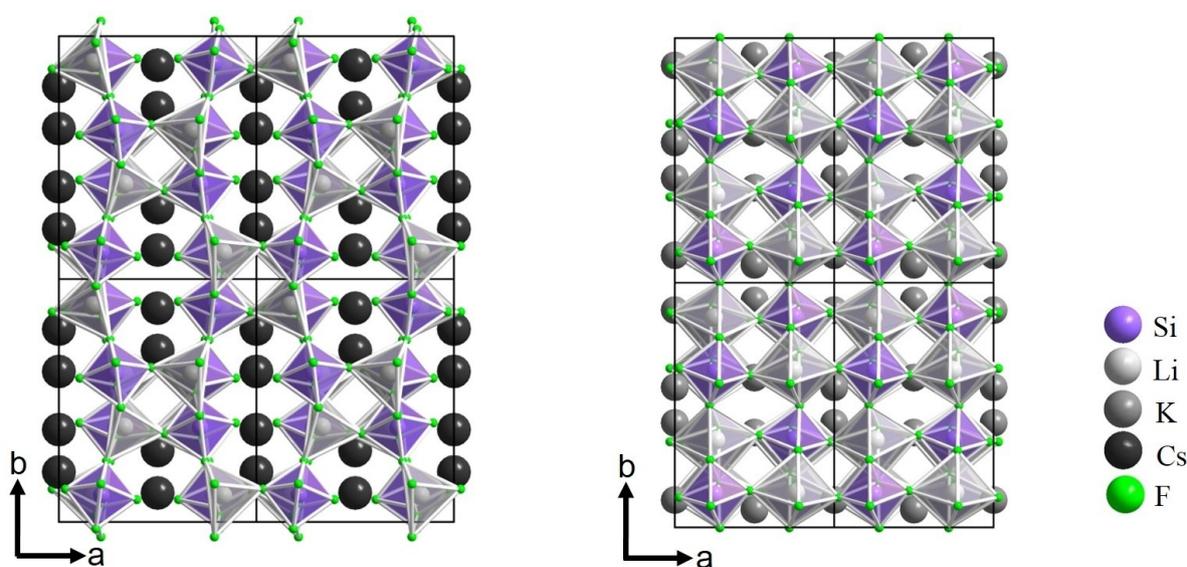


Figure 5. 2×2 unit cells of CsLiSiF₆ (left) and KLiSiF₆ (right) viewed along [00 $\bar{1}$].

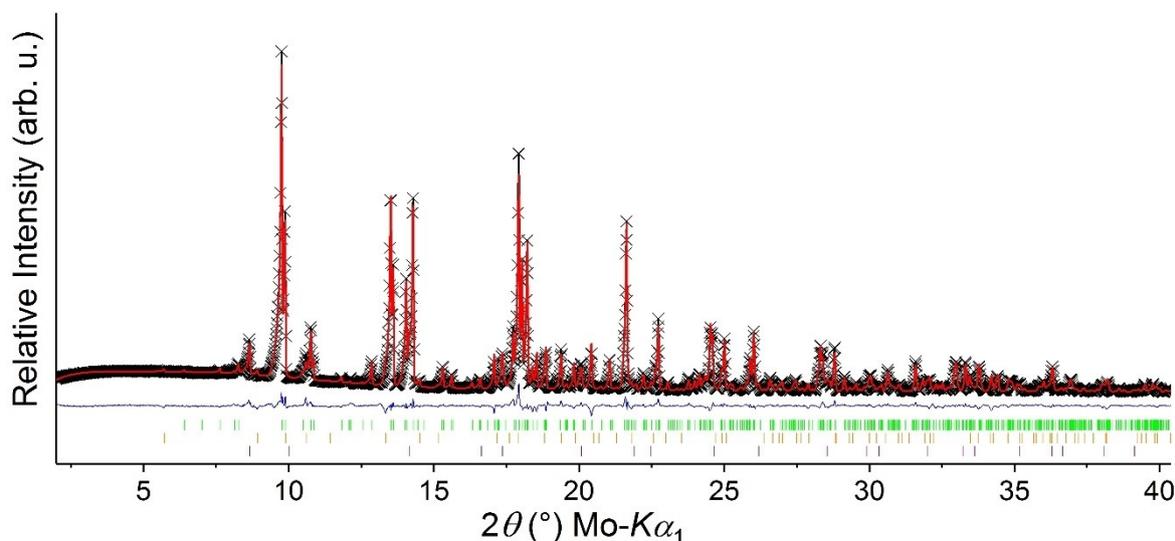


Figure 6. Rietveld plot of the recorded powder pattern (black crosses) of KLiSiF₆. The calculated curve is depicted in red and the difference curve in blue. Bragg positions of KLiSiF₆ are marked in green and the Bragg positions of the side phases Li₂SiF₆ and K₂SiF₆ are marked in orange and purple, respectively.

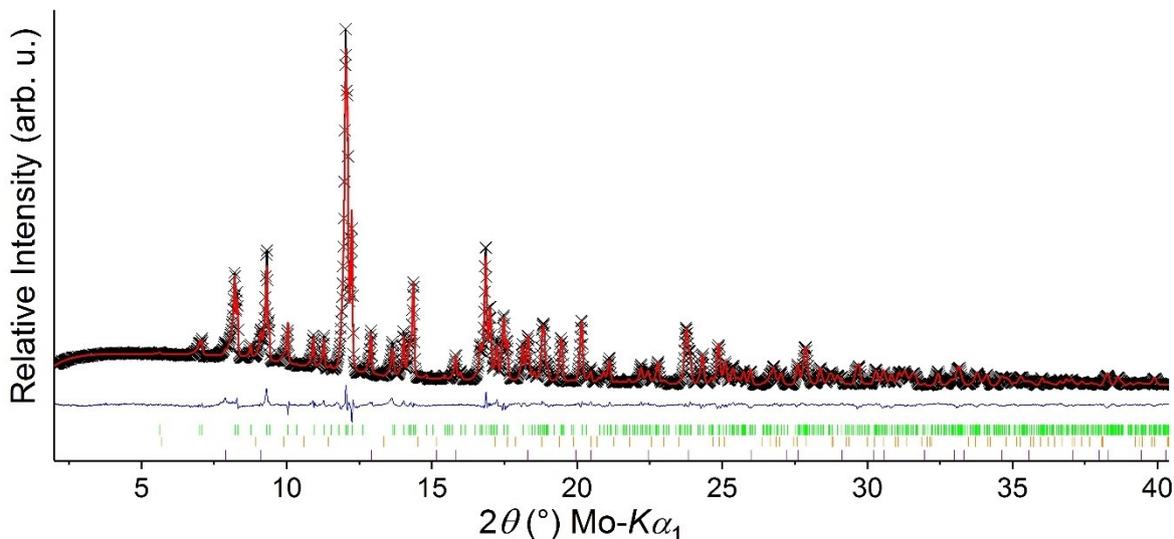


Figure 7. Rietveld plot of the recorded powder pattern (black crosses) of CsLiSiF₆. The calculated curve is depicted in red and the difference curve in blue. Bragg positions of CsLiSiF₆ are marked in green and the Bragg positions of the side phases Li₂SiF₆ and Cs₂SiF₆ are marked in orange and purple, respectively.

2.4. Vibrational spectroscopy

FT-IR spectra of both substances (Figure 8) were measured in the range of 400 to 4000 cm⁻¹. Both show two absorption bands at similar positions (KLiSiF₆: 482 cm⁻¹, 692 cm⁻¹; CsLiSiF₆: 471 cm⁻¹, 702 cm⁻¹). These absorption bands are in accordance

with the ones given for the [SiF₆]²⁻ anion in K₂SiF₆ (first harmonics: ν₄ ≈ 484 cm⁻¹ (deformation), ν₃ ≈ 744 cm⁻¹ (valence)).^[25–27]

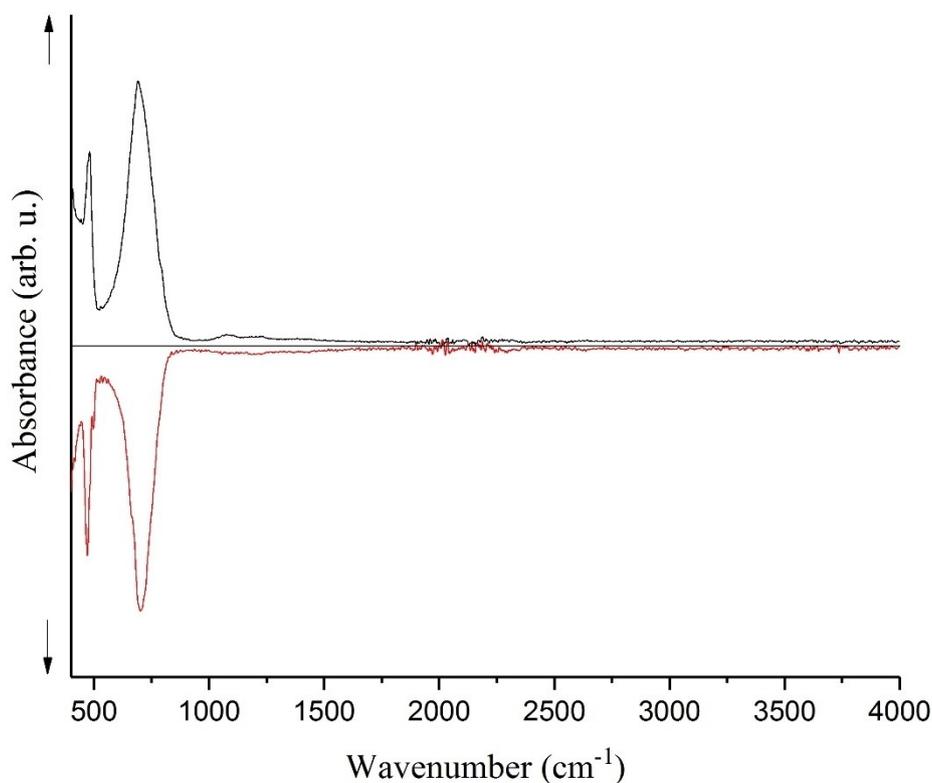


Figure 8. Normalized FT-IR spectra of KLiSiF₆ (black) and CsLiSiF₆ (red) in the range of 400 to 4000 cm⁻¹.

2.5. Luminescence Spectroscopy

Mn⁴⁺ doping of KLiSiF₆ was achieved by a ball-milling experiment. A comparison of the powder pattern before and after the ball-milling step is depicted in Figure S5. There is no difference in the powder pattern, which shows that the majority of crystals did not undergo any structural change during this synthetic step. The product of the ball-milling step, KLiSiF₆:Mn⁴⁺, exhibits red luminescence upon excitation with blue light. The substitution during ball-milling is likely to take place at the surface of the material. Within KLiSiF₆:Mn⁴⁺, Mn⁴⁺ could be substituted onto either, the Si⁴⁺ or the Li⁺ site because of the octahedral coordination. Although we think that the substitution is more likely to take place on the Si⁴⁺ site, because there is no need for charge equalization in the surrounding. An emission spectrum of the polycrystalline sample is shown in Figure 9 (bottom). In comparison to K₂SiF₆:Mn⁴⁺, which does not exhibit a zero-phonon-line, KLiSiF₆:Mn⁴⁺ exhibits a zero-phonon-line (ZPL) and therefore seven emission lines at 598, 609, 613, 622, 631, 635, and 647 nm are noticeable. These belong to the spin and parity forbidden transitions E_g→A_{2g} and correspond to the transitions of the vibronic modes ν₃(t_{1u}), ν₄(t_{1u}), ν₆(t_{2u}), ZPL, ν₆(t_{2u}), ν₄(t_{1u}), and ν₃(t_{1u}), respectively. A ZPL can also be noticed within Li₂SiF₆:Mn⁴⁺, but in comparison the emission line with maximum intensity in KLiSiF₆:Mn⁴⁺ (λ_{max} = 631 nm) is slightly red-shifted to the one in Li₂SiF₆:Mn⁴⁺ (λ_{max} = 630 nm).^[12] Further measurements of the substance KLiSiF₆:Mn⁴⁺ could not be conducted due to the fact that the non-doped precursor material KLiSiF₆ was synthesized *via* a high-pressure/high-temperature route, which limits the amount of sample available for the doping step.

3. Conclusion

The substances KLiSiF₆ and CsLiSiF₆ were synthesized *via* a high-pressure/high-temperature approach. Although both substances crystallize in the orthorhombic crystal system with space group *Pbcn* (no. 60), they exhibit different crystal structures. KLiSiF₆ is isostructural to (NH₄)MnFeF₆,^[16] whereas CsLiSiF₆ forms its own new structure type. CHARDI and BLBS calculations verify the structural model of both substances, while FT-IR measurements confirm the existence of [SiF₆]²⁻ units within both structures. At first glance, KLiSiF₆ and CsLiSiF₆ might wrongly be described as a solid solution of Li₂SiF₆ and K₂SiF₆ or Cs₂SiF₆ with cation disorder, respectively. Here we present the crystal structure based on single-crystal diffraction data, showing that KLiSiF₆ exhibits a different structure than CsLiSiF₆. Surprisingly, both presented substances do not show the crystal structure of the heavier boundary phase K₂SiF₆ or Cs₂SiF₆, respectively. KLiSiF₆ shows two types of building units, which are connected by common vertices to create a 3D network. CsLiSiF₆ also shows a different structure, revealing a novel structure type, which shows two different fundamental building blocks that are connected to a 3D network. As shown by first experiments, these units are interesting for partial substitution with [MnF₆]²⁻ units, to yield a red luminescent material, as already described for some hexafluorosilicates.^[11–12,28] KLiSiF₆:Mn⁴⁺ exhibits a red luminescence with a maximum emission wavelength of 631 nm. If the materials become easily accessible, the luminescence behavior can be studied in more detail.

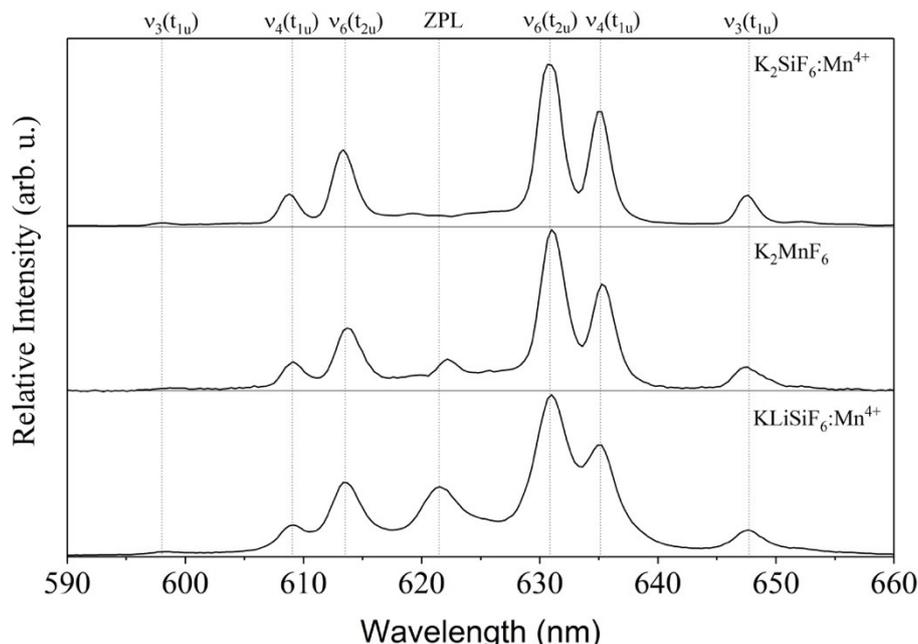


Figure 9. Emission spectrum of KLiSiF₆:Mn⁴⁺ in comparison with the emission spectra of K₂SiF₆:Mn⁴⁺ (state of the art phosphor) and K₂MnF₆ (dopant).

Experimental Section

Synthesis

Single-crystals of KLiSiF_6 and CsLiSiF_6 were synthesized *via* a high-pressure/high-temperature approach. Both syntheses were carried out using a 1000 t multianvil press (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany) equipped with a Walker-type module (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany).

For the synthesis of KLiSiF_6 , the starting materials Li_2SiF_6 and K_2SiF_6 were weighed under argon atmosphere (glove-box, MBraun Inertgas-System GmbH, Germany) with a ratio of 1:1. The starting materials were firmly ground together in an agate mortar and subsequently filled in a platinum capsule (99.95%, Ögussa, Vienna, Austria). This step was followed by the insertion of the capsule into a boron-nitride crucible (Henze Boron Nitride Products AG, Lauben, Germany). The crucible, in turn, was placed into an 18/11 assembly (further details on the assembly are described in literature^[29–31]). The compression of the assembly was achieved by eight tungsten carbide cubes (Hawedia, Marklkofen, Germany), which were placed into the Walker-type module and therefore in the heart of the 1000 t multi-anvil press. Compression of the sample to 5.5 GPa was carried out within 145 min and followed by the heating program, during which the sample was kept at 5.5 GPa. The sample was heated to 750 °C within 10 min and held at that temperature for 150 min, followed by cooling to 350 °C within 180 min. Subsequently, the sample was quenched to RT and the decompression to room pressure was carried out within 430 min. A colourless, crystalline sample was recovered (Figure S4, left).

In a second step, KLiSiF_6 was doped with Mn^{4+} by high-energy ball milling with K_2MnF_6 . For this purpose, 30 mg KLiSiF_6 and 1.7 mg K_2MnF_6 were weighed under argon atmosphere and subsequently transferred into a zirconia vessel together with 200 mg of milling balls ($\varnothing = 1$ mm, ZrO_2). The ball-milling process was carried out in a planetary mill (Pulverisette 7, FRITSCHE, Idar-Oberstein, Germany) at 300 rpm for 6 × 10 min with 15 min breaks in between. A small amount of lightly yellow colored product was recovered.

The synthesis of CsLiSiF_6 was similar. For this synthesis, Li_2SiF_6 and Cs_2SiF_6 were weighed in with a ratio of 1:1 under argon atmosphere. The sample was ground and placed into a platinum capsule, which subsequently was inserted into a boron-nitride crucible. This crucible in turn was placed into a 14/8 assembly (further details on the assembly are described in^[29–31]). Again, the assembly was placed in the middle of eight tungsten carbide cubes, which were inserted into the Walker-type module. The compression of the sample to 5.5 GPa was carried out within 120 min. This step was followed by heating of the sample to 950 °C within 10 min. The temperature was kept for 60 min and subsequently lowered to 400 °C within 120 min. Afterwards the sample was quenched to room temperature and the decompression to room pressure was carried out within 330 min. A colourless, crystalline sample was recovered (Figure S4, right).

X-ray analysis

For the analysis of the powder samples, a Stoe Stadi P powder diffractometer was used. The diffractometer was equipped with a $\text{Ge}(111)$ primary beam monochromator, a Mythen 2 DCS4 detector, and a molybdenum radiation source $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 70.93$ pm). The data were recorded within the 2θ range of 2.0–40.4° with a step size of 0.015°.

The samples were covered in perfluoropolyalkylether and single-crystals were mounted on glass fibers under a polarization micro-

scope. For the single-crystal analysis, a Bruker D8 Quest diffractometer (BRUKER, Billerica, USA) was used. An Incoatec microfocus X-ray tube (Incoatec, Geesthacht, Germany) with Mo-K_{α} radiation ($\lambda = 71.07$ pm) and a Photon 100 detector enabled the detection of the intensity data. The data were collected at 203(2) K and 173(2) K for KLiSiF_6 and CsLiSiF_6 , respectively. A multi-scan absorption correction was applied to the intensity data, using SADABS 2014/5.^[32]

Based on the extinction conditions, the space group *Pbcn* (no. 60) was considered for the structure solution (SHELXTL-XT-2014/4) and found to be correct for the refinement of KLiSiF_6 . Parameter refinement (full-matrix least-squares against F^2) was carried out with SHELXL-2013^[33–34] (implemented in the WinGX-2013.3^[35] suite). The anisotropic refinement led to values of 0.0255 and 0.0438 for R_1 and wR_2 (all data), respectively.

For CsLiSiF_6 , the space group *Pbcn* (no. 60) was considered for the structure solution (SHELXTL-XT-2014/4) based on the extinction conditions. Structure refinement in the same space group was also found to be correct. Parameter refinement (full-matrix least-squares against F^2) was carried out with SHELXL-2013^[33–34] (implemented in the WinGX-2013.3^[35] suite). The anisotropic refinement led to values of 0.0297 and 0.0452 for R_1 and wR_2 (all data), respectively.

Deposition Numbers 2031521 (for KLiSiF_6) and 2031520 (for CsLiSiF_6) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

EDX-Spectroscopy

Both substances were analysed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using a SUPRATM35 scanning electron microscope (SEM, CARL ZEISS, Oberkochen, Germany, field emission), which was equipped with a Si/Li EDX detector (OXFORD INSTRUMENTS, Abingdon, Great Britain, model 7426).

Vibrational spectroscopy

FT-IR (Fourier Transformed InfraRed) spectra of KLiSiF_6 and CsLiSiF_6 were recorded by a Bruker Alpha-P spectrometer (BRUKER, Billerica, USA). This spectrometer is equipped with a 2 × 2 mm diamond ATR-crystal and a DTGS detector. The software OPUS 7.2 was used for the handling of the data.

Luminescence Spectroscopy

The samples were excited by a blue laser diode with a wavelength of $\lambda = 448$ nm (THORLABS, Newton, USA). The emission spectra were recorded by a CCD-Detector (AVA AvaSpec 2048, AVANTES, Apeldoorn, Netherlands). This single-grain setup was calibrated for spectral radiance prior to the experiments by a tungsten-halogen calibration lamp. Handling of the data was carried out with the software AVA AvaSoft full version 7.

Acknowledgements

We want to express our gratitude to Assoc.-Prof. Dr. Gunter Heymann for the collection of the single-crystal data and to both, Assoc.-Prof. Dr. Gunter Heymann and Dr. Klaus Wurst for the help with the crystal-structure refinement. We also want to thank Christian Koch for the SEM-EDX measurements.

Conflict of Interest

There are no conflicts to declare.

Keywords: Hexafluoridosilicates · Luminescence · Solid-state synthesis · Structure elucidation

- [1] A. Cossa, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1988**, 42, 704–706.
 [2] E. Hinteregger, K. Wurst, N. Niederwieser, G. Heymann, H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 77–82.
 [3] J. H. Loehlin, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 570.
 [4] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1408–1412.
 [5] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr.* **1935**, 92, 155–156.
 [6] S. Frisoni, S. Brenna, N. Masciocchi, *Powder Diffr.* **2011**, 26, 308–312.
 [7] J. L. Hoard, W. B. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 3126–3129.
 [8] R. Latourrette, C. Fouassier, B. Tanguy, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 31–38.
 [9] N. I. Golovastikov, N. V. Belov, *Kristallografiya* **1982**, 27, 1084–1086.
 [10] S. Syoyama, K. Osaki, *Acta Crystallogr.* **1972**, B28, 2626–2627.
 [11] S. Adachi, *J. Lumin.* **2018**, 197, 119–130.
 [12] C. Stoll, J. Bandemehr, F. Kraus, M. Seibald, D. Baumann, M. J. Schmidberger, H. Huppertz, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5518–5523.
 [13] Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 9143–9161.
 [14] J. Fischer, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* **1991**, 26, 925–930.
 [15] J. A. Skarulis, J. B. Seibert, *J. Chem. Eng. Data* **1970**, 15, 37–43.
 [16] R. E. Marsh, *J. Solid State Chem.* **1983**, 51, 405–407.
 [17] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, 156, 105–122.
 [18] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192–197.
 [19] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244–247.
 [20] S. Kaskel, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 456–460.
 [21] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 95–106; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52–63.
 [22] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 25–34; *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7–16.
 [23] R. Hübenthal MAPLE, v4, University of Gießen, Germany, **1993**.
 [24] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
 [25] R. Stodolski, L. Kolditz, *Z. Chem.* **1985**, 25, 92–93.
 [26] R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2762–2767.
 [27] A. de Lattre, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1180–1181.
 [28] T. Takahashi, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, E183–E188.
 [29] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 330–338.
 [30] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, 75, 1020–1028.
 [31] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, 76, 1092–1100.
 [32] G. M. Sheldrick SADABS v2014/5, Bruker AXY Inc.: Madison, WI: **2001**.
 [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
 [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, C71, 3–8.
 [35] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.

Manuscript received: September 13, 2020
 Revised manuscript received: November 5, 2020
 Accepted manuscript online: November 6, 2020

European Journal of Inorganic Chemistry

Supporting Information

KLiSiF₆ and CsLiSiF₆ – A Structure Investigation

Christiane Stoll, Markus Seibald, Dominik Baumann, Jascha Bandemehr, Florian Kraus, and
Hubert Huppertz*

Figure S1: Reciprocal space of KLiSiF₆ in $0kl$, $1kl$, $h0l$, and $hk0$.

Figure S2: SEM image of a polycrystalline sample of KLiSiF₆ (left) and CsLiSiF₆ (right).

Figure S3: Comparison of the experimental powder data of CsLiSiF₆ (black solid line) with the data given in the ICDD: 00-023-0895 (red lines). The purple asterisks mark the reflections belonging to Cs₂SiF₆, which is an impurity in the sample.

Figure S4: Crystalline sample of KLiSiF₆ (left) and CsLiSiF₆ (right) viewed through a polarization microscope.

Figure S5: Comparison of the powder pattern before (bottom) and after (top) the ball-milling step.

Table S1: Wyckoff positions, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} in \AA^2 of KLiSiF_6 . U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor (standard deviations in parentheses).

Table S2: Anisotropic displacement parameters U_{ij} in \AA^2 (standard deviations in parentheses) for KLiSiF_6 .

Table S3: Interatomic distances for KLiSiF_6 in pm (standard deviations in parentheses).

Table S4: Bond angles in the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ and $[\text{LiF}_6]^{5-}$ octahedra in KLiSiF_6 in deg (standard deviations in parentheses).

Table S5: Wyckoff positions, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} in \AA^2 of CsLiSiF_6 . U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor (standard deviations in parentheses).

Table S6: Anisotropic displacement parameters U_{ij} in \AA^2 (standard deviations in parentheses) for CsLiSiF_6 .

Table S7: Interatomic distances for CsLiSiF_6 in pm (standard deviations in parentheses).

Table S8: Bond angles in the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ octahedra in CsLiSiF_6 in deg (standard deviations in parentheses).

Table S9: Values of the charge contributions according to both the bond-valence sums (ΣV) and the CHARDI (ΣQ) concept for KLiSiF_6 .

Table S10: Values of the charge contributions according to both the bond-valence sums (ΣV) and the CHARDI (ΣQ) concept for CsLiSiF_6 .

Table S11: Values of the MAPLE ^[21-23] calculations for Li1 within CsLiSiF_6 and KLiSiF_6 . ECoN describes the effective coordination number. Bond lengths are given in pm.

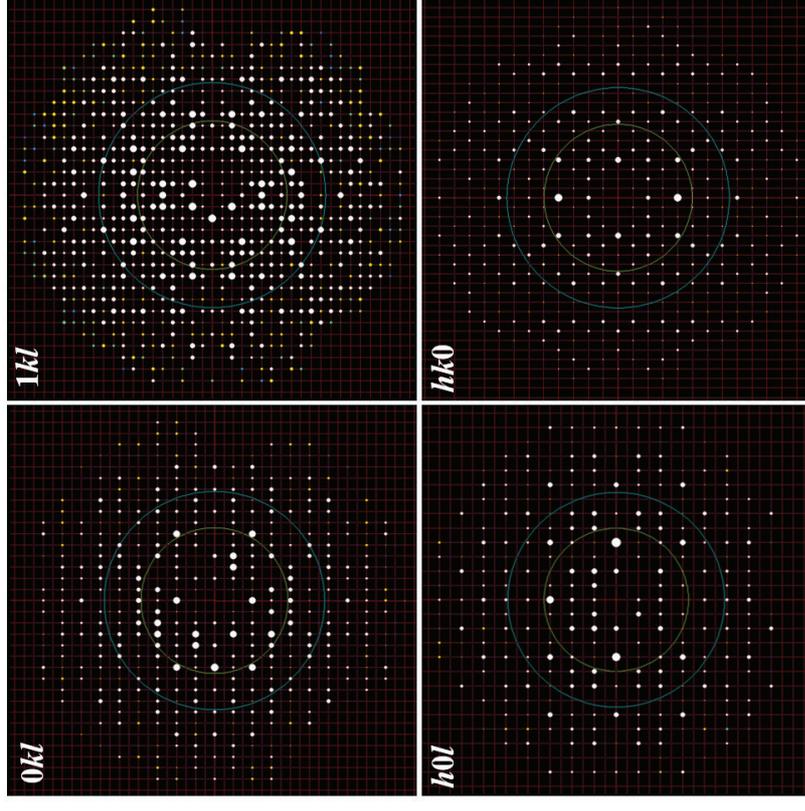


Figure S1: Reciprocal space of KLiSiF_6 in $0kl$, $1kl$, $h0l$, and $hk0$.

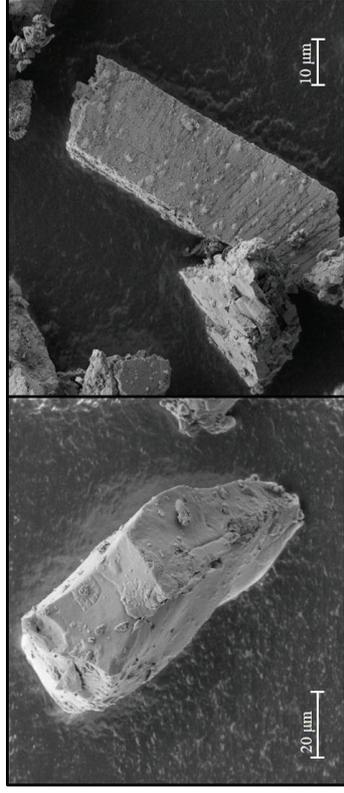


Figure S2: SEM image of a polycrystalline sample of KLiSiF_6 (left) and CsLiSiF_6 (right).

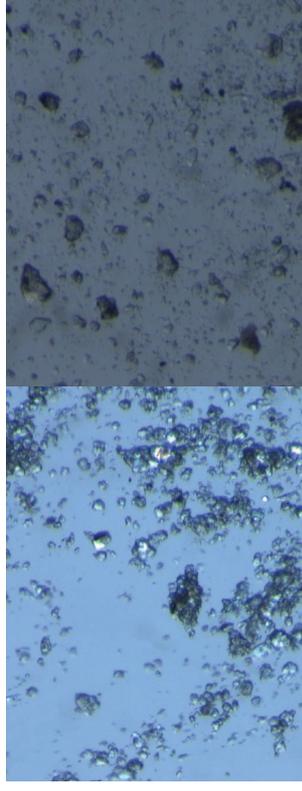


Figure S4: Crystalline sample of KLiSiF_6 (left) and CsLiSiF_6 (right) viewed through a polarization microscope.

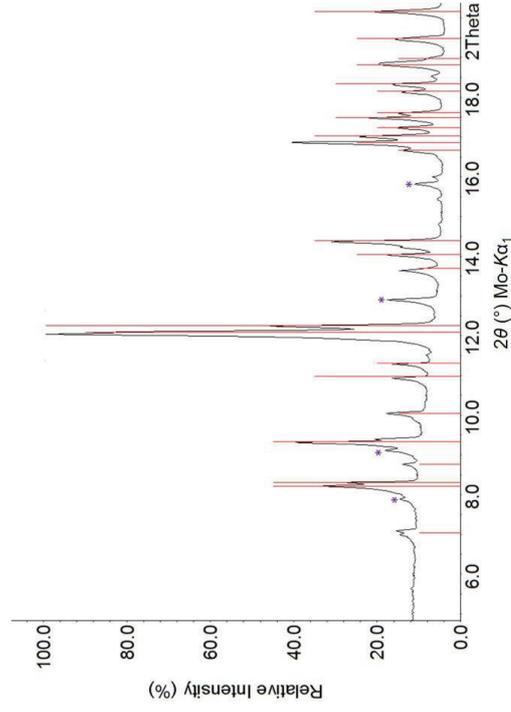


Figure S3: Comparison of the experimental powder data of CsLiSiF_6 (black solid line) with the data given in the ICDD: 00-023-0895 (red lines). The purple asterisks mark the reflections belonging to Cs_3SiF_6 , which is an impurity in the sample.

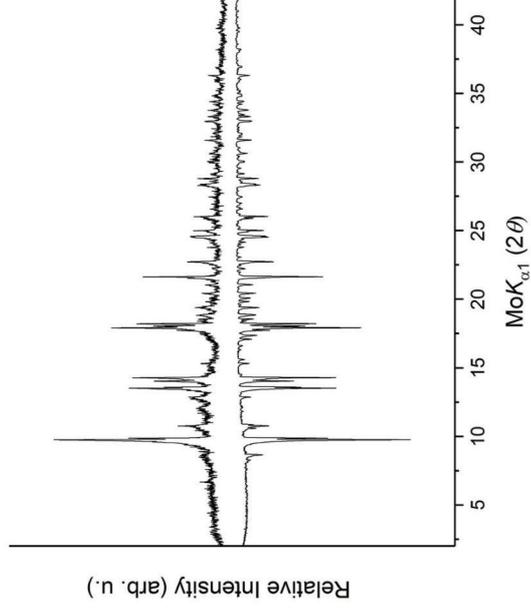


Figure S5: Comparison of the powder pattern before (bottom) and after (top) the ball-milling step.

Table S1: Wyckoff positions, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} in \AA^2 of KLiSiF_6 . U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor (standard deviations in parentheses).

Atom	Wyckoff position	x	y	z	U_{eq}
K1	4c	0	0.42725(2)	1/4	0.01263(4)
K2	4c	0	0.88786(2)	1/4	0.01700(5)
Li1	8d	0.2430(2)	0.1426(2)	0.4254(2)	0.0153(3)
Si1	8d	0.24879(2)	0.13740(2)	0.07557(2)	0.00566(4)
F1	8d	0.02854(5)	0.12295(4)	0.04871(5)	0.01198(8)
F2	8d	0.22090(6)	0.27525(4)	0.12527(5)	0.01184(8)
F3	8d	0.22349(6)	0.08750(4)	0.23721(4)	0.01185(8)
F4	8d	0.22706(6)	0.31372(4)	0.41294(4)	0.01073(8)
F5	8d	0.28172(6)	0.00114(4)	0.02050(5)	0.01319(8)
F6	8d	0.46982(5)	0.14991(4)	0.10197(5)	0.01133(8)

Table S2: Anisotropic displacement parameters U_{ij} in \AA^2 (standard deviations in parentheses) for KLiSiF_6 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
K1	0.00936(7)	0.01192(8)	0.01660(9)	0	0.00110(6)	0
K2	0.01043(8)	0.0236(2)	0.0169(2)	0	-0.00189(7)	0
Li1	0.0235(7)	0.0097(5)	0.0128(6)	0.0008(5)	0.0001(5)	-0.0001(4)
Si1	0.00622(7)	0.00542(7)	0.00534(7)	0.00017(5)	-0.00021(5)	-0.00006(5)
F1	0.0066(2)	0.0145(2)	0.0149(2)	-0.0007(2)	-0.0010(2)	0.0003(2)
F2	0.0150(2)	0.0071(2)	0.0134(2)	0.0015(2)	-0.0003(2)	-0.0033(2)
F3	0.0136(2)	0.0150(2)	0.0070(2)	-0.0008(2)	0.0008(2)	0.0030(2)
F4	0.0128(2)	0.0133(2)	0.0060(2)	0.0000(2)	-0.0004(2)	-0.0017(2)
F5	0.0155(2)	0.0070(2)	0.0170(2)	0.0016(2)	-0.0012(2)	-0.0041(2)
F6	0.0068(2)	0.0144(2)	0.0128(2)	-0.0007(2)	-0.0012(2)	0.0011(2)

Table S3: Interatomic distances for KLiSiF_6 in pm (standard deviations in parentheses).

K1-F4	267.6(1)	2 \times	K2-F4	272.9(1)	2 \times	Li1-F5	193.0(2)	Si2-F1	167.6(1)
-F2	270.6(1)	2 \times	-F2	274.7(1)	2 \times	-F3	195.6(2)	-F6	167.9(1)
-F3	278.1(1)	2 \times	-F3	285.6(1)	2 \times	-F4	199.1(2)	-F2	168.3(1)
-F5	290.7(1)	2 \times	-F1	293.7(1)	2 \times	-F1	205.8(2)	-F5	168.6(1)
-F6	296.8(1)	2 \times	-F6	312.3(1)	2 \times	-F6	216.5(2)	-F3	169.7(1)
-F5	322.1(1)	2 \times	-F5	334.9(1)	2 \times	-F2	219.5(2)	-F4	170.1(1)
\emptyset	287.7		\emptyset	295.7		\emptyset	204.9	\emptyset	168.7

Table S4: Bond angles in the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ and $[\text{LiF}_6]^{5-}$ octahedra in KLiSiF_6 in deg (standard deviations in parentheses).

F1-Si1-F6	179.2(1)	F1-Si1-F2	91.06(2)	F5-Li1-F3	100.67(7)
F2-Si1-F5	177.7(1)	F6-Si1-F2	89.74(2)	F3-Li1-F4	105.23(7)
F3-Si1-F4	179.4(1)	F1-Si1-F5	89.98(2)	F5-Li1-F1	89.61(6)
\emptyset_{180}	178.8	F6-Si1-F5	89.22(2)	F3-Li1-F1	90.39(6)
		F1-Si1-F3	90.17(2)	F4-Li1-F1	93.36(6)
		F6-Si1-F3	89.73(2)	F5-Li1-F6	86.84(6)
		F2-Si1-F3	92.26(2)	F3-Li1-F6	88.29(6)
F5-Li1-F4	153.9(1)	F5-Si1-F3	89.77(2)	F4-Li1-F6	90.71(6)
F1-Li1-F6	175.8(1)	F1-Si1-F4	89.45(2)	F5-Li1-F2	85.69(6)
F3-Li1-F2	172.6(1)	F6-Si1-F4	90.64(2)	F4-Li1-F2	68.26(5)
\emptyset_{180}	167.4	F2-Si1-F4	88.18(2)	F1-Li1-F2	93.39(6)
		F5-Si1-F4	89.80(2)	F6-Li1-F2	88.36(6)
		\emptyset_{90}	90.0	\emptyset_{90}	90.1

Table S5: Wyckoff positions, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} in \AA^2 of CsLiSiF_6 . U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor (standard deviations in parentheses).

Atom	Wyckoff position	x	y	z	U_{eq}
Cs1	4c	0	0.3803(2)	1/4	0.01414(5)
Cs2	4c	0	0.79392(2)	1/4	0.01024(5)
Li1	8d	0.1708(4)	0.1093(3)	0.4264(4)	0.0123(7)
Si1	8d	0.21495(6)	0.11129(5)	0.07185(6)	0.0079(2)
F1	8d	0.0333(2)	0.1353(2)	0.0643(2)	0.0143(3)
F2	8d	0.2129(2)	0.1566(2)	0.2376(2)	0.0123(2)
F3	8d	0.2408(2)	0.2499(2)	0.0154(2)	0.0141(3)
F4	8d	0.2872(2)	0.4388(2)	0.4078(2)	0.0127(2)
F5	8d	0.3132(2)	0.4721(2)	0.1195(2)	0.0153(3)
F6	8d	0.3941(2)	0.0923(2)	0.0790(2)	0.0148(3)

Table S6: Anisotropic displacement parameters U_{ij} in \AA^2 (standard deviations in parentheses) for CsLiSiF_6 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	0.01172(9)	0.01283(9)	0.01788(9)	0	-0.00105(7)	0
Cs2	0.00870(8)	0.01072(8)	0.01129(8)	0	0.00104(7)	0
Li1	0.015(2)	0.011(2)	0.010(2)	0.001(2)	0.002(2)	0.001(2)
Si1	0.0073(2)	0.0083(2)	0.0080(2)	-0.0003(2)	-0.0001(2)	-0.0010(2)
F1	0.0064(5)	0.0199(7)	0.0165(7)	-0.0020(6)	0.0004(5)	0.0003(5)
F2	0.0141(6)	0.0148(6)	0.0080(6)	-0.0020(5)	0.0004(5)	-0.0024(5)
F3	0.0180(6)	0.0090(6)	0.0155(7)	0.0029(5)	0.0003(5)	-0.0028(5)
F4	0.0143(6)	0.0152(6)	0.0085(6)	0.0020(5)	-0.0011(5)	-0.0004(5)
F5	0.0214(7)	0.0100(6)	0.0145(6)	0.0019(5)	0.0015(5)	0.0046(5)
F6	0.0081(6)	0.0187(7)	0.0178(7)	-0.0032(6)	-0.0006(5)	0.0006(5)

Table S7: Interatomic distances for CsLiSiF_6 in pm (standard deviations in parentheses).

Cs1–F6	309.8(2)	2 \times	Cs2–F5	295.5(2)	2 \times	Li1–F1	190.7(4)	Si1–F6	166.7(2)
–F4	313.4(2)	2 \times	–F4	299.2(2)	2 \times	–F2	195.5(4)	–F5	167.7(2)
–F2	322.6(2)	2 \times	–F6	300.6(2)	2 \times	–F4	199.5(4)	–F3	169.4(2)
–F5	332.5(2)	2 \times	–F2	308.0(2)	2 \times	–F3	200.1(4)	–F2	169.6(2)
–F1	334.8(2)	2 \times	–F1	318.1(2)	2 \times	–F5	210.4(4)	–F4	169.7(2)
–F6	336.4(2)	2 \times	–F3	334.5(2)	2 \times			–F1	169.9(2)
\emptyset	324.9		\emptyset	309.3		\emptyset	199.2	\emptyset	169.0

Table S8: Bond angles in the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ octahedra in CsLiSiF_6 in deg (standard deviations in parentheses).

F5–Si1–F3	177.1(1)	F6–Si1–F5	91.05(7)
F2–Si1–F4	177.7(1)	F6–Si1–F3	89.75(7)
F6–Si1–F1	178.2(1)	F6–Si1–F2	90.65(8)
\emptyset_{800}	177.9	F5–Si1–F2	91.37(7)
		F3–Si1–F2	91.45(7)
		F6–Si1–F4	90.39(7)
		F5–Si1–F4	86.53(7)
		F3–Si1–F4	90.63(7)
		F5–Si1–F1	90.71(7)
		F3–Si1–F1	88.50(7)
		F2–Si1–F1	88.91(8)
		F4–Si1–F1	90.11(7)
		\emptyset_{90}	90.0

Table S9: Values of the charge contributions according to both the bond-valence sums (ΣV) and the CHARDI (ΣQ) concept for KLiSiF_6 .

	K1	K2	Li1	Si1
BLBS	+1.23	+1.03	+0.96	+4.50
CHARDI	+0.98	+0.99	+0.99	+4.02

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
BLBS	-1.03	-1.14	-1.45	-1.20	-1.11	-1.00
CHARDI	-0.95	-1.00	-1.06	-1.08	-1.02	-0.90

Table S10: Values of the charge contributions according to both the bond-valence sums (ΣV) and the CHARDI (ΣQ) concept for CsLiSiF₆.

	Cs1	Cs2	Li1	Si1
BLBS	+1.04	+1.62	+0.92	+4.48
CHARDI	+1.01	+1.00	+0.99	+4.01

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
BLBS	-1.12	-1.15	-1.07	-1.19	-1.16	-1.14
CHARDI	-1.02	-1.03	-0.97	-1.03	-0.99	-0.96

Table S11: Values of the MAPLE ^[21,23] calculations for Li1 within CsLiSiF₆ and KLiSiF₆. ECoN describes the effective coordination number. Bond lengths are given in pm.

	KLiSiF ₆					
	Bond Length	ECoN (1)	ECoN (3)	Bond Length	ECoN (1)	ECoN (3)
Li1-F1	190.73	1.213	1.333	Li1-F5	192.97	1.242
Li1-F2	195.52	1.066	1.075	Li1-F3	195.62	1.162
Li1-F4	199.52	0.945	0.954	Li1-F4	199.05	1.058
Li1-F3	200.13	0.926	0.935	Li1-F1	205.80	0.859
Li1-F5	210.42	0.635	0.643	Li1-F6	216.52	0.569
Li1-F1	334.98	0.000	0.000	Li1-F2	219.45	0.499
						0.520

Coexistence of Two Different Distorted Octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ Sites in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$: Manifestation in Spectroscopy and Magnetism

Christiane Stoll,^[a] Mihail Atanasov,^{*,[b, f]} Jascha Bandemehr,^[c] Frank Neese,^{*,[b]} Clemens Pietzonka,^[c] Florian Kraus,^[c] Antti J. Karttunen,^[d] Markus Seibald,^[e] Gunter Heymann,^[a] and Hubert Huppertz^{*,[a]}

Dedicated to Prof. Dr. Dirk Reinen on the occasion of his 90th birthday

Abstract: As a consequence of the static Jahn-Teller effect of the ${}^5\text{E}$ ground state of Mn^{III} in cubic structures with octahedral parent geometries, their octahedral coordination spheres become distorted. In the case of six fluorido ligands, $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions with two longer and four shorter Mn–F bonds making elongated octahedra are usually observed. Herein, we report the synthesis of the compound $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ through a high-temperature approach and its crystallization by a high-pressure/high-temperature route. The main structural motifs are two quasi-isolated, octahedron-like $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions of quite different nature compared to that met in ideal octahedral Mn^{III} Jahn-Teller systems. Owing to the internal

electric field of C_i symmetry dominated by the next-neighbour K^+ ions acting on the Mn^{III} sites, both sites, the pseudo-rhombic (site 1) and the pseudo-tetragonally elongated (site 2) $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions are present in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$. The compound was characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, and magnetometry as well as by FTIR, Raman, and ligand field spectroscopy. A theoretical interpretation of the electronic structure and molecular geometry of the two Mn sites in the lattice is given by using a vibronic coupling model with parameters adjusted from multireference ab-initio cluster calculations.

Introduction

Ternary hexafluoridomanganates have been well known since the middle of the 20th century. The oxidation state of manganese in these compounds has been mostly noted to be +IV, with $\text{A}_2[\text{MnF}_6]$ ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)^[1] and $\text{A}'[\text{MnF}_6]$ ($\text{A}' = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)^[2] as the most common representatives. It is surprising that few reports refer to (pseudo)ternary hexafluoridomanganates(III), with $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$,^[3,4] $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$,^[4–6] and $(\text{NH}_4)_3[\text{MnF}_6]$ ^[5] as the better known compounds. As those compounds seem to exhibit quite complicated twinning as well as superstructures,

$\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$ is the only representative, where the crystal structure has been elucidated.^[7] It crystallizes in space group $P12_1/n1$ (cryolite structure type) with the lattice parameters $a = 5.47$, $b = 5.68$, $c = 8.07 \text{ \AA}$, $\beta = 88.96^\circ$, and a volume of $V = 251 \text{ \AA}^3$.^[3] Before the description of $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$ by Massa and co-workers,^[3] Ryss and Wituchnowskaja^[5] reported the existence and syntheses of crimson colored $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ and $(\text{NH}_4)_3[\text{MnF}_6]$, the first representatives of (pseudo)ternary hexafluoridomanganates in oxidation state +III for the Mn atoms. Two years later, Peacock^[6] described $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ as blueish-violet and determined the crystal system by X-ray photographs to be tetragonal with quite large

[a] Dr. C. Stoll, Assoc. Prof. Dr. G. Heymann, Prof. Dr. H. Huppertz
Universität Innsbruck
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
Innrain 80–82, 6020 Innsbruck (Austria)
E-mail: Hubert.Huppertz@uibk.ac.at

[b] Prof. Dr. M. Atanasov, Prof. Dr. F. Neese
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Germany)
E-mail: mihail.atanasov@kofo.mpg.de
frank.neese@kofo.mpg.de

[c] J. Bandemehr, C. Pietzonka, Prof. Dr. F. Kraus
Philipps-Universität Marburg,
Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Fluorchemie
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Germany)

[d] Prof. Dr. A. J. Karttunen
Department of Chemistry and Materials Science
Aalto University, 00076 Aalto (Finland)

[e] Dr. M. Seibald
OSRAM Opto Semiconductors GmbH
Mittelstetter Weg 2
86830 Schwabmünchen (Germany)

[f] Prof. Dr. M. Atanasov
Institute of General and Inorganic Chemistry
Bulgarian Academy of Sciences
Akad. G. Bontchev Street, Bl.11, 1113 Sofia (Bulgaria)

 Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202005496>

 © 2021 The Authors. Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

lattice parameters of $a = 17.50$, $c = 16.60$ Å, and a cell volume of $V = 636$ Å³.^[6]

As a detailed structural characterization of $K_3[MnF_6]$ was still missing, we synthesized the compound and determined its crystal structure. We analyzed the molecular geometry and electronic structure of the two differently distorted $[MnF_6]^{3-}$ sites and the consequences for the spectroscopic and magnetic behavior of the compound using correlated multireference electronic structure calculations, allowing one to make predictions for more detailed structural, magnetic, and spectroscopic studies.

Results and Discussion

The synthetic route of Peacock's initial preparation of $K_3[MnF_6]$ differs from the one we used here. He added $K_2MnF_5 \cdot H_2O$ to molten KHF_2 at $400^\circ C$,^[6] whereas we synthesized the title compound from MnO_2 and KHF_2 at $800^\circ C$ in closed vessels or through a high-pressure/high-temperature experiment. Evidently Mn^{IV} is not stable under these conditions as $K_3[MnF_6]$ is formed. For details see the Experimental Section.

Crystal structure of $K_3[MnF_6]$ and molecular geometry of the $[MnF_6]^{3-}$ anions

The compound $K_3[MnF_6]$ crystallizes in the tetragonal space group $I4_1/a$ (no. 88) with the lattice parameters $a = 12.345(1)$, $c = 16.471(1)$ Å, and a volume of $V = 2510(2)$ Å³ (selected crystallographic data is listed in Table 1). This is different than reported by Peacock. He observed a "pseudo-cell" with the lattice parameters of $a = 8.75$, $c = 8.30$ Å, and $V = 635$ Å³ and gave a "true cell" of eight-fold volume with $a = 17.50$, $c = 16.60$ Å, and $V = 5083$ Å³.^[6] So, the cell volume of Peacock's "pseudo-cell" is approximately by a factor of four smaller, while the "true cell" is about twice the one observed by us. The "true" lattice parameter a determined by him is by a factor of approximately $\sqrt{2}$ larger than ours. Even though one could think that the lattice parameters in previous works have been assigned wrongly, we want to stress the point, that there is the possibility that $K_3[MnF_6]$ synthesized within this work represents a different modification of this substance than the one within Peacock's report, as the synthetic routes differ greatly. Such a slight variation of the lattice parameters between two different modifications is also observed in $KCuF_3$.^[8–9]

The unit cell of $K_3[MnF_6]$ reported here contains 16 formula units comprising 160 atoms. The main motifs of the crystal structure are quasi-isolated $[MnF_6]^{3-}$ complex anions, with Mn...Mn distances of at least 6 Å. Two crystallographically different manganese positions Mn(1) and Mn(2) are present, both exhibiting distorted octahedral coordination spheres (Figure 1). The Mn(1) atom resides on Wyckoff position $8d$ ($\bar{1}$, C_4), and the Mn(2) atom occupies the $8c$ ($\bar{1}$, C_4) site. Table S1 and S2 in the Supporting Information contain the atomic coordinates, Wyckoff positions, and anisotropic displacement parameters.

Table 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $K_3[MnF_6]$.

empirical formula	$K_3[MnF_6]$
molar mass [g mol ⁻¹]	286.24
crystal system	tetragonal
space group	$I4_1/a$ (no. 88)
Powder data	
powder diffractometer	Stoe Stadi MP
radiation	$Cu_{K\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54060$ Å)
a [Å]	12.374(1)
c [Å]	16.575(1)
V [Å ³]	2537.7(1)
T [K]	293(2)
Single-crystal data	
single-crystal diffractometer	Bruker D8 Quest Photon 100
radiation	$Mo_{K\alpha}$ ($\lambda = 0.7107$ Å)
a [Å]	12.345(1)
c [Å]	16.471(1)
V [Å ³]	2510.0(2)
formula units per cell, Z	16
calculated density [g cm ⁻³]	3.03
T [K]	183(2)
absorption coefficient [mm ⁻¹]	4.13
$F(000)$ [e]	2176
2θ range [°]	4.1–75.7
range in hkl	$\pm 21, \pm 21, \pm 28$
total no. of reflections	101994
independent reflections / R_{int}	3394 / 0.0537
reflections with $I > 2\sigma(I)$	2877
data / ref. parameters	3394 / 95
goodness-of fit on F_o^2	1.099
absorption correction	semi-empirical (from equivalents)
final $R1/wR2$ ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0201 / 0.0361
final $R1/wR2$ (all data)	0.0295 / 0.0379
largest diff. peak/hole [e Å ⁻³]	0.46 / -0.46

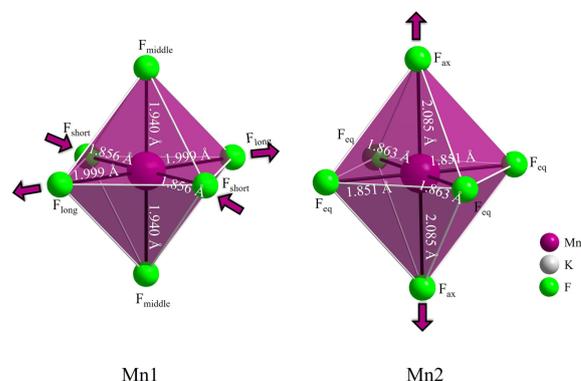


Figure 1. The two crystallographically different Mn atoms of $K_3[MnF_6]$ with distorted octahedral coordination spheres. The $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anion is "pseudo-rhombic" (see text) and the symmetry is close to D_{2h} , while the $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anion is "pseudo-tetragonal" with two (four) long (short) axial (equatorial) Mn–F bond lengths and close to D_{4h} symmetry. The numbering of the atoms is shown in Figure S1.

The Mn–F bond lengths vary between 1.856(1) and 2.086(1) Å (Table S3), which is in accordance with the bond lengths given in literature for the $[MnF_6]^{3-}$ anion in $Na_3[MnF_6]$ (1.897(1) to 2.018(1) Å) having in mind that vibronic effects within the cryolite-type structure are partly suppressed.^[3] Within the recently discovered substance Na_3MnThF_{30} , the Jahn-Teller

effect seems to be suppressed leading to six equivalent bonds with the length of 1.937(2) Å.^[10] This is in good accordance to the average Mn–F bond lengths within $K_3[MnF_6]$ (Mn(1)–F = 1.932 Å; Mn(2)–F = 1.933 Å). Interestingly, this is also the bond length value of an hypothetical undistorted octahedron, around which plasticity of the coordination sphere of Jahn-Teller active cations like Cu^{II} , as reported by Gazo et al., may work.^[11] While the two *trans* Mn(1)–F bond lengths in axial positions, $R_{medium} = 1.940(1)$ Å, exceed by only 0.008 Å the average octahedral Mn–F distance of 1.932 Å, the equatorial ones, $R_{short} = 1.856$ Å and $R_{long} = 2.018$ Å, display quite significant rhombic “splitting”, –0.077 and 0.067 Å, respectively, away from the average octahedral distance. Having this in mind, hereafter we will refer to this site as “pseudo-rhombic”. The other manganese atom Mn(2) shows a different structural distortion with the two Mn(2)–F_{ax} bond lengths elongated to 2.086(1) Å in comparison to the four Mn(2)–F_{eq} bond lengths of 1.851(1) and 1.863(3) Å.

The surrounding of the two different $[MnF_6]^{3-}$ anions by potassium cations also differs from each other. In total, the $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anion is surrounded by 14 K^+ ions. All but two edges (Figure 2, left, marked blue) of the rhombically distorted $[Mn(1)F_6]^{3-}$ octahedron are bridged in a μ_2 -manner by ten K^+ ions (Figure 2, left, light gray), while the other four K^+ ions (Figure 2, left, dark gray) are bound to its corners. A closer look at F_{short} shows a coordination of three potassium cations with K–F bond lengths in the range of 2.699(1) to 2.842(1) Å and one potassium cation coordination with a quite large K–F bond length of 3.168(1) Å (Figure 2, left, dashed yellow line). There-

fore, the coordination around $F(3)_{short}$ can be described as 3 + 1, which would in turn open up two of the μ_2 -bridges above two of the edges of the distorted octahedra (Figure 2, left, marked solid yellow). The displayed arrangement of the 14 potassium cations forming a distorted tetrakis-hexahedron around the $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anion (Figure 2, left) leads to a pseudo-rhombically distorted octahedral fluorine coordination of Mn(1).

The $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anion is also surrounded by 14 K^+ ions, but in this case all eight faces of the elongated $[Mn(2)F_6]^{3-}$ octahedron are μ_3 -capped by K^+ cations and the residual six K^+ ions are bound to its corners. The Mn(2) atom is thus surrounded by six F^- anions in the first ligand shell, cube-shaped by K^+ atoms in the second shell (Figure 2, right, dark gray), and again octahedrally by K^+ atoms in the third shell (Figure 2, right, light gray), leading to a rhombic dodecahedron (Figure 2, right) of K^+ ions. The latter six potassium atoms however belong to the twofold-capped hexagonal prisms around $[Mn(2)F_6]^{3-}$. All F atoms of the $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anion are coordinated by five K^+ atoms. This leads to an elongated octahedral geometry for the $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anion, as the F_{ax} atoms are pulled outwards in a linear manner ($\angle_{Mn(2)-F_{ax}-K1} = 177.7(1)^\circ$) by the potassium cations K(1). In contrast, the potassium cations pulling outwards in equatorial positions show Mn–F–K1 angles of 166.2(1) and 167.2(1)° for Mn(2)–F(4)_{eq}–K1 and Mn(2)–F(1)_{eq}–K1, respectively. Compared to the geometric distortion leading to pseudo-rhombic $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anions, where no or less interaction of potassium cations with the tips of the octahedron (F_{ax}) seems to be present, a geometric distortion is observed

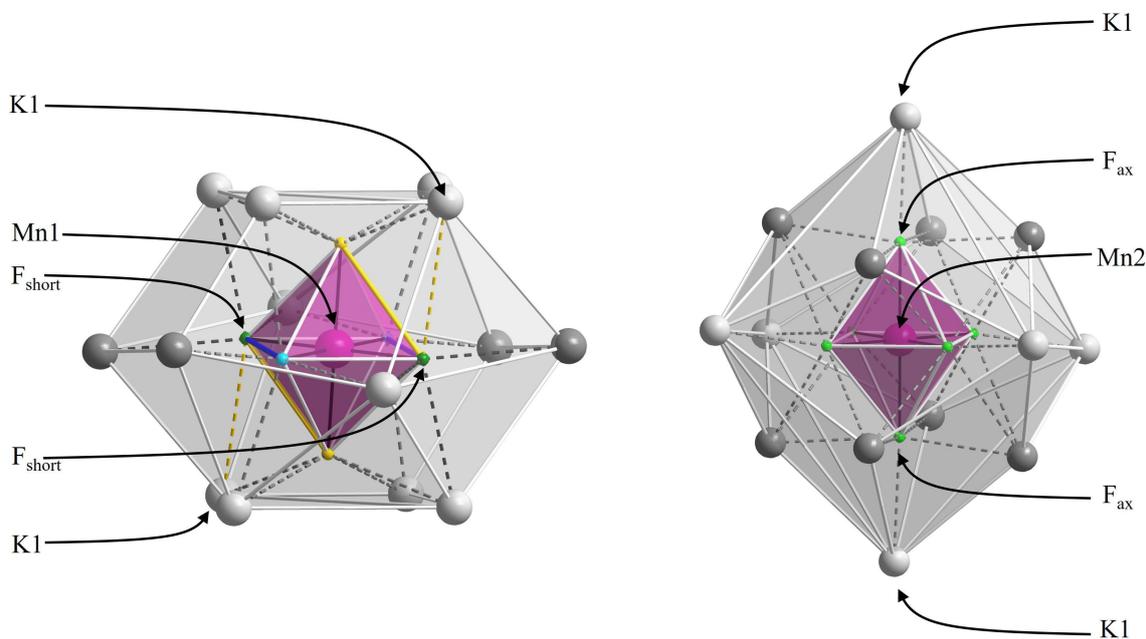


Figure 2. Left: Distorted tetrakis-hexahedral coordination sphere of the pseudo-rhombically distorted $[Mn(1)F_6]^{3-}$ octahedron. The F_{short} , F_{medium} , and F_{long} sites are marked dark green, yellow, and light blue, respectively. The long bond between F_{short} and K1 is indicated by a dashed, yellow colored line, signaling the 3 + 1 coordination of F_{short} which leads to the opening of the bridge at the yellow marked edges. Blue edges of the pseudo-rhombically distorted octahedra mark the two edges that are not bridged in a μ_2 -manner by K^+ cations. Potassium cations in a darker shade of gray represent the cations that are just bound to one corner of the $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anion. Right: Twofold-capped hexagonal prismatic coordination sphere of the elongated $[Mn(2)F_6]^{3-}$ octahedron. Here, the potassium cations of the second shell (cuboid) are drawn in a slightly darker gray than the ones of the third shell (octahedron). F atoms are pictured in green, Mn atoms in purple, and K atoms in gray. Detailed numbering of the atoms is given in Figure S2.

that leads to the elongation of the $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ anion, typical for Jahn-Teller ions in d^4 high-spin ground states. Additionally, the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ units are embedded in a matrix of potassium cations (five crystallographically different cations), which all show individual coordination spheres. K1 and K4 are eightfold coordinated, K2 ninefold, K3 tenfold, and K5 twelvefold by fluorine atoms with bond distances varying from 2.537(1) to 3.233(1) Å (Table S3).

After this local structure description, we come to a topological description of the crystal structure. Within the crystal structure, the Mn atoms form 4.4.4.4 square nets parallel to the ab -plane. These planes are stacked in an AB-like manner, thus similar to the atom arrangement within the crystal structure of tungsten. Here, the two different kinds of quasi-isolated $[\text{MnF}_6]^{3-}$ distorted octahedra are arranged alternately in lines along the crystallographic a - and b -axes.

The structure shows similarities to the sodium analog $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$, which adopts the cryolite structure type.^[3] A comparison of the crystal structures (Figure 3) shows that both structures contain quasi-isolated $[\text{MnF}_6]^{3-}$ distorted octahedra, although differently arranged. Within $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$, the arrangement is ferrodistorptive (elongated axes of distorted octahedra are parallel), whereas in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ it is not. Other differences between the crystal structures are the size of the unit cells, of which $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ exhibits an approximately eight times larger volume than $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$, and the positions of the alkali metal cations.

To check the reliability of the crystal structure model, bond-length/bond-strength (BLBS),^[12,13] CHARDI,^[14] and MAPLE^[15–17] calculations were conducted, which are in good agreement with the crystal structure. These results are shown in the Tables S5 and S6.

The crystal structure could also be verified by a Rietveld analysis of the powdered sample of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$, shown in Figure 4 (the sample was synthesized by Hofmann in the late 1970s^[18]). The composition of this sample could be determined to 98.8(1) wt% $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ and 1.2 wt% KMnF_3 by weight. Further details on

the Rietveld refinement are listed in Table S7. A comparison of the Mn–F bond lengths resulting from the Rietveld refinement with the Mn–F bond-lengths resulting from the single-crystal analysis is shown in Table S8. It is obvious that the structural model, showing a pseudo-rhombic and a pseudo-tetragonal elongated octahedral unit could be confirmed by the Rietveld refinement.

Additionally, FTIR (Figure S3) and Raman (Figure S4) spectra confirm the presence of $[\text{MnF}_6]^{3-}$ units as well as the absence of O–H bonds.

Magnetic studies

Direct current (DC) magnetic data, temperature- and field-dependent, of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ were recorded with the vibrating sample magnetometer (VSM) option of a physical property measurement system (ppms). The temperature dependent scans from 1.8 to 300 K were taken with applied fields from –9 to 9 T in steps of 1 T. The collected data were corrected with respect to the diamagnetic moment of the sample holder, as well as to the diamagnetic contribution ($\chi_{\text{dia}} = -1.22 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) of the sample derived from Pascal constants. The result is the net paramagnetic data. As can be seen from the χT versus T plot (Figure 5), the sample behaves like a Curie-like paramagnet with room temperature values close to the one ($\chi T = 0.5S(S+1) = 3$) expected for a $S=2$ spin. The χT versus T plot with data from CASSCF/NEVPT2 multi-reference electronic calculations utilizing the X-ray geometries of the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ polyhedra are close to each other, and for ranges of temperatures between 100 and 300 K coinciding with the measured values. The deviations between measurement and theoretical calculations signal that some weak dipolar interactions (not taken into account in the molecular ab-initio calculations) and (or) that impurities (vide supra) are present.

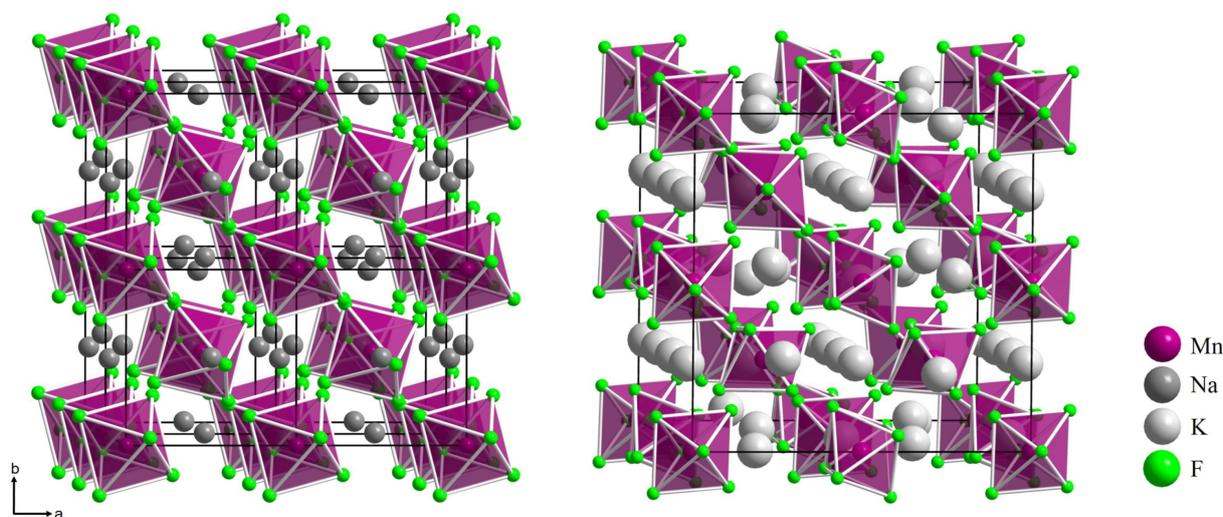


Figure 3. Comparison of the crystal structures of $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$ (cryolite structure type, left) and $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ (right).

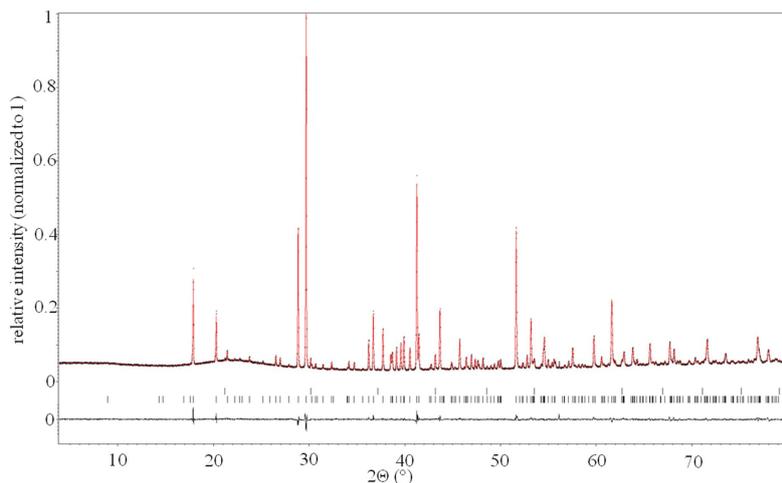


Figure 4. Observed (black) and calculated (red) X-ray powder pattern of $K_3[MnF_6]$ with a small amount of $KMnF_3$ (1.2 wt %) after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by vertical bars below the patterns (top: $KMnF_3$, bottom: $K_3[MnF_6]$). The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 11.84$, $R_{wp} = 8.90$, $S = 1.64$.

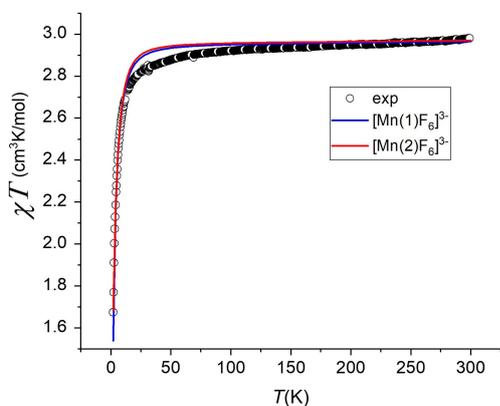


Figure 5. χT versus T plot recorded at a field of $B = 1$ T (\circ) and from correlated CASSCF/NEVPT2 calculations using the X-ray geometries for the pseudo-rhombic (—) and pseudo-tetragonal (—) $[MnF_6]^{3-}$ magnetic centers.

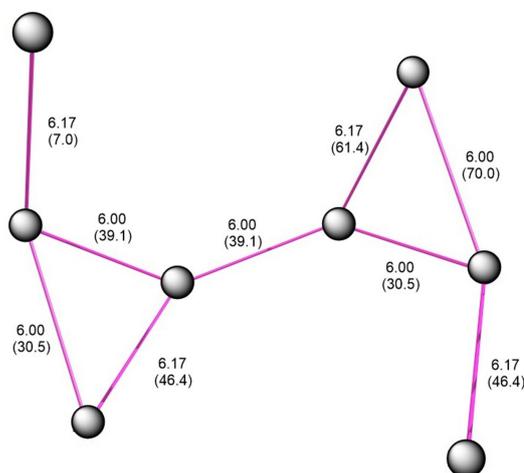


Figure 6. Topology of the closest contacts within the magnetically inequivalent Mn(1) subset of pseudo-rhombic $[MnF_6]^{3-}$ site; closest Mn–Mn interatomic distances [Å] and relative orientation of short axes [°].

Field dependent data were recorded between 1.8 and 300 K in zero-field-cooled and field-cooled modus at magnetic field values of $B = 1$ to 9 T in steps of 1 T. The coincidence of the field and zero-field cooled magnetizations shows no hysteresis opening, as expected due to the large Mn–Mn distances and correspondingly weak dipolar interactions between closest Mn neighbors (Figures 6 and 7) and relatively small zero-field splitting for the sites Mn(1) and Mn(2) (see Theoretical Section).

In Figure 8, the iso-field values of the magnetizations in the temperature range from 2 to 15 K at fields $B = 1$, 5, and 9 T are plotted. The *nesting* of the low-temperature iso-field values of the magnetization and their deviations from the Brillouin function plot for an isotropic $S = 2$ spin (Figure 8, broken line) reflects a small yet important (see below) magnetic anisotropy. This behavior will be subject to a theoretical analysis below.

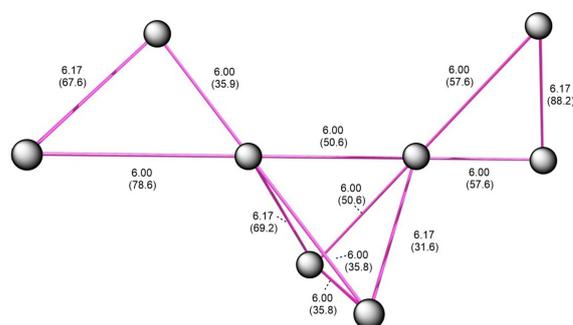


Figure 7. Topology of the closest contacts within the magnetically non-equivalent Mn(2) subset of the pseudo-tetragonal $[MnF_6]^{3-}$ elongated octahedra; closest Mn–Mn interatomic distances [Å] and relative orientation of long axes of pairs [°].

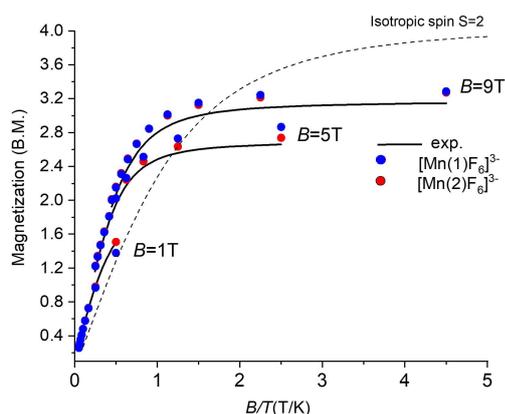


Figure 8. Plot of iso-field values of the magnetization versus the reduced parameter B/T from experiment (—) and from CASSCF/NEVPT2 multi-reference electronic structure calculations using the X-ray geometry for the pseudo-rhombic (●) and the pseudo-tetragonal elongated octahedra (●). Broken lines show the magnetization according to the expression $M = N_A g S \mu_B B_5(y)$; $y = g \mu_B S B / k_B T$ in terms of the Brillouin function describing a hypothetical isotropic $S = 2$ spin.

d-d absorption spectra

The electronic excitation spectrum of a powder of $K_3[MnF_6]$ prepared by Peacock's method,^[6] recorded using diffuse reflection, was communicated by Hatfield and Parker.^[19] They report two d-d bands at 9000 and 18000 cm^{-1} . Such spectral pattern is typical for Jahn-Teller distorted high-spin pseudo-octahedral complexes of Mn^{III} .^[20] The 9000 cm^{-1} band was assigned to the electronic transition from the lower to the upper split components of the 5E_g octahedral parent term of the Mn^{III} atom, in this case to the ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ transition within tetragonally elongated $[MnF_6]^{3-}$ octahedra (term notations in their interpretations refer to the D_{4h} point groups). The second transition at 18000 cm^{-1} was assigned to a transition from the ${}^5B_{1g}$ ground state into the 5T_2 (O_h) split (but not resolved) electronic sublevels of tetragonally elongated $[MnF_6]^{3-}$ octahedra. In the structure of $K_3[MnF_6]$ reported here, the presence of the two $[MnF_6]^{3-}$ complex anions with quite different molecular geometries and electronic structures leads one to expect two sets of such transitions. These are indeed present in the spectrum of $K_3[MnF_6]$ (Figure 9): The one due to the ${}^5A_g(1)({}^5E_g) \rightarrow {}^5A_g(3), {}^5A_g(4), {}^5A_g(5)({}^5T_{2g})$ (symmetry notations using $C_i(O_h)$ point group symmetries) shows up very clearly and directly at 16800 and 19800 cm^{-1} , whereas the band centered at 9000 cm^{-1} shows this indirectly, reflected by its asymmetric shape with a less intense shoulder at low energy and a more intense maximum at higher energy. A deconvolution of this band into two Gauss curves allows to identify the ${}^4A_g(1) \rightarrow {}^4A_g(2)(C_i)$ transitions within the 5E_g (O_h) components for the two sites at 7000 and 9000 cm^{-1} (symmetry notations pertain to $C_i(O_h)$ point group symmetries).

The reported four observed d-d transitions are nicely reproduced from CASSCF/NEVPT2 cluster calculations computed using the X-ray structures of the $[Mn(1)F_6]^{3-}$ and $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anions and allowing for a tiny distortion along a $\tau_{2u}(O_h)$

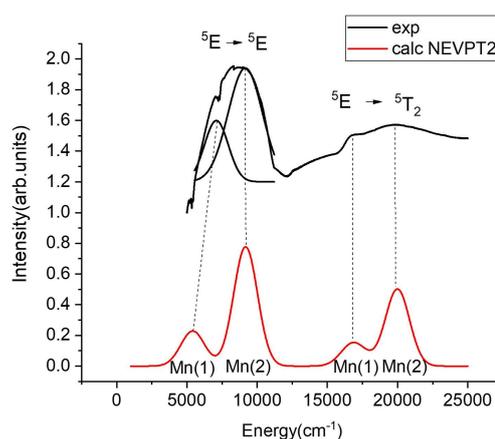


Figure 9. Experimental (—) and theoretical [CASSCF(NEVPT2)] (—) spectra originating from the pseudo-rhombic $[Mn(1)F_6]^{3-}$ and pseudo-tetragonal elongated $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anions in $K_3[MnF_6]$ of this work; the theoretical spectra were computed by imposing an off-centric distortion on four in-plane F atoms of the two Mn sites, consisting of a shift of the z coordinate of these ligands by 0.1 Å.

type normal mode. Such off-centric distortions are the source of intensity of complexes having a center of inversion, where d-d transitions are formally forbidden by the Laporte rule. Because of the larger vibronic stabilization energy in the case of the tetragonally elongated structure compared to the pseudo-rhombic one (see analysis below), both the splitting of the 5E_g parent octahedral ground state, as well as the energy separation from the 5T_2 excited states are larger for the pseudo-tetragonal Mn(2) site, than for the pseudo-rhombic Mn(1) site. In the approximation of a D_{4h} symmetry (Mn(2) site) (the real symmetry is C_i , see below), this leads to an assignment of the bands at 9200 and 19800 cm^{-1} to the ${}^5B_{1g}({}^5E_g) \rightarrow {}^5A_{1g}({}^5E_g)$ and ${}^5B_{1g}({}^5E_g) \rightarrow {}^5B_{2g}, {}^5E_g({}^5T_{2g})$ transitions for the pseudo-tetragonal elongated complex $[Mn(2)F_6]^{3-}$, respectively, while the corresponding red shifted transitions at 7000 and 16800 cm^{-1} are assigned to the ${}^5A_g(1)({}^5E_g) \rightarrow {}^5A_g(2)({}^5E_g)$ and ${}^5A_g(1)({}^5E_g) \rightarrow {}^5A_g(3), {}^5A_g(4), {}^5A_g(5)({}^5T_{2g})$ transitions for the pseudo-rhombic complex $[Mn(1)F_6]^{3-}$, respectively ($C_i(O_h)$ term notations).

Theoretical Calculations and Analysis

Chemical bonding in the pseudo-tetragonal and pseudo-rhombic $[MnF_6]^{3-}$ anions

Computations using the X-ray geometries of the $[Mn(2)F_6]^{3-}$ and $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anions in $K_3[MnF_6]$ allow to extract a ligand field 3d-MO energy diagram and to plot orbital shapes in the two complexes depicted in Figure 10.

The energy diagrams for the two sites differ in the nature of the highest singly occupied MO; being d_{z^2} type for $[Mn(2)F_6]^{3-}$ and an almost equal mixture of $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} in the case of $[Mn(1)F_6]^{3-}$. It also shows, in agreement with the X-ray geometries, that the orbital pattern for $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anion is closer to a tetragonal geometry, while that for $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anion reflects

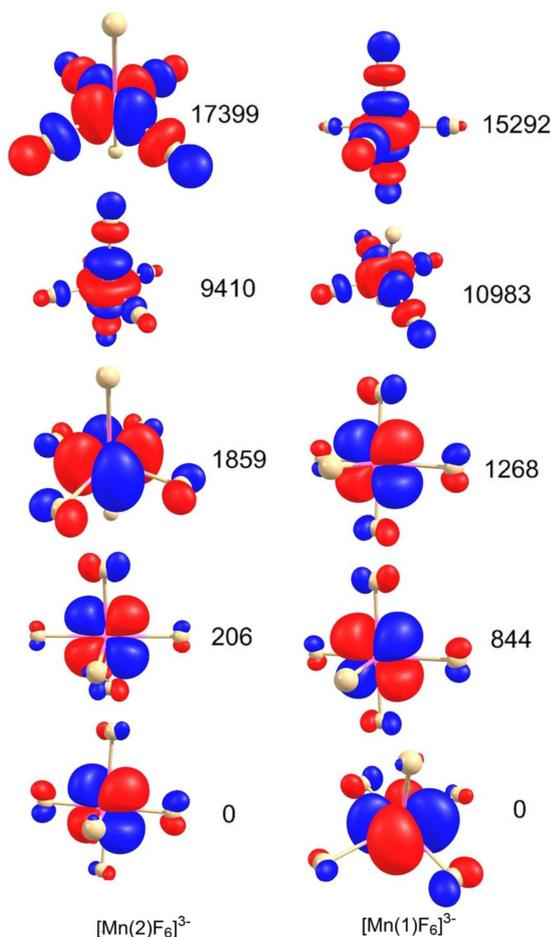
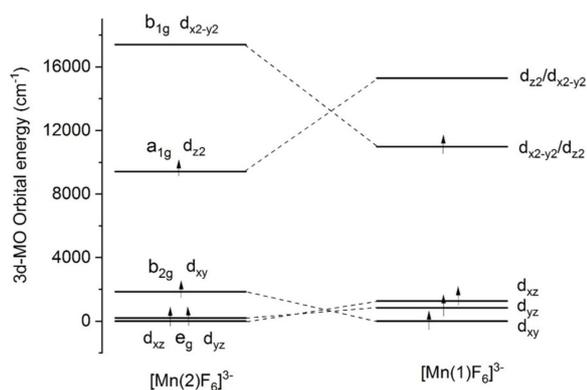


Figure 10. 3d-orbital energies obtained from ab-initio ligand field calculations for the pseudo-tetragonal elongated $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ and pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ anions with X-ray geometries. Left: 3d-orbital ordering, notations follow the irreducible representations of the D_{4h} point group for $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$; the MO symmetries of both sides in the real C_i point group of both ions are a_g . 3d-orbital contour diagrams were plotted by using contour values of the electron density 0.03 electron/bohr³. Values of the parameters of interelectronic repulsion B , C (NEVPT2), and the spin-orbit coupling constants (CASSCF) obtained from the ab-initio ligand field theory (AILFT) are, respectively, 994, 3584, 343 cm^{-1} for the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ anion and 999, 3570, 343 cm^{-1} for the $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ anion.

a net rhombicity as seen in the splitting of the d_{xz} and d_{yz} orbitals and the composition of the highest occupied MOs. This

splitting reflects the off-axial C_i symmetry, which is much larger for $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ than for $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$.

Orbital energy expressions given by the angular overlap model (AOM) for the $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ Equation (1) allow to rationalize the orbital levels scheme in terms of σ and π Mn–F interactions and to quantify these in terms of the e_σ and e_π parameters; the same equations are also valid for the pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ site, except of having in addition an off-diagonal term accounting for $d_{xz}/d_{x^2-y^2}$ mixing in the two highest 3d MOs.

$$\begin{aligned} e(d_{xz}) &= 2e_\pi^x + 2e_\pi^z \\ e(d_{yz}) &= 2e_\pi^y + 2e_\pi^z \\ e(d_{xy}) &= 2e_\pi^x + 2e_\pi^y \\ e(d_{z^2}) &= 2e_\sigma^z + (1/2)(e_\sigma^x + e_\sigma^y) \\ e(d_{x^2-y^2}) &= (3/2)(e_\sigma^x + e_\sigma^y) \end{aligned} \quad (1)$$

With three different types of ligands on the x -, y -, and z -axes (neglecting small deviations of the ligands from these axes) there are three such sets of parameters. The following values have been deduced by taking a $1/R^n$ dependence of e_σ and e_π pertaining to an (hypothetical) undistorted octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anion (see Supporting Information for a detailed description how their values are extracted), $R(\text{Mn}-\text{F})$ 1.933 Å: $e_\sigma = 6255$, $e_\pi = 1630$ cm^{-1} , and $n = 5.2$ for $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$, and $e_\sigma = 5520$, $e_\pi = 1222$ cm^{-1} , and $n = 6.7$ for $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$. The values of n are in the range of data reported on the pressure dependence of energies of d-d transitions of octahedral 3d complexes.^[21] The parameters e_σ and e_π are also close to the ones extracted from the interpretation of d-d transitions of hexacoordinated complexes of Cr^{III} atoms with $e_\sigma = 7400$ and $e_\pi = 1700$ cm^{-1} .^[22] From the values of e_σ and e_π and the relation $\Delta = 10Dq = 3e_\sigma - 4e_\pi$, we deduce the values $10Dq = 12245$ cm^{-1} for $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and 11670 cm^{-1} for $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ for the corresponding hypothetical octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ complexes. Angular overlap model parameters e_σ for the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ compare well with data on $[\text{MnF}_6]^{3-}$ from literature.^[20]

d-d transitions

The MO 3d energy ordering allows to rationalize and assign the ligand field transitions (Figure 9). Table 2 lists the calculated (NEVPT2) energies of d-d transitions for the two different Mn sites (cf. with the plotted theoretical spectrum of Figure 9).

d-d transitions in centrosymmetric complexes are forbidden by the Laporte selection rule but become allowed by instantaneous dynamic distortions along vibrational normal modes, which remove the center of inversion. For octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions these are the τ_{1u} (there are two such vibrations) and τ_{2u} normal modes. Table 3 lists the vibrational normal modes of the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ coordination units. They have been computed based on DFT pre-optimized $[\text{MnF}_6]^{3-}$ geometries taking the geometries of the X-ray structures as starting ones (see Section IV.8 for computational details). From the normal

modes lacking a center of inversion, the τ_{2u} vibrations are most efficient in governing the d-d transition intensity. Their effect is due to a lowering of symmetry from D_{4h} to D_{2d} and were utilized in computing the spectral shape due to d-d transitions in Figure 9 (red solid lines); the agreement between computed and experimental spectral shapes is reasonable.

Magnetic anisotropy

Computed energy spectra allow to quantify and rationalize the low temperature dependence of the magnetic properties - the magnetic susceptibility and the magnetizations, in particular the magnetic anisotropy as reflected by the nesting of the iso-field lines of the reduced magnetizations. These anisotropies are governed by the spin-sublevels stemming from the spin-orbit splitting of the 5A_g (C_1) ground states of the pseudo-

rhombic ($[Mn(1)F_6]^{3-}$) and the pseudo-tetragonal ($[Mn(2)F_6]^{3-}$) anions, respectively. This behavior is described by the phenomenological spin Hamiltonian \hat{H}_S , with spin-operators \hat{S}_x , \hat{S}_y and \hat{S}_z , acting on the spin $S=2$ basis functions ($M_s=0, \pm 1$, and ± 2). μ_B is the Bohr magneton.

$$\hat{H}_S = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \mu_B(g_x\hat{S}_xB_x + g_y\hat{S}_yB_y + g_z\hat{S}_zB_z) \quad (2.1)$$

The D and E terms describe the axial and orthorhombic zero-field splitting (ZFS); the third one is the Zeeman operator, describing the effect of the external magnetic field with the components B_x , B_y , and B_z along the axes for which the ZFS and the Zeeman term are diagonal. The ZFS parameters D and E are related with the parameters D_{zz} , D_{xx} , and D_{yy} , the traceless eigenvalues of the ZFS tensor, with the magnetic anisotropy axes x , y , and z :

$$D = (3/2)D_{zz} \quad (2.2)$$

$$E = (1/2)(D_{xx} - D_{yy}) \quad (2.3)$$

ZFS parameters and the g_x , g_y , g_z factors from ab-initio NEVPT2 calculations are listed in Table 4.

Whereas the g -factors show modest deviations from the free ion value, D and E reflect significant magnetic anisotropies. D is negative for the pseudo-tetragonal $[Mn(2)F_6]^{3-}$ but positive for the pseudo-rhombic $[Mn(1)F_6]^{3-}$ magnetic centers, implying that in the ground state the respective magnetic sublevels $M_s = \pm 2$ and $M_s = 0$, respectively are lowest in energy. The magnetic field along z leads to a first order splitting of the $M_s = \pm 2$ pair, while leaving the $M_s = 0$ state in the case of $[Mn(1)F_6]^{3-}$ to a first

Table 2. Energies [cm^{-1}] of d-d transitions for the pseudo-rhombic $[Mn(1)F_6]^{3-}$ and the pseudo-tetragonal $[Mn(2)F_6]^{3-}$ complexes in $K_3[MnF_6]$.^[a]

$[Mn(1)F_6]^{3-}$		$[Mn(2)F_6]^{3-}$	
$\Delta_{z^2/x^2-y^2 \rightarrow z^2-y^2/z^2}$	5280	$\Delta_{x^2-y^2 \rightarrow z^2}$	9499
$\Delta_{z^2/x^2-y^2 \rightarrow xz}$	17050	$\Delta_{x^2-y^2 \rightarrow xy}$	18543
$\Delta_{z^2/x^2-y^2 \rightarrow yz}$	17569	$\Delta_{x^2-y^2 \rightarrow yz}$	20469
$\Delta_{z^2/x^2-y^2 \rightarrow xy}$	18627	$\Delta_{x^2-y^2 \rightarrow xz}$	20709

[a] To a good approximation, spin-allowed transitions for high-spin d^4 complexes do not depend on interelectronic repulsion. Therefore, d-d transitions are designated by the excitation of the single hole in the top most virtual d-MOs of the 5A_g ground states of the $[Mn(1)F_6]^{3-}$ and $[Mn(2)F_6]^{3-}$ anions into the singly occupied 3d-MOs at lower energy (cf. Figure 9).

Table 3. Vibrations [cm^{-1}] in hypothetical elongated and compressed $[MnF_6]^{3-}$ and related anions from DFT geometry optimizations and Hessian calculations.

Vibration ^[a]	O_h	D_{4h}	$[MnF_6]^{3-}$ Compressed	$[MnF_6]^{3-}$ Elongated	$[ScF_6]^{3-}$	$[GaF_6]^{3-}$	$[VF_6]^{3-}$
ν_1	α_{1g}	α_{1g}	485	489	504	535	533
ν_2	ϵ_g	β_{1g}	-236	294	—	—	—
		α_{1g}	331	282			
ν_3	τ_{1u}	α_{2u}	263	300	—	298	292
		ϵ_u	260	292			
ν_4	τ_{1u}	α_{2u}	552	356	—	481	511
		ϵ_u	351	538			
ν_5	τ_{2g}	β_{2g}	238	291	370	281	—
		ϵ_g	264	243			
ν_6	τ_{2u}	β_{2u}	166	216	—	—	—
		ϵ_u	186	180			

[a] Labeling of octahedral vibrations follows notations by Nakamoto.^[23] Vibrational frequencies for the regular octahedral $[ScF_6]^{3-}$ (d^0), $[GaF_6]^{3-}$ (d^{10}), and $[VF_6]^{3-}$ (d^3) complexes are taken from the same monograph (see references cited therein).

Table 4. Magnetic parameters for Mn(1) and Mn(2) from NEVPT2 ab-initio calculations.^[a]

	$D_{xx}(R_x)$	$D_{yy}(R_y)$	$D_{zz}(R_z)$	D	E	g_x	g_y	g_z
Mn(1)	-0.44(1.940)	-2.61(1.999)	3.05(1.856)	4.57	1.09	1.982	1.969	2.000
Mn(2)	1.32(1.863)	1.59(1.851)	-2.91(2.086)	-4.36	0.13	1.994	1.995	1.969

[a] Mn-F bond lengths correlating with the magnetic axes [\AA] are listed in parenthesis for each main (canonical) D -tensor direction x , y , and z .

approximation unchanged. Magnetic fields along the x and y directions mix the ground states $M_s = \pm 2$ for $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ and $M_s = 0$, for $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ with $M_s = \pm 1$. Thus transversal (x , y) magnetic fields lower the magnetization for $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ and increase it for $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$. This effect becomes increasingly pronounced upon increasing the external field or decreasing the temperature. This is nicely reflected by the iso-field lines of the magnetization (Figure 8).

Coexistence of the pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and the tetragonally elongated $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ anions in K_3MnF_6 : Vibronic coupling analysis

Jahn-Teller effect in free hydrated $[\text{MnF}_6]^{3-}$

The ${}^5\text{E}_g$ ground state of octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ undergoes Jahn-Teller distortions along the ε_g vibrations (normal modes) with shapes as depicted in Figure 11.

The Q_θ normal coordinate distorts the octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anion towards an elongated ($Q_\theta > 0$) or compressed ($Q_\theta < 0$) configuration with axial D_{4h} symmetry, while Q_ε lowers the symmetry to D_{2h} . The dependence of the ground state potential energy surface on the Q_θ and Q_ε normal coordinates is shown in the top of Figure 12. It has been derived using the theory of the Jahn-Teller effect^[24] and model parameters adjusted from NEVPT2 calculations. In these calculations, we utilized DFT optimized geometries, which yield Mn–F bond lengths for the compressed and elongated D_{4h} structures listed in Table 5 (for details of the derivation see the Supporting Information). The potential surface shows energy minima for $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions in tetragonally elongated geometries with long Mn–F axes along the z , x , and y Cartesian axes. Taking a cross section of the potential surface along Q_θ ($Q_\varepsilon = 0$), thus confining to D_{4h} distortions, a ${}^5\text{B}_{1g}$ ground state in which d_{z^2} is occupied by a single electron is stabilized against the ${}^5\text{A}_{1g}$ ground state with a single occupancy of the $d_{x^2-y^2}$ orbital. The energetic preference of a ${}^5\text{B}_{1g}$ (D_{4h} elongated geometry) against a ${}^5\text{A}_{1g}$ (D_{4h} compressed geometry) ground state is due to the $d_{z^2}-4s$ mixing of the two orbitals of the same a_{1g} symmetry in point group D_{4h} . This electronic effect is missing in the case of a ${}^5\text{A}_{1g}$ ground state and a tetragonal compression, which renders this

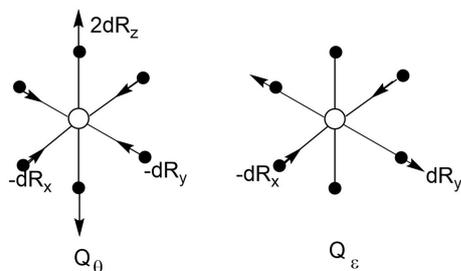


Figure 11. The Jahn-Teller active ε_g vibrations responsible for the vibronic coupling with the ${}^5\text{E}_g$ ground state of high-spin octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$.

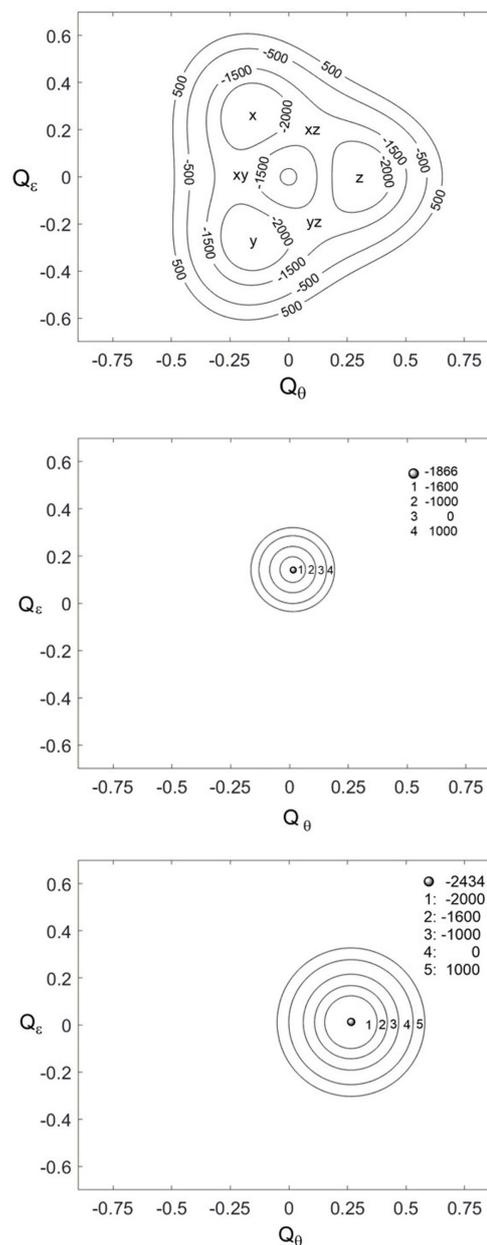


Figure 12. Top: DFT-optimized ground-state potential energy surface of free $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions embedded in water. Energy minima, which are stabilized by 2400 cm^{-1} with respect to the regular octahedron for the tetragonally elongated D_{4h} structures with long axes, are shown. The long axes along the x , y and z Cartesian axes are labeled by “ x ”, “ y ” and “ z ”, respectively. The saddle points between “ x ” and “ z ”, “ y ” and “ z ”, and “ x ” and “ y ”, denoted by “ xz ”, “ yz ”, and “ xy ”, respectively, are stabilized by 1750 cm^{-1} with respect to the regular octahedron. The difference $2400 - 1750 = 650\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the energy barrier between the minima. Middle and bottom: Ground-state potential energy surfaces of the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions in K_3MnF_6 , with $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ (middle) and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ (bottom). The potential surfaces were computed by using a vibronic coupling model with parameters adjusted to the reported X-ray structures of $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ and ground-state energy stabilizations for the two sites deduced from NEVPT2 cluster calculations using the X-ray geometries of the two anions, see the Supporting Information for details. Contour level values are in energy units of cm^{-1} .

geometry to become a first-order saddle point (denoted by “ xy ” in the top of Figure 12).

Table 5. Geometrical parameters [Å] and energies [cm⁻¹] for the stationary points of the ground state adiabatic potential energy surface of the free hydrated [MnF₆]³⁻ anion, in comparison with the pseudo-rhombic [Mn(1)F₆]³⁻ and pseudo-tetragonal [Mn(2)F₆]³⁻ anions in the solid-state compound K₃[MnF₆].

	Free hydrated [MnF ₆] ³⁻ _{aq}	Free hydrated ([MnF ₆] ³⁻) _{aq}	Solid-state [Mn(1)F ₆] ³⁻	Solid-state [Mn(2)F ₆] ³⁻
$R_x(\Delta R_x)$	Compressed D_{4h} 2.050(0.065)	Elongated D_{4h} 1.892(-0.092)	Pseudo-rhombic C_i 1.856(-0.076)	Pseudo-tetragonal C_i 1.851(-0.082)
$R_y(\Delta R_y)$	2.050(0.065)	1.892(-0.092)	1.999(0.067)	1.863(-0.070)
$R_z(\Delta R_z)$	1.855(-0.13)	2.167(0.183)	1.940(0.008)	2.086(0.153)
R_{av}	1.985	1.984	1.932	1.933
$Q_\theta^0 = \sqrt{3}\Delta R_z$	-0.225	0.316	0.014	0.265
$Q_\epsilon^0 = \Delta R_y - \Delta R_x$	0.000	0.000	0.143	0.012
$ A_\theta $	15300	15300	2530	18300
$ A_\epsilon $	15300	15300	25850	800
K_ϵ	58000	58000	180770	69200
$E_{JT}(E_{stab})$	-1750	-2400	(-1866)	(-2434)

Vibronic coupling model for the pseudo-rhombic [Mn(1)F₆]³⁻ and pseudo-tetragonal [Mn(2)F₆]³⁻ sites in K₃MnF₆

In the solid-state compound K₃MnF₆, the [MnF₆]³⁻ complexes undergo two kinds of perturbations. An extrinsic, due to the electrostatic field of the surrounding K⁺ ions and an intrinsic, due to vibrations stemming from the ϵ_g and α_{1g} modes of the (hypothetical) parent octahedron. The electrostatic field due to the lattice ions surrounding each [MnF₆]³⁻ octahedron lowers the symmetry to C_i for both [Mn(1)F₆]³⁻ and [Mn(2)F₆]³⁻ sites. In this symmetry, all three ϵ_g and α_{1g} become totally symmetric α_g , while the ⁵E_g ground term of Mn^{III} splits into two ⁵A_g sublevels. The vibronic coupling problem consists of three vibrations coupled to the two ⁵A_g states and thus becomes of non-Jahn-Teller type (see the Supporting Information for its mathematical description). Using approximations described in the Supporting Information, this problem simplifies to Equation (3) for the ground state with K_ϵ as the force constant of the two $\alpha_g(\epsilon_g)$ vibrations and two linear vibronic coupling constants A_θ and A_ϵ corresponding to these two (effective) interacting modes.

$$E = (1/2)K_\epsilon(Q_\theta^2 + Q_\epsilon^2) + A_\theta Q_\theta + A_\epsilon Q_\epsilon \quad (3)$$

The first term in Equation (3) represents the restoring force which opposes the geometric distortions; the second and the third terms lead to energy stabilizations and thus support the geometric distortions.

In Table 5, we compare K_ϵ , A_θ and A_ϵ for free hydrated [MnF₆]³⁻ complex anions with their values deduced for the pseudo-rhombic [Mn(1)F₆]³⁻ and the pseudo-tetragonal [Mn(2)F₆]³⁻ anions in the solid state compound K₃MnF₆ (see the Supporting Information how these parameters are obtained for the solid-state).

Upon transition from free, hydrated [MnF₆]³⁻ anions to their solid-state counterparts, the parameters A_θ and A_ϵ , which by symmetry assume the same values ($A_\theta = A_\epsilon = A_1$) as in octahedral [MnF₆]³⁻ anions, become essentially different. Thus, A_θ decreases while A_ϵ increases in magnitude in the case of [Mn(1)F₆]³⁻. These changes reflect *electrostatic perturbations* for the rather ionic lattice of K₃MnF₆ (Figure 3). The large increase of K_ϵ , when going from the free [MnF₆]³⁻ to the [Mn(1)F₆]³⁻ anion in the solid state, reflects the stiffness of the K₃[MnF₆] structure. For [Mn(2)F₆]³⁻

the increase of K_ϵ is smaller compared to [Mn(1)F₆]³⁻ but still exceeds the one for the free [MnF₆]³⁻ anion. When passing from free [MnF₆]³⁻ to the anions in the solid state, the combined effect of the changes of K_ϵ , A_θ , and A_ϵ leads to distortions for the complexes [Mn(1)F₆]³⁻ and [Mn(2)F₆]³⁻ that are considerably *smaller* than the ones for free [MnF₆]³⁻ anions. This emerges from the values of Q_θ^0 and Q_ϵ^0 computed from the deviations of Mn–F bond lengths from the average values of the octahedral [MnF₆]³⁻ complex. The equations relating Q_θ^0 and Q_ϵ^0 with ΔR_x , ΔR_y , and ΔR_z are listed in the first column of Table 5. Thus the value of $Q_\theta^0 = 0.32$ Å at the energy minimum of the elongated D_{4h} geometry, exceeds the one for [Mn(2)F₆]³⁻ where $Q_\theta^0 = 0.26$ Å. We note that the molecular geometry of [Mn(2)F₆]³⁻ is very close to D_{4h} . In contrast to that, the [Mn(1)F₆]³⁻ anion represents a rare case of *an almost entirely rhombically distorted complex*. This is reflected by the very small value of the parameter Q_θ^0 and quite significant (but otherwise also small) value of Q_ϵ^0 . In the space of the two effective totally symmetric modes, [Mn(1)F₆]³⁻ distorts exclusively along Q_ϵ (Figure 11, right). Values of Q_θ^0 and Q_ϵ^0 for the [Mn(1)F₆]³⁻ and [Mn(2)F₆]³⁻ anions can be deduced from the crystal structure, while energies for the ground state energy stabilizations are available from NEVPT2 calculations along with Equation (3) (see the Supporting Information for details). Therefore, one can plot the ground state potential surfaces for [Mn(1)F₆]³⁻ and [Mn(2)F₆]³⁻ shown in the middle and at the bottom of Figure 12, respectively.

The comparison between the ground state potential surfaces shown in Figure 12 reflects the break of symmetry when going from the hypothetical free octahedral [MnF₆]³⁻ anion with three equivalent energy minima corresponding to octahedra elongated along the three possible C_4 axes of the octahedron to the particular solid-state [Mn(1)F₆]³⁻ and [Mn(2)F₆]³⁻ anions. This break of symmetry is of extrinsic nature reflecting mainly electrostatic perturbations with main contributions from next-neighbor K⁺ ions. Out of the three equivalent minima for the octahedral Jahn-Teller surface, only one, that of the axial elongated [Mn(2)F₆]³⁻ is preserved, however, in a quite modified fashion. While vibronic stabilization energies for the two cases do not differ much (Table 5), the extent of the structural distortions (as reflected by the values of the totally symmetric Q_θ^0 and Q_ϵ^0 modes listed in Table 5) is significantly

reduced in the case of $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$. As was stated above and re-emphasized here the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ complex is exclusively rhombic in nature.

Conclusions and Outlook

- 1) $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ was synthesized by a high-temperature synthesis route and crystallized in a high-temperature/high-pressure approach. The main features of the crystal structure are discrete $[\text{MnF}_6]^{3-}$ distorted octahedra that show quite significant geometric distortions. The fourth valence electrons of the d^4 -configured Mn^{III} atoms are located in an almost equal mixture of $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} type MOs in the case of $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and in the d_{z^2} orbital of the elongated $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ anion. According to the single-crystal structure as well as the FTIR spectrum, the substance is free of H_2O and shows no absorption bands of O–H bonds.
- 2) To the best of our knowledge, the crystal structure of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ presents a rare case of two $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions with quite different geometries. While the $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ site represents a pseudo-tetragonal elongated octahedral complex, typical for hexa-coordinate high-spin Mn^{III} , the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ anion is a rare example of an almost exclusively O_h type rhombically distorted complex. The coexistence of $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ in K_3MnF_6 has been rationalized by using a vibronic coupling model with two totally symmetric normal modes, with parameters adjusted to the X-ray structures of the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ sites and energy stabilizations deduced from NEVPT2 cluster calculations. Based on this analysis, it is concluded that the stabilization of the pseudo-rhombic complex $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ originates from a lattice strain effect that largely confines the structures that appear due to the Jahn-Teller effect for free $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions. The influence of the lattice on the two $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions is manifested by reduced structural distortions compared to a unconstrained free $[\text{MnF}_6]^{3-}$ complex, a result due to the lattice stiffness and/or the electrostatic perturbations by nearest-neighbor potassium ions on the Mn^{III} centers.
- 3) We succeeded in characterizing spectroscopically and magnetically the two different anions in K_3MnF_6 . d-d transitions are present in the d-d absorption spectra of both anions. The magnetic anisotropy results from the zero-field splitting of the $^5\text{A}_g$ (C_i point group symmetry) ground states of the pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and the pseudo-tetragonal $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ anions and is reflected in the nesting of the iso-field lines of the magnetizations.
- 4) Ab-initio cluster calculations show that the rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ complex is about 600 cm^{-1} higher in energy than the elongated $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ complex. With some precaution, it is pointed out that the $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ reported here might represent a metastable modification of an as-yet unknown compound $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ with solely tetragonal elongated octahedra, similar to the known $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$.
- 5) The presence of two weakly coupled $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ complexes with large magnetic anisotropies allows one to expect magnetostriction, that is lattice deformation and

possibly the appearance of different structures upon application of large direct-current magnetic fields and pressures. In the same context, one should also expect slow relaxation of the magnetization in an alternating-current magnetic field. These aspects are of interest for further studies on $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$.

Experimental Section

Synthesis: Single-crystals of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ were synthesized in a high-pressure/high-temperature synthetic approach. KHF_2 (Alfa Aesar, Haverhill, USA, 99+ %) and MnO_2 were weight in with a molar ratio of 3:1 and ground together in an agate mortar. Because of the hygroscopic nature of KHF_2 , these preparations were conducted under argon inert gas atmosphere employing a glove box (MBraun Inertgas-System GmbH, Germany). The sample was filled in a platinum capsule (99.95%, Ögussa, Vienna, Austria), inserted into a boron-nitride crucible (Henze Boron Nitride Products AG, Lauben, Germany) and placed in an 18/11 assembly (further details of the assembly are described elsewhere^[25–27]). The compression of the assembly was carried out by eight tungsten carbide cubes (Hawedia, Marklkofen, Germany), which were placed in a 1000 t multianvil press (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany) equipped with a Walker-type module (Max Voggenreiter). The sample was compressed to 9.1 GPa within 245 min and kept at this pressure during the heating program. The temperature was raised to $900\text{ }^\circ\text{C}$ within 10 min and kept at this temperature for 50 min, followed by cooling of the sample to $550\text{ }^\circ\text{C}$ within 90 min. Subsequently, the sample was quenched to room temperature and decompressed within 730 min. The sample was opened in a glove box. It consisted of light pink crystals, which decomposed by contact with ambient conditions (Figure S5, left).

A powder sample of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ was synthesized during the PhD thesis of Hofmann in the late 1970ties.^[18] MnF_3 and KF were mixed in a ratio of 1:3 and placed in a sealed gold ampoule under argon. This ampoule was stored at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 6–10 days. The sample was transferred into a glass ampoule, which was sealed under argon for storage. The ampoule was opened in the year 2019 for measurements that are reported here.

It should be mentioned that it is possible to synthesize this compound by a different high-temperature synthesis route in closed copper ampoules. For this method, KHF_2 and MnO_2 with a ratio of 3:1 were weighed in and ground together under inert gas atmosphere. The mixture was transferred into a copper ampoule and closed in a miniaturized arc-welding equipment.^[28] The closed ampoule was placed in a silica ampoule, which was evacuated to prevent the copper from oxidation during the heating process. This silica ampoule was placed into a tube furnace and subjected to a temperature of $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h, followed by quenching of the sample within the oven. The copper ampoule was opened under inert gas atmosphere in a glove box. It was possible to obtain the product $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ as a dark violet powder (Figure S5, right), but as a side effect of the missing pressure, no single crystals could be isolated.

X-ray structure determination: Powder X-ray diffraction analyses of the high-pressure sample and the one synthesized in copper ampoules were carried out using a Stoe Stadi P powder diffractometer in transmission geometry. $\text{Mo}_{\text{K}\alpha 1}$ ($\lambda = 0.7093\text{ \AA}$) radiation was used, applying a focusing $\text{Ge}(111)$ primary beam monochromator and a Mythen 2 DCS4 detector. The measurement was performed in the 2θ range of $2.0\text{--}50.0^\circ$ with a step size of 0.015° . Figure S6 (top) shows the recorded powder pattern of the high-pressure/high-temperature synthesis plotted against the theoretical powder pattern derived from single-crystal data. Reflections

marked with an asterisk stem from an unknown side product. Figure S6 (bottom) shows the recorded powder pattern of the high-temperature synthesis plotted against the theoretical powder pattern. Reflections belonging to a side phase of K_2MnF_4 are marked with a red asterisk.

The powder X-ray diffraction pattern of the sample synthesized by Hofmann was recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in Debye-Scherrer geometry. The diffractometer was operated with $Cu_{K\alpha 1}$ radiation (1.5406 Å, Ge(111) monochromator) and equipped with a Mythen1 K detector. The sample was measured in a sealed 0.5 mm glass capillary (Hilgenberg). The evaluation of the powder X-ray patterns was carried out with the WinXPOW 3.07 software package.^[29] Rietveld refinement was performed with Jana2006.^[30] As starting models, the single-crystal structure reported here and for $KMnF_3$ data from Wang and co-workers, were used.^[31]

Light pink single-crystals were isolated under a polarization microscope using perfluoroalkylether for the single-crystal analysis. The intensity data was collected at 183(2) K, as the crystals start to decompose at room temperature under ambient conditions. A Bruker D8 Quest diffractometer (Bruker, Billerica, USA) with $Mo_{K\alpha}$ radiation ($\lambda = 0.7107$ Å), an Incoatec microfocus X-ray tube (Incoatec, Geesthacht, Germany) and a Photon 100 detector were employed. The multi-scan absorption correction of the intensity data was performed with SADABS 2014/5. Based on the extinction conditions, space group $I4_1/a$ (no. 88; Figure S7) was considered for the structure solution (SHELXL-XT-2014/4) and refinement. The parameter refinement (full-matrix least-squares against F^2) was carried out with SHELXL-2013^[32,33] as implemented in the WinGX-2013.3^[34] suite. The anisotropic refinement led to values of 0.0295 and 0.0379 for $R1$ and $wR2$ (all data), respectively. Deposition Number 2051984 (for K_3MnF_6) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service Access Structures service.

Vibrational spectroscopy: An FTIR-ATR (attenuated total reflection) characterization of K_3MnF_6 was performed on a Bruker Alpha-P spectrometer (Bruker). The spectrometer was equipped with a 2 × 2 mm diamond ATR-crystal and a DTGS detector. The OPUS 7.2 software^[35] was used to correct the data set for atmospheric influences.

UV/Vis/NIR spectroscopy: An UV/Vis measurement was carried out on a Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR spectrometer with a Praying Mantis accessory (Harrick).

Raman spectroscopy: The Raman spectrum was recorded with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 488 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution < 1 cm^{-1}).

Magnetic measurements: The magnetic data were recorded using the VSM option of the physical property measurement system (Dynacool, Quantum Design). It was used in the standard VSM setting with a peak amplitude of 2 mm, and a frequency of 40 Hz. Data were collected in the temperature range from 1.8 to 300 K. The magnetic field ranged from -9 to 9 T. The sample was stored in a standard polypropylene sample holder, which was mounted on a brass halfpipe.

Ab-initio and DFT calculations: Calculations were done using the computer package ORCA as documented elsewhere.^[36–39] DFT geometry optimizations for the free $[MnF_6]^{3-}$ complexes have been carried out starting from the X-ray molecular geometries of the pseudo-rhombic $[Mn(1)F_6]^{3-}$ and pseudo-tetragonal $[Mn(2)F_6]^{3-}$

units followed by vibrational frequency Hessian calculations at the stationary points of the corresponding molecular geometries. The conductor like polarisable continuum model (CPCM)^[40] was used for charge compensation of the excessive negative -3 charge of the complex. In the calculation, the scalar relativistic Douglas-Kroll-Hess (DKH)^[41,42] along with the corresponding DKH basis sets were employed. Nonrelativistic correlated CASSCF(NEVPT2) calculations were done using state averaging over all 5 quintet ($S=2$), 45 triplet ($S=1$), and 50 singlet ($S=0$) states spanned by the d^4 configuration of Mn^{III} . To compute the relativistic properties, the magnetizations, magnetic susceptibilities, zero-field tensors, and g -factors, the mean field spin-orbit coupling operator^[43] acting within the non-relativistic many-particle basis was used along with quasi degenerate perturbation theory (QDPT).^[44] The calculations yield the spectrum of the Hamiltonian and the relativistic spin-orbit wave functions. From these results, the expectation values of the Zeeman-Hamiltonian were evaluated and used to compute the magnetic susceptibilities and isothermal magnetizations. For the calculation of the ZFS tensors and g -factors, we used effective Hamiltonian theory, mapping of the total 210×210 SOC Hamiltonian onto the model space of the lowest magnetic sublevels of ground states $^5A_{1g}$ for the $[Mn(1)F_6]^{3-}$ and $[Mn(2)F_6]^{3-}$ complexes. To facilitate the interpretation of the spectral and magnetic data, the calculations were repeated after reorienting the complexes in a Cartesian frame, in which the ZFS tensor is diagonal (transformation to the canonical axes). All correlated calculations were done using DKH basis sets along with the resolution of the identity and auxiliary basis sets generated automatically by the ORCA code following the method described elsewhere.^[45]

Acknowledgements

We thank Sandra Schönegger for the help with the FTIR measurements. Additionally, we thank H. Lars Deubner for measuring Raman spectra, Prof. Dr. B. G. Müller, Giessen, for the long-term storage and donation of the original samples of $K_3[MnF_6]$ synthesized by Dr. Bernhard E. Hofmann working under the guidance of the late Prof. Hoppe. We want to thank Prof. Dr. S. Dehnen for the use of the UV/Vis/NIR device. M.A. and F.N. owe thanks for financial support within the Project “Mangan” of the German Scientific Foundation.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: ab initio calculations · fluorides · single-crystal determination · solid-state reactions

- [1] R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 276–289.
- [2] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 269–275.
- [3] U. Englich, W. Massa, A. Tressaud, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 6–8.
- [4] G. Siebert, *PhD Thesis*, Justus Liebig-Universität Gießen (Germany), **1972**.
- [5] I. G. Ryss, B. S. Wituchnowskaja, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1954**, *97*, 471–473.
- [6] R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4684–4685.
- [7] W. Massa, *Rev. Inorg. Chem.* **1999**, *19*, 118–183.
- [8] A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1969**, *26*, 870.
- [9] N. Tsukuda, A. Okazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1972**, *33*, 1088–1098.

- [10] K. A. Pace, V. V. Klepov, T. K. Deason, M. D. Smith, G. B. Ayer, D. P. Diprete, J. W. Amoroso, H. C. Zur Loye, *Chemistry* **2020**, *26*, 12941–12944.
- [11] J. Gažo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabešová, J. Kohout, H. Langfelderová, M. Melník, M. Serator, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *19*, 253–297.
- [12] N. E. Brese, O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197.
- [13] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244–247.
- [14] R. Hoppe, S. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H. P. Müller, K. Bernet, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 105–122.
- [15] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 95–106; *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52–63.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 25–34; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7–16.
- [17] R. Hübenthal *MAPLE*, v4, University of Gießen, Germany, **1993**.
- [18] B. E. Hofmann, *PhD Thesis*, Universität Gießen, (Germany), **1979**.
- [19] W. E. Hatfield, W. E. Parker, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 7–9.
- [20] D. Reinen, M. Atanasov, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1375–1398.
- [21] H. G. Drickamer, *Electronic Transitions and the High Pressure Chemistry and Physics of Solids*. Springer, **1973**.
- [22] D. W. Smith, *Struct. Bonding* **1978**, *35*.
- [23] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1977**.
- [24] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York, **1983**.
- [25] H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 330–338.
- [26] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020–1028.
- [27] D. Walker, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1092–1100.
- [28] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT Fachz. Lab.* **1999**, 133–136.
- [29] *STOE WinXPOW*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [30] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2014**, *229*.
- [31] S. L. Wang, W. L. Li, G. F. Wang, D. Y. Dong, J. J. Shi, X. Y. Li, P. G. Li, W. H. Tang, *Powder Diffr.* **2013**, *28*, 3–6.
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [34] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.
- [35] *OPUS*, v7.2, Bruker, Billerica, **2012**.
- [36] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [37] F. Wennmohs, F. Neese, ORCA Forum, <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>.
- [38] F. Neese, M. Atanasov, G. Bistoni, D. Maganas, S. F. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2814.
- [39] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1327.
- [40] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [41] M. Douglas, N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89–155.
- [42] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742–3748.
- [43] F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 34107.
- [44] D. Ganyushin, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 024103.
- [45] G. L. Stoychev, A. A. Auer, F. Neese, *J. Theor. Comput. Chem.* **2017**, *13*, 554–562.

Manuscript received: December 28, 2020
Accepted manuscript online: April 8, 2021
Version of record online: May 28, 2021

Chemistry—A European Journal

Supporting Information

Coexistence of Two Different Distorted Octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ Sites in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$: Manifestation in Spectroscopy and Magnetism

Christiane Stoll, Mihail Atanasov,* Jascha Bandemehr, Frank Neese,* Clemens Pietzonka, Florian Kraus, Antti J. Karttunen, Markus Seibald, Gunter Heymann, and Hubert Huppertz*

Table S1: Wyckoff positions, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ of the single-crystal determination ($T = 183(2)\text{ K}$) of K_3MnF_6 . U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor (standard deviations in parentheses).

Atom	Wyckoff position	x	y	z	U_{eq}
Mn1	8d	0	0	½	0.00649(3)
Mn2	8c	0	0	0	0.00605(3)
K1	16f	0.23093(2)	0.22648(2)	0.52404(2)	0.01103(4)
K2	16f	0.24170(2)	0.04249(2)	0.11161(2)	0.01171(4)
K3	8e	0	¼	0.36587(2)	0.01325(5)
K4	4b	0	¼	¾	0.01357(7)
K5	4a	0	¼	¼	0.01917(8)
F1	16f	0.01352(4)	0.01147(5)	0.11231(3)	0.01472(11)
F2	16f	0.08474(5)	0.07011(5)	0.58411(3)	0.01463(10)
F3	16f	0.09537(4)	0.05500(5)	0.42327(3)	0.01483(10)
F4	16f	0.14647(5)	0.14162(5)	0.24641(4)	0.01699(11)
F5	16f	0.37144(5)	0.13381(5)	0.23720(4)	0.01593(11)
F6	16f	0.41159(5)	0.13441(5)	0.01386(4)	0.01582(11)

Table S2: Anisotropic displacement parameters U_{ij} in \AA^2 (standard deviations in parentheses) of the single-crystal determination at $T = 183(2)$ K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn1	0.00612(7)	0.00653(7)	0.00682(7)	0.00081(5)	0.00030(5)	0.00041(5)
Mn2	0.00568(7)	0.00673(7)	0.00574(6)	0.00030(5)	-0.00006(5)	0.00105(5)
K1	0.00993(7)	0.01167(8)	0.01148(7)	0.00175(6)	0.00153(6)	0.00255(5)
K2	0.01110(7)	0.01077(8)	0.01325(7)	-0.00181(6)	0.00013(6)	0.00146(6)
K3	0.01683(12)	0.01224(11)	0.01070(11)	0	0	-0.00303(9)
K4	0.00965(9)	0.00965(9)	0.02142(18)	0	0	0
K5	0.01706(11)	0.01706(11)	0.0234(2)	0	0	0
F1	0.0134(2)	0.0234(3)	0.0074(2)	-0.0025(19)	-0.00060(18)	-0.0007(2)
F2	0.0142(2)	0.0144(2)	0.0153(2)	0.0004(2)	-0.0019(2)	-0.00334(19)
F3	0.0134(2)	0.0165(3)	0.0146(2)	0.00034(2)	0.0050(2)	0.0003(2)
F4	0.0174(3)	0.0148(3)	0.0188(3)	-0.0022(2)	0.0030(2)	-0.0095(2)
F5	0.0156(3)	0.0147(2)	0.0174(3)	0.0028(2)	0.0042(2)	0.0068(2)
F6	0.0143(3)	0.0172(3)	0.0159(3)	0.0005(2)	-0.00139(19)	-0.0037(2)

Table S3: Interatomic distances in \AA (standard deviations in parentheses) of the single-crystal determination ($T = 183(2)$ K).

Mn1-F3	1.856(1)	2 \times	K1-F6	2.537(1)	K2-F2	2.594(1)	K3-F6	2.674(1)	2 \times
-F2	1.940(1)	2 \times	-F1	2.539(1)	-F3	2.699(1)	-F5	2.731(1)	2 \times
-F6	1.999(1)	2 \times	-F5	2.668(1)	-F5	2.748(1)	-F3	2.842(1)	2 \times
\emptyset	1.932		-F1	2.693(1)	-F1	2.763(1)	-F4	2.989(1)	2 \times
			-F2	2.764(1)	-F4	2.795(1)	-F1	3.233(1)	2 \times
Mn2-F4	1.851(1)	2 \times	-F3	2.768(1)	-F1	2.843(1)	\emptyset	2.89.4	
-F1	1.863(1)	2 \times	-F2	2.822(1)	-F5	2.849(1)	K5-F1	2.957(1)	4 \times
-F5	2.086(1)	2 \times	-F3	3.168(1)	-F6	2.877(1)	-F4	3.010(1)	4 \times
\emptyset	1.933		\emptyset	2.745	-F4	3.092(1)	-F5	3.119(1)	4 \times
					\emptyset	2.80.7	\emptyset	3.029	
K4-F2	2.546(1)	4 \times							
-F6	2.908(1)	4 \times							
\emptyset	2.727								

Table S4: Bond angles in deg (standard deviations in parentheses) of the single-crystal determination at $T = 183(2)$ K.

F3-Mn1-F3	180	F3-Mn1-F2	91.09(3)	2 \times	F4-Mn2-F1	91.12(3)	2 \times
F2-Mn1-F2	180	F3-Mn1-F2	88.91(3)	2 \times	F4-Mn2-F1	88.88(3)	2 \times
F6-Mn1-F6	180	F3-Mn1-F6	87.99(2)	2 \times	F4-Mn2-F5	87.77(3)	2 \times
\emptyset_{180}	180	F3-Mn1-F6	92.01(3)	2 \times	F4-Mn2-F5	90.23(3)	2 \times
		F2-Mn1-F6	89.68(2)	2 \times	F1-Mn2-F5	89.09(2)	2 \times
F4-Mn2-F4	180.00(3)	F2-Mn1-F6	90.32(2)	2 \times	F1-Mn2-F5	90.92(2)	2 \times
F1-Mn2-F1	180	\emptyset_{90}	90.00		\emptyset_{90}	89.67	
F5-Mn2-F5	180.00(4)						
\emptyset_{180}	180.00						

Table S5: Charge distributions according to both the bond-valence sums (ΣV) and the CHARDI (ΣQ) concept.

concept	Mn1	Mn2	K1	K2	K3	K4	K5
ΣV	+2.92	+2.98	+1.16	+1.05	+0.99	+1.23	+0.74
ΣQ	+3.05	+2.85	+1.01	+1.01	+1.07	+1.00	+0.98

F1	F2	F3	F4	F5	F6
-1.06	-1.12	-1.00	-0.89	-0.89	-0.96
-1.09	-1.04	-1.00	-1.14	-0.83	-0.89

Table S6: Comparison of the calculated *MAPLE* values of K_3MnF_6 and the binary compounds KF (*Fm $\bar{3}m$*) and MnF_3 (*C2/c*).

Calculated <i>MAPLE</i> value for KF in kJ/mol	905	3 \times
Calculated <i>MAPLE</i> value for MnF_3 in kJ/mol	6437	
Calculated <i>MAPLE</i> value from the two educt compounds in kJ/mol	9151	
Calculated <i>MAPLE</i> value for K_3MnF_6 in kJ/mol	9209	
Deviation in %	0.6	

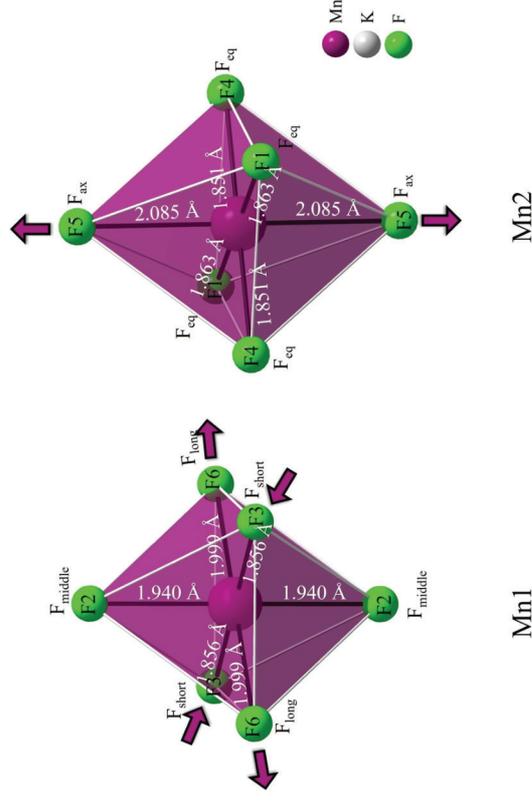
The *MAPLE* value (Madelung part of lattice energy) of K_3MnF_6 was calculated and compared to the sum of the *MAPLE* values of the binary compounds $KF^{[1]}$ and $MnF_3^{[2]}$. The values are in good agreement with a deviation of 0.6%.

Table S7: Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of K_3MnF_6 .

Formula		K_3MnF_6
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$		286.2
Space group (No.)		$I4_1/a$ (no. 88)
$a / \text{\AA}$		12.37367(15)
$c / \text{\AA}$		16.5748(2)
$V / \text{\AA}^3$		2537.72(6)
Z		16
Pearson symbol		$tI160$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$		2.9966
Color of the powder		Purple
T / K		293
$\lambda / \text{\AA}$		1.54060 (Cu- $K_{\alpha 1}$)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step} / ^\circ$		3.885, 80.355, 0.015
No. of data points		5099
No. of parameters		53
No. of restraints		0
No. of constraints		0
Peak shape function		Pseudo-Voigt
Background		Manual
S		1.64
R_p, R_{wp} *		11.84, 8.90
$R_B(I)$		3.25
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$		0.35, -0.32

* Background-corrected R -factors**Table S8:** Comparison of selected interatomic distances d_i gained from single-crystal ($T = 183(2) K$) and powder data ($T = 293(2) K$), and their multiplicities m for the $[MnF_6]^{3-}$ octahedra.

Atom 1	Atom 2	M	$d_{powder} / \text{\AA}$	$d_{single-crystal} / \text{\AA}$
Mn1	F2	$2 \times$	1.910(14)	1.940(1)
	F3	$2 \times$	1.842(14)	1.856(1)
	F6	$2 \times$	1.983(14)	1.999(1)
Mn2	F1	$2 \times$	1.851(9)	1.863(1)
	F4	$2 \times$	1.879(16)	1.851(1)
	F5	$2 \times$	2.068(15)	2.086(1)

**Figure S1:** The two crystallographically different Mn atoms of $K_3[MnF_6]$ with distorted octahedral coordination spheres. The $[Mn(1)F_6]^{3-}$ anion is pseudo-rhombic while the $[Mn(2)F_6]^{3-}$ is pseudo-tetragonal with elongated axial Mn-F bonds. All atoms are numbered.

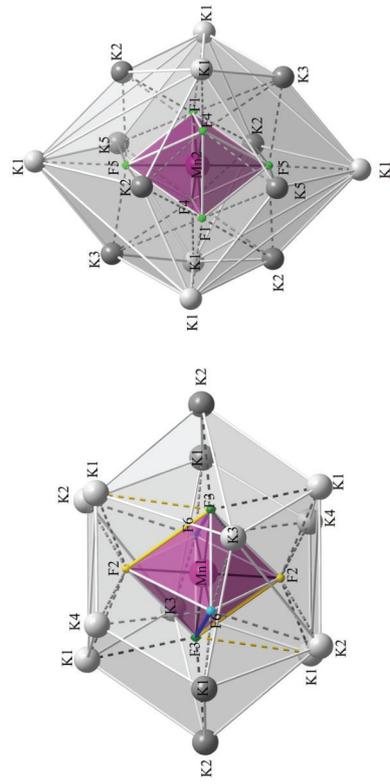


Figure S2: (left) Distorted tetrakis-hexahedral coordination sphere of pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$. The F3 sites are marked dark green. The large bond between F3 and K1 is indicated by a dashed and yellow colored line, signaling the 3+1 coordination of F3, which leads to the opening of the bridge at the yellow marked edges. Blue edges of the octahedra mark the two edges which are not bridged in a μ_2 -manner by K^+ cations. Potassium cations drawn in a darker shade of gray represent the cations, which are just bound to one corner of the $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ anion. (right) Twofold-capped hexagonal prismatic coordination sphere of elongated $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$. Hereby, the potassium cations of the second shell (cuboid) are drawn in a slightly darker gray than the ones of the third shell (octahedron). F atoms are pictured in green/yellow, manganese atoms in purple, and potassium atoms in gray. All atoms are numbered.

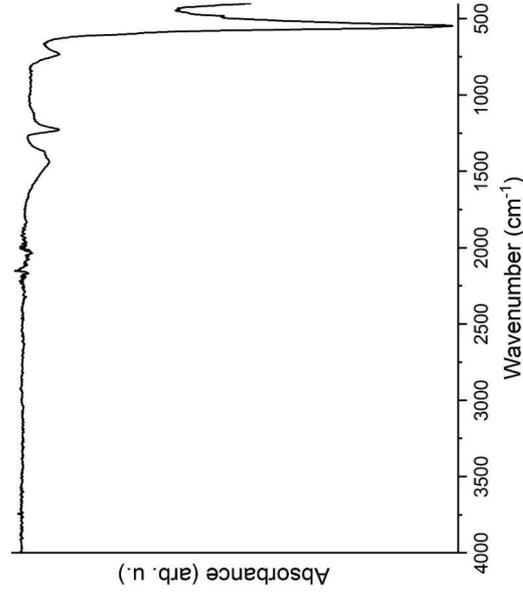


Figure 3: FT-IR spectrum of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ in the range of 400 to 4000 cm^{-1} , experimentally obtained FT-IR spectrum of a powdered sample of $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$. The sharp absorption band at around 550 cm^{-1} can be attributed to the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ unit.^[3] Additionally, there are some absorption bands with low intensity. One sharp band is located at about 730 cm^{-1} , likely belonging to small amounts of surplus starting material MnO_2 .^[4] Another sharp band at 1230 cm^{-1} and a broader one at around 1430 cm^{-1} , likely belong to KHF_2 (unreacted starting material).^[5] In addition, there are no absorption bands visible above 1500 cm^{-1} and therefore, it is reasonable to exclude the presence of O-H bonds, hydroxide ions or H_2O molecules within the crystal structure.

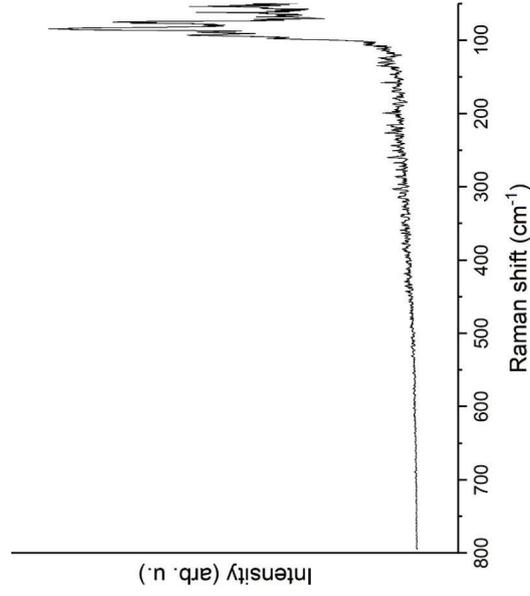


Figure S4: Raman spectrum of $K_3[MnF_6]$ in the range of 50 to 800 cm^{-1} .

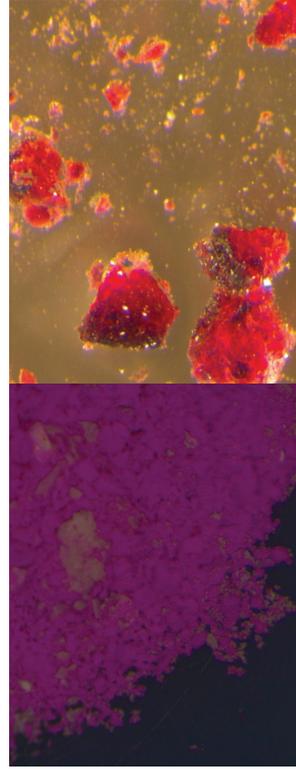


Figure S5: (left) Sample of $K_2[MnF_4]$, which shows a quite intense purple color, with some colorless impurities (K_2MnF_4), synthesized in a copper ampoule. (right) Crystals of $K_3[MnF_6]$, synthesized *via* a high-pressure/high-temperature approach, viewed through a polarization microscope.

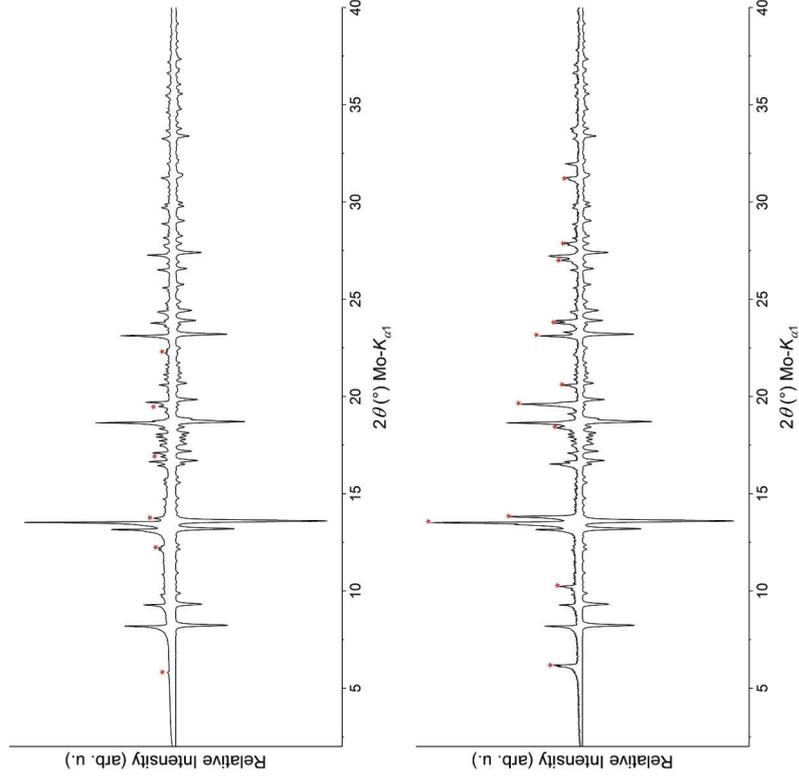


Figure S6: (top) Experimental powder pattern of the high-pressure/high-temperature experiment plotted against the theoretical powder pattern derived from single-crystal data. Reflections marked with a red asterisk stem from an unknown side product. (bottom) Experimental powder pattern of the high-temperature synthesis plotted against the theoretical powder pattern derived from single-crystal data. Reflections marked with a red asterisk stem from the side phase K_2MnF_4 .

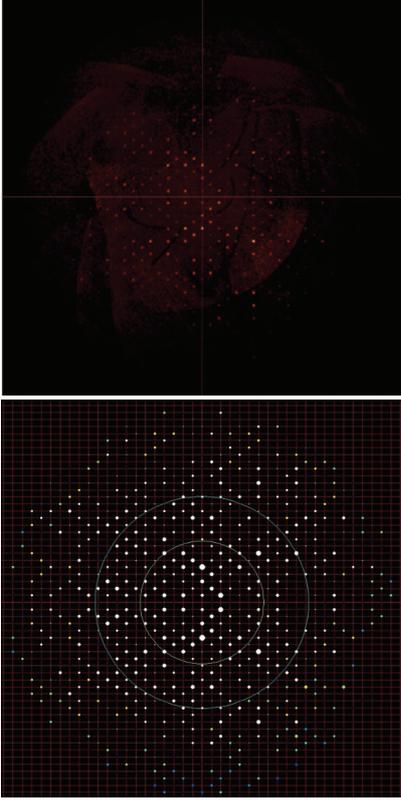


Figure S7. Simulated diffraction image of the $5k/l$ layer (left) in comparison to the measured data of the $5k/l$ layer (right). The extinction conditions ($h + k + l = 2n + 1$) for a body-centered cell apply.

Theoretical calculations

Angular overlap model analysis of the manganese-fluoride bonding:

The angular overlap model expressions of eq.1 was used assuming a dependence of the parameters of σ and π -bonding $-e_\sigma$ and e_π on the Mn-F bond lengths R of $1/R^n$ with the power n taken as variable.

For the $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ site, eq.1 can be rewritten in the following form:

$$\begin{aligned} e(d_{xz}) &= 2e_\sigma^0[(R_o/R_x)^n + (R_o/R_z)^n]; \\ e(d_{yz}) &= 2e_\pi^0[(R_o/R_y)^n + (R_o/R_z)^n]; \\ e(d_{xy}) &= 2e_\pi^0[(R_o/R_x)^n + (R_o/R_y)^n]; \\ e(d_{z2}) &= 2e_\sigma^0\{2(R_o/R_z)^n + (1/2)[(R_o/R_x)^n + (R_o/R_y)^n]\}; \\ e(d_{x2-y2}) &= (3/2)e_\pi^0[(R_o/R_x)^n + (R_o/R_y)^n]; \end{aligned} \quad (\text{S1})$$

In eq.(S1), e_σ^0 and e_π^0 have been defined with respect to the average Mn-F bond length of the hypothetical regular $[\text{MnF}_6]^{3-}$ octahedron $R_o = (R_x + R_y + R_z)/2$, with R_x , R_y and R_z , the Mn-F bonds along the x , y , and z axes of the octahedron. The parameters e_σ^0 , e_π^0 , and n have been fitted to the ab-initio ligand field orbital energies, see Figure 1.3 (right) for their values.

In the case of the pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ site, eqs.1 have been extended with an extra term:

$$\langle d_{z2} | V_{D2h} | d_{x2-y2} \rangle = -(\sqrt{3}/2)(e_\sigma^x - e_\sigma^y) \quad (\text{S2})$$

accounting for the mixing of the $3d_{z2}$ and $3d_{x2-y2}$ orbitals in the D_{2h} pseudo symmetry. This leads to a 2×2 off-diagonal block of the 5×5 ligand field matrix (orbital symmetry notations pertain to the D_{2h} pseudo symmetry of the ligand field: d_{xy} (b_{1g}), d_{xz} (b_{2g}), d_{yz} (b_{3g}); d_{z2} and d_{x2-y2} (a_g)):

$$\begin{array}{ccccc} b_{1g} & b_{2g} & b_{3g} & a_g(d_{z2}) & a_g(d_{x2-y2}) \\ \left[\begin{array}{ccccc} e(d_{xy}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e(d_{xz}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e(d_{yz}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e(d_{z2}) & \langle d_{z2} | V_{D2h} | d_{x2-y2} \rangle \\ 0 & 0 & 0 & \langle d_{z2} | V_{D2h} | d_{x2-y2} \rangle & e(d_{x2-y2}) \end{array} \right] & (\text{S3}) \end{array}$$

From this analysis one gets for octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ ($R_o = 1.933 \text{ \AA}$): $e_\sigma = 6255 \text{ cm}^{-1}$, $e_\pi = 1630 \text{ cm}^{-1}$, $n = 5.2$ ($[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$) and $e_\sigma = 5520 \text{ cm}^{-1}$, $e_\pi = 1222 \text{ cm}^{-1}$, $n = 6.7$ ($\text{Mn}(2)$) reported and discussed in the text.

Jahn-Teller Effect in free $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions embedded in a conductor like polarizable water continuum

The coupling of the octahedral 5E_g electronic ground state of the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anion to the $\epsilon_g(Q_b, Q_c)$ vibration (Figure 1) ($^5E_g \otimes \epsilon_g$ -problem), up to second order vibronic coupling is described by the following Hamiltonian matrix $H_{^5E_g \otimes \epsilon_g}$, adapted from the basic reference [6]:

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} ^5E_g, \theta \end{array} \right] \\ H_{^5E_g \otimes \epsilon_g} = \left[\begin{array}{cc} (1/2)K_x(Q_z^2 - Q_y^2) + A_1Q_x + A_3(Q_z^2 - Q_y^2) & -A_1Q_x + 2A_4Q_xQ_z \\ -A_1Q_x + 2A_4Q_xQ_z & (1/2)K_x(Q_z^2 - Q_y^2) - A_1Q_x - A_4(Q_z^2 - Q_y^2) \end{array} \right] \end{array} \quad (\text{S4})$$

The representation of the adiabatic Jahn-Teller Hamiltonian in the form of the matrix $H_{\mathbf{T}_g \otimes \varepsilon_g}$ is done in the basis of the 5E_g state using the rows of the standard irreducible representations – $|{}^5E_g, \theta\rangle$ and $|{}^5E_g, \varepsilon\rangle$ which correspond to the ${}^5A_{1g}$ and ${}^5B_{1g}$ electronic ground states for the compressed and elongated geometries of D_{4h} symmetry, respectively. K_e , A_1 and A_2 are the harmonic force constant, the linear and quadratic vibronic coupling constants, respectively. Restricting to the diagonal matrix elements, i.e. considering the $Q_\theta = 0$ plane as a cross section along the 2D adiabatic potential energy surface the equation simplifies to:

$$E_\theta = (1/2)K_e(Q_\theta^2 - Q_\varepsilon^2) + A_1Q_\theta + A_2(Q_\theta^2 - Q_\varepsilon^2) \quad (S5)$$

$$E_\varepsilon = (1/2)K_e(Q_\theta^2 - Q_\varepsilon^2) - A_1Q_\theta - A_2(Q_\theta^2 - Q_\varepsilon^2) \quad (S6)$$

Minimization of eqs S5 and S6 leads to the following expressions for the stationary points – the elongation $Q_\theta^e > 0$ and the compression $Q_\theta^c < 0$ along the θ and ε sheets of the potential surface:

$$|Q_\theta^e| = \frac{A_1}{K_e - 2A_2} \quad (S7)$$

$$|Q_\theta^c| = \frac{A_1}{K_e + 2A_2} \quad (S8)$$

in which K_e , A_1 and A_2 are considered to be positive.

Using eqs. S5 and S6 we get the following expressions for the energies of the vertical (Franck-Condon) transitions from the ground to the excited split components of the 5E_g ground state at the stationary points Q_θ^e and Q_θ^c :

$$E[|{}^5E_g, \theta\rangle \rightarrow |{}^5E_g, \varepsilon\rangle] = 2A_1|Q_\theta^e| + 2A_2|Q_\theta^e|^2 \quad (S9)$$

$$E[|{}^5E_g, \varepsilon\rangle \rightarrow |{}^5E_g, \theta\rangle] = 2A_1|Q_\theta^c| - 2A_2|Q_\theta^c|^2 \quad (S10)$$

Ignoring vibronic activity within the ${}^5T_{2g}$ excited state of octahedral $[\text{MnF}_6]^{3-}$ and denoting the harmonic force constant for the ε_g normal mode in this state by K_1 , one can write the energy of the vertical (Franck-Conon) transition from the stationary point of the lower sheet of the 5E_g potential energy surface to the ${}^5T_{2g}$ excited state as

$$E[|{}^5E_g, \theta\rangle \rightarrow |{}^5T_{2g}\rangle] = \Delta + (1/2)(K_1 - K_e)|Q_\theta^e|^2 + A_1|Q_\theta^e| - A_2|Q_\theta^e|^2 \quad (S11)$$

$$E[|{}^5E_g, \varepsilon\rangle \rightarrow |{}^5T_{2g}\rangle] = \Delta + (1/2)(K_1 - K_e)|Q_\theta^c|^2 + A_1|Q_\theta^c| + A_2|Q_\theta^c|^2 \quad (S12)$$

Where by Δ we denote the 10Dq value of the undistorted $[\text{MnF}_6]^{3-}$ octahedron. DFT geometry optimizations yield values for $|Q_\theta^e|$ and $|Q_\theta^c|$ and $|Q_\theta^e|$, 0.225 and 0.316 Å, respectively. NEVPT2 calculations allow to extract the energie of d-d transitions at the stationary points:

Compressed:

$$E[|{}^5E_g, \theta\rangle \rightarrow |{}^5E_g, \varepsilon\rangle]: 5280 \text{ cm}^{-1};$$

$$E[|{}^5E_g, \theta\rangle \rightarrow |{}^5T_{2g}\rangle]: 17050 \text{ (hole on } d_{xz}), 17569 \text{ (hole on } d_{yz}), 18627 \text{ (hole on } d_{xy}), \text{ average energy } 16973 \text{ cm}^{-1};$$

Elongated:

$$E[|{}^5E_g, \theta\rangle \rightarrow |{}^5E_g, \varepsilon\rangle]: 9499 \text{ cm}^{-1};$$

$$E[|{}^5E_g, \theta\rangle \rightarrow |{}^5T_{2g}\rangle]: 18543 \text{ (hole on } d_{xy}), 20469 \text{ (hole on } d_{yz}), 20709 \text{ (hole on } d_{xz}), \text{ average energy } 18454 \text{ cm}^{-1};$$

Using eqs. S7-S12 a best fit to the data from the DFT and NEVPT2 calculations yields the model parameters:

$$A_1 = 15332 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA};$$

$$A_2 = 4516 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2;$$

$$K_e = 58074 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2; \quad (S13)$$

$$K_1 = 34231 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}^2;$$

$$\Delta = 14350 \text{ cm}^{-1};$$

$$\text{Standard deviation: } 511 \text{ cm}^{-1}$$

Let us note softening of the harmonic potential energy surface when transferring one t_{2g} electron to the e_g orbital when exciting from 5E_g to the ${}^5T_{2g}$ excited state.

The parameters A_1 , A_2 and K_e have been used to plot the contour level diagram (Figure 12 top).

Vibronic Coupling Model for the compressed, orthorhombically distorted $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and tetragonally elongated $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ octahedra in K_3MnF_6

In the local symmetry C_i of the $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ complexes in K_3MnF_6 , the 5E_g ground state of octahedral free $[\text{MnF}_6]^{3-}$ splits into two non-degenerate $S = 2$ states, ${}^5A_g(\text{I})$ and ${}^5A_g(\text{II})$. A vibronic analysis *must* start from a reference geometry for both $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ with equal bond distances, which can be approximated with the average of $[\text{MnF}_6]^{3-}$ bond lengths given by the structural data. These average distances are almost the same for the $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ anions. For this reason, contributions of the totally symmetric α_{1g} octahedral breathing mode to vibronic coupling are neglected. Because of influences of different surroundings of the $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ complex units dominated by the electrostatic field due to K^+ ions, the ${}^5A_1(\text{I})$ and ${}^5A_1(\text{II})$ states (D_{4h} point symmetry notations) will split in zero order. Let us denote their energies by $E_0({}^5A_{1g})$ and $E_0({}^5B_{1g})$, respectively. Periodic DFT calculations may be used to approximate these energies, as was convincingly demonstrated for Cu^{2+} doped tetragonal host lattices K_2ZnF_4 [7] and Ba_2ZnF_6 . [8]

However, for K_3MnF_6 with Mn^{III} with four unpaired electrons, correlation effects requiring superposition of Slater determinants needed to describe the five $S = 2$ states of $[\text{MnF}_6]^{3-}$ could not be captured by single determinant DFT. Thus, while being very successful for solids including Cu^{2+} with a single hole in the d^9 configuration, periodic DFT calculations (see last part of the ESI) could not reproduce the local geometry of the compressed $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ site, which turned to be tetragonally elongated. For this reason, and for the sake of plotting ground state potential surfaces for $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ (Figure 12 middle and bottom, respectively), the vibronic coupling Hamiltonian H_{vibr} (eq. S14) with diagonal elements, eqs. S15, S16, and off-diagonal element eq. S17 can be used.

$$H_{\text{vibr}} = \begin{bmatrix} E({}^5A_g) & V_{12} \\ V_{12} & E({}^5B_g) \end{bmatrix} \quad (\text{S14})$$

diagonal elements:

$$E({}^5A_g) = E_0({}^5A_g) + A'_g Q_o + A'_g Q_e \quad (\text{S15})$$

$$E({}^5B_g) = E_0({}^5B_g) + A''_g Q_o + A''_g Q_e \quad (\text{S16})$$

Off-diagonal matrix element:

$$V_{12} = E_o^{12} + A'_g Q_o + A'_g Q_e \quad (\text{S17})$$

In the eqs. S15-S17, nuclear displacement Q_o and Q_e (Figure 11) become totally symmetric in the C_i site symmetry of $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$. Focussing on the ground state only, neglecting the mixing term V_{12} and approximating the harmonic term $(1/2)(K_o Q_o^2 + K_e Q_e^2)$ in terms of single effective harmonic force constant K , $(1/2)K(Q_o^2 + Q_e^2)$, we arrive at

eq. 3 of the main text, describing the adiabatic potential of a two dimensional harmonic oscillator shifted along the totally symmetric in C_i symmetry nuclear displacements Q_o and Q_e . We applied this simple model to the $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and sites $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$ separately and extracted values for the parameters K , A'_g and A''_g from the knowledge of the shifts along the coordinates Q_o and Q_e corresponding to the observed two structures - $Q_o^{\text{rh}} = 0.014$; $Q_e^{\text{rh}} = 0.143$ Å (pseudo-rhombic (rh) site $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$) and $Q_o^{\text{err}} = 0.265$; $Q_e^{\text{err}} = 0.012$ Å (pseudo-tetragonal (tetr) site $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$) and the vibronic stabilization energies $E_{\text{vibr}} = -1866$ and -2434 cm^{-1} , computed using NEVPT2 state specific $[\text{MnF}_6]^{3-}$ cluster calculations for the ${}^5A_g(\text{I})$ and ${}^5A_g(\text{II})$ ground states of $[\text{Mn}(\text{I})\text{F}_6]^{3-}$ and $[\text{Mn}(\text{II})\text{F}_6]^{3-}$, respectively.

$$E = (1/2)K(Q_o^2 + Q_e^2) + A'_g Q_o + A''_g Q_e \quad (\text{S18})$$

Minimizing the energy E with respect to Q_o and Q_e than yields:

$$Q_o^{\text{err(rh)}} = -A'_g / K \quad (\text{S19})$$

and

$$Q_e^{\text{err(rh)}} = -A''_g / K \quad (\text{S20})$$

from which we get

$$E_{stab}^{(c)} = -(1/2)A_{\theta}^{(c)2} / K - (1/2)A_e^{(c)2} / K - (1/2)K(Q_{\theta}^{(c)2} + Q_e^{(c)2}) \quad (S21)$$

and therefore:

$$K = 2E_{stab}^{(c)} / (Q_{\theta}^{(c)2} + Q_e^{(c)2}) \quad (S22)$$

$$A_{\theta}^{(rh)} = -KQ_{\theta}^{(rh)} \quad (S23)$$

$$A_e^{(rh)} = -KQ_e^{(rh)} \quad (S24)$$

Substituting the values of Q_{θ} and Q_e and E_{JT} into the set of eqs. (S22)-(S24) values of K , A_{θ} and A_e result which are summarized in Table S9.

Table S9. Q_{θ} and Q_e values (in Å) for the stationary points for the pseudo-rhombic $[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$ and pseudo-tetragonal $[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$ complex units, vibronic stabilization energies E_{stab} (in cm^{-1}) from ground state specific NEVPT2 calculations and the resulting K (in $\text{cm}^{-1}/\text{Å}^2$), A_{θ} , and A_e (in $\text{cm}^{-1}/\text{Å}$) values, utilized in the analysis of the vibronic forces which lead to the stabilization of the two sites in K_3MnF_6 .

	$[\text{Mn}(1)\text{F}_6]^{3-}$	$[\text{Mn}(2)\text{F}_6]^{3-}$
Q_{θ}	0.014	0.265
Q_e	0.143	0.012
E_{stab}	-1866	-2434
K	180770	69178
A_{θ}	-2530	-18332
A_e	-25850	-830

Geometry optimization/frequency calculation for the tetragonally elongated geometry

IUKS BP86 DKH DKH-DEF2-TZVPP def2/j NoFinalgrid PAL8 PrintBasis opt numfreq uno D3BJ

```
%pcpm epsilon 80
refrac 1.33
surfactype vdw_gaussian
end

*xyz -3 5 # site 1 : compressed
25 0.000000000 0.000000000 0.000000000
9 1.857 0.00000 0.00000 0.000000000
9 -1.857 0.0 0.000000000
9 0.0 1.857 0.000000000
9 0.0 -1.857 0.000000000
9 0.000000000 0.000000000 -2.085517223
9 0.000000000 0.000000000 2.085517223
*
```

Geometry optimization/frequency calculation for the tetragonally compressed geometry

IUKS BP86 DKH DKH-DEF2-TZVPP def2/j NoFinalgrid PAL8 PrintBasis opt numfreq uno D3BJ

```
%pcpm epsilon 80
refrac 1.33
surfactype vdw_gaussian
end

*xyz -3 5 # site 1 : compressed
25 0.000000000 0.000000000 0.000000000
9 0.000000000 1.969218489 0.000000000
9 0.000000000 0.000000000 1.855567005
9 0.000000000 -1.969218489 0.000000000
9 0.000000000 0.000000000 -1.855567005
9 -1.969218489 0.000000000 0.000000000
9 1.969218489 0.000000000 0.000000000
*
```

Computational studies on the solid-state vibrational spectroscopy of $K_3[MnF_6]$

Computational details

We carried out quantum chemical vibrational spectroscopic studies on $K_3[MnF_6]$ in the solid state with the CRYSTAL17 program package.^{9]} We also compared $K_3[MnF_6]$ with the related compound $Na_3[MnF_6]$.^[10] PBE0 hybrid density functional method and Gaussian-type basis sets were used.^[11-12] The basis sets for Mn, F, K, and Na have been previously derived from the molecular Karlsruhe def2 basis sets.^[13] Polarized triple-zeta-valence (TZVP) basis sets were used for Mn and F, and polarized split-valence basis set for K and Na.^[14-16] The following Monkhorst-Pack-type k -meshes were used for sampling the reciprocal space: $2 \times 2 \times 2$ for K_3MnF_6 and $4 \times 4 \times 3$ for Na_3MnF_6 .^[17] For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, and 16 were used. Both the atomic positions and lattice constants were fully optimized within the constraints imposed by the space group symmetry. The harmonic vibrational frequencies and IR intensities were obtained by using the computational schemes implemented in CRYSTAL.^[18-20] The optimized structures of $K_3[MnF_6]$ and $Na_3[MnF_6]$ were confirmed to be true local minima with no imaginary frequencies. A denser $4 \times 4 \times 4$ k -mesh was used for the analytical IR intensity calculations within the Coupled-Perturbed Kohn-Sham scheme. The final IR spectra were obtained by using Lorentzian peak profile with FWHM of 8 cm^{-1} .

Structural properties

We optimized the crystal structure of $K_3[MnF_6]$ in two different magnetic configurations: ferromagnetic (spin up for both Mn1 and Mn2) and antiferromagnetic (spin up for Mn1, spin down for Mn2). The crystal structure contains quasi-isolated (distorted) $[MnF_6]^{3-}$ octahedra and at the used level of theory there is no magnetic coupling between the octahedra. The FM and AFM configurations are isoenergetic and their optimized geometries are in practice identical. $Na_3[MnF_6]$ was studied only in ferromagnetic configuration. The optimized lattice parameters are in good agreement with the experimental lattice parameters of $K_3[MnF_6]$ and $Na_3[MnF_6]$, showing differences of less than 1% (Table S10).

Table S10. Optimized lattice parameters of $K_3[MnF_6]$ and $Na_3[MnF_6]$, together with a comparison to experimental lattice parameters.

Compound	Parameter	Exp. (183 K)	DFT (0 K)	Diff. (%)
$K_3[MnF_6]$	a (Å)	12.34	12.46	+0.9 %
	c (Å)	16.47	16.47	+0.0 %
	β (°)	89.0	88.3	-0.8 %
$Na_3[MnF_6]$	a (Å)	5.47	5.45	-0.3 %
	b (Å)	5.68	5.64	-0.7 %
	c (Å)	8.07	8.13	+0.7 %
	β (°)	89.0	88.3	-0.8 %

Table S11 shows the Mn–F distances in the optimized structures of $K_3[MnF_6]$ and $Na_3[MnF_6]$. In the case of $K_3[MnF_6]$, the Mn2–F distances predicted by DFT are systematically 0.6–1.0% longer in comparison to the experimentally observed distances. For Mn1, the Mn1–F6 distance is almost unchanged, while the Mn1–F2 distance shortens slightly. The Mn1–F6 shows the largest change, elongating by 3.4%. The coordination octahedron around Mn1 does not, however, become similar to Mn2, where the octahedron shows one elongated Mn–F distance and two shorter, practically identical Mn–F distances. In the case of $Na_3[MnF_6]$, the axial Mn–F1 distance is elongated by 3.1% and the two equatorial Mn–F distances become practically similar.

Table S11. Mn–F distances (Å) in the optimized structures of $K_3[MnF_6]$ and $Na_3[MnF_6]$, together with a comparison to experimental distances.

Compound	Mn–F pair	Exp. (183 K)	DFT (0 K)	Diff. (%)
$K_3[MnF_6]$	Mn1–F3	1.86	1.86	+0.2 %
	Mn1–F2	1.94	1.92	-1.2 %
	Mn1–F6	2.00	2.07	+3.4 %
$K_3[MnF_6]$	Mn2–F5	2.09	2.11	+1.0 %
	Mn2–F4	1.85	1.86	+0.7 %
	Mn2–F1	1.86	1.87	+0.6 %
$Na_3[MnF_6]$	Mn–F1	2.02	2.08	+3.1 %
	Mn–F2	1.86	1.87	+0.3 %
	Mn–F3	1.90	1.88	-0.8 %

Vibrational spectroscopy

The calculated IR spectrum of $K_3[MnF_6]$ is shown in Figure S8. Only vibrational modes belonging to the irreducible representations A_g and E_g are IR active in space group $I4_1/a$. Detailed interpretation of the vibrational modes is rather complicated due to the relatively large primitive cell and due to the rather low site symmetry (-1) of the Mn1 and Mn2 atoms. The highest-energy modes are Mn–F stretching modes at about 600 cm^{-1} . This confirms the experimental assignment that modes above 600 cm^{-1} likely arise from unreacted starting materials. The modes between 350 and 600 cm^{-1} are all various Mn–F stretching modes (details in Table S12). The Mn–F stretching modes at around 550 cm^{-1} , clearly visible in the experimental IR spectrum, arise from a complex mixing of both Mn1–F and Mn2–F stretching modes. The mode at around 510 cm^{-1} , possibly visible as a shoulder in the experimental IR spectrum, mainly arises from Mn1–F stretching modes. The experimental IR spectrum ends at about 400 cm^{-1} , but the mode partially shown at that point could be Mn1–F6 stretching mode seen at 393 cm^{-1} in the calculated spectrum (the longest Mn1–F distance). The stretching vibration for the Mn2–F5 distance occurs at 353 cm^{-1} (the longest Mn2–F distance).

IR spectrum (DFT-PBE0)

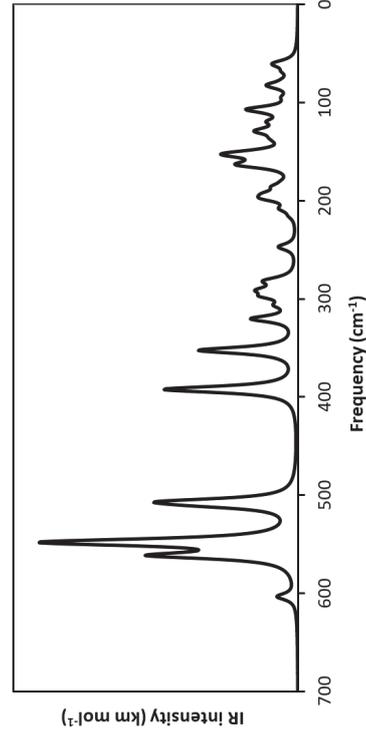


Figure S8. Calculated IR spectrum of $K_3[MnF_6]$

Table S12. IR active vibrational modes in $K_3[MnF_6]$. Only vibrational modes belonging to the irreducible representations A_u and E_u are IR active (space group $I4_1/a$). See text for more details.

Mode	Freq. (cm ⁻¹)	Irrep	IR intensity (km mol ⁻¹)	Comment
8	59	Au	68	
9-10	61	Eu	95	
11	62	Au	73	
13-14	68	Eu	87	
19	73	Au	5	
23-24	77	Eu	44	
27	80	Au	3	
29-30	82	Eu	227	
34-35	84	Eu	79	
43-44	95	Eu	60	
46	95	Au	25	
52	107	Au	140	
53-54	107	Eu	355	
58-59	111	Eu	44	
62	115	Au	8	
63	120	Au	201	
70-71	127	Eu	50	
72	128	Au	67	
73-74	130	Eu	267	
76	132	Au	5	
80-81	136	Eu	103	
84	139	Au	61	
91-92	148	Eu	46	
95	152	Au	371	
96-97	154	Eu	392	
102-103	160	Eu	110	
105	163	Au	339	
107-108	165	Eu	177	
114	170	Au	1	
119	180	Au	17	
120	181	Au	19	
121-122	181	Eu	16	
124-125	186	Eu	157	
128	193	Au	161	
131-132	195	Eu	116	
133-134	198	Eu	200	
135	199	Au	39	
137-138	208	Eu	134	
142	216	Au	42	
149	237	Au	0	
154-155	247	Eu	198	
162-163	277	Eu	18	
167	281	Au	191	
168-169	283	Eu	118	
175	288	Au	47	
177-178	292	Eu	283	
180	294	Au	10	
184	297	Au	20	
185-186	298	Eu	246	Mn2-F bending (mainly)
189	307	Au	0	Mn1-F bending (mainly)
190-191	307	Eu	155	Mn2-F bending (mainly)
194-195	321	Eu	474	Mn1-F bending (mainly)
198	323	Au	1	
202-203	353	Eu	1070	Mn2-F5 stretching (mainly)
204	363	Au	10	
210-211	393	Eu	1472	Mn1-F6 stretching (mainly)
216	409	Au	0	
217	507	Au	1264	Mn1-F stretching (mainly)
218-219	511	Eu	545	Mn1-F stretching (mainly)
229-230	547	Eu	812	Mn1-F and Mn2-F stretching
231	549	Au	2044	Mn1-F and Mn2-F stretching
244	558	Au	2	
234-235	562	Eu	1442	Mn1-F and Mn2-F stretching
238-239	604	Eu	204	Mn1-F and Mn2-F stretching
240	609	Au	1	

The experimental Raman spectrum only shows intensive modes below 100 cm⁻¹. Based on the calculated vibrational properties, the Raman-active symmetric Mn–F stretching modes would be expected at around 540 cm⁻¹ (Mn2) and 520 cm⁻¹ (Mn1).

Optimized structures in CIF format

Note that the CIFs below have been standardized by FINDSYM

(<https://stokes.byu.edu/iso/findsym.php>) after the geometry optimization. The calculations have been run starting from the experimental CIF (Mn1 in position 8d) and the computational discussion above also refers to that situation.

```

data_K3MnF6_DFT-PBE0_TZVP
_audit_creation_method FINDSYM
_cell_length_a 12.4590637984
_cell_length_b 12.4590637984
_cell_length_c 16.4717285232
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 90.0000000000
_cell_angle_gamma 90.0000000000
_symmetry_space_group_name_H-M "I 41/a (origin choice 2)"
_symmetry_int_tables_number 88
_space_group_reference_setting '088:-I 4ad'
_space_group_transform_Pp_abc abc,c,0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
 1 x,y,z
 2 -x,-y+1/2,z
 3 -y+3/4,x+1/4,z+1/4
 4 y+1/4,-x+1/4,z+1/4
 5 -x,-y,-z
 6 x,y+1/2,-z
 7 y+1/4,-x+3/4,-z+3/4
 8 -y+3/4,x+3/4,-z+3/4
 9 x+1/2,y+1/2,z+1/2
10 -x+1/2,-y,z+1/2
11 -y+1/4,x+3/4,z+3/4
12 y+3/4,-x+3/4,z+3/4
13 -x+1/2,-y+1/2,-z+1/2
14 x+1/2,y,-z+1/2
15 y+3/4,-x+1/4,-z+1/4
16 -y+1/4,x+1/4,-z+1/4

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Mn1 Mn 8 c 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
Mn2 Mn 8 d 0.00000 0.00000 0.50000 1.00000
K1 K 16 f 0.47622 0.01747 0.27459 1.00000
K2 K 16 f 0.79494 0.50639 0.36066 1.00000
K3 K 8 e 0.00000 0.25000 0.86726 1.00000
K4 K 4 a 0.00000 0.12500 0.12500 1.00000
K5 K 4 b 0.00000 0.25000 0.62500 1.00000
F1 F 16 f 0.76277 0.73491 0.36280 1.00000
F2 F 16 f 0.31913 0.16619 0.33241 1.00000
F3 F 16 f 0.30386 0.15578 0.17255 1.00000
F4 F 16 f 0.89168 0.60304 0.49584 1.00000
F5 F 16 f 0.88414 0.37805 0.48662 1.00000
F6 F 16 f 0.88772 0.34070 0.26391 1.00000

data_Na3MnF6_DFT-PBE0_TZVP
_audit_creation_method FINDSYM
_cell_length_a 5.4535879600
_cell_length_b 5.6447098600

```

```

_cell_length_c 9.6508643531
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 122.6752134498
_cell_angle_gamma 90.0000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1 21/c 1"
_symmetry_Int_Tables_number 14
_space_group_reference_setting '014:-P 2ybc'
_space_group_transform_Pp_abc a,b,c/0,0

loop_
  _space_group_symop_id
  _space_group_symop_operation_xyz
  1 x,y,z
  2 -x,y+1/2,-z+1/2
  3 -x,-y,-z
  4 x,-y+1/2,z+1/2

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_siteWyckoff_label
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
Mn1 Mn 2 a 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
Na1 Na 2 d 0.50000 0.00000 0.50000 1.00000
Na2 Na 4 e 0.75919 0.44552 0.75089 1.00000
F1 F 4 e 0.35624 0.56379 0.73661 1.00000
F2 F 4 e 0.77760 0.67249 0.55883 1.00000
F3 F 4 e 0.09339 0.77932 0.43162 1.00000

```

References

- [1] G. I. Finch, S. Fordham, *Proc. Phys. Soc.* **1936**, *48*, 85-94.
- [2] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1426-1430.
- [3] R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2762-2767.
- [4] M. Mylarappa, V. V. Lakshmi, K. R. V. Mahesh, H. P. Nagaswarupa, N. Raghavendra, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2016**, *149*, 012178.
- [5] J. A. A. Ketelaar, W. Vedder, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 654-654.
- [6] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*. Plenum Press, New York and London,
- [7] J. A. Aramburu, García-Lastra, P. García-Fernández, M. T. Barriuso, M. Moreno, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6923-6933.
- [8] J. A. Aramburu, García-Lastra, P. García-Fernández, M. Moreno, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 5215-5224.
- [9] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1-36.
- [10] U. Englisch, W. Massa, A. Tressaud, *Acta Cryst. Sect. C* **1992**, *48*, 6-8.
- [11] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [12] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
- [13] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [14] J. Linnera, A. J. Karttunen, *Phys. Rev. B.* **2019**, *100*, 144307.
- [15] A. J. Karttunen, T. Tynell, M. Karppinen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13105-13114.
- [16] R. E. Stene, B. Scheibe, A. J. Karttunen, W. Petry, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 3672-3682.
- [17] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* **1976**, *13*, 5188-5192.
- [18] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. L. Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888-897.
- [19] C. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873-1881.
- [20] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rérat, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204113.

Syntheses and Characterization of the Mixed-Valent Mn(II/III) Fluorides Mn₂F₅ and Mn₃F₈

Jascha Bandemehr^{a, §}, Fabian Zimmerhofer^{b, §}, Sergei I. Ivlev^a, Clemens Pietzonka^a, Kim Eklund,^c Antti J. Karttunen,^c Hubert Huppertz^b, Florian Kraus^{a*}

^a M. Sc. Jascha Bandemehr, Dr. (RUS) Sergei I. Ivlev, C. Pietzonka, Prof. Dr. Florian Kraus, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany, f.kraus@uni-marburg.de

^b M. Sc. Fabian Zimmerhofer, Univ.-Prof. Dr. H. Huppertz, Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 80-82, 6020 Innsbruck, Austria

^c M. Sc. Kim Eklund, Prof. Dr. Antti Karttunen, Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University 00076 Aalto, Finland

§ J. Bandemehr and F. Zimmerhofer contributed equally to this work.

Abstract

We obtained single crystals of the binary mixed-valent fluorides Mn₂F₅ and Mn₃F₈ using a high-pressure/high-temperature approach. Mn₂F₅ crystallizes isotypic to CaCrF₅ in the monoclinic space group *C2/c* (no. 15), with $a = 8.7078(8)$, $b = 6.1473(6)$, $c = 7.7817(7)$ Å, $\beta = 117.41(1)^\circ$, $V = 369.80(6)$ Å³, $Z = 4$, *mC28*, at $T = 173$ K. Mn₃F₈ crystallizes in the monoclinic space group *P2₁* (no. 4) with $a = 5.5253(2)$, $b = 4.8786(2)$, $c = 9.9124(4)$ Å, $\beta = 92.608(2)^\circ$, $V = 266.92(2)$ Å³, $Z = 2$, *mP22*, at $T = 183$ K, and presents a new structure type. Crystal-chemical reasoning, CHARDI calculations, and quantum chemical calculations allowed for the assignment of the oxidation states of the Mn atoms. In both bulk compounds MnF₂ was present as an impurity, as evidenced by powder X-ray diffraction and IR and Raman spectroscopy.

Keywords

Manganese; fluoride; crystal structure; magnetism; spectroscopy; quantum chemical calculations

Introduction

The first discovered fluoride of manganese was MnF₂. The pale pink compound is well characterized and its crystal structure is isotypic to MgF₂ (rutile type).^{1,2} It can be synthesized by carefully adding MnCO₃ to hydrofluoric acid.¹

MnF₃ is a hygroscopic, ruby red compound, which was first mentioned in 1867,³ however the first proof that pure MnF₃ was synthesized was finally given in 1900 by *Moissan*.⁴ MnF₃ can be

prepared by fluorination of MnF₂ or MnI₂ at 250 °C, or by thermal decomposition of (NH₄)₂MnF₅ at 250 °C in a stream of fluorine.⁴⁻⁶ In anhydrous HF as a solvent, the oxidation of MnF₂ with F₂ to MnF₃ proceeds already at room temperature.⁷ Its crystal structure was first described in 1957,^{8,9} redetermined in 1993,¹⁰ and finally corrected in 2020.¹¹

MnF₄ was first described by Hoppe and co-workers. The blue compound is more hygroscopic than MnF₃.^{12,13} It can be synthesized by direct fluorination of Mn above 300 °C,^{13,14} by Lewis acid-base reaction of e.g. AsF₅ with [MnF₆]²⁻ anions in anhydrous HF,¹⁵ by thermal decomposition of KrF₂·MnF₄ or 2KrF₂·MnF₄,¹⁶ or photochemically from a mixture of MnF₃ and F₂ in anhydrous HF.⁷ Two polymorphs of MnF₄ are known. α -MnF₄ crystallizes in space group *I4/a* (no. 88) with $Z = 16$,¹⁷ and β -MnF₄ crystallizes in space group *R3c* (no. 161) with $Z = 72$.¹⁸

Besides these di-, tri- and tetravalent fluorides the mixed-valent manganese(II/III) fluoride Mn₂F₅ was suggested to form during partial decomposition of MnF₃,¹⁹ and was later obtained as a powder by *Tressaud* and *Dance* in the year 1974 by heating a mixture of MnF₂ and MnF₃ in a gold ampoule up to 300 °C.²⁰ The lattice parameters were reported as $a = (15.44 \pm 0.02)$, $b = (7.27 \pm 0.01)$, $c = (6.17 \pm 0.01)$ Å, $V \approx 693$ Å³ in the orthorhombic crystal system, and the authors suspected that the structure should be related to MnCrF₅ and those of other transition metal fluorides of the composition *ABF₅* with *A* and *B* being divalent and trivalent transition metals, respectively. MnCrF₅ had been reported orthorhombic, space group *Cmmm* in 1971,²¹ and was corrected in 1978 to be monoclinic, space group

C2/c.²² Tressaud and Dance concluded that the Mn(II) atoms should show a distorted octahedral coordination sphere, while corner-sharing $[\text{MnF}_6]^{3-}$ octahedra should host the Mn(III) atoms.²⁰ Additionally, they determined the density to $(3.86 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$, performed magnetic measurements between 4.2 and 300 K and determined the Néel temperature of the compound to $T_N = 54 \pm 3 \text{ K}$, the Weiss temperature to $\theta_p = -45 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, and the Curie constant to $C_M = 7.29 \pm 5 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$.²⁰ The formation of Mn_2F_5 was confirmed as an intermediate phase during the decomposition process of MnF_3 to MnF_2 .^{23,24}

We synthesized the compounds Mn_2F_5 and the so far unknown Mn_3F_8 by a high pressure/high-temperature method, determined their single crystal X-ray structures and used MAPLE and CHARDI calculations to verify the oxidation states. The compounds were additionally characterized by IR and Raman spectroscopy and magnetic measurements. Quantum chemical calculations reproduced the experimentally determined structures, support the assignment of the oxidation states, and allowed for the band assignments of the IR and Raman spectra.

Results and Discussion

Mn_2F_5 and Mn_3F_8 were obtained by compressing respective stoichiometric mixtures of MnF_2 and MnF_3 inside platinum capsules using a multi-anvil press (for details see the Experimental Section). A photo of the pink powder of Mn_2F_5 , with some pale pink MnF_2 as impurity, is shown in Figure 1 and a photo of the violet powder of Mn_3F_8 is shown in Figure 3. We also obtained Mn_2F_5 by heating a stoichiometric mixture of MnF_2 and MnF_3 inside a sealed platinum ampoule up to 300 °C.

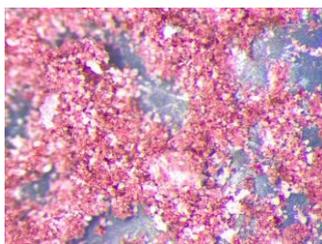


Figure 1. Photo of a sample of Mn_2F_5 containing significant amounts of pale pink MnF_2 as a secondary phase under an optical microscope.

The bulk composition of the Mn_2F_5 obtained from the multi-anvil press was analyzed by powder X-ray diffraction, the pattern and the Rietveld refinement are shown in Figure 2, details of the latter are available from Table 1 and Table S3. The lattice parameters are $a = 8.686(3)$, $b = 6.153(3)$, $c = 7.775(3) \text{ \AA}$, $\beta = 117.39(3)^\circ$, $V = 368.9(3) \text{ \AA}^3$, at $T = 293 \text{ K}$. Despite the different measurement temperatures, these values are within tripled standard uncertainty or relatively close to the lattice parameters determined by single crystal X-ray diffraction at $T = 173 \text{ K}$, see below, indicating that temperature changes seem to have only small effects on them. Besides Mn_2F_5 , two polymorphic crystalline phases of MnF_2 are present, the

tetragonal modification ($P4_2/mnm$) with circa 7(1) % and the orthorhombic one ($Pbcn$) with circa 58(2) %. So, the phase purity of Mn_2F_5 is only circa 35(2) %. Atom positions and isotropic displacement parameters had to be fixed in the Rietveld refinement.

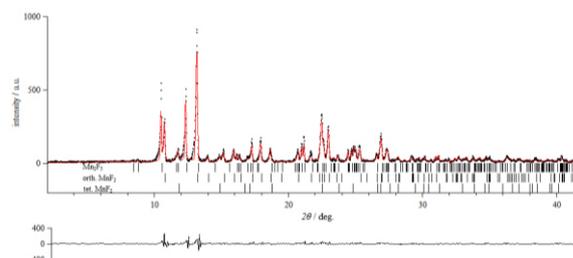


Figure 2. Rietveld refinement of the observed (black) and calculated (red) powder X-ray diffraction pattern of Mn_2F_5 (purity 35(2) %). The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the pattern (first row Mn_2F_5 , second and third row two different modifications of MnF_2). The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 21.51$, $R_{wp} = 28.05$ (not background corrected R values), $S = 1.65$.

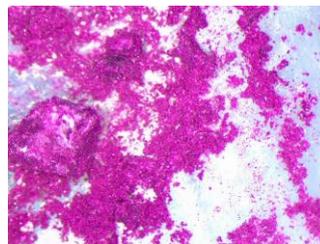


Figure 3. Photo of a sample of Mn_3F_8 containing small amounts of pale pink MnF_2 as a side phase under an optical microscope.

According to the powder X-ray diffraction pattern shown in Figure 4, Mn_3F_8 could also not be synthesized phase pure. There were always small amounts of MnF_2 present, likely in both modifications as well. The lattice parameters of Mn_3F_8 obtained by a Le-Bail fit are $a = 5.5329(6)$, $b = 4.8909(6)$, $c = 9.918(1) \text{ \AA}$, $\beta = 92.616(7)^\circ$, $V = 268.12(6) \text{ \AA}^3$ at $T = 293 \text{ K}$ (Table 1).

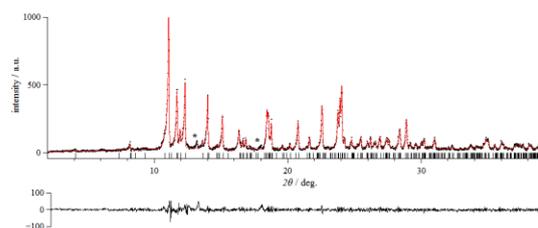


Figure 4. Le-Bail fit (red) on the observed (black) powder X-ray diffraction pattern of Mn_3F_8 . The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the pattern and the curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. Asterisks denote reflections that belong to MnF_2 .

The crystal structure of Mn_2F_5

When Hoppe and coworkers first determined the crystal structures of $CaMnF_5$ and $CdMnF_5$, twinning of the crystals led to problems. They originally concluded that $CaMnF_5$ and $CdMnF_5$ would crystallize in different space groups $P2/c$ and $P12_1/n1$, respectively.^{25,26} For $CaMnF_5$ they reported that both types of Jahn-Teller distortions, elongation and compression, are present for the $[MnF_6]^{3-}$ anions. Müller later revised these statements and showed that both compounds crystallize in the $CaCrF_5$ ($MnCrF_5$) structure type with space group $C2/c$.^{27,28} He showed that twinning was responsible for the observed violations of the extinction conditions for C -centering as well as for the false observation of elongated and compressed $[MnF_6]^{3-}$ octahedra within $CaMnF_5$.²⁸ In the correct space group the Mn-F

distances became equivalent and no unusual Jahn-Teller distortions were observable.²⁸ An example for the presence of both types of Jahn-Teller distortion within a compound is K_3MnF_6 .²⁹

All of the crystals of Mn_2F_5 selected by us for the diffraction experiment turned out to be twins. The compound Mn_2F_5 , that is $Mn(II)Mn(III)F_5$, also crystallizes isotypic to $CaCrF_5$ ($MnCrF_5$) in the monoclinic crystal system in space group $C2/c$ (no. 15). The lattice parameters determined by single crystal X-ray diffraction are $a = 8.7078(8)$, $b = 6.1473(6)$, $c = 7.7817(7)$ Å, $\beta = 117.41(1)^\circ$, $V = 369.80(6)$ Å³, with $Z = 4$, $mC28$, $15f^2e^2a$, at $T = 173$ K. Selected crystallographic data and details of the structure determination are available from Table 1.

Table 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of Mn_2F_5 and Mn_3F_8 .

	single crystal	powder	single crystal	powder
Empirical formula	Mn_2F_5		Mn_3F_8	
Molar mass / g mol ⁻¹	204.88		316.84	
Crystal system	Monoclinic		Monoclinic	
Space group	$C2/c$ (no. 15)		$P2_1$ (no. 4)	
Single-crystal diffractometer	Bruker D8 Quest Photon 100	Stoe Stadi P	Bruker D8 Quest Photon 100	Stoe Stadi P
Radiation	Mo- K_α ($\lambda = 0.7107$ Å)	Mo- $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.7093$ Å)	Mo- K_α ($\lambda = 0.7107$ Å)	Mo- $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.7093$ Å)
a / Å	8.7078(8)	8.686(3)	5.5253(2)	5.5329(6)
b / Å	6.1473(6)	6.153(3)	4.8786(2)	4.8909(6)
c / Å	7.7817(7)	7.775(3)	9.9124(4)	9.918(1)
β / °	117.41(1)	117.39(3)	92.608(2)	92.616(7)
V / Å ³	369.80(6)	368.9(3)	266.92(2)	268.12(6)
Formula units per cell (Z)	4		2	
Calculated density / g cm ⁻³	3.680	3.6884	3.942	
Temperature / K	173.0	293	183.0	293
Absorption coefficient / mm ⁻¹	6.812	6.547	7.097	
$F(000)$	380		294	
Crystal size / mm ³	0.03 × 0.03 × 0.02	powder	0.03 × 0.03 × 0.02	powder
2θ range / °	8.5 – 79.2	2.000 – 41.885	4.1 – 80.5	
Collected reflections	941		12839	
Independent reflections / ref. parameters / R_{int}	941 / 37 / 0.0478		3336 / 101 / 0.0362	
Goodness-of-fit on F^2	1.085	1.65	1.107	
Final R indices [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0269$, $wR_2 = 0.0488$		$R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0547$	
Final R indices [all data]	$R_1 = 0.0375$, $wR_2 = 0.0520$		$R_1 = 0.0442$, $wR_2 = 0.0670$	
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.72 / -0.64		0.68 / -1.20	
Twin fraction	0.209(4)		0.42(3)	

Atomic coordinates and isotropic displacement parameters are given in

Table 2, anisotropic ones in the Supporting Information (Table S1). The atom names and positions were chosen in analogy to CaCrF_5 .²⁷

Table 2. Wyckoff positions, site symmetries, atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for Mn_2F_5 .

Atom	Position, Symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Mn(1)	$4a, \bar{1}$	0	0	0	0.00462(9)
Mn(2)	$4e, 2$	0	0.46580(5)	$\frac{1}{4}$	0.00698(9)
F(1)	$4e, 2$	0	0.1214(2)	$\frac{1}{4}$	0.0105(3)
F(2)	$8f, 1$	0.48129(15)	0.20396(15)	0.04486(16)	0.0131(2)
F(3)	$8f, 1$	0.23501(12)	0.02702(17)	0.6283(2)	0.0148(2)

Two crystallographically independent Mn atoms, Mn(1) and Mn(2), reside on Wyckoff sites $4a$ and $4e$, respectively, while three symmetry-independent F atoms are located at the Wyckoff positions $4e$ (F(1)) and $2 \times 8f$ (F(2) and F(3)). The Mn(1) atom, residing on an inversion center, is coordinated octahedron-like by six F atoms ($2 \times \text{F}(1)$, $2 \times \text{F}(2)$, $2 \times \text{F}(3)$), see Figure 5.

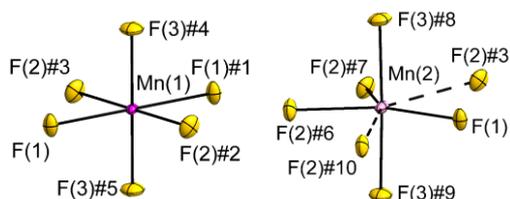


Figure 5. Sections of the crystal structure of Mn_2F_5 . Left: Octahedron-like coordination sphere around the Mn^{III} (1) atom. Right: Trigonal bipyramidal-like coordination sphere around the Mn^{II} (2) atom.

F atoms in yellow, the Mn(III) atom Mn(1) in pink, the Mn(II) atom Mn(2) in rose color. The dashed bonds indicates the long contacts with circa 2.6 Å. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 173 K. Symmetry transformations for the generation of equivalent atoms: #1 $-x, -y, -z$, #2 $-\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$, #3 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$, #4 $x, -y, -\frac{1}{2} + z$, #5 $-x, y, \frac{1}{2} - z$, #6 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$, #7 $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$, #8 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$, #9 $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$, #10 $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

The Mn(1)–F bond lengths are 2.0836(5) Å for F(1), 1.8742(9) Å for F(2), and 1.8252(10) Å for F(3), see Table 3. These bond lengths are typical for elongated $[\text{MnF}_6]^{3-}$ octahedra in $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ ²⁹ or $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$ ³⁰ and therefore we assign the Mn(1) atom the oxidation state +III. This assignment is in line with the observed Mn(2)–F bond lengths (Table 3), that are longer with 2.1173(13) Å for F(1), 2.1163(10) Å for F(2), and 2.0522(10) Å for F(3), despite a smaller coordination number for Mn(2) of five. Therefore we assign oxidation state +II to the Mn(2) atom.

The assignment of oxidation states is also in line with compounds crystallizing in the same structure type, with M^{III} on the $4a$ and M^{II} on the $4e$ Wyckoff positions.

Table 3. Selected interatomic distances d and their multiplicities m for Mn_2F_5 .

Atom 1	Atom 2	m	$d / \text{\AA}$
Mn^{III} (1)	F(1)	2	2.0836(5)
	F(2)	2	1.8742(9)
	F(3)	2	1.8252(10)
Mn^{II} (2)	F(1)	1	2.1173(13)
	F(2)	2	2.1163(10)
	F(3)	2	2.0522(10)

The coordination sphere of the Mn(2) atom can be described as trigonal bipyramidal, however, the two equatorial F(1)–Mn(2)–F(2) angles are widened to circa 134° while the third equatorial F(2)–Mn(2)–F(2) angle is narrowed to approximately only 92° . The widening is due to two additional Mn(2)···F(2) contacts, shown dashed in Figure 5, within the virtual equatorial plane that are with a distance of 2.5931(12) Å considerably longer than the Mn(2)–F bonds. If these are considered, then distorted pentagonal bipyramids result as the coordination polyhedra for the Mn(2) atoms.

With these simple coordination spheres as a model, the fluoride anions F(2) and F(3) are μ_2 -like bridging between Mn(1) and Mn(2) atoms, while the F(1) atoms are μ_3 -like bridging between two Mn(1) and one Mn(2) atoms. Via these interconnections a three-dimensional infinite network structure is formed for MnMnF_5 which can be described by the Niggli formula $\infty^3[(\text{Mn}^{\text{II}}\text{F}_{\frac{1}{1+2}}\text{F}_{\frac{4}{1+1}}) (\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_{\frac{2}{2+1}}\text{F}_{\frac{4}{1+1}})]$ with the notation of the formula according to the literature.³¹ Explained in short, this type of Niggli formula indicates for the Mn(II) cation that one F atom bridges μ_3 -like between a Mn(II) and two Mn(III) atoms, and four F atoms bridge between the Mn(II) and a Mn(III) atom. For the Mn(III) atom, there are two μ_3 -like bridging F atoms between two Mn(III) and one Mn(II) atom, and four μ_2 -like bridging F atoms between the Mn(III) and a Mn(II) atom. The octahedron-like $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ anions form one-dimensional infinite strands of trans-corner-connected octahedra that run parallel to the c axis with the Mn(II) ions residing in between and connecting them (Figure 6).

Topologically, the crystal structure is related to the NaCl structure type. The Mn(1) atoms are cubic close packed with Mn(2) atoms in all octahedral voids and vice versa (Figure 6). The F atoms reside in between at no special positions regarding this packing and are μ_2 - as well as μ_3 -like bridging between the Mn atoms as described above. The crystal structure of Mn_2F_5 is shown in Figure 6.

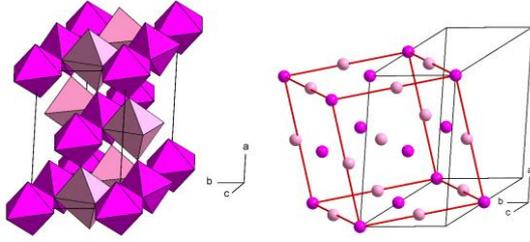


Figure 6. The crystal structure of Mn_2F_5 is depicted on the left. The coordination polyhedra show the surrounding of the Mn atoms by F atoms. Trigonal-bipyramidal coordination polyhedra of Mn(II) atoms in rose color, coordination octahedra of Mn(III) atoms in pink color. On the right the relation of the crystal structure of Mn_2F_5 to the NaCl structure type is displayed. The black unit cell is the monoclinic one, while the red represents the pseudo-cubic unit cell Mn(II) atoms in rose, Mn(III) atoms in pink.

Tressaud and *Dance* had reported the lattice parameters of Mn_2F_5 in 1974 as $a = (15.44 \pm 0.02)$, $b = (7.27 \pm 0.01)$, $c = (6.17 \pm 0.01)$ Å, $V \approx 693$ Å³,²⁰ as they suspected that the structure should be related to MnCrF_5 , which had been reported orthorhombic, space group $Cmmm$ with $a = (15.486 \pm 0.003)$, $b = (7.381 \pm 0.003)$, $c = (6.291 \pm 0.003)$ Å, $V \approx 719$ Å³ in 1971.²¹ Later, MnCrF_5 was corrected to be monoclinic, space group $C2/c$ with the lattice parameters $a = 8.856(5)$, $b = 6.291(3)$, $c =$

$7.381(4)$ Å, $\beta = 115.46(7)^\circ$, $V \approx 371$ Å³.²² The monoclinic and the orthorhombic unit cells are related by equation 1.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{orth} \\ \mathbf{b}_{orth} \\ \mathbf{c}_{orth} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{mon} \\ \mathbf{b}_{mon} \\ \mathbf{c}_{mon} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Our lattice parameters for Mn_2F_5 are $a_{mon} = 8.7078(8)$, $b_{mon} = 6.1473(6)$, $c_{mon} = 7.7817(7)$ Å, $\beta_{mon} = 117.41(1)^\circ$, $V = 369.80(6)$ Å³ which leads to $a_{orth} = 15.462$, $b_{orth} = 7.782$, $c_{orth} = 6.147$ Å, $\gamma_{orth} = 89.1^\circ$, $V = 739$ Å³. It is obvious how close these values are to the ones determined by *Tressaud* and *Dance*.

Crystal Structure of Mn_3F_8

Mn_3F_8 crystallizes in the monoclinic crystal system in the space group $P2_1$ (no. 4) with the lattice parameters $a = 5.5253(2)$, $b = 4.8786(2)$, $c = 9.9124(4)$ Å, with $\beta = 92.608(2)^\circ$, $V = 266.92(2)$ Å³, $Z = 2$, $mP22$, $4a^{11}$, at $T = 183$ K. Selected crystallographic data and details of the structure determination are available from Table 1. Atomic coordinates and isotropic displacement parameters are given in Table 4, anisotropic ones in the Supporting Information (Table S2). To the best of our knowledge, Mn_3F_8 represents a novel structure type.

Table 4. Wyckoff positions, site symmetries, atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for Mn_3F_8 .

Atom	Position, Symmetry	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
Mn ^{III} (1)	$2a, 1$	0.24833(8)	0	-0.00454(4)	0.00423(7)
Mn ^{II} (2)	$2a, 1$	0.39842(7)	0.0095(2)	0.34388(4)	0.00625(9)
Mn ^{III} (3)	$2a, 1$	0.10590(7)	-0.0021(2)	-0.36141(4)	0.00440(8)
F(1)	$2a, 1$	0.0494(3)	0.2772(6)	-0.06113(19)	0.0082(4)
F(2)	$2a, 1$	0.4466(3)	-0.2748(6)	0.05865(19)	0.0084(4)
F(3)	$2a, 1$	0.2775(4)	0.1616(6)	0.16602(18)	0.0093(4)
F(4)	$2a, 1$	0.2213(3)	-0.1547(6)	-0.17899(18)	0.0078(3)
F(5)	$2a, 1$	-0.0748(3)	-0.3054(5)	-0.42719(18)	0.0073(3)
F(6)	$2a, 1$	0.3860(3)	-0.1547(5)	-0.43713(18)	0.0074(3)
F(7)	$2a, 1$	-0.1773(3)	0.1607(6)	-0.32269(18)	0.0088(4)
F(8)	$2a, 1$	0.2805(4)	0.3117(6)	-0.3271(2)	0.0087(3)

All atoms are located on Wyckoff site $2a$ and the three crystallographically independent Mn atoms are surrounded by six F atoms, each (Figure 7). The crystal structure is not centrosymmetric. While the Mn(1) atom resides on a pseudo inversion center and its coordination sphere is close to being inversion symmetric (see below and Figure 7), the coordination spheres of the neighboring Mn(2) and Mn(3) atoms are much too different: The coordination polyhedron around the Mn(1) atom is closest to an octahedron with F-Mn-F_{cis} bond angles of $88.46(9)^\circ$ to $92.68(10)^\circ$ and F-Mn-F_{trans} angles within $176.72(8)^\circ$ to $178.50(14)^\circ$. The coordination octahedron around Mn(2) is most distorted with the respective angles from $76.81(8)^\circ$ to $111.23(8)^\circ$ and from $158.61(7)^\circ$ to $162.50(8)^\circ$, only. Finally, the one around Mn(3) shows respective angles of $80.35(7)^\circ$ to $102.20(8)^\circ$ and $165.86(7)^\circ$ to $170.36(9)^\circ$.

The oxidation states of the Mn atoms can be inferred from their respective distances to the F atoms. For the Mn(1) atom the six Mn-F bonds are approximately 2×1.82 , 1.87, 1.89, and 2×2.10 Å long and agree with those observed for neat MnF_3 and for the $[\text{MnF}_6]^{3-}$ anions in $\text{Na}_3[\text{MnF}_6]$.^{10,30} Selected bond lengths are available from

Table 5. For the Mn(3) atom, they are in a similar range compared to those of the Mn(1) atom with circa 1.81, 1.83, 1.89, 1.90, 2.03 Å, however, one longer Mn-F bond of 2.304(2) Å is present (shown dashed in Figure 7). In contrast to the bond lengths of the Mn(1) and Mn(3) atoms, all Mn(2)-F bond lengths are above 2 Å with circa 2.0, 2.03, 2.10, 2×2.20 Å, and also one longer Mn-F bond with 2.3177(19) Å is present (also shown dashed in Figure 7). We therefore assign oxidation state +II to the latter Mn(2) atom, while the Mn(1) and Mn(3) atoms have oxidation state +III, each.

Table 5. Selected bond lengths for Mn₃F₈. Bond lengths ordered ascending within the columns. Symmetry transformations for the generation of equivalent atoms: #1 $-x, -\frac{1}{2} + y, -z$; #2 $1 - x, \frac{1}{2} + y, -z$; #3 $-x, \frac{1}{2} + y, -1 - z$; #4 $-x, \frac{1}{2} + y, -z$; #5 $x, y, 1 + z$; #6 $1 - x, -\frac{1}{2} + y, -z$.

Atom 1	Atom 2	$d / \text{\AA}$	Atom 1	Atom 2	$d / \text{\AA}$	Atom 1	Atom 2	$d / \text{\AA}$
Mn ^{III} (1)	F(1)	1.816(2)	Mn ^{II} (2)	F(3)	2.000(2)	Mn ^{III} (3)	F(7)	1.8111(19)
	F(2)	1.824(2)		F(8)#6	2.033(2)		F(8)	1.833(2)
	F(3)	1.866(2)		F(5)#4	2.197(2)		F(5)	1.885(2)
	F(4)	1.8863(19)		F(6)#2	2.204(2)		F(6)	1.9025(19)
	F(1)#1	2.100(2)		F(7)#1	2.100(2)		F(4)	2.031(2)
	F(2)#2	2.102(2)		F(6)#5	2.3177(19)		F(5)#3	2.304(2)

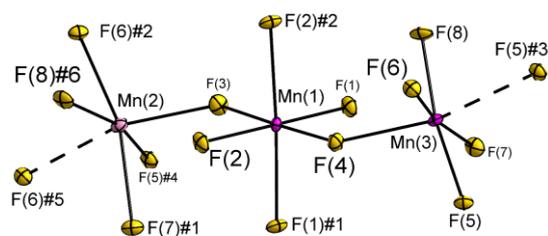


Figure 7. A section of the crystal structure of Mn₃F₈ showing the coordination spheres of the Mn atoms. Mn(II) atom in rose color, Mn(III) atoms in pink color. The pseudo inversion center on the Mn(1) atom is evident. The Mn–F bonds longer than 2.3 Å are shown dashed. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 183 K. Symmetry transformations for the generation of equivalent atoms: #1 $-x, -\frac{1}{2} + y, -z$; #2 $1 - x, \frac{1}{2} + y, -z$; #3 $-x, \frac{1}{2} + y, -1 - z$; #4 $-x, \frac{1}{2} + y, -z$; #5 $x, y, 1 + z$; #6 $1 - x, -\frac{1}{2} + y, -z$.

The F(1) and F(2) atoms bridge μ -like to other Mn(1) atoms exclusively, while the F(3) atom connects to a Mn^{II}(2) atom and the F(4) atom to a Mn^{III}(3) atom (Figure 7). The other fluorine atoms F(5) to F(8) interconnect exclusively the Mn^{II}(2) and the Mn^{III}(3) atoms, with F(5) and F(6) bridging μ_3 -like, and F(7) and F(8) μ -like. So, the coordination octahedra of Mn^{III}(1) are exclusively corner-sharing, while the coordination polyhedra of Mn^{II}(2) and Mn^{III}(3) share common corners as well as edges (Figure 8). The Mn^{III}(1) coordination polyhedra form imaginary (mono)layers of corner-connected octahedra (white edges in Figure 8) parallel to the ab plane. The Mn^{II}(2) and Mn^{III}(3) coordination polyhedra form corner and edge connections (black edges in Figure 8) and reside in between the Mn(I) layers. The crystal structure is best described as an imaginary triple layer, in which the (mono)layer of Mn(1) coordination octahedra is sandwiched between a layer of alternating Mn(2) and Mn(3) coordination polyhedra. These triple layers are interconnected along the c axis by the 2.3 Å long Mn–F bonds shown dashed in Figure 8. Overall, a three-dimensional infinite network structure results that can be described with the Niggli formula

$$\frac{3}{\infty} \left[(\text{Mn}^{\text{II}}(2) \text{F}_{\frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty}} \text{F}_{\frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty}} \text{F}_{\frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty}} \text{F}_{\frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty}}) (\text{Mn}^{\text{III}}(1) \text{F}_{\frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty}} \text{F}_{\frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty}} \text{F}_{\frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty}} \text{F}_{\frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty}}) (\text{Mn}^{\text{III}}(3) \text{F}_{\frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty} \frac{1}{\infty}} \text{F}_{\frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty} \frac{2}{\infty}} \text{F}_{\frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty} \frac{3}{\infty}} \text{F}_{\frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty} \frac{4}{\infty}}) \right]$$

which also illustrates the coordination spheres and the connectivity of the different Mn and F atoms.³¹ The first number

in the denominator refers to Mn^{II}(2), the second to Mn^{III}(1), and the third to Mn^{III}(3), as indicated by the Niggli formula. The crystal structure of Mn₃F₈ is shown in Figure 8.

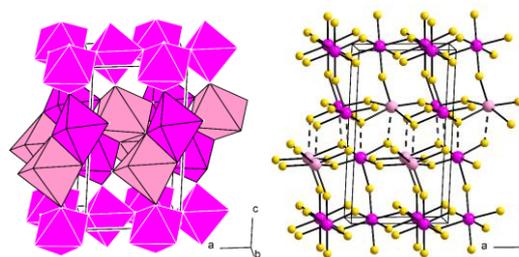


Figure 8. The crystal structure of Mn₃F₈. Left: Pink coordination polyhedra denote those of Mn(III), rose ones stand for those of Mn(II). The imaginary (mono)layer of Mn(1) coordination octahedra is indicated by white edges, the Mn(2) and Mn(3) coordination polyhedra are shown with black edges. Right: Dashed bonds indicate the long Mn–F bonds interconnecting the triple layers.

Topologically, the Mn(1) atoms form a slightly corrugated net of rhombuses in the ab plane. The centers of gravity between neighboring Mn(2) and Mn(3) atoms form a slightly more corrugated net of rhombuses at $z \approx \frac{1}{2}$ which is superimposed on the net at $z = 0$. To the best of our knowledge, Mn₃F₈ represents a novel structure type.

Calculations of BLBS, CHARDI and MAPLE values

To evaluate and further support the crystal structure refinements, bond valence sums (BVS) and MAPLE values (Madelung Part of Lattice Energy) were calculated for Mn₂F₅ as well as for Mn₃F₈.^{32–34} Table 6 contains the charge distributions calculated via the bond length-bond strength (BLBS)^{35,36} and charge distribution (CHARDI)^{37,38} concepts. The BLBS concept uses the correlation of bond length and bond strength (bond valences) to predict the formal oxidation state of an atom. The sum of all bond valences should add up to the oxidation state of the respective atom. The CHARDI method on the other hand, combines the concept of effective coordination numbers (ECOns) with Pauling's concept of bond strength to calculate the charge distribution in inorganic solids.

Table 6. Charge distribution in Mn₂F₅ and Mn₃F₈ calculated via BLBS ($\sum V$) and CHARDI ($\sum Q$).

Mn ₂ F ₅		Mn(1)	Mn(2)	F(1)	F(2)	F(3)
	$\sum V$	3.04	1.91	-0.96	-0.88	-1.02
	$\sum Q$	2.99	2.01	-0.85	-0.97	-1.10

Mn ₃ F ₈	Mn(1)	Mn(2)	Mn(3)	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	F(8)	
	$\sum V$	3.35	1.70	2.90	-0.96	-0.94	-0.97	-0.91	-1.00	-0.96	-1.00	-1.03
	$\sum Q$	3.19	1.89	2.92	-0.92	-0.90	-1.09	-0.90	-0.92	-0.99	-1.12	-1.15

Bond valence sums calculated for Mn₂F₅ suggest a charge of +2 for the Mn^{II}(2) atom in distorted pentagonal bipyramidal coordination and a charge of +3 for the Mn(1) atom in octahedral coordination. These results are in accordance with the oxidation states reported for the isotypic compounds MnCrF₅³⁹ and CaCrF₅.⁴⁰ For Mn₃F₈, the calculations suggest a charge of +2 for the Mn(2) atom, while the Mn(1) and Mn(3) atoms are

expected to have an oxidation state of +3. For both compounds our calculations agree with the assignment of oxidation states based on crystallographic criteria.

In Table 7, the calculated MAPLE values for Mn₂F₅ and Mn₃F₈ are compared to the calculated MAPLE values from the starting materials MnF₂ (rutile Type)⁴¹ and MnF₃.⁸

Table 7. Comparison of the MAPLE values calculated for Mn₂F₅ and Mn₃F₈ with the sums of MAPLE values calculated for MnF₂ (rutile type) and MnF₃.

	MAPLE of MnF ₂ ⁴¹ / kJ mol ⁻¹	MAPLE of MnF ₃ ⁸ / kJ mol ⁻¹	Respective sum of MnF ₂ /MnF ₃ MAPLE values / kJ mol ⁻¹	MAPLEs of title compounds / kJ mol ⁻¹	Difference of MAPLE values / %
Calc. for Mn ₂ F ₅ case	3149	6453	9602	9600	0.02
Calc. for Mn ₃ F ₈ case	3149	2 × 6453	16055	15936	0.74

The calculations show a discrepancy in the MAPLE values of only 0.02 % for Mn₂F₅ and 0.74 % for Mn₃F₈, further indicating plausible structure models.

Quantum chemical calculations

We investigated the structure and properties of Mn₂F₅, Mn₃F₈, and MnF₂ (rutile type) using quantum chemical methods (DFT-PBE0/TZVP level of theory, see Computational details). We ran the quantum chemical calculations for several different magnetic configurations. For the ferromagnetic configurations and the ferrimagnetic configuration of Mn₂F₅, we applied the primitive cells as such. For the investigation of possible antiferromagnetic and ferrimagnetic orderings of Mn₂F₅ and Mn₃F₈, the space group was changed to *P1*. The optimized geometries of the studied magnetic configurations are given in the Supporting information. Harmonic frequency calculations showed the optimized structures to be true local minima.

For MnF₂, quantum chemical calculations were carried out for both the rutile type tetragonal polymorph (*P42/mmm*)⁴² and the orthorhombic polymorph (*Pbcn*)⁴³ accessible at high pressures, as both were experimentally observed. The antiferromagnetic configurations used in the quantum calculations have been previously determined by Golosovsky and coworkers.⁴⁴ Taking the magnetic configurations into account reduced the space

group of the tetragonal structure to *Cmmm* and that of the orthorhombic structure to *P2/c*. The tetragonal MnF₂ structure is 0.2 kJ/mol per Mn atom lower in energy compared to the orthorhombic polymorph, in agreement with the reported metastable nature of the latter.^{44,45} The electronic band gap is 6.2 eV for both polymorphs.

For Mn₂F₅, the ferromagnetic ordering and the lowest-energy antiferromagnetic ordering have essentially the same energy. For Mn₃F₈, the lowest-energy ferrimagnetic ordering is only 0.2 kJ/mol per Mn atom higher in energy compared to the ferromagnetic ordering, which is a negligible difference considering the used level of theory. The presented antiferromagnetic and ferrimagnetic orderings are also in line with magnetic measurements presented below. MnCrF₅, with which Mn₂F₅ is isotypic, has previously been reported to have an antiferromagnetic ordering.²² A full energy comparison for the studied magnetic configurations is included as Supporting Information.

The geometries of the optimized structures are in good agreement with the experimentally determined crystal structures. For antiferromagnetic Mn₂F₅, the differences in the lattice parameters *a*, *b*, and *c* are small with $\Delta a = 1.0$ %, $\Delta b = 1.1$ %, and $\Delta c = 1.2$ %, indicating a good agreement. The Mn^{II}(2)-F distances of 2.07 Å (2×), 2.12 Å (2×), and 2.14 Å and Mn^{III}(1)-F distances of 1.84 Å (2×), 1.88 Å, 1.89 Å, 2.11 Å, and 2.12 Å also agree with the experiment. For ferrimagnetic Mn₃F₈, the

differences in lattice parameters are $\Delta a = 2.6\%$, $\Delta b = 1.1\%$, $\Delta c = 2.7\%$. In Mn_3F_8 , the $\text{Mn}^{\text{II}}(2)\text{-F}$ distances are over 2.0 \AA (2.00 \AA , 2.06 \AA , 2.12 \AA , 2.20 \AA , 2.23 \AA , and 2.37 \AA). The $\text{Mn}^{\text{III}}(1)\text{-F}$ distances are 1.82 \AA , 1.83 \AA , 1.89 \AA , 1.91 \AA , and 2.12 \AA ($2\times$) and the $\text{Mn}^{\text{III}}(3)\text{-F}$ distances are 1.82 \AA , 1.84 \AA , 1.90 \AA , 1.91 \AA , 2.03 \AA , and 2.39 \AA . The longest Mn–F distances of 2.37 \AA and 2.39 \AA are somewhat overestimated in comparison to the experiment, but otherwise the agreement with experiment is as good as for Mn_2F_5 .

Band gaps of antiferromagnetic Mn_2F_5 and ferrimagnetic Mn_3F_8 are 3.6 eV and 3.5 eV , respectively. The atomic spin populations, interpretable as the number of unpaired electrons, are in line with the derived oxidation states. In Mn_2F_5 , the spin populations are 3.9 for $\text{Mn}^{\text{III}}(1)$ and 4.9 for $\text{Mn}^{\text{II}}(2)$, close to the ideal values of 4 and 5, respectively (there are two Mn atoms per each position in the magnetically ordered model, but their spin populations are close to the average values listed here). In Mn_3F_8 , the spin populations are 3.9 for $\text{Mn}^{\text{III}}(1)$, 4.9 for $\text{Mn}^{\text{II}}(2)$, and 3.9 for $\text{Mn}^{\text{III}}(3)$.

The computational results related to the interpretation of the IR and Raman spectra are discussed in detail below.

UV/Vis-Spectroscopy

UV/Vis spectra were collected of both Mn_2F_5 and Mn_3F_8 using a reflection method. The spectra are shown in Figure 9 and Figure 10 and the broad bands above 600 nm show the violet/pink colors of the compounds. For comparison, the UV/Vis spectrum of MnF_2 is available in Figure S9.

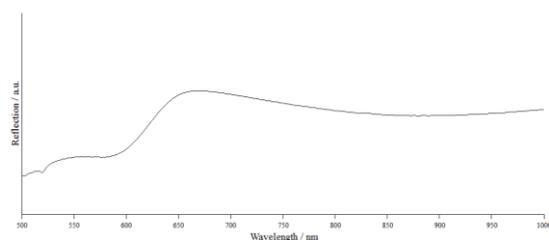


Figure 9. UV/Vis reflection spectrum of Mn_2F_5 .

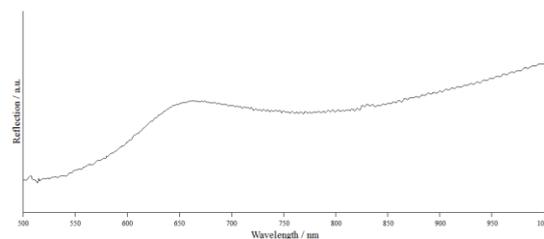


Figure 10. UV/Vis reflection spectrum of Mn_3F_8 .

Vibrational Spectroscopy on Mn_2F_5

Figure 11 and Figure 12 show sections of the vibrational spectra of Mn_2F_5 . The spectra were recorded on a sample which contained some MnF_2 as impurity. Complete spectra are given in the Supporting Information (Figures S1 and S2). For band assignments, which are given in Table 8 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, we also calculated the IR and Raman spectra with the DFT-PBE0 method. As discussed above, the calculations of antiferromagnetic Mn_2F_5 were carried out in space group $P1$. Compared with the experimentally determined spectra, the bands calculated within the harmonic approximation are shifted to smaller frequencies.

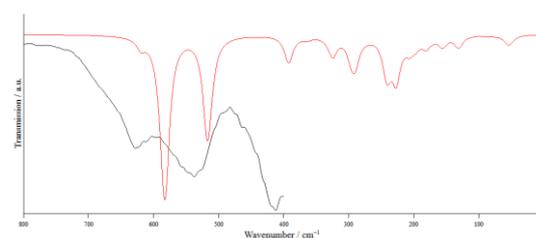


Figure 11. A section of the IR spectrum of Mn_2F_5 in black and the calculated DFT-PBE0 IR spectrum in red. The complete spectrum is given in the Supporting Information.

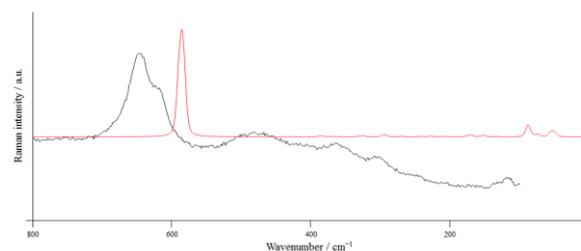


Figure 12. A section of the Raman spectrum of Mn_2F_5 in black and the calculated DFT-PBE0 spectrum in red. The complete spectrum is given in the Supporting Information.

Table 8. Assignment of the observed vibrations (obs., in cm^{-1}) of Mn_2F_5 , which contained some MnF_2 as impurity.

IR modes				
Observed	Calc. for Mn_2F_5	Assignment	Calc. for MnF_2 (tetragonal)	Calc. for MnF_2 (orthorhombic)
629	619	Mn-F(3) stretching		
	585, 581	Mn-F(3) stretching		
540	517, 512	Mn-F(2) stretching		
415	392	Mn-F(1) stretching		
	324, 296	Mn(2)-F(1) stretching, with Mn(1)-F bending	355	360, 322, 314
	290	Mn(1)-F(1) stretching, with Mn(1)-F bending	283	300, 293
	241, 227, 226	Mn-F(2) and Mn-F(1) bending		232,
	Below 200	Lattice vibrations	164	180, 133
Raman modes				
648				
622	589	Fully symmetric Mn(1)-F stretching		
	585, 581	Mn-F(3) stretching		
482 (broad)			473	469, 413
364	385	Mn(2)-F stretching		386, 384
	326	Mn(2)-F(1) stretching, with Mn(1)-F bending	335	
307	294	Mn-F(3) and Mn-F(2) bending		290
	269	Mn-F(3) and Mn-F(2) bending		264, 524
	241, 227, 226	Mn-F(2) and Mn-F(1) bending		229
117	Below 200	Lattice vibrations		

We also calculated the IR and Raman bands for MnF_2 (tetragonal and orthorhombic), to verify which bands arise from that impurity. According to this calculation, no IR bands should be observed in the region above 400 cm^{-1} for MnF_2 . However, both MnF_2 modifications should be observable in the Raman spectrum with MnF_2 (tetragonal) bands calculated at 473 and 335 cm^{-1} and MnF_2 (orthorhombic) at 469 , 413 , 386 , and 384 cm^{-1} . Experimentally, impurity modes were recorded at least at 482 and 364 cm^{-1} .

Vibrational Spectroscopy on Mn_3F_8

Figure 13 and Figure 14 show a section of the observed IR and Raman spectra of Mn_3F_8 . The complete spectra are shown in Figures S3 and S4. Due to technical issues related to the calculation of IR and Raman intensities for ferrimagnetic materials in CRYSTAL17, it was not possible to calculate IR or Raman spectra for Mn_3F_8 . Even though we cannot make direct comparisons between calculated and experimentally observed spectra, Table 9 shows our band assignment based on visualization of the vibrational modes.

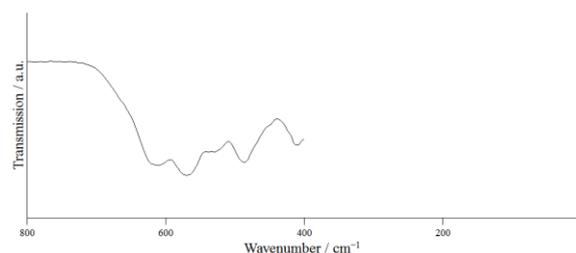


Figure 13. A section of the IR spectrum of Mn_3F_8 . The complete spectrum is given in the SI.

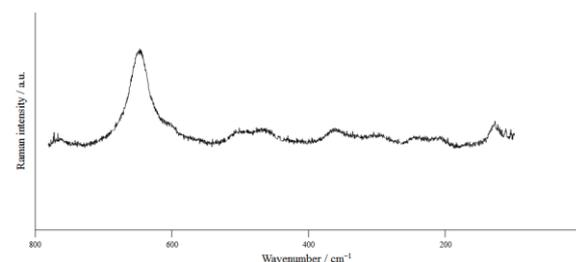


Figure 14. A section of the Raman spectrum of Mn_3F_8 , the complete spectrum is given in the SI.

Table 9. Qualitative assignment of the vibration modes (in cm^{-1}) of Mn_3F_8 .

IR mode	Raman mode	Assignment*
Experiment	Experiment	
	648	Mn(2)–F–Mn(3) and Mn(1)–F–Mn(1) stretching
617		Mn(2)–F–Mn(3) and Mn(1)–F–Mn(1) stretching
	610	Mn(2)–F–Mn(3) and Mn(1)–F–Mn(1) stretching
571		Mn(1)–F–Mn(2) stretching
531		Mn(2)–F–Mn(3) stretching
	502	Mn(1)–F–Mn(2) and Mn(1)–F–Mn(3) stretching
487		Mn(1)–F–Mn(3) stretching
	467	likely MnF_2
410		Mn(1)–F–Mn(2) stretching
	362	Mn–F stretching coupled with bending
	298	Mn–F bending modes
	243	Mn–F bending modes
	212	Mn–F bending modes
	128	lattice vibration

* The bands were assigned by visualizing the normal modes and comparing to the assignment of Mn_2F_5 .

Magnetic Properties of Mn_2F_5

Unfortunately, we could not obtain pure samples of Mn_2F_5 . A Rietveld refinement on the sample used for the magnetic properties' measurement showed a content of circa 6 wt.-% of MnF_2 . We also observed the presence of MnF_2 in the magnetic measurement by a kink in the susceptibility curve at 68 K. Therefore, we only confirm the Néel temperature of Mn_2F_5 and refrain from reporting the effective magnetic moment. The measurements were performed on a sample synthesized within a platinum ampoule (see Experimental Part). We observed the Néel temperature at 53.4 K (Figure 15) in agreement with 54 ± 3 K determined by *Tressaud and Dance*.²⁰

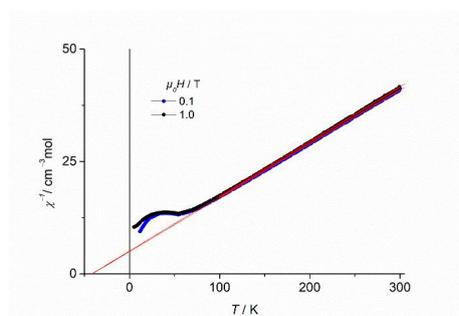


Figure 15. Plot of reciprocal molar susceptibility versus temperature of a sample that mainly contained Mn_2F_5 with some MnF_2 as an impurity.

Magnetic Properties of Mn_3F_8

Our magnetic measurements gave no hints towards impurities within Mn_3F_8 . The measurements were performed on the same sample on which the Le Bail fit (Figure 4) had been carried out. Figure 16 shows a plot of the reciprocal susceptibility of Mn_3F_8 versus the temperature, further plots of molar magnetization and molar susceptibility are available in Figures S5 and S6. The effective magnetic moment was calculated to 9.1 Bohr magnetons (BM, $n_{\text{eff}}^2 = 9.1^2 = 82.8$) per formula unit (see also Figure S7). This corresponds to 5.21 BM for each Mn atom ($3 \cdot 5.21^2 = 81.4$), which agrees with the effective magnetic moment calculated from the spin-only values of two Mn(III) and one Mn(II) centers. $2 \times (4.90 \text{ BM})^2$ for Mn(III) and $1 \times (5.92 \text{ BM})^2$ for Mn(II) is equal to 83.06 which is 9.11^2 .

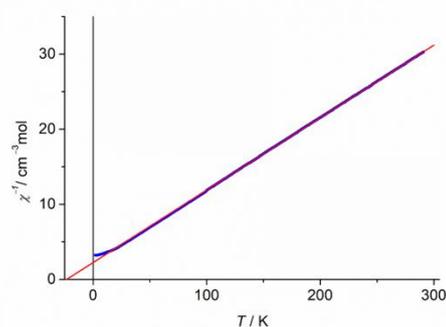


Figure 16. Plot of reciprocal molar susceptibility versus temperature of a sample that mainly contained Mn_3F_8 . A field of 8 T was used. The resulting effective magnetic moment is 9.1 Bohr magnetons (BM) per formula unit, which corresponds to 5.21 BM per manganese atom. The Weiss temperature is -23.2 K.

The Weiss temperature of -23.2 K (Figure 16) indicates an antiferromagnetic/ferrimagnetic behavior for Mn_3F_8 . This can be also seen in Figure S8, where the curve at 20 K has the highest slope. Measurements at low field show a bifurcation of zfc and fc measurements with an additional maximum at 8 K in the zfc curve. This may indicate that a ferromagnetic interaction occurs at low temperatures.

Conclusion

Single crystals of Mn_2F_5 and Mn_3F_8 were obtained performing high-pressure/high-temperature experiments using a multianvil press starting from stoichiometric mixtures of MnF_2 and MnF_3 . Powder X-Ray diffraction analyses as well as IR and Raman spectra showed both bulk compounds to be contaminated with MnF_2 . Quantum chemical calculations allowed for tentative band assignments for both compounds.

Mn₂F₅ crystallizes isotopic to CaCrF₅ in the space group *C2/c* (no. 15). The Mn(III) atom is coordinated octahedron-like by six fluorine atoms, whereas the Mn(II) atom is coordinated in the shape of a distorted trigonal bipyramid. These two polyhedra are linked with each other and form a three-dimensional infinite network.

To the best of our knowledge, Mn₃F₈ represents a novel structure type. It crystallizes in the space group *P2₁* (no. 4) with the lattice parameters $a = 5.5253(2)$, $b = 4.8786(2)$, $c = 9.9124(4)$ Å, $\beta = 92.608(2)^\circ$, $V = 266.92(2)$ Å³, $Z = 2$, *mP22*, $4a^{11}$, at $T = 183$ K. The Mn–F distances were also used to assign the oxidation states of the octahedron-like coordinated Mn atoms in this structure. The octahedra are connected with each other and form a three-dimensional infinite network structure. CHARDI calculations and quantum chemical calculations were also performed and verify the assignment of the oxidation states.

Additionally, magnetic data were collected for both compounds but due to the impurity of MnF₂ these data are affected. However, the determined effective magnetic moments of both mixed-valent compounds correspond well with the spin-only values of Mn(II) and Mn(III) atoms.

Experimental Section

Synthesis of Mn₂F₅ inside a platinum ampoule

A platinum ampoule was loaded with a mixture of MnF₂ (187.25 mg, 2.02 mmol) and MnF₃ (229.50 mg, 2.05 mmol) inside a glovebox filled with argon 5.0 (Praxair). This ampoule was sealed via arc welding under 800 mbar argon atmosphere and heated with 1 °C/min inside a tube furnace up to 300 °C. After 14 days the temperature was decreased with a rate of 0.5 °C/min to room temperature and the ampoule was opened inside a glovebox. This sample was not phase pure either and MnF₂ could be detected by powder X-ray diffraction and Raman spectroscopy as impurity.

Single crystal growth of the title compounds

Single crystals of each compound were obtained using a high-pressure/high-temperature approach. Both experiments were carried out in a 1000 t multianvil press (Max Voggenreiter GmbH, Mainleus, Germany) equipped with a Walker-type module provided by the same company. Stoichiometric amounts of MnF₂ and MnF₃ (MnF₂:MnF₃ = 1:1 for Mn₂F₅ and MnF₂:MnF₃ = 1:2 for Mn₃F₈) were weighed inside a glovebox (MBraun Inertgas-System GmbH, Germany) under inert gas atmosphere, thoroughly ground in an agate mortar and transferred into a platinum capsule (99.95%, Ögussa, Vienna,

Austria). The capsule was placed into a boron-nitride crucible (Henze Boron Nitride Products AG, Lauben, Germany), which was, in turn, placed into an 18/11 assembly (detailed descriptions of the assembly can be found in literature).^{46–48} A vertical hydraulic ram then compressed the Walker-type module containing six steel anvils, three facing up and three facing down. The 18/11 assembly surrounded by eight tungsten carbide cubes (Hawedia, Marklkofen, Germany) filled the cavity left by the six steel anvils, completing the setup for a high-pressure/high-temperature experiment using a multianvil press.

For the synthesis of Mn₂F₅, the sample was compressed to 3.0 GPa within 75 min and kept at that pressure for the rest of the heating program. The sample was heated to 500 °C within 10 min, kept at that temperature for another 30 min and finally cooled to 200 °C within 60 min. The heating was switched off and decompression of the sample back to atmospheric pressure could be realized within 225 min. The platinum capsule was recovered and opened under argon atmosphere, revealing a crystalline sample of pink color (Figure 1).

Mn₃F₈ was synthesized in a very similar manner, adjusting only the pressure acting on the assembly. The sample was compressed to 5.5 GPa within 135 min and kept at that pressure for the entire duration of the subsequent heating program. The sample was heated to 500 °C within 10 min, kept at that temperature for an additional 30 min, then finally cooled down to 200 °C within 60 min. At this point, the heating was switched off entirely and decompression of the sample back to atmospheric pressure was achieved within 415 min. The platinum capsule was recovered and opened under argon atmosphere to reveal a crystalline sample of a strong violet color (Figure 3).

Single crystal X-ray diffraction

A sample of each of the compounds was transferred onto a microscope slide and covered in perfluoralkyl ether to allow observation under a polarization microscope outside of the glovebox. Suitable single crystals were isolated and mounted onto a Bruker D8 Quest single crystal diffractometer (Bruker, Billerica, USA). Using Olex2,⁴⁹ the structures were solved with the SHELXT structure solution program using Intrinsic Phasing⁵⁰ and refined with the SHELXL refinement package⁵¹ using full-matrix Least Squares minimization. All atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The *y* coordinate of the Mn(1) atom of Mn₃F₈ was fixed to zero to save the floating origin restraint. With loose symmetry criteria, the Platon software⁵² detects additional symmetry for the crystal structure of Mn₃F₈ and suggests space group *P2₁/c*. However, a refinement in this space group shows many systematic absence violations of the *c* glide plane and is therefore not sensible.

CCDC 2089883 (Mn₂F₅) and 2089884 (Mn₃F₈) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by [The Cambridge Crystallographic Data Centre](https://www.ccdc.cam.ac.uk/).

Powder X-ray diffraction

The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a Stoe Stadi P powder diffractometer in Debye-Scherrer geometry. The instrument was operated with Mo-K α_1 -radiation ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$, Ge(111) monochromator) and a Mythen 2 DCS4 detector. The evaluations of the powder X-ray patterns were carried out with the WinXPOW 3.07 software package.⁵³ Le-Bail fit (Mn₃F₈) and Rietveld refinement (Mn₂F₅) were performed with Jana2006.⁵⁴ In the course of these refinements, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. The atom positions and isotropic displacement parameters were fixed. The peak asymmetry for Mn₃F₈ was refined using a divergence correction, for Mn₂F₅ it did not converge, which is why no correction of asymmetry was carried out.

UV/Vis-Spectroscopy

The UV/Vis spectra were measured on a Specord 210 Plus (analytikjena) using a deuterium source for the UV and a halogen lamp for the visual part of the spectrum.

IR spectroscopy

Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.⁵⁵

Raman spectroscopy

The Raman spectrum was recorded with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 633 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution $< 1 \text{ cm}^{-1}$).⁵⁶ The sample was measured inside a borosilicate glass ampoule.

Magnetic Measurements

DC-magnetic data were collected with the aid of the VSM option of a physical property measurement system (ppms) of Quantum Design.

The collected data were corrected with respect to the diamagnetic moment of the sample holder, as well as to the diamagnetic contribution ($\chi_{\text{dia}} = -1.24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) of the sample derived from Pascal constants considering the sample mass, the result being the net paramagnetic data.

Quantum Chemical Calculations

Periodic quantum chemical calculations were carried out with the PBE0 hybrid density functional method (DFT-PBE0) using the CRYSTAL17 program package. Gaussian-type triple-zeta-valence + polarization (TZVP) level basis sets were applied for all atoms. The basis sets for Mn and F have been previously derived from the molecular Karlsruhe def2 basis sets.⁵⁷⁻⁵⁹ The following Monkhorst-Pack-type k -meshes were used for sampling the reciprocal space: $8 \times 8 \times 6$ for Mn₂F₅, $8 \times 8 \times 6$ for Mn₃F₈, $8 \times 8 \times 12$ for MnF₂ (tetragonal) and $8 \times 6 \times 6$ for MnF₂ (orthorhombic)⁶⁰ For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, 8, and 16 were used (very tight factors of 10, 10, 10, 10, and 20 had to be used for IR and Raman spectrum calculation of Mn₂F₅). Default extra-large integration grid was used for the DFT exchange-correlation functional (XLGRID). Both the atomic positions and lattice constants were fully optimized within the constraints imposed by the space group symmetry, using the default optimization convergence criteria of CRYSTAL17. The harmonic vibrational frequencies and IR intensities were obtained by using the computational schemes implemented in CRYSTAL.⁶¹⁻⁶⁴ All optimized structures were confirmed to be true local minima with no imaginary frequencies. The final IR spectra were obtained by using Lorentzian peak profile with FWHM of 16 cm^{-1} . The Raman intensities were calculated for a polycrystalline powder sample (total isotropic intensity in arbitrary units). The Raman spectra were obtained by using a pseudo-Voigt band profile (50:50 Lorentzian:Gaussian) and an FWHM of 8 cm^{-1} . The band assignments were carried out by visual inspection of the normal modes with the Jmol program package.⁶⁵

Acknowledgement

We thank H. L. Deubner for Raman measurements, Dr. M. Conrad for helpful discussions, and Solvay for kind donations of F₂. A. J. K thanks CSC, the Finnish IT Center for Science for computational resources.

Supporting Information

The supporting information contains anisotropic displacement parameters of the crystal structures, the details of the Rietveld refinements, vibrational spectra, magnetic measurements, and quantum-chemical calculations.

References

- (1) Berzelius, J. J. Untersuchungen über die Flussspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen. *Ann. Phys. (Berlin, Ger.)* **1824**, *77* (5), 1–48. <https://doi.org/10.1002/andp.18240770502>.
- (2) van Arkel, A. E. Über die Kristallstruktur der Verbindungen Manganfluorid, Bleijodid und Wolframsulfid. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1926**, *45* (6), 437–444. <https://doi.org/10.1002/recl.19260450612>.
- (3) Nicklès, J. Sur de Nouvelles Combinaisons Manganiques. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1867**, *65*, 107–111.
- (4) Moissan, H. Préparation et Propriétés D'un Perfluorure de Manganèse. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1900**, *130*, 622–627.
- (5) von Wartenberg, H. Über Einige Höhere Fluoride (PbF₄, CeF₄, BiF₅). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244* (4), 337–347. <https://doi.org/10.1002/zaac.19402440401>.
- (6) Georg Brauer. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3rd ed.; Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart, 1975.
- (7) Mazej, Z. Room Temperature Syntheses of MnF₃, MnF₄ and Hexafluoromanganate(IV) Salts of Alkali Cations. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *114*, 75–80.
- (8) Hepworth, M. A.; Jack, K. H. The Crystal Structure of Manganese Trifluoride MnF₃. *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 345–351.
- (9) Hepworth, M. A.; Jack, K. H. Interatomic Bonding in Manganese Trifluoride. *Nature* **1957**, 211–212.
- (10) Schrötter, F.; Müller, B. G. Zur Kristallstruktur von MnF₃ und MnPtF₆. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619* (8), 1426–1430. <https://doi.org/10.1002/zaac.19936190818>.
- (11) Bandemehr, J.; Stoll, C.; Heymann, G.; Ivlev, S. I.; Karttunen, A. J.; Conrad, M.; Huppertz, H.; Kraus, F. The Crystal Structure of MnF₃ Revisited. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 882–888. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000025>.
- (12) Hoppe, R.; Dähne, W.; Klemm, W. Mangantetrafluorid, MnF₄. *Naturwissenschaften* **1961**, *48*, 429–429.
- (13) Hoppe, R.; Dähne, W.; Klemm, W. Mangantetrafluorid Mit Einem Anhang Über LiMnF₅ Und LiMnF₄. *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *658*, 1–5.
- (14) Roesky, H.; Glemser, O. Neue Darstellung von Mangantetrafluorid. *Angew. Chem.* **1963**, *75* (19), 920–921. <https://doi.org/10.1002/ange.19630751914>.
- (15) Court, T. L.; Dove, M. F. A. Reactions of Complex Fluorides of Some 3d Metals in Anhydrous Hydrogen Fluoride. *J. Chem. Soc. D* **1971**, No. 14, 726–726. <https://doi.org/10.1039/C29710000726>.
- (16) Lutar, K.; Jesih, A.; Žemva, B. KrF₂/MnF₄ Adducts from KrF₂/MnF₂ Interaction in HF as a Route to High Purity MnF₄. *Polyhedron* **1988**, *7* (13), 1217–1219. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81212-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81212-7).
- (17) Müller, B. G.; Serafin, M. Die Kristallstruktur von Mangantetrafluorid. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1987**, *42*, 1102–1106.
- (18) Kraus, F.; Ivlev, S. I.; Bandemehr, J.; Sachs, M.; Pietzonka, C.; Conrad, M.; Serafin, M.; Müller, B. G. Synthesis and Characterization of Manganese Tetrafluoride β-MnF₄. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1481–1489. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000048>.
- (19) Ehlert, T. C.; Hsia, M. Mass Spectrometric and Thermochemical Studies of the Manganese Fluorides. *J. Fluorine Chem.* **1972**, *2* (1), 33–51. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)83113-9](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)83113-9).
- (20) Tressaud, A.; Dance, J.-M. Mn₂F₅. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1974**, *278*, 463–465.
- (21) Férey, G.; Leblanc, M.; Jacoboni, C.; De Pape, R. Sur Le Fluorure Double MnCrF₅. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1971**, *273*, 700–702.
- (22) Férey, G.; de Pape, R.; Boucher, B. Structure magnétique du fluorure antiferromagnétique MnCrF₅. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34* (4), 1084–1091. <https://doi.org/10.1107/S0567740878004975>.
- (23) Rau, J. V.; Albertini, V. R.; Chilingarov, N. S.; Colonna, S.; Tamburini, U. A. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction Study of Manganese Trifluoride Thermal Decomposition. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *108* (2), 253–256. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(01\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(01)00368-2).
- (24) Rau, J. V.; Rossi Albertini, V.; Chilingarov, N. S.; Di Michiel, M.; Colonna, S.; Ioffe, I. N.; Sidorov, L. N. In Situ Very-High-Energy Diffraction Studies of Thermal Decomposition of Transition Metal Trifluorides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76* (6), 1165–1169. <https://doi.org/10.1246/bcsj.76.1165>.
- (25) Wandner, K.-H.; Hoppe, R. Zum Jahn-Teller-Effekt Bei Mn(III)-Fluoriden: CaMnF₆. *Rev. Chim. Miner.* **1986**, *23*, 520–531.
- (26) Wandner, K.-H.; Hoppe, R. Die Kristallstruktur von CdMnF₅. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 153–160.
- (27) Wu, K. K.; Brown, I. D. Refinement of the Crystal Structure of CaCrF₅. *Mater. Res. Bull.* **1973**, *8* (5), 593–598. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90137-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90137-2).
- (28) Müller, U.; Hoppe, R. Korrektur zu den Kristallstrukturen von CaMnF₅ und CdMnF₅. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583* (1), 205–208. <https://doi.org/10.1002/zaac.19905830125>.
- (29) Stoll, C.; Atanasov, M.; Bandemehr, J.; Neese, F.; Pietzonka, C.; Kraus, F.; Karttunen, A. J.; Seibald, M.; Heymann, G.; Huppertz, H. Coexistence of Two Different Distorted Octahedral [MnF₆]³⁻ Sites in K₃[MnF₆]: Manifestation in Spectroscopy and Magnetism. *Chem. Eur. J. No.* <https://doi.org/10.1002/chem.202005496>. <https://doi.org/10.1002/chem.202005496>.
- (30) Englich, U.; Massa, W.; Tressaud, A. Structure of Trisodium Hexafluoromanganate(III). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48* (1), 6–8. <https://doi.org/10.1107/S0108270191009071>.
- (31) Jensen, W. B. Chapter II - Crystal Coordination Formulas: A Flexible Notation for the Interpretation of Solid-State Structures. In *Cohesion and Structure*; Hafner, J., Hulliger, F., Jensen, W. B., Majewski, J. A., Mathis, K., Villars, P., Vogl, P., Eds.; The Structures of Binary Compounds; North-Holland, 1989; Vol. 2, pp 105–146. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-87478-8.50006-2>.
- (32) Hoppe, R. Über Madelungfaktoren. *Angew. Chem.* **1966**, *78* (1), 52–63.
- (33) Hoppe, R. Die Koordinationszahl — ein „anorganisches Chamäleon“. *Angew. Chem.* **1970**, *82* (1), 7–16. <https://doi.org/10.1002/ange.19700820103>.
- (34) Hübenthal, R. *MAPLE Version 4.0*; Gießen, 1993.

- (35) Brown, I. D.; Altermatt, D. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244–247. <https://doi.org/doi.org/10.1107/S0108768185002063>.
- (36) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47* (2), 192–197. <https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>.
- (37) Hoppe, R. Effective Coordination Numbers (ECoN) and Mean Fictive Ionic Radii (MEFIR). *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1979**, *150* (1–4), 23–52.
- (38) Hoppe, R.; Voigt, S.; Glaum, H.; Kissel, J.; Müller, H. P.; Bernet, K. A New Route to Charge Distributions in Ionic Solids. *J. Less-Common Met.* **1989**, *156* (1), 105–122. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90411-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90411-6).
- (39) Férey, G.; De Pape, R.; Poulain, M.; Grandjean, D.; Hardy, A. La Structure Cristalline de MnCrF₅. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem* **1977**, *33*, 1409–1413. <https://doi.org/doi.org/10.1107/S0567740877006189> share.
- (40) Dumora, D.; Von der Mühl, R.; Ravez, J. Structure Cristalline de CaCrF₅. *Mater. Res. Bull.* **1971**, *6* (7), 561–569. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90005-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90005-5).
- (41) Baur, W. H.; Khan, A. A. Rutile-Type Compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a Comparison with Other Rutile-Type Structures. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27*, 2133–2139. <https://doi.org/doi.org/10.1107/S0567740871005466>.
- (42) Baur, W. H. Über Die Verfeinerung Der Kristallstrukturbestimmung Einiger Vertreter Des Rutiltyps. II. Die Difluoride von Mn, Fe, Co, Ni Und Zn. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 488–490.
- (43) Kabalkina, S. S.; Popova, S. V. Phase Transition in Zinc and Manganese Fluorides at High Pressures and High Temperatures. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *153* (6), 1310–1312.
- (44) Golosovsky, I. V.; Sokolov, N. S.; Kaveev, A. K.; Boehm, M.; Nogués, J.; Nannarone, S. Magnetic Order in an MnF₂ Epitaxial Layer with the Orthorhombic Structure. *Jetp Lett.* **2006**, *83* (4), 152–155. <https://doi.org/10.1134/S0021364006040059>.
- (45) Kabalkina, S. S.; Vereshchagin, L. F.; Lityagina, L. M. POLYMORPHISM OF MnF₂ AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES. *Sov. Phys. JETP* **1969**, *29* (5), 803–806.
- (46) Walker, D.; Carpenter, M. A.; Hitch, C. M. Some Simplifications to Multianvil Devices for High Pressure Experiments. *Am. Mineral.* **1990**, *75* (9–10), 1020–1028.
- (47) Walker, D. Lubrication, Gasketing, and Precision in Multianvil Experiments. *Am. Mineral.* **1991**, *76* (7–8), 1092–1100.
- (48) Huppertz, H. Multianvil High-Pressure / High-Temperature Synthesis in Solid State Chemistry. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2004**, *219* (6), 330–338. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.6.330.34633>.
- (49) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (50) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (51) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (52) Spek, A. L. Structure Validation in Chemical Crystallography. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65* (2), 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
- (53) *STOE WinXPOW*; STOE & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, 2015.
- (54) Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229* (5), 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- (55) *OPUS V7.2*; Bruker Optik GmbH: Ettlingen, Germany, 2012.
- (56) *VistaControl*; Spectroscopy and Imaging GmbH: Warstein, Germany, 2018.
- (57) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>.
- (58) Linnerna, J.; Karttunen, A. J. Lattice Dynamical Properties of Antiferromagnetic MnO, CoO, and NiO, and the Lattice Thermal Conductivity of NiO. *Phys. Rev. B* **2019**, *100* (14), 144307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.144307>.
- (59) Karttunen, A. J.; Tynell, T.; Karppinen, M. Atomic-Level Structural and Electronic Properties of Hybrid Inorganic–Organic ZnO:Hydroquinone Superlattices Fabricated by ALD/MLD. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (23), 13105–13114. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03433>.
- (60) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- (61) Pascale, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; López Gejo, F.; Civalleri, B.; Orlando, R.; Dovesi, R. The Calculation of the Vibrational Frequencies of Crystalline Compounds and Its Implementation in the CRYSTAL Code. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (6), 888–897. <https://doi.org/10.1002/jcc.20019>.
- (62) Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Roetti, C.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Dovesi, R. Calculation of the Vibration Frequencies of Alpha-Quartz: The Effect of Hamiltonian and Basis Set. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (15), 1873–1881. <https://doi.org/10.1002/jcc.20120>.
- (63) Maschio, L.; Kirtman, B.; Orlando, R.; Rérat, M. Ab Initio Analytical Infrared Intensities for Periodic Systems through a Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham Method. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (20), 204113. <https://doi.org/10.1063/1.4767438>.
- (64) Maschio, L.; Kirtman, B.; Rérat, M.; Orlando, R.; Dovesi, R. Ab Initio Analytical Raman Intensities for Periodic Systems through a Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham Method in an Atomic Orbital Basis. I. Theory. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (16), 164101. <https://doi.org/10.1063/1.4824442>.
- (65) *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. <http://www.jmol.org/>; Jmol Team, 2019.

Supporting Information

Syntheses and Characterization of the Mixed-Valent Mn(II/III) Fluorides Mn₂F₅ and Mn₃F₈

Jascha Bandemehr^{a, §}, Fabian Zimmerhofer^{b, §}, Sergei I. Ivlev^a, Clemens Pietzonka^a, Kim Eklund,^c Antti J. Karttunen,^c Hubert Huppertz^b, Florian Kraus^{a*}

f.kraus@uni-marburg.de

Table S1 Anisotropic displacement parameters U_{xy} for Mn₂F₅.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
F1	0.0072(8)	0.0079(10)	0.0096(8)	0.0017(6)	0.0006(6)	0.0033(7)
F2	0.0074(8)	0.0079(10)	0.0101(8)	0.0025(6)	0.0010(6)	0.0035(7)
F3	0.0124(9)	0.0082(10)	0.0073(8)	-0.0013(7)	0.0005(6)	0.0004(8)
F4	0.0099(8)	0.0073(9)	0.0059(7)	-0.0006(6)	-0.0012(6)	-0.0004(7)
F5	0.0080(8)	0.0051(8)	0.0087(8)	-0.0007(6)	0.0004(6)	-0.0014(6)
F6	0.0068(8)	0.0075(9)	0.0081(8)	0.0006(6)	0.0017(6)	0.0012(7)
F7	0.0077(8)	0.0075(10)	0.0114(8)	0.0007(6)	0.0018(7)	0.0018(6)
F8	0.0095(8)	0.0037(8)	0.0130(8)	-0.0012(6)	0.0011(6)	-0.0021(7)
Mn1	0.00412(13)	0.00435(14)	0.00421(13)	-0.00024(19)	-0.00003(10)	0.00059(15)
Mn2	0.00459(17)	0.0059(2)	0.00819(15)	-0.0004(3)	-0.00023(12)	0.0002(2)
Mn3	0.00317(16)	0.00379(18)	0.00623(15)	-0.0010(3)	0.00002(11)	-0.0004(2)

Table S2 Anisotropic displacement parameters U_{xy} for Mn₃F₈.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn1	0.00357(14)	0.00406(13)	0.0047(2)	-0.00035(8)	0.00060(17)	0.00014(8)
Mn2	0.00478(14)	0.00447(14)	0.00979(18)	0	0.00171(14)	0
F1	0.0172(7)	0.0077(5)	0.0088(7)	0	0.0079(6)	0
F2	0.0169(6)	0.0072(4)	0.0142(5)	0.0024(3)	0.0063(5)	-0.0017(3)
F3	0.0052(4)	0.0177(5)	0.0175(7)	0.0003(4)	0.0019(5)	-0.0010(3)
Mn1	0.00357(14)	0.00406(13)	0.0047(2)	-0.00035(8)	0.00060(17)	0.00014(8)

Table S3. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of Mn_2F_5 .

Formula	Mn_2F_5
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	204.9
Space group (No.)	$C2/c$ (no. 15)
$a / \text{\AA}$	8.686(3)
$b / \text{\AA}$	6.153(3)
$c / \text{\AA}$	7.775(3)
$\beta / ^\circ$	117.39(3)
$V / \text{\AA}^3$	368.9(3)
Z	4
Pearson symbol	$mC28$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.6884
Color of the powder	pink
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	0.709 ($\text{Mo-K}\alpha_1$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	2.000, 41.885, 0.15
No. of data points	2660
No. of parameters	20
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.65
R_p, R_{wp}^*	21.51, 28.05
R_p, R_{wp}^{**}	34.00, 40.30
$R_B(I)$	24.21
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.18, -5.75
Other phases	MnF_2 (orth): 58(2) %, MnF_2 (tet.): 7(1) %

* Not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors

Vibrational Spectra

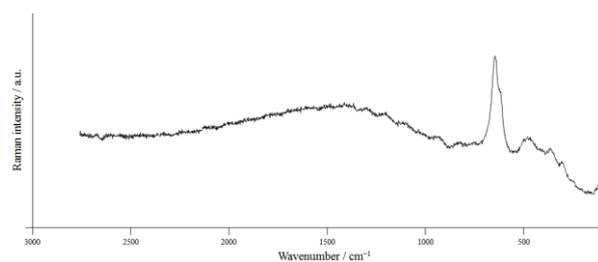


Figure S1 Raman spectrum of Mn_2F_5 , with some MnF_2 as impurity measured with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 633 nm excitation line of an integrated diode laser.

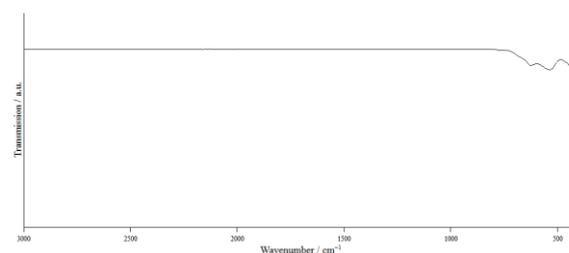


Figure S2. ATR-Infrared spectrum of Mn_2F_5 measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

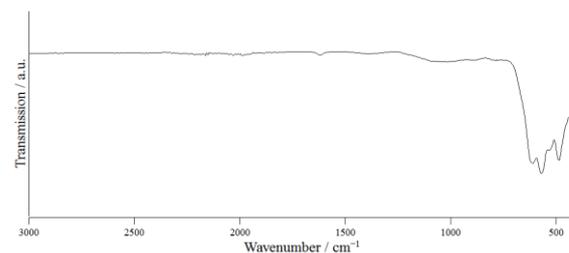


Figure S3. ATR-Infrared spectrum of Mn_3F_8 measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

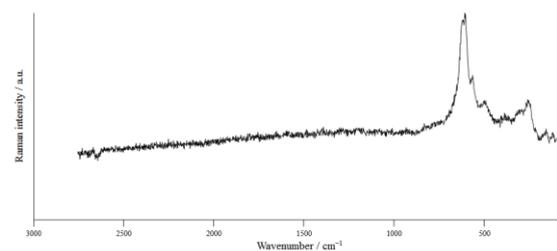


Figure S4. Raman spectrum of Mn_3F_8 measured with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 633 nm excitation line of an integrated diode laser.

Magnetic Measurement of Mn_3F_8

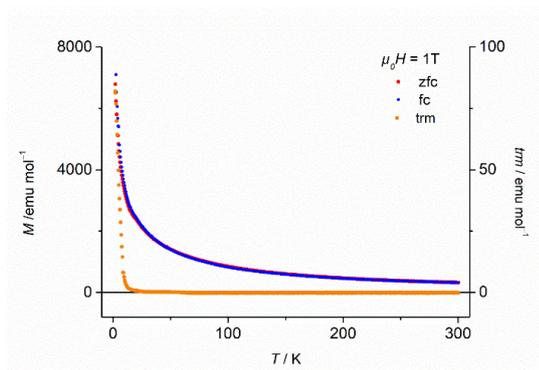


Figure S5. The molar magnetization after zero field cooling (ZFC), field cooling (FC) left y-scale and the thermoremanence (trm) following the FC-scan with an applied field of 1 Tesla.

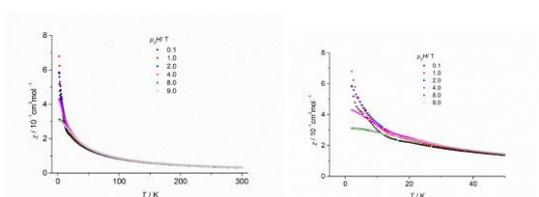


Figure S6. The molar susceptibility of Mn_3F_8 between 2 and 300 K (left) with an enlargement section between 2 and 50 K (right).

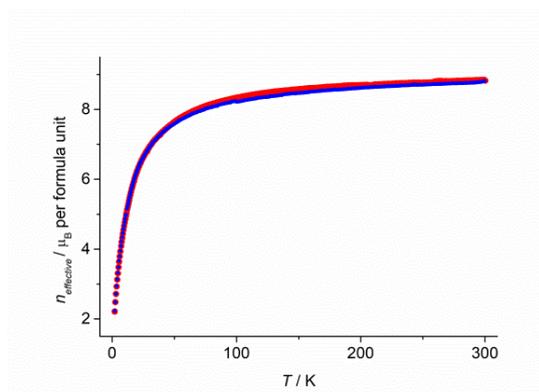


Figure S7. The effective magnetic moment in Bohr magnetons per formula unit from zfc (red) and fc (blue) data recorded with an applied field of 9 T.

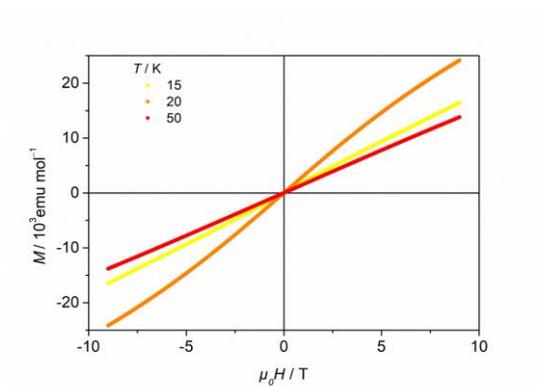


Figure S8. Molar magnetization depending on the applied field recorded between 15 and 50 K.

UV/VIS spectrum of MnF_2 for comparison

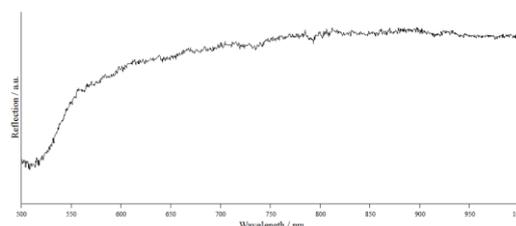


Figure S9. UV/Vis reflection spectrum of MnF_2 .

Energy comparison of the different magnetic configurations of Mn_2F_5 and Mn_3F_8 .

Table S4. Energy comparison of different magnetic configurations of Mn_2F_5 .

	ΔE (kJ/mol per Mn atom)	Summed Spin Density
ferromagnetic	0.0	18.0
antiferromagnetic-1	0.0	0.0
antiferromagnetic-2	0.0	0.0
ferrimagnetic	1.6	2.0

Table S5. Energy comparison of different magnetic configurations of Mn_3F_8 .

	ΔE (kJ/mol per Mn atom)	Summed Spin Density
ferromagnetic	0.0	26.0
ferrimagnetic-1	0.2	2.0
ferrimagnetic-2	0.2	-2.0
ferrimagnetic-3	0.6	6.0
ferrimagnetic-4	0.8	2.0
antiferromagnetic-1	0.7	0.0
antiferromagnetic-2	1.0	0.0

Geometry-optimized structures at the DFT-PBE0/TZVP level of theory (CIF)

The CIFs below have been standardized by FINDSYM (<https://stokes.byu.edu/iso/findsym.php>) after the geometry optimization.

Magnetic ordering of Mn atoms is denoted with Mn1a and Mn1b for up and down spin, respectively.

Mn_2F_5 (ferromagnetic)

```
data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 8.7917791553
_cell_length_b 6.2019283022
_cell_length_c 7.8897120300
_cell_angle_alpha 90.0000000000
```

```

_cell_angle_beta 90.0000000000
_cell_angle_gamma 90.0000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "C 1 2/c 1"
_symmetry_Int_Tables_number 15
_space_group.reference_setting '015:-C 2yc'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -x,y,-z+1/2
3 -x,-y,-z
4 x,-y,z+1/2
5 x+1/2,y+1/2,z
6 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2
7 -x+1/2,-y+1/2,-z
8 x+1/2,-y+1/2,z+1/2

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Mn1 Mn 4 a 0.00000 0.00000 0.00000
1.00000
Mn2 Mn 4 e 0.00000 0.53263 0.25000
1.00000
F1 F 4 e 0.00000 0.87320 0.25000
1.00000
F2 F 8 f 0.48504 0.20489 0.54876
1.00000
F3 F 8 f 0.23556 0.02246 0.12574
1.00000

```

Mn₂F₅ (antiferromagnetic-1)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 5.3738328300
_cell_length_b 5.3766962500
_cell_length_c 7.6847805845
_cell_angle_alpha 108.2273894209
_cell_angle_beta 98.6334281261
_cell_angle_gamma 109.6639350000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Mn1b Mn 1 a 0.00237 0.00213 -0.00030
1.00000
Mn2a Mn 1 a -0.00242 0.49736 0.49969
1.00000

```

```

Mn3b Mn 1 a 0.46689 0.71560 0.24858
1.00000
Mn4a Mn 1 a 0.53311 0.28081 0.74759
1.00000
F1 F 1 a 0.12390 0.37525 0.25037
1.00000
F2 F 1 a 0.87499 0.62677 0.75048
1.00000
F3 F 1 a 0.69343 0.77205 0.04977
1.00000
F4 F 1 a 0.71615 0.14090 0.45501
1.00000
F5 F 1 a 0.31367 0.23758 -0.04613
1.00000
F6 F 1 a 0.27776 0.85568 0.54867
1.00000
F7 F 1 a 0.25510 0.40901 0.62435
1.00000
F8 F 1 a 0.78941 0.13333 0.87364
1.00000
F9 F 1 a 0.74015 0.58414 0.37379
1.00000
F10 F 1 a 0.21550 0.86939 0.12449
1.00000

```

Mn₂F₅ (antiferromagnetic-2)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 5.3738521000
_cell_length_b 5.3765266400
_cell_length_c 7.6841686205
_cell_angle_alpha 108.2328120206
_cell_angle_beta 98.6363507379
_cell_angle_gamma 109.6596270000

```

```

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Mn1b Mn 1 a -0.00227 -0.00205 0.00030
1.00000
Mn2a Mn 1 a 0.00236 0.50252 0.50032
1.00000
Mn3a Mn 1 a 0.46683 0.71893 0.25225
1.00000
Mn4b Mn 1 a 0.53319 0.28436 0.75131
1.00000
F1 F 1 a 0.12495 0.37332 0.24948
1.00000
F2 F 1 a 0.87595 0.62478 0.74957
1.00000
F3 F 1 a 0.68649 0.76264 0.04617
1.00000
F4 F 1 a 0.72224 0.14420 0.45141
1.00000
F5 F 1 a 0.30671 0.22812 -0.04968
1.00000
F6 F 1 a 0.28363 0.85901 0.54507
1.00000

```

```

F7 F 1 a 0.25990 0.41586 0.62626
1.00000
F8 F 1 a 0.78465 0.13084 0.87555
1.00000
F9 F 1 a 0.74467 0.59074 0.37561
1.00000
F10 F 1 a 0.21069 0.86670 0.12637
1.00000

```

Mn₂F₅ (ferrimagnetic)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 8.7975400759
_cell_length_b 6.2016248916
_cell_length_c 7.8849363300
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 117.5101785975
_cell_angle_gamma 90.0000000000

```

```

_symmetry_space_group_name_H-M "C 1 2/c 1"
_symmetry_Int_Tables_number 15
_space_group.reference_setting '015:-C 2yc'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -x,y,-z+1/2
3 -x,-y,-z
4 x,-y,z+1/2
5 x+1/2,y+1/2,z
6 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2
7 -x+1/2,-y+1/2,-z
8 x+1/2,-y+1/2,z+1/2

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Mn1b Mn 4 a 0.00000 0.00000 0.00000
1.00000
Mn2a Mn 4 e 0.00000 0.46799 0.25000
1.00000
F1 F 4 e 0.00000 0.12653 0.25000
1.00000
F2 F 8 f 0.48403 0.20548 0.04694
1.00000
F3 F 8 f 0.23443 0.02341 0.62630
1.00000

```

Mn₃F₈ (ferromagnetic)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 5.5897482000
_cell_length_b 5.0087861800
_cell_length_c 10.1932917900
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 94.4688880000
_cell_angle_gamma 90.0000000000

```

```

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1 21 1"
_symmetry_Int_Tables_number 4
_space_group.reference_setting '004:P 2yb'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_

```

```

_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -x,y+1/2,-z

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 2 a 0.33677 0.67135 0.17078
1.00000
F2 F 2 a 0.88380 0.34004 0.06436
1.00000
F3 F 2 a 0.79531 0.80163 0.16651
1.00000
F4 F 2 a 0.42339 0.20227 0.07496
1.00000
F5 F 2 a 0.71532 0.35908 0.31996
1.00000
F6 F 2 a 0.54596 0.76856 0.44574
1.00000
F7 F 2 a -0.05073 0.22211 0.55058
1.00000
F8 F 2 a 0.78536 0.63816 0.66729
1.00000
Mn1 Mn 2 a 0.61190 0.49866 0.13722
1.00000
Mn2 Mn 2 a 0.74833 0.49485 0.49534
1.00000
Mn3 Mn 2 a 0.89052 0.50935 0.84822
1.00000

```

Mn₃F₈ (ferrimagnetic-1)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 5.0033334000
_cell_length_b 5.5846158800
_cell_length_c 10.1822636300
_cell_angle_alpha 94.3645800000
_cell_angle_beta 90.0162820000
_cell_angle_gamma 90.0304690000

```

```

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 1 a 0.32914 0.33581 0.17141
1.00000
F2 F 1 a 0.83337 0.66512 0.82855
1.00000
F3 F 1 a 0.66015 0.88333 0.06432
1.00000
F4 F 1 a 0.15906 0.11731 -0.06468
1.00000

```

F5	F	1	a	0.19840	0.79469	0.16692	1.00000
F6	F	1	a	0.69750	0.20836	0.83338	1.00000
F7	F	1	a	0.79848	0.42317	0.07540	1.00000
F8	F	1	a	0.29849	0.57578	-0.07491	1.00000
F9	F	1	a	0.64234	0.71623	0.32022	1.00000
F10	F	1	a	0.14116	0.28382	0.67990	1.00000
F11	F	1	a	0.23148	0.54530	0.44478	1.00000
F12	F	1	a	0.73141	0.45441	0.55459	1.00000
F13	F	1	a	0.77637	-0.05069	0.55129	1.00000
F14	F	1	a	0.27689	0.05009	0.44906	1.00000
F15	F	1	a	0.35970	0.78359	0.66677	1.00000
F16	F	1	a	0.85956	0.21492	0.33319	1.00000
Mn1b	Mn	1	a	0.50183	0.61132	0.13750	1.00000
Mn2a	Mn	1	a	0.00177	0.38884	0.86283	1.00000
Mn3a	Mn	1	a	0.50452	0.74781	0.49518	1.00000
Mn4a	Mn	1	a	0.00450	0.25130	0.50457	1.00000
Mn5b	Mn	1	a	0.49137	0.89080	0.84718	1.00000
Mn6b	Mn	1	a	-0.00959	0.10870	0.15254	1.00000

Mn₃F₈ (ferrimagnetic-2)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 5.0032209100
_cell_length_b 5.5845638000
_cell_length_c 10.1826181300
_cell_angle_alpha 94.3753700000
_cell_angle_beta 90.0090370000
_cell_angle_gamma 90.0291700000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 1 a 0.33339 0.66487 0.82846 1.00000
F2 F 1 a 0.82912 0.33574 0.17129 1.00000
F3 F 1 a 0.65904 0.11716 -0.06471 1.00000
F4 F 1 a 0.16015 0.88330 0.06427 1.00000

```

F5	F	1	a	0.19755	0.20825	0.83343	1.00000
F6	F	1	a	0.69835	0.79468	0.16696	1.00000
F7	F	1	a	0.79855	0.57577	-0.07488	1.00000
F8	F	1	a	0.29848	0.42321	0.07544	1.00000
F9	F	1	a	0.64103	0.28396	0.67990	1.00000
F10	F	1	a	0.14249	0.71637	0.32020	1.00000
F11	F	1	a	0.23127	0.45449	0.55458	1.00000
F12	F	1	a	0.73170	0.54524	0.44472	1.00000
F13	F	1	a	0.77674	0.05006	0.44905	1.00000
F14	F	1	a	0.27641	-0.05061	0.55131	1.00000
F15	F	1	a	0.35947	0.21497	0.33322	1.00000
F16	F	1	a	0.85970	0.78363	0.66676	1.00000
Mn1a	Mn	1	a	0.50182	0.38875	0.86292	1.00000
Mn2b	Mn	1	a	0.00181	0.61137	0.13757	1.00000
Mn3a	Mn	1	a	0.50444	0.25141	0.50459	1.00000
Mn4a	Mn	1	a	0.00455	0.74791	0.49517	1.00000
Mn5b	Mn	1	a	0.49031	0.10876	0.15256	1.00000
Mn6b	Mn	1	a	-0.00847	0.89071	0.84719	1.00000

Mn₃F₈ (ferrimagnetic-3)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 4.9986849200
_cell_length_b 5.5822770100
_cell_length_c 10.1816025700
_cell_angle_alpha 85.7347610000
_cell_angle_beta 89.9959230000
_cell_angle_gamma 89.9992240000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 1 a 0.66635 0.66590 0.17174 1.00000
F2 F 1 a 0.16637 0.33397 0.82833 1.00000
F3 F 1 a 0.34141 0.11704 0.06438 1.00000
F4 F 1 a 0.84136 0.88290 -0.06438 1.00000

```

F5	F	1	a	0.80295	0.20883	0.16676	1.00000
F6	F	1	a	0.30293	0.79112	0.83324	1.00000
F7	F	1	a	0.20128	0.57518	0.07473	1.00000
F8	F	1	a	0.70130	0.42481	-0.07472	1.00000
F9	F	1	a	0.35831	0.28356	0.31997	1.00000
F10	F	1	a	0.85818	0.71660	0.68004	1.00000
F11	F	1	a	0.76898	0.45425	0.44481	1.00000
F12	F	1	a	0.26881	0.54575	0.55523	1.00000
F13	F	1	a	0.22306	0.05078	0.55125	1.00000
F14	F	1	a	0.72296	-0.05078	0.44873	1.00000
F15	F	1	a	0.64093	0.21642	0.66663	1.00000
F16	F	1	a	0.14093	0.78365	0.33336	1.00000
Mn1a	Mn	1	a	0.49843	0.38898	0.13731	1.00000
Mn2a	Mn	1	a	-0.00157	0.61098	0.86262	1.00000
Mn3a	Mn	1	a	0.49543	0.25187	0.49535	1.00000
Mn4a	Mn	1	a	-0.00460	0.74823	0.50465	1.00000
Mn5b	Mn	1	a	0.50921	0.10885	0.84698	1.00000
Mn6b	Mn	1	a	0.00910	0.89113	0.15301	1.00000

F5	F	1	a	0.19662	0.20983	0.83311	1.00000
F6	F	1	a	0.69700	0.79030	0.16739	1.00000
F7	F	1	a	0.79989	0.57538	-0.07462	1.00000
F8	F	1	a	0.30018	0.42483	0.07475	1.00000
F9	F	1	a	0.64286	0.28295	0.67960	1.00000
F10	F	1	a	0.14445	0.71742	0.32035	1.00000
F11	F	1	a	0.22771	0.45093	0.55654	1.00000
F12	F	1	a	0.72795	0.54912	0.44292	1.00000
F13	F	1	a	0.77827	0.05391	0.44711	1.00000
F14	F	1	a	0.27814	-0.05402	0.55279	1.00000
F15	F	1	a	0.35630	0.21704	0.33390	1.00000
F16	F	1	a	0.85696	0.78279	0.66609	1.00000
Mn1b	Mn	1	a	0.50215	0.38948	0.86259	1.00000
Mn2b	Mn	1	a	0.00246	0.61063	0.13782	1.00000
Mn3b	Mn	1	a	0.50347	0.25156	0.50478	1.00000
Mn4a	Mn	1	a	0.00369	0.74801	0.49469	1.00000
Mn5a	Mn	1	a	0.49107	0.10838	0.15382	1.00000
Mn6a	Mn	1	a	-0.00908	0.89157	0.84630	1.00000

Mn₃F₈ (ferrimagnetic-4)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 4.9841700300
_cell_length_b 5.5803775300
_cell_length_c 10.1650686000
_cell_angle_alpha 94.1107630000
_cell_angle_beta 90.0007430000
_cell_angle_gamma 90.0002590000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 1 a 0.33459 0.66686 0.82783 1.00000
F2 F 1 a 0.83473 0.33303 0.17222 1.00000
F3 F 1 a 0.65921 0.11701 -0.06442 1.00000
F4 F 1 a 0.15927 0.88299 0.06443 1.00000

```

Mn₃F₈ (antiferromagnetic-1)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 4.9845880800
_cell_length_b 5.5786395500
_cell_length_c 10.1587358800
_cell_angle_alpha 94.0854460000
_cell_angle_beta 90.0004170000
_cell_angle_gamma 90.0031040000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 1 a 0.33473 0.33332 0.17248 1.00000
F2 F 1 a 0.83458 0.66682 0.82765 1.00000
F3 F 1 a 0.65959 0.88296 0.06451 1.00000
F4 F 1 a 0.15945 0.11717 -0.06445 1.00000

```

F5	F	1	a	0.19705	0.79040	0.16722	F5	F	1	a	0.80273	0.78931	0.83331
1.00000							1.00000						
F6	F	1	a	0.69688	0.20966	0.83266	F6	F	1	a	0.30299	0.21064	0.16679
1.00000							1.00000						
F7	F	1	a	0.80025	0.42438	0.07492	F7	F	1	a	0.19938	0.42368	-0.07510
1.00000							1.00000						
F8	F	1	a	0.30013	0.57561	-0.07500	F8	F	1	a	0.69958	0.57628	0.07520
1.00000							1.00000						
F9	F	1	a	0.64393	0.71753	0.32058	F9	F	1	a	0.35666	0.71758	0.67973
1.00000							1.00000						
F10	F	1	a	0.14403	0.28242	0.67943	F10	F	1	a	0.85670	0.28245	0.32027
1.00000							1.00000						
F11	F	1	a	0.22790	0.54901	0.44314	F11	F	1	a	0.77294	0.55007	0.55687
1.00000							1.00000						
F12	F	1	a	0.72806	0.45096	0.55690	F12	F	1	a	0.27279	0.45016	0.44313
1.00000							1.00000						
F13	F	1	a	0.77757	-0.05389	0.55298	F13	F	1	a	0.22225	-0.05454	0.44700
1.00000							1.00000						
F14	F	1	a	0.27769	0.05385	0.44709	F14	F	1	a	0.72203	0.05478	0.55286
1.00000							1.00000						
F15	F	1	a	0.35609	0.78272	0.66605	F15	F	1	a	0.64399	0.78219	0.33386
1.00000							1.00000						
F16	F	1	a	0.85621	0.21720	0.33394	F16	F	1	a	0.14381	0.21770	0.66614
1.00000							1.00000						
Mn1b	Mn	1	a	0.50265	0.61053	0.13764	Mn1b	Mn	1	a	0.49699	0.60986	0.86251
1.00000							1.00000						
Mn2a	Mn	1	a	0.00251	0.38948	0.86227	Mn2a	Mn	1	a	-0.00279	0.39006	0.13753
1.00000							1.00000						
Mn3a	Mn	1	a	0.50334	0.74813	0.49498	Mn3b	Mn	1	a	0.49672	0.74811	0.50500
1.00000							1.00000						
Mn4b	Mn	1	a	0.00335	0.25167	0.50503	Mn4a	Mn	1	a	-0.00322	0.25179	0.49498
1.00000							1.00000						
Mn5b	Mn	1	a	0.49090	0.89168	0.84615	Mn5b	Mn	1	a	0.50910	0.89251	0.15418
1.00000							1.00000						
Mn6a	Mn	1	a	-0.00899	0.10838	0.15383	Mn6a	Mn	1	a	0.00906	0.10746	0.84584
1.00000							1.00000						

Mn₃F₈ (antiferromagnetic-2)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 4.9858994300
_cell_length_b 5.5797136000
_cell_length_c 10.1619976000
_cell_angle_alpha 86.0996250000
_cell_angle_beta 89.9964690000
_cell_angle_gamma 89.9960990000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1"
_symmetry_Int_Tables_number 1
_space_group.reference_setting '001:P 1'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
F1 F 1 a 0.66509 0.33275 0.82759
1.00000
F2 F 1 a 0.16535 0.66717 0.17236
1.00000
F3 F 1 a 0.33983 0.88264 -0.06442
1.00000
F4 F 1 a 0.84013 0.11735 0.06436
1.00000

```

MnF₂ (tetragonal, rutile type, antiferromagnetic)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 6.9382785427
_cell_length_b 6.9382709136
_cell_length_c 3.3352225700
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 90.0000000000
_cell_angle_gamma 90.0000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "C 2/m 2/m 2/m"
_symmetry_Int_Tables_number 65
_space_group.reference_setting '065:-C 2 2'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 x,-y,-z
3 -x,y,-z
4 -x,-y,z
5 -x,-y,-z
6 -x,y,z
7 x,-y,z
8 x,y,-z
9 x+1/2,y+1/2,z
10 x+1/2,-y+1/2,-z
11 -x+1/2,y+1/2,-z
12 -x+1/2,-y+1/2,z
13 -x+1/2,-y+1/2,-z
14 -x+1/2,y+1/2,z

```

```

15 x+1/2,-y+1/2,z
16 x+1/2,y+1/2,-z

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_Wyckoff_label
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
Mn1a Mn      2 a 0.00000 0.00000 0.00000
1.00000
Mn2b Mn      2 c 0.50000 0.00000 0.50000
1.00000
F1  F        4 g 0.69507 0.00000 0.00000
1.00000
F2  F        4 j 0.00000 0.80493 0.50000
1.00000

```

MnF₂ (orthorhombic,
antiferromagnetic)

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 4.9879014400
_cell_length_b 5.8570607100
_cell_length_c 5.4000991200
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 90.0137410000
_cell_angle_gamma 90.0000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "P 1 2/c 1"
_symmetry_Int_Tables_number 13
_space_group.reference_setting '013:-P 2yc'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
  _space_group_symop_id
  _space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -x,y,-z+1/2
3 -x,-y,-z
4 x,-y,z+1/2

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_symmetry_multiplicity
  _atom_site_Wyckoff_label
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_occupancy
Mn1_a Mn      2 e 0.00000 0.17112 0.25000
1.00000
Mn2_b Mn      2 f 0.50000 0.67104 0.25000
1.00000
F1  F        4 g 0.27465 0.60820 0.58044
1.00000
F2  F        4 g 0.22527 0.89180 0.08057
1.00000

# end of cif

```

B21024

Julia Rienmüller, Jascha Bandemehr, Florian Kraus*

Single-crystal structures of A_2SiF_6 ($A = Tl, Rb, Cs$), a better structure model for $Tl_3[SiF_6]F$, and its novel tetragonal polymorph

<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0024>

Received February 27, 2021; accepted March 20, 2021

*Corresponding author: Prof. Dr. Florian Kraus,
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-
Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany; e-mail:
f.kraus@uni-marburg.de

M. Sc. Julia Rienmüller, M. Sc. Jascha Bandemehr:
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-
Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany

*Dedicated to Prof. Dr. Richard Dronskowski on the Occasion of
his 60th Birthday*

Abstract: We report on the syntheses and single-crystal structure determinations of the compounds A_2SiF_6 ($A = Tl, Rb, Cs$). In comparison to the previous powder-based structure models we achieved more precise atom positions and distances. The compounds crystallize in the K_2PtCl_6 structure type, space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225, $cF36$) with $a = 8.4749(10)$ Å, $V = 608.7(2)$ Å³, $Z = 4$ at $T = 100$ K for Tl_2SiF_6 , $a = 8.3918(10)$ Å, $V = 591.0(2)$ Å³, $Z = 4$ at $T = 100$ K for Rb_2SiF_6 , and $a = 8.8638(11)$ Å, $V = 696.4(3)$ Å³, $Z = 4$ at $T = 200$ K for Cs_2SiF_6 . For the compound $Tl_3[SiF_6]F$ we present a previously unknown tetragonal modification and correct the crystal structure of its trigonal modification to hexagonal. The tetragonal one crystallizes in the $(NH_4)_3[SiF_6]F$ structure type, space group $P4/mbm$ (No. 127, $tP22$) with $a = 8.0313(8)$, $c = 5.8932(6)$ Å, $V = 380.13(7)$ Å³, $Z = 2$, $T = 298$ K, and the crystal structure of the hexagonal modification is best described in space group $P6_3mc$ (No. 186, $hP22$) with $a = 7.8248(4)$, $c = 6.8768(4)$ Å, $V = 364.64(4)$ Å³, $Z = 2$, $T = 100$ K.

Keywords: fluoro silicate; alkali metal; thallium; crystal structure

1 Introduction

It has been known for more than 85 years [1] that the compounds A_2SiF_6 ($A = Tl, Rb, Cs$) crystallize in the K_2PtCl_6 structure type ($Fm\bar{3}m$, No. 225, $cF36$) [2]. Despite known single-crystal formation by recrystallization from the respective aqueous hydrofluoric acid solutions, their crystal structure determinations have so far only been based on powder X-ray diffractograms, and to the best of our knowledge no higher precision single-crystal structure determinations have been published [3, 4].

Tl_3SiF_7 , better written as $Tl_3[SiF_6]F$, is also known in the literature. First, it was observed only as an intermediate product of the thermal decomposition of Tl_2SiF_6 and described as pseudo-orthorhombic without further characterization [5]. Later, it was obtained in pure form and reported to crystallize in the trigonal space group $P\bar{3}1c$ (No. 163, $hP22$) with $a = 7.908(2)$, $c = 6.927(1)$ Å, $V = 375.15$ Å³ and $Z = 2$ (temperature not given, likely $T = 298$ K) [6]. However, the $[SiF_6]^{2-}$ anion is disordered in this structure model and it was described using two crystallographically independent, half-occupied fluorine positions leading to two quite different Si–F bond lengths with $d(Si–F) = 1.57(3)$ and $1.78(2)$ Å within the octahedral anion [6], which is a peculiar model.

Based on single-crystal X-ray diffraction data we report on the structures of A_2SiF_6 ($A = Tl, Rb, Cs$) for which we obtained more accurate atom positions and atomic distances in comparison to the previous structure models. For $Tl_3[SiF_6]F$ we present a structure model in the hexagonal crystal system without F atom disorder and reasonable Si–F bond lengths within the $[SiF_6]^{2-}$ anion. We also present for the first time a second, tetragonal polymorph of $Tl_3[SiF_6]F$.

2 Results and Discussion

2.1 Single-crystal structures of $A_2\text{SiF}_6$ ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Single crystals of Tl_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , and Cs_2SiF_6 were synthesized by dissolving the powdery compounds in 40% hydrofluoric acid and evaporating the respective solution at room temperature. The compounds crystallize in the cubic space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225, $cF36$) with $Z = 4$ and $a = 8.4749(10)$ Å, $V = 608.7(2)$ Å³ for the thallium, $a = 8.3918(10)$ Å, $V = 591.0(2)$ Å³ for the rubidium and $a = 8.8638(11)$ Å, $V = 696.4(3)$ Å³ for the cesium compound. The atom positions and equivalent isotropic displacement parameters are shown in Table 1. For selected crystallographic data and details of the crystal structure determinations see the Tables S1–S3 (Supporting Information available online), and for anisotropic displacement parameters the Table S4.

Table 1. Wyckoff symbols, site symmetries, atomic coordinates, and equivalent isotropic displacement parameters of $A_2\text{SiF}_6$ ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) measured at $T = 100$ K (Rb, Tl) or 200 K (Cs).

Atom	Site	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$
Tl_2SiF_6 ($Fm\bar{3}m$)						
Tl1	8c	$\bar{4}3m$	¼	¼	¼	0.0163(4)
Si1	4a	$m\bar{3}m$	0	0	0	0.0134(12)
F1	24e	$4m.m$	0.1989(7)	0	0	0.0195(11)
Rb_2SiF_6 ($Fm\bar{3}m$)						
Rb1	8c	$\bar{4}3m$	¼	¼	¼	0.0118(3)
Si1	4a	$m\bar{3}m$	0	0	0	0.0106(6)
F1	24e	$4m.m$	0.2017(4)	0	0	0.0138(5)
Cs_2SiF_6 ($Fm\bar{3}m$)						
Cs1	8c	$\bar{4}3m$	¼	¼	¼	0.0187(3)
Si1	4a	$m\bar{3}m$	0	0	0	0.0156(7)
F1	24e	$4m.m$	0.1893(4)	0	0	0.0218(8)

The previously reported lattice parameters were determined at room temperature, so they are slightly larger than those determined by us at $T = 100$ or 200 K, respectively. The higher measurement temperature used by us for the cesium compound also explains the larger anisotropic displacement parameter of the fluorine atom in comparison with the other compounds. A detailed description of the crystal structure (Figure 1) is omitted as the K_2PtCl_6 structure type is well known and the structural motifs have previously been described well [1, 2, 7].

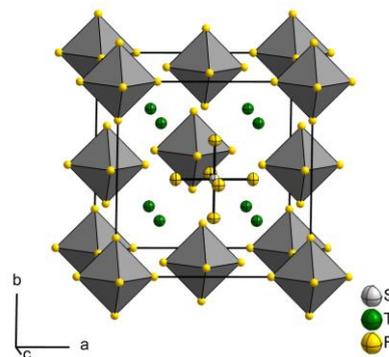


Figure 1: The crystal structure of cubic Tl_2SiF_6 (Rb_2SiF_6 and Cs_2SiF_6 are isotypic). Anisotropic displacement ellipsoids are depicted at the 70% probability level at $T = 100$ K. Grey polyhedra represent $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions, the F atoms in these polyhedra are shown as yellow spheres with arbitrary radii.

Table 2 compares the measurement temperatures, the radii of the A^1 cations, the lattice parameters a , and the Si–F bond lengths of the compounds $A_2\text{SiF}_6$ presented here with literature data. Previously, the Si–F bond lengths were reported as 1.71 Å at room temperature [1]. We observe 1.693(3), 1.686(6), and 1.679(4) Å for the Rb, Tl, and Cs compound, respectively, all matching within tripled standard uncertainties.

Table 2. Comparison of measurement temperatures, radii of the A^1 cations, lattice parameters a , x coordinate of the F atom, and $d(\text{Si}-\text{F})$ bond lengths of the $A_2\text{SiF}_6$ ($A = \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$) compounds known in the literature and determined in this work.

T / K	This work			Literature (ref. [1])		
	Rb_2SiF_6	Tl_2SiF_6	Cs_2SiF_6	Rb_2SiF_6	Tl_2SiF_6	Cs_2SiF_6
$r(A) / \text{Å}$ for C.N. = 6 [8]	1.52	1.50	1.67	1.52	1.50	1.67
$a / \text{Å}$	8.3918(10)	8.4749(10)	8.8638(11)	8.446(7)	8.563(7)	8.867(7)
$V / \text{Å}^3$	591.0(2)	608.7(2)	696.4(3)	602.5	627.9	697.2
x coord. F atom	0.2017(4)	0.1989(7)	0.1893(4)	0.20±0.01	0.20±0.01 _s	0.19±0.01
$d(\text{Si}-\text{F}) / \text{Å}$	1.693(3)	1.686(6)	1.679(4)	1.71	1.71	1.71

2.2 Syntheses and Single-Crystal Structures of two Polymorphs of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$

By reaction of TlF with SiO_2 under hydrofluorothermal conditions single crystals were formed and identified as $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ by powder X-ray diffraction at $T = 298$ K and by single-crystal structure determination at $T = 100$ K. The Rietveld refinement is shown in

Figure 2, its refinement details and those of the single-crystal structure are listed in Tables S5 and S6 in the Supporting Information. The atomic positions and displacement parameters refined from single-crystal data are given in Table 4, for anisotropic displacement parameters see Table S7 in the Supporting Information.

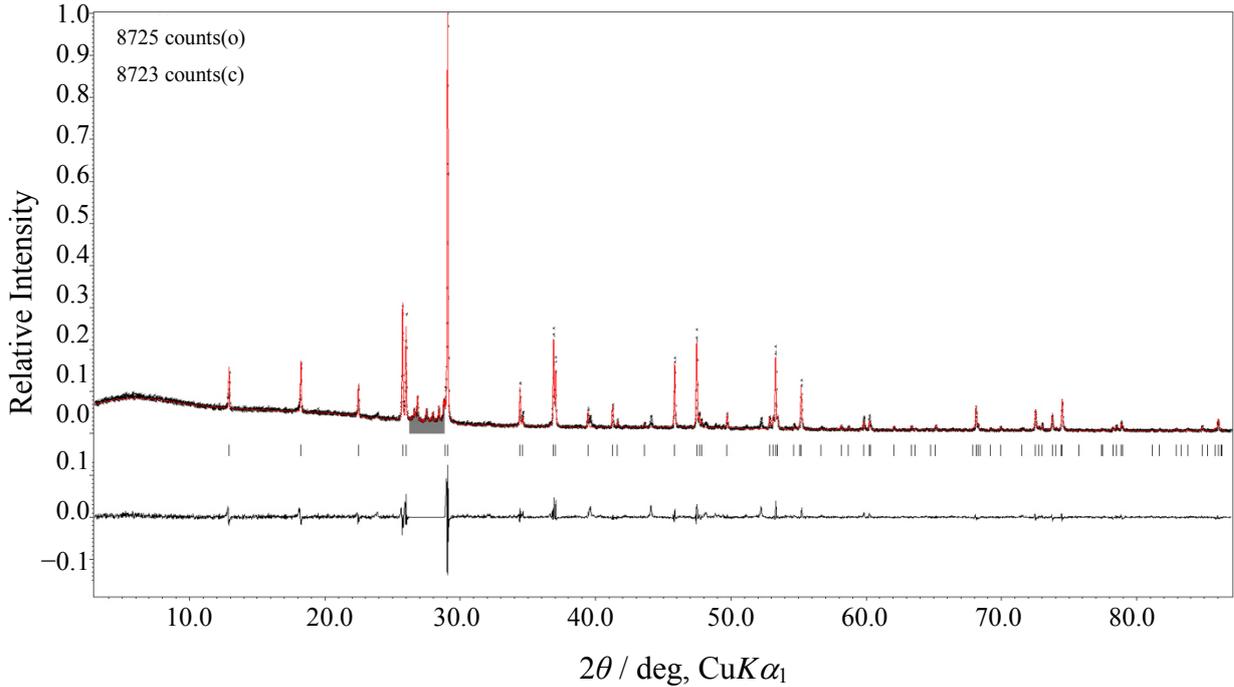


Figure 2: Recorded (black) and calculated (red) powder X-ray diffraction pattern of hexagonal $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. The grey-shaded area was excluded from the refinement, it contains reflections belong to an unknown by-product. $R_p = 7.18$, $wR_p = 10.68$ (not background-corrected R values), $S = 1.76$.

We describe the crystal structure of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ in the hexagonal space group $P6_3mc$ (No. 186, $hP22$) with $a = 7.8248(4)$, $c = 6.8768(4)$ Å, $V = 364.64(4)$ Å³, and $Z = 2$, $T = 100$ K, instead of the previously used trigonal space group $P\bar{3}1c$ (No. 163, $hP22$, $a = 7.908(2)$, $c = 6.927(1)$ Å, $V = 375.15$ Å³, $Z = 2$, temperature not given, likely $T = 298$ K) [6]. Table S8 holds anisotropic displacement parameters. Figure 3 shows a comparison of the previous structure model with the one presented here. In our structure model no disorder is present and two crystallographically independent fluorine atoms form an almost regular coordination octahedron around the Si atom. Therefore, the Si–F bond lengths are, with 1.688(6) and 1.695(6) Å, much more uniform and also lie in between the previously given values of 1.57(3) and 1.78(2) Å, see also Table 3 [6]. This clearly shows the superiority of our structure model. The third fluorine atom, here called the “free” fluorine atom, is located on the corners and in the middle of the edges of the unit cell ($3m$), as described previously [6].

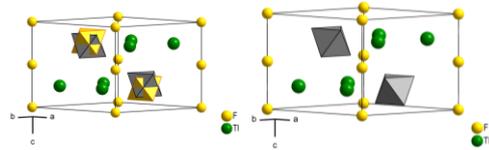


Figure 3: Comparison of the crystal structure of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ previously published in space group $P\bar{3}1c$ (left) [6] with the present description in $P6_3mc$ (right). The atoms are shown with arbitrary radii. $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions are shown as yellow and grey octahedra, indicating the disorder.

Table 3. Si–F bond lengths of trigonal [6] (left) and hexagonal (right) $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$.

	$P\bar{3}1c$ [6]	$P6_3mc$
$d(\text{Si}-\text{F}) / \text{Å}$	1.57(3)	1.688(6)
	1.78(2)	1.695(6)

The crystal structure is related to the ZrBeSi structure type ($P6_3/mmc$, No. 194, $hP6$) which derives from the AlB_2 structure type ($P6/mmm$, No. 191, $hP3$). [23, 24] The “free” F^- anions of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ ($P6_3mc$, No. 186, $hP22$) correspond to the positions of the Zr atoms, the center of gravity of the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions to the Be atoms, and the center of gravity between three Tl^+ cations at $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $z \approx \frac{1}{4}$ to the Si atoms of ZrBeSi . Figure 4 and the Bärnighausen tree in Scheme 1 illustrate the structural relation between the crystal structures of AlB_2 , ZrBeSi , and $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$.

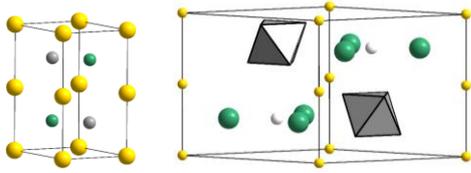
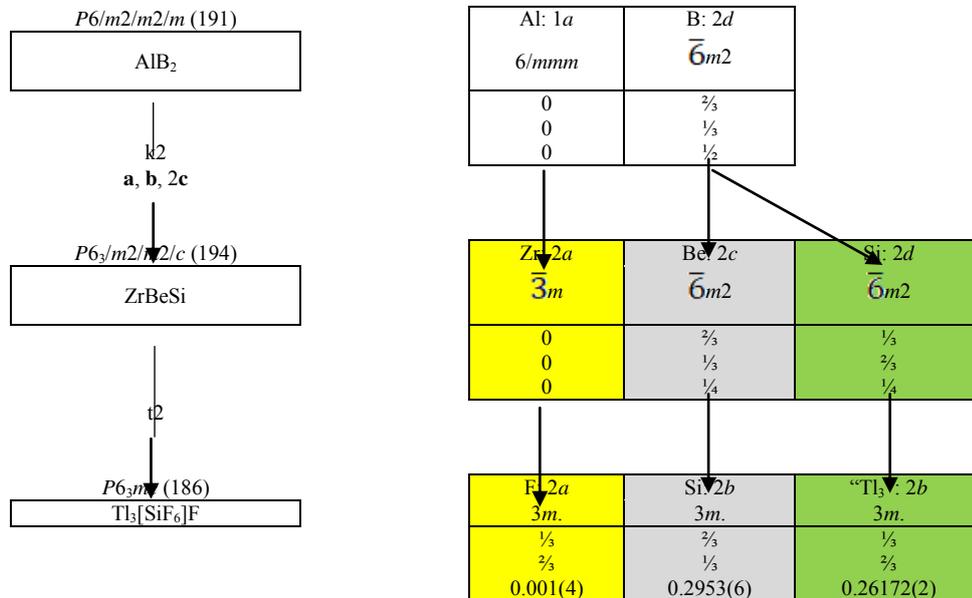


Figure 4. The structural relation between the crystal structure of ZrBeSi and of $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. Related atom / atom group positions



Scheme 1. A Bärnighausen-tree showing the symmetry relation of the crystal structures of AIB₂, ZrBeSi, and $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. The colors represent the atoms / atom groups in Figure 4, “TI₃” means the position of the white dummy atom within the center of the “TI₃”-unit.

Describing the crystal structure of $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ in space group $P6_3/mmc$ leads to disordered $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions. With the *translationengleiche* transition of index 2 to space group $P6_3mc$, the mirror planes perpendicular to the c axis at $z = \frac{1}{4}$ and $z = \frac{3}{4}$ are lost and the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions can become ordered. The *translationengleiche* transition of index 2 from space group $P6_3/mmc$ to the previously chosen space group $P\bar{3}1c$ cannot resolve the disorder of the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anion as the position of the Si atom has 3.2 symmetry. So, the authors of the previous structure report should have better used the statistical description in space

are shown in the same color. Zr, F in yellow, Be, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ in grey, the white dummy atom in the “TI₃ center” corresponds directly to the Si atom in green.

group $P6_3/mmc$ compared with theirs in $P\bar{3}1c$. So, also from a group-theoretical view, space group $P6_3mc$ leads to a better structure model.

So far, no other A_3MF_7 compound seems to be known that forms this structure type. Only $(\text{NH}_4)_3[\text{ReCl}_3\text{O}_3]\text{Cl}$ is isotypic if the hydrogen atoms are neglected [9].

Unfortunately, all attempts to obtain additional single crystals of this compound resulted only in a powdery product whose powder pattern (Figure 5) corresponded closely to that of the tetragonal modification of Rb_3SiF_7 [10].

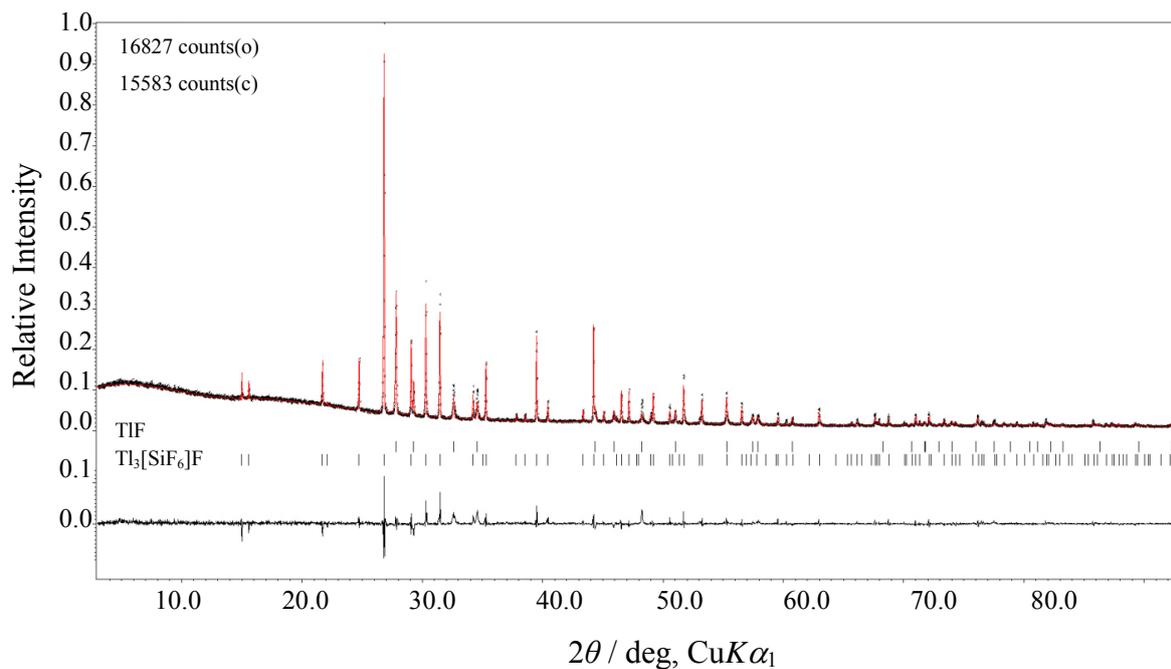


Figure 5: Observed (black) and calculated (red) powder X-ray diffraction pattern of tetragonal Tl₃[SiF₆]F after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The upper trace presents TlF and the lower bars present Tl₃[SiF₆]F. The curve at the bottom shows the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.18$, $wR_p = 8.00$ (not background-corrected R values), $S = 2.09$.

As this result was unexpected, we additionally confirmed the presence of thallium within the compound by its green emission in flame spectroscopy [11]. The tetragonal modification of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ crystallizes in space group $P4/mbm$ (No. 127, $tP22$) with $a = 8.0313(8)$, $c = 5.8932(6)$ Å, $V = 380.13(7)$ Å³ and $Z = 2$ at 298 K. Details of the Rietveld refinement are listed in Table S6 (Supporting Information), atom positions and isotropic displacement parameters are shown in Table 4. Several powder X-ray patterns of the compound were recorded on flat sample holders and in glass capillaries, however the preferred orientation of the particles led to a pronounced texture effect that was difficult to model in the Rietveld refinement. Therefore, only the atomic positions were refined and fixed isotropic displacement parameters had to be used.

Table 4: Wyckoff symbols, site symmetries, atomic coordinates and isotropic displacement parameters of both modifications of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ (hexagonal modification (single-crystal data) measured at $T = 100$ K; tetragonal modification (powder data) measured at room temperature).

Atom	Site	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{Å}^2$
$\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ ($P6_3mc$)						
Tl1	6c	m	0.16316(2)	2x	0.26172(2)	0.01174(14)
Si1	2b	$3m$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.2953(6)	0.0082(10)
F1	2a	$3m$	0	0	0.001(4)	0.0185(19)
F2	6c	m	0.2308(4)	2x	0.6542(8)	0.0112(9)
F3	6c	m	0.5646(4)	2x	0.4359(9)	0.0118(9)
$\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ ($P4/mbm$)						
Tl1	4h	$m.2m$	0.2047(6)	$\frac{1}{2}$ + x	$\frac{1}{2}$	0.03 ^a
Tl2	2a	$4/m..$	0	0	0	0.03 ^a
Si1	2d	$m.mm$	0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ x	0	0.03 ^a
F1	8k	$.m$	0.604(4)	+ x $\frac{1}{2}$	0.188(6)	0.03 ^a
F2	4g	$m.2m$	0.143(3)	+ x	0	0.03 ^a
F3	2b	$4/m..$	0	0	$\frac{1}{2}$	0.03 ^a

^a Isotropic displacement parameters were fixed because preferred orientation complicated the Rietveld refinement.

The tetragonal modification of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ crystallizes in the known $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ structure type [10, 12] and we therefore omit a detailed description (Figure 6).

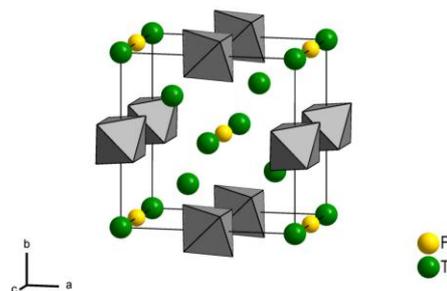


Figure 6: The crystal structure of tetragonal $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. The atoms are shown with arbitrary radii. Grey polyhedra are $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions.

The Si–F bond lengths of the two $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ modifications presented here and of Tl_2SiF_6 are similar within the tripled standard uncertainties (Table 5). The Si–F bond lengths of the tetragonal modification of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ correspond to those of the isotopic Rb and Cs compounds [5].

Table 5: A comparison of the radii of the A^1 cations, space groups, lattice parameters, and Si–F bond lengths of the $A_x\text{SiF}_y$ compounds ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) known from the literature and determined in this work.

	Tl_2SiF_6	$\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$	$\text{Rb}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ [5]	$\text{Cs}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ [5]
$r(A) / \text{Å}$ for C.N. = 6 [8]	1.50	1.50	1.52	1.67
Space group	$Fm \bar{3} m$	$P6_3mc$	$P4/mbm$	$P4/mbm$
$a / \text{Å}$	8.4749(10)	7.8248(4)	8.0313(8)	7.96
$c / \text{Å}$	–	6.8768(4)	5.8932(6)	5.82
$V / \text{Å}^3$	608.7(2)	364.64(4)	380.13(7)	368.8
$d(\text{Si}-\text{F1}) / \text{Å}$	1.686(6)	1.688(6)	1.62(3)	1.696
$d(\text{Si}-\text{F2}) / \text{Å}$	–	1.695(6)	1.62(2)	1.700

2.3 Infrared Spectroscopy

The similarity of the IR spectra of Tl_2SiF_6 and $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ mentioned in the literature was also confirmed in this work [10]. The spectra (Figure 7) only show the Si–F vibrations of the $[\text{SiF}_6]^{2-}$ octahedra at $\nu = 690 \text{ cm}^{-1}$ and $\delta = 470 \text{ cm}^{-1}$, that are very similar in both compounds.

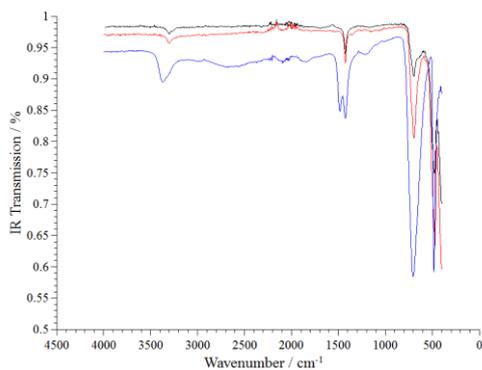


Figure 7: Experimentally observed IR spectra of Tl_2SiF_6 (black), hexagonal $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ (red) and tetragonal $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ (blue).

Table 6: IR vibrations of Tl_2SiF_6 and $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. The assignments are based on comparisons with literature data [13–15].

	$\nu(\text{O-H})$ [13] / cm^{-1}	$\nu(\text{H-F})$ [14] / cm^{-1}	$\nu(\text{Si-F})$ [15] / cm^{-1}
Tl_2SiF_6	3300	1425	477, 694
Hexagonal $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$	3304	1425	470, 695
Tetragonal $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$	3373, 1485	1425	482, 702

The infrared spectra also show O–H and H–F valence vibrations at 3309 and 1425 cm^{-1} , respectively [13–15] which can be explained by adhering hydrofluoric acid and moisture on the samples due to the applied synthetic method.

3 Conclusion

We determined the crystal structures of the compounds A_2SiF_6 ($A = \text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$) by single-crystal X-ray diffraction and obtained atomic positions and distances in a much higher precision compared to previous structure models based on powder X-ray diffraction.

In hydrofluorothermal syntheses we obtained two polymorphs of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$. The previously unknown tetragonal modification of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ crystallizes in the $(\text{NH}_4)_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ structure type ($P4/mbm$, No. 127). The second modification had been described in space group $P\bar{3}1c$ (No. 163) with disordered $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions and quite diverging Si–F bond lengths. Our structure model uses the hexagonal space group $P6_3mc$ (No. 186) which avoids disordered $[\text{SiF}_6]^{2-}$ anions and leads to uniform Si–F bond lengths within the anion.

4 Experimental Section

4.1 Preparation of A_2SiF_6 ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

A mixture of the starting materials AF ($A = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$) and SiO_2 were placed into a Teflon-lined steel autoclave with a total

volume of 20 mL and 3.00 mL of water was added together with 0.126 g NH_4HF_2 to create a hydrofluoric medium ($\text{pH} \sim 4$). The mixture was heated for 7 days at $T = 220^\circ\text{C}$ and then cooled down to room temperature overnight. After decantation of the hydrofluoric acid, the remaining colorless powder was washed with acetone and petroleum ether. In each case colorless crystals were obtained by dissolving the compounds in 40% hydrofluoric acid and evaporation of the solution at room temperature.

4.2 Preparation of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$

200 mg SiO_2 (Alfa Aesar Johnson Matthey GmbH, 99.5%), an excess of TlF (Strem Chemicals, 99%) or Tl_2CO_3 (Merck, 98%), and 3.00 mL of water were placed into a Teflon-lined steel autoclave with a total volume of 20 mL. To create a hydrofluoric medium ($\text{pH} \sim 4$), 0.126 g NH_4HF_2 was added. The mixture was heated for 7 days at 220°C and then cooled down to room temperature overnight. After decantation of the hydrofluoric acid, the remaining product was washed with acetone and with petroleum ether. This synthesis led once to the formation of single crystals of the hexagonal modification of $\text{Tl}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$, in all other attempts we could only obtain powders of the tetragonal one.

4.3 Powder X-ray diffraction

The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in transmission geometry. Powders were fixed between two pieces of Scotch tape (3MScotch® Magic™, flat sample). The diffractometer was operated with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ge(111) monochromator) and equipped with a Mythen1K detector. The sample preparations were carried out on air. The evaluation of the powder X-ray patterns was carried out with the WINXPOW 3.07 software package [16]. The Rietveld refinement was performed with JANA2006 [17].

4.4 Single-crystal X-ray diffraction

Suitable single crystals were selected under perfluorinated oil and mounted using a MiTeGen loop. Intensity data of suitable crystals were recorded with an IPDS 2 diffractometer (STOE & Cie) where the crystals were kept under a stream of nitrogen. The diffractometer was operated with $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) and equipped with an image plate detector. Evaluation, integration and reduction of the diffraction data were carried out using the STOE X-AREA software suite [18]. The numerical absorption corrections were applied with the modules X-SHAPE and X-RED32 of the X-AREA software suite. The structures were solved with dual-space methods (SHELXT-2015) [19] and refined against F^2 (SHELXL-2018/3) [20]. Representations of the crystal structures were created with the DIAMOND software [21].

CCDC 2063139–2063144 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

4.5 IR spectroscopy

Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm⁻¹. The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used [22].

5 Supporting information

Additional crystal structure data are given as supplementary material available online (<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0024>).

Acknowledgment: We thank Solvay for kind donations of elemental fluorine and Dr. M. Conrad for helpful discussions.

Literature

- [1] Ketelaar J. A. A. *Z. Kristallogr.* 1935, *92*, 155–156.
- [2] Ewing P. J., Pauling L. *Z. Kristallogr.* 1928, *68*, 223–230.
- [3] Chodos S. L., Black A. M., Flint C. D. *J. Chem. Phys.* 1976, *65*, 4816–4824.
- [4] Patterson H. H., Lynn J. W. *Phys. Rev. B* 1979, *19*, 1213–1224.
- [5] Kolditz L., Janiak F., Wilde W., Sciesielski S., Feist S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, *452*, 43–53.
- [6] Shreider V. A., Vol'pin I. M., Gorbunova Y. E. *Russ. Chem. Bull.* 1988, *37*, 831–835.
- [7] Bork M., Hoppe R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1996, *622*, 417–424.
- [8] Shannon R. D. *Acta Crystallogr. A* 1976, *32*, 751–767.
- [9] Hołyńska M., Lis T. *J. Chem. Crystallogr.* 2010, *40*, 707–711.
- [10] Hofmann B., Hoppe R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, *458*, 151–162.
- [11] Crookes W. *Chem. Notes* 1863, *7*, 13–14.
- [12] Deadmore D. L., Bradley W. F. *Acta Crystallogr.* 1962, *15*, 186–189.
- [13] Stuart B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications: Stuart/Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2004.
- [14] Opalovskii A. A., Fedotova T. D. *Russ. Chem. Rev.* 1970, *39*, 1003–1016.
- [15] Ouasri A., Rhandour A., Dhamelincourt M.-C., Dhamelincourt P., Mazzah A. *Spectrochim. Acta, Part A* 2003, *59*, 357–362.
- [16] WINXPOW (VERSION 3.07), STOE & Cie GmbH: Darmstadt (Germany), 2015.
- [17] Petříček V., Dušek M., Palatinus L. *Z. Kristallogr.* 2014, *229*, 345–352.
- [18] X-Area, STOE & Cie GmbH: Darmstadt (Germany), 2018.
- [19] Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* 2015, *A71*, 3–8.
- [20] Sheldrick G. M. *Acta Crystallogr.* 2015, *C71*, 3–8.
- [21] Brandenburg K., DIAMOND, *Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact - H. Putz & K. Brandenburg GbR: Bonn (Germany), 2019.
- [22] OPUS (version 7.2), Bruker Optik GmbH: Ettlingen (Germany), 2012.
- [23] Müller U., *Symmetry Relationships between Crystal Structures: Applications of Crystallographic Group Theory in Crystal Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2013.
- [24] Hoffmann R.-D., Pöttgen R., *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* 2001, *216*, 127–145.

Supporting Information

Julia Rienmüller, Jascha Bandemehr, Florian Kraus*

Single-crystal structures of A_2SiF_6 ($A = Tl, Rb, Cs$), a better structure model for $Tl_3[SiF_6]F$, and its novel tetragonal polymorph

<https://doi.org/10.1515/znb-2021-0024>.

Received February 27, 2021; accepted March 20, 2021

***Corresponding author: Prof. Dr. Florian Kraus,**

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany; e-mail: f.kraus@uni-marburg.de/florian.kraus@chemie.uni-marburg.de

M. Sc. Julia Rienmüller, M. Sc. Jascha Bandemehr:

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany

Table S1. Selected crystallographic data and details of the crystal structure determination of Tl_2SiF_6 .

Formula	Tl_2SiF_6
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	550.83
Space group (No.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
a / Å	8.4749(10)
V / Å ³	608.7(2)
Z	4
Pearson symbol	$cF36$
$\rho_{calc.}$ / $g \cdot cm^{-3}$	6.011
μ / mm^{-1}	53.109
Color	colorless
Crystal habitus	tetragonal prism
Crystal size / mm^3	0.037, 0.12, 0.15
T / K	100
λ / Å	0.71073
No. of reflections	3124
θ range / °	4.165–30.557
Range of Miller indices	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-12 \leq l \leq 11$
Absorption correction	numeric
T_{min}, T_{max}	0.0993, 0.2625
R_{int}, R_σ	0.0892, 0.0178
Completeness of the data set	0.986
No. of unique reflections	72
No. of parameters	7
No. of restraints	0
S (all data)	1.232
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0182, 0.0218
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0499, 0.0515
Extinction coefficient	0.004(2)
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.980, -1.208

Table S2. Selected crystallographic data and details of the crystal structure determination of Rb₂SiF₆.

Formula	Rb ₂ SiF ₆
Molar mass / g mol ⁻¹	313.03
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.3918(10)
<i>V</i> / Å ³	591.0(2)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 36
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.518
μ / mm ⁻¹	16.799
Color	colorless
Crystal habitus	cube
Crystal size/ mm ³	0.06, 0.06, 0.04
<i>T</i> / K	100
λ / Å	0.71073
No. of reflections	3948
θ range / °	4.206–34.621
Range of Miller indices	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 12$
Absorption correction	numeric
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.0951, 0.1628
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{σ}	0.0800, 0.0156
Completeness of the data set	0.100
No. of unique reflections	95
No. of parameters	6
No. of restraints	0
<i>S</i> (all data)	1.267
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)	0.0266, 0.0284
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)	0.0762, 0.0770
Extinction coefficient	-
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.712, -1.427

Table S3. Selected crystallographic data and details of the crystal structure determination of Cs₂SiF₆.

Formula	Cs ₂ SiF ₆
Molar mass / g mol ⁻¹	407.91
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.8638(11)
<i>V</i> / Å ³	696.4(3)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 36
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.891
μ / mm ⁻¹	10.671
Color	colorless
Crystal habitus	cube
Crystal size/ mm ³	0.15, 0.15, 0.15
<i>T</i> / K	200
λ / Å	0.71073
No. of reflections	2328
θ range / °	3.982–32.540
Range of Miller indices	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$
Absorption correction	numeric
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.1705, 0.3986
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{σ}	0.1322, 0.0372
Completeness of the data set	0.100
No. of unique reflections	95
No. of parameters	7
No. of restraints	0
<i>S</i> (all data)	0.815
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)	0.0162, 0.0221
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)	0.0360, 0.0365
Extinction coefficient	0.0234(14)
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.891, -0.688

Table S4. (An)isotropic displacement parameters *U*_{ij} in Å² for A₂SiF₆ (A = Tl, Rb, Cs).

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Tl1	0.0163(4)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₁₁	0	0	0
Si1	0.0134(12)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₁₁	0	0	0
F1	0.016(3)	0.0214(17)	<i>U</i> ₂₂	0	0	0
Rb1	0.0118(3)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₁₁	0	0	0
Si1	0.0106(6)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₁₁	0	0	0
F1	0.0108(13)	0.0153(8)	<i>U</i> ₂₂	0	0	0
Cs1	0.0187(3)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₁₁	0	0	0
Si1	0.0156(7)	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₁₁	0	0	0
F1	0.0130(15)	0.0262(11)	<i>U</i> ₂₂	0	0	0

Table S5. Selected crystallographic data and details of the crystal structure determination of hexagonal $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$.

Formula	$\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	774.20
Space group (No.)	$P6_3mc$ (186)
a / Å	7.8248(4)
c / Å	6.8768(4)
V / Å^3	364.64(4)
Z	2
Pearson symbol	$hP22$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	7.051
μ / mm^{-1}	66.351
Color	colorless
Crystal habitus	block
Crystal size / mm^3	0.19, 0.19, 0.03
T / K	100
λ / Å	0.71073
No. of reflections	10225
θ range / $^\circ$	3.006–33.362
Range of Miller indices	$-11 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-10 \leq l \leq 10$
Absorption correction	numeric
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.0252, 0.1590
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.0642, 0.0219
Completeness of the data set	0.997
No. of unique reflections	558
No. of parameters	26
No. of restraints	1
S (all data)	1.176
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0203, 0.0220
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.0467, 0.0481
Flack parameter	-0.025(12)
Extinction coefficient	0.0051(5)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.325, -2.120

Table S6. Selected crystallographic data and details of the structure determination of the hexagonal $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ from powder X-ray diffraction data by Rietveld refinement.

Formula	$\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	774.20
Space group (No.)	$P6_3mc$ (186)
a / Å	7.9124(3)
c / Å	6.9228(3)
V / Å^3	375.34(3)
Z	2
Pearson symbol	$hP22$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6.8504
Color of the powder	colorless
T / K	293
λ / Å	1.54051
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}}$ / $^\circ$	3, 86.985, 0.015
No. of data points	5600
No. of parameters	19
No. of restraints	0
No. of constraints	1
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.76
R_p	7.18
wR_p	10.68
cR_p	36.76
cwR_p	30.70
$R_B(I)$	9.81
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	2.99, -2.32

Table S7. Selected crystallographic data and details of the structure determination of tetragonal $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ from powder X-ray diffraction data by Rietveld refinement.

Formula	$\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	774.20
Space group (No.)	$P4/mbm$ (127)
a / Å	8.0313(8)
c / Å	5.8932(6)
V / Å^3	380.13(7)
Z	2
Pearson symbol	$tP22$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	6.7641
Color of the powder	colorless
T / K	293
λ / Å	1.54051

$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3.000, 92.985, 0.015
No. of data points	6000
No. of parameters	26
No. of restraints	1
No. of constraints	0
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
S	2.09
R_p	5.18
wR_p	8.00
cRp	36.82
$cwRp$	28.92
$R_B(I)$	16.24
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	4.19, -8.59
$\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F} : \text{TIF}$	0.775(8):0.225

Table S8. Anisotropic displacement parameters U_{ij} in Å^2 for hexagonal $\text{Ti}_3[\text{SiF}_6]\text{F}$ (single crystal data at 100 K).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti1	0.01140(15)	0.01314(17)	0.01125(18)	-0.0007(3)	-0.00037(16)	0.00657(8)
Si1	0.0084(11)	0.0084	0.008(3)	0.000	0.000	0.0042(5)
F1	0.020(2)	0.020	0.016(5)	0.000	0.000	0.0098(12)
F2	0.0118(16)	0.008(2)	0.013(2)	-0.0039(18)	-0.0020(9)	0.0041(10)
F3	0.0139(17)	0.0139	0.010(2)	0.0007(9)	-0.0007(9)	0.009(2)

Mn(IV)-Substituted Metal(II) Hexafluorido Metallates(IV): Synthesis, Crystal Structures and Luminescence Properties

Jascha Bandemehr,^a Dominik Baumann,^b Markus Seibald,^b Kim Eklund,^c Antti J. Karttunen,^c Florian Kraus^{*a}

^a M. Sc. Jascha Bandemehr, Prof. Dr. Florian Kraus,
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-
Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany

^b Dr. Dominik Baumann, Dr. Markus Seibald,
OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Mittelstetter Weg 2,
86830 Schwabmünchen, Germany

^c Kim Eklund, Prof. Dr. Antti J. Karttunen,
Department of Chemistry and Materials Science Aalto
University, 00076 Aalto, Finland

Keywords

fluorides; LED; phosphor; crystal structure; luminescence;
quantum-chemical calculations

Abstract

We synthesized 16 novel red-emitting Mn(IV)-substituted phosphors of the compositions MgGeF₆:Mn, MgPbF₆:Mn, CaMF₆:Mn ($M = \text{Ge, Sn, Pb, Zr, Hf}$), SrSnF₆:Mn, “SrTiF₆:Mn”, BaPbF₆:Mn, ZnMF₆:Mn ($M = \text{Sn, Pb, Zr, Hf}$), and CdMF₆:Mn ($M = \text{Pb, Hf}$) using a dry-chemical fluorination process completely avoiding hydrofluoric acid. In comparison with the commonly used red-emitter K₂SiF₆:Mn (KSF) with its emission maximum at 630.8 nm, all above Ca and Sr compounds and CdHfF₆:Mn show a blue-shift of their emission maxima, the compound SrSnF₆:Mn even by 4.2 nm down to 626.6 nm. The compounds were characterized by powder X-ray diffraction, IR and emission spectroscopy. We additionally present the crystal structures of the unsubstituted compounds CaZrF₆, CaHfF₆, CaPbF₆, CdZrF₆, CdHfF₆, and MgHfF₆, which all crystallize isotypic in the NaSbF₆ structure type. The compound “SrTiF₆” was characterized by powder XRD and studied with evolutionary structure prediction methods, but its crystal structure could not yet be solved.

Introduction

The development and improvement of white light-emitting diodes (WLED) increased the efficiency of lighting and reduced energy consumption.^[1] Such a WLED can be built exclusively out of a yellow phosphor (e.g. Y₃Al₅O₁₂:Ce) which is excited by blue light from a chip (e.g. (In_xGa_{1-x})N).^[1] However, this approach greatly limits the achievable color-temperature and color-rendering index (CRI).^[1] Addition of a red emitting component is required to improve such a system. Possible ones are band-emitters, like Eu(II)- or Ce(III)-substituted compounds, or line emitters where Mn(IV) is used.^[2] Industrially applied are for example Sr[LiAl₃N₄]:Eu,^[3] (Sr,Ca)AlSiN₃:Eu,^[4] or K₂SiF₆:Mn (KSF).^[5] The maximum of the red emission of K₂SiF₆:Mn is blue shifted to approximately 631 nm compared with circa 650 nm of Sr[LiAl₃N₄]:Eu. In general, Mn-substituted fluorides are more blue-shifted compared to oxides, for example, Mg₂GeO₄:Mn^[6] shows an emission maximum at circa 660 nm.^[7]

As the sensitivity of the human eye decreases with increasing wavelength,^[8,9] phosphors with a comparatively short wavelength red emission (e.g. around 600 nm) are desired. Mn(IV)-substituted fluorides are the current state-of-the-art compounds with a red emission closer to the maximum light sensitivity of the human eye, and several new phosphors, such as A₂MF₆ ($A = \text{NH}_4, \text{Li-Cs}$, $M = \text{Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf}$), were reported.^[1,10] These compounds are typically obtained by a wet chemical process using hydrofluoric acid. Its hazardous usage can be avoided employing a mixture of H₃PO₄ and KHF₂^[11] under hydrothermal conditions or a mixture of NH₄F and hydrochloric acid.^[12] In both cases HF is formed in situ. Solid-state syntheses for K₃SiF₇:Mn were implemented by *Sohn* and coworkers by grinding mixtures of KHF₂, K₂SiF₆ and K₂MnF₆ under acetone, followed by drying and heating in a stream of H₂/N₂ for removal of residual HF.^[13] A second solid-state route was implemented by *Jiao* and coworkers. They ground K₂TiF₆, K₂MnF₆ and KHF₂, placed the mixture in a PTFE-lined vessel, and sealed and heated it to obtain K₂TiF₆:Mn.^[14] A two-step route was reported for the syntheses of K₃MOF₇:Mn ($M = \text{Mo, W}$). First, KHF₂ and MO₃ were first heated inside sealed Cu ampoules to obtain K₃MOF₇ which were then ball-milled together with K₂MnF₆ to obtain the phosphors.^[15,16] The A synthesis of Li₂SiF₆:Mn that avoids usage as well as formation of

HF was reported. There, ground Li_2SiF_6 and Cs_2MnF_6 were heated inside a 1000 t multianvil press at a pressure of 5.5 GPa.^[17] However, in all of these “HF-avoiding” syntheses the origin of K_2MnF_6 is not considered, as it is usually synthesized by a wet chemical route using HF.^[18] A synthesis requiring absolutely no HF is the direct fluorination. For example, $\text{Cs}_2\text{SnF}_6\cdot\text{Mn}$ can be obtained from a ground mixture of CsCl , Cs_2SnCl_6 and $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ that is heated to 350 °C in a stream of fluorine.^[19] Compared with alkali metal fluoro metallates(IV), those of the alkaline earth metals are less investigated considering their potential use as red phosphors. Due to the low solubility of alkaline earth metal fluorides in water, with BaF_2 being the best soluble one, it is not unexpected that only a few barium fluoro metallates(IV) have been synthesized and substituted with Mn(IV) by wet chemical processes. These compounds are $\text{Ba}[\text{MF}_6]\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Si}$,^[20] Ge ,^[21] Sn ,^[22] Ti ^[23]), $\text{Ba}_5\text{AlF}_{13}\cdot\text{Mn}$,^[24] and $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8\cdot\text{Mn}$.^[25] With other divalent cations, only hydrates such as $[\text{ZnMF}_6\cdot\text{Mn}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Si}$ ^[26], Ge ^[27], Sn ^[28], Ti ^[29] were published. An easy way to synthesize AMF_6 compounds is to heat a stoichiometric mixture of starting materials such as oxides, carbonates, chlorides, fluorides or sulfates in a stream of diluted fluorine. Advantageously, the preferred oxidation state of Mn under these conditions is +IV and depending on the compound at least stable up to approximately 500 °C.^[30]

We expanded the direct fluorination method of stoichiometric mixtures to synthesize homovalently Mn(IV)-substituted hexafluoro metallates(IV), employing a broad variety of potential starting materials. Under the applied fluorination conditions, we prepared compounds of the formula AMF_6 , with M in oxidation state +IV and A in +II. We obtained 16 novel red phosphors for potential usage in warm white LEDs. These are $\text{MgGeF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{MgPbF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{CaMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $\text{SrSnF}_6\cdot\text{Mn}$, “ $\text{SrTiF}_6\cdot\text{Mn}$ ”, $\text{BaPbF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{ZnMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}$), and $\text{CdMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Pb}, \text{Hf}$). We characterized the bulk compounds by powder X-ray diffraction, by IR and emission spectroscopy.

Besides these novel phosphors, we present the crystal structure of CdZrF_6 and propose a structure model for CdHfF_6 . We attempted to prepare the compound of the composition “ SrTiF_6 ” by various methods, obtained similar powder X-ray diffraction patterns, and can therefore report its lattice parameters for the first time.

Results and Discussion

Metal(II) hexafluoro metallates(IV) with the composition AMF_6 were prepared by direct fluorination in a stream of diluted fluorine. Heterogeneous mixtures of carbonates, chlorides, and/or oxides of A and M , as well as of $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or a permanganate as the Mn source, were ground in agate mortars and filled into corundum boats. For details see the experimental part. The boats were placed into a heatable corundum tube through which diluted F_2 was passed. Removing the samples from the fluorine atmosphere and grinding them from time to time (on air) is important to create fresh, reactive surfaces and to avoid occlusion that could lead to undesired side products or left over starting material, so that the samples become completely fluorinated.^[31] Most of the partially and fully fluorinated samples could be handled on air for several minutes, however, after some time, depending on the compound, decomposition occurred which was observed by the appearance of a brown color. Due to this decomposition by moisture from air, all samples were transferred to an Ar-filled glove box directly after the fluorination was complete. Powder X-ray diffraction patterns were regularly taken to track the fluorination processes. The reactions were assumed to be complete when no more changes in the powder X-ray patterns were observable or when a phase pure sample had been obtained. A quick test for the successful incorporation of Mn(IV) ions into the compounds was their visually observable red luminescence using a 365 or 395 nm UV lamp as excitation source.

To analyze the obtained compounds $\text{MgGeF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{MgPbF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{CaMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $\text{SrSnF}_6\cdot\text{Mn}$, “ $\text{SrTiF}_6\cdot\text{Mn}$ ”, $\text{BaPbF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{ZnMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}$), and $\text{CdMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Pb}, \text{Hf}$), we recorded powder X-ray diffraction patterns and carried out Le-Bail fits or Rietveld analyses, see the Supporting Information, Figures S37-S52. For the compounds $\text{MgGeF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{MgPbF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{CaMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $\text{SrSnF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{BaPbF}_6\cdot\text{Mn}$, $\text{ZnMF}_6\cdot\text{Mn}$ ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}$), and $\text{CdPbF}_6\cdot\text{Mn}$, the crystal structures are known, however, not in all cases the positions of the F atoms were reported.

Table 1 shows in which structure types the compounds crystallize. Upon homovalent substitution of circa 1 to 5 at.-% of the $M(\text{IV})$ cations by Mn(IV) ions we did not observe any phase changes or polymorphism.

Table 1. Structure types of AMF_6 compounds presented here, where $A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, and Cd}$ and $M = \text{Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, and Hf}$. The given literature is the first report of the respective compound in the respective structure type. A dash means that to the best of our knowledge the crystal structure is unknown.

	Mg	Zn	Cd	Ca	Sr	Ba
Ge	LiSbF ₆ ^[32]	-	-	LiSbF ₆ ^[32]	BaSiF ₆ ^[32]	BaSiF ₆ ^[33]
Ti	LiSbF ₆ ^[34]	VF ₃ ^[35]	LiSbF ₆ ^[35]	LiSbF ₆ / NaSbF ₆ ^[36]	-	BaSiF ₆ ^[37,38]
Sn	LiSbF ₆ ^[39]	LiSbF ₆ ^[39,40]	LiSbF ₆ ^[40]	NaSbF ₆ / LiSbF ₆ / CaSnF ₆ ^[39,41]	NaSbF ₆ ^[39]	BaSiF ₆ / KAsF ₆ ^[38,39]
Zr	NaSbF ₆ / LiSbF ₆ ^[42-45]	NaSbF ₆ / LiSbF ₆ ^[42,46,47]	NaSbF ₆	NaSbF ₆ ^[42,48]	RbPaF ₆ / α -SrHfF ₆ ^[49-51]	RbPaF ₆ / BaZrF ₆ ^[50-53]
Hf	-	- / LiSbF ₆ ^[46]	NaSbF ₆	NaSbF ₆ ^[48]	RbPaF ₆ / α -SrHfF ₆ ^[49,52]	RbPaF ₆ ^[52,54]
Pb	LiSbF ₆ ^[55]	LiSbF ₆ ^[55]	VF ₃ ^[55]	NaSbF ₆ / CaPbF ₆ ^[56,57]	SrPbF ₆ ^[56-58]	BaSiF ₆ / KAsF ₆ ^[56,57]

Table 1 shows that the structure types of LiSbF₆, NaSbF₆ are the most frequent ones, while for large $A(\text{II})$ and large $M(\text{IV})$ cations other structure types appear.

A comment on the compound with the assumed composition “SrTiF₆”

To the best of our knowledge, there is no proposed crystal structure model for SrTiF₆ in the literature. NMR spectroscopic data on “SrTiF₆” suggest that [TiF₆]²⁻ octahedra should be present, however it is likely that accidentally SrTiF₆·2H₂O instead of SrTiF₆ had been investigated in that report.^[59]

In order to obtain “SrTiF₆” we reacted fluorine with heterogeneous mixtures of SrCl₂ and Ti powder and of SrCl₂ and TiS₂. In all cases similar powder X-ray diffraction patterns were obtained, all showing evidence of the same crystalline phase with some SrF₂ as a side product. Several reflections of our diffraction patterns also agree with those reported by Hagenmüller and coworkers for “SrTiF₆”.^[37] Despite many efforts we are unfortunately also not able to give a structure proposal for “SrTiF₆”. We also cannot show conclusive evidence that a compound with the composition SrTiF₆ exists, yet, as a chemical analysis would only yield the composition of the bulk

phase. However, in our case, bulk analysis would show if TiF₄ has been driven off during our synthesis. An elemental analysis by MP-AES confirmed a Sr:Ti ratio close to 1:1. We obtained circa 37.0(1) % for Sr, and circa 17.4(1) % for Ti, while the calculated values for SrTiF₆ are 35.0 % Sr and 18.2 % Ti. As the “SrTiF₆” had to be dissolved and diluted to obtain a solution with a concentration suitable for MP-AES, an additional error is certainly introduced which is not included in the above numbers. The analysis shows however, that only little TiF₄ was lost, if at all. We therefore assume that the composition of the sample is SrTiF₆ or very close to it.

Our powder X-ray diffraction patterns are shown in Figures S42, S57 and S58. We could index the powder patterns with two related tetragonal unit cells, the first one with lattice parameters $a = 9.669(1)$, $c = 9.4299(13)$ Å, $V = 881.60(18)$ Å³, and the second one with $a' = \sqrt{2} \cdot a = 13.674$ Å, c , $V = 1764$ Å³. We calculated the volume of a SrTiF₆-unit by adding the volumes of SrF₂- and TiF₄-units, obtained from their respective crystal structures, to circa 118 Å³. For the lattice parameters given above this would lead to a Z of 7.5 and 14.9, respectively. For comparison,

Table 1 lists lattice parameters, space groups and Pearson symbols of putatively related compounds of the composition AMF_6 ($A = \text{Ca} - \text{Ba}$, $M = \text{Ti, Rh}$).

Table 1. A comparison of lattice parameters, space groups and Pearson symbols of $ATiF_6$ compounds ($A = \text{Ca} - \text{Ba}$, $M = \text{Ti, Rh}$). SrRhF₆ has been included due to the similar ionic radii of Ti(IV) and Rh(IV) in octahedral coordination.

	a	c	V	Z	Space group	Pearson symbol	Structure type
CaTiF ₆ ^[36]	5.66	14.2	395	3	$R\bar{3}$	$hR24$	LiSbF ₆
CaTiF ₆ ^[36]	8.16	a	542	4	$Fm\bar{3}m$	$cF32$	NaSbF ₆
SrRhF ₆ ^[60]	7.15	6.95	308	3	$R\bar{3}m$	$hR24$	BaSiF ₆
“SrTiF ₆ ”	9.669(1)	9.4299(13)	881.60(18)	7.5			
“SrTiF ₆ ”	$13.674 = \sqrt{2} \cdot 9.669$	9.44	1764	14.9			
BaTiF ₆ ^[38]	7.37	7.25	341	3	$R\bar{3}m$	$hR24$	BaSiF ₆

CaTiF₆ has been described in two different modifications, crystallizing in the LiSbF₆ and NaSbF₆ structure types, respectively. When the A(II) cation increases in size, the BaSiF₆ structure type is observed. We included SrRhF₆ in

Table 1 due to the similar ionic radii of Rh(IV) and Ti(IV) in octahedral coordination.^[61] We note that SrRhF₆ and BaTiF₆ both crystallize in the BaSiF₆ structure type, so it is peculiar as to why SrTiF₆ doesn't. Hagenmüller and coworkers reported that SrTiF₆ might crystallize in the monoclinic crystal system.^[37] In the IR spectrum of "SrTiF₆" (also see below) we observe six bands which indicates lower site symmetry for the [TiF₆]²⁻ anions. All our attempts to grow single crystals of SrTiF₆ suitable for the diffraction experiment were so far unsuccessful and we are therefore currently unable to give a definite answer.

We carried out searches for potential crystal structures of "SrTiF₆" using quantum chemical methods and the USPEX evolutionary algorithm. The full computational methodology is described in the experimental section. Over 1500 structures were investigated using the composition with 2 to 8 formula units in the primitive cell. The evolutionary algorithm gave the cubic CaTiF₆ crystal structure (NaSbF₆ structure type) as the lowest-energy structure for SrTiF₆ ($Fm\bar{3}m$, $V = 640 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$). However, an orthorhombic crystal structure in space group $Iba2$ ($V = 908 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$) was only 2.7 kJ/mol per formula unit higher in energy. The volume of the calculated unit cell is rather close to the 881.6 \AA^3 for the tetragonal unit cell obtained from powder X-ray diffraction. The lattice parameters of the hypothetical orthorhombic structure are $a = 9.83$, $b = 9.60$, and $c = 9.63 \text{ \AA}$. Attempts to perform a Le Bail fit with these values, did not show convergence and the lattice parameters were refined to be similar to those indexed on the powder X-ray diffraction pattern. Finally, a trigonal structure ($R\bar{3}$, $V = 1368 \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, i.e. 4 formula units in the primitive cell) also showed a relatively low energy difference of 5.3 kJ/mol per formula unit compared to the cubic CaTiF₆-type structure. The USPEX structural searches up to 8 formula units in primitive cell failed to produce any low-energy structures and resulted in low-symmetry structures, in line with our previous experiences with the same structure prediction methodology.^[62,63] Therefore, we did not investigate any compositions with more than 8 formula units in the primitive cell. The optimized structures of the lowest-energy structural candidates, together with their simulated powder X-ray diffraction patterns, are provided in the Supporting Information in CIF format.

The crystal structures of CaMF₆ ($M = \text{Zr, Hf, Pb}$)

CaZrF₆,^[42,48] CaHfF₆,^[48] and CaPbF₆^[56,57] crystallize in the NaSbF₆ structure type in space group $Fm\bar{3}m$ (no. 225, $cF32$), where of all atom positions solely the x coordinate of the F atom is refinable and has not been reported, respectively. We performed powder X-ray diffraction measurements on these compounds and carried out Rietveld refinements. Their details are listed in Tables S20, S22 and S24 and the powder X-ray diffraction patterns are shown in Figures S53-S55. The refined lattice parameters are $a = 8.47463(17) \text{ \AA}$, $V = 608.64(2) \text{ \AA}^3$ for CaZrF₆, $a = 8.4598(2) \text{ \AA}$, $V = 605.46(3) \text{ \AA}^3$ for CaHfF₆, and $a = 8.4924(2) \text{ \AA}$, $V = 612.48(2) \text{ \AA}^3$ for CaPbF₆, all with $Z = 4$ and $T = 293 \text{ K}$ in space group $Fm\bar{3}m$ (no. 225, $cF32$). The x coordinate of the F atoms is 0.237(2) for CaZrF₆, 0.238(2) for CaHfF₆, and 0.239(2) for CaPbF₆. These values agree considering the standard uncertainties, which is plausible due to the similar atomic radii of Zr(IV), Hf(IV) and Pb(IV).^[61] Therefore, the M -F bond lengths are also quite similar with 2.007(13) \AA for $M = \text{Zr}$, 2.016(13) \AA for $M = \text{Hf}$, and 2.026(18) \AA for $M = \text{Pb}$. They agree with reported ones of 2.04 \AA in BaMF₆ ($M = \text{Zr, Hf, Pb}$)^[51]. Atom positions and isotropic displacement parameters are listed in Tables S21, S23 and S25.

The crystal structures of CdMF₆ ($M = \text{Zr, Hf}$)

To the best of our knowledge, neither lattice parameters nor structure proposals have been reported for CdZrF₆ and CdHfF₆. According to our Rietveld refinement (Figure 1) on the powder X-ray diffraction pattern of CdZrF₆ it crystallizes in the NaSbF₆ structure type in space group $Fm\bar{3}m$, with $a = 8.3684(2) \text{ \AA}$, $V = 586.05(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293 \text{ K}$. Refinement details are listed in Table 2, atom positions and isotropic displacement parameters are listed in Table 3. We refined all atoms with isotropic displacement parameters. The Zr-F bond length is with 2.00(3) \AA comparable to others within octahedral [ZrF₆]²⁻ anions, for example 2.04 \AA in Rb₂ZrF₆.^[64]

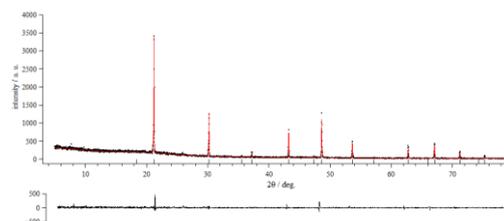


Figure 1. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CdZrF₆ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 8.33$, $R_{wp} = 11.12$ (not background corrected), $S = 1.13$.

Table 2. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CdZrF₆.

Formula	CdZrF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	317.6
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.36844(18)
<i>V</i> / Å ³	586.05(2)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 32
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.5998
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	5.000, 81.08, 0.015
No. of data points	5073
No. of parameters	11
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.13
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} *	8.33, 11.12
<i>R</i> _B (<i>I</i>)	3.86
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.30, -1.16

* not background-corrected R-factors

Table 3. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters *U*_{iso} for CdZrF₆.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} / Å ²
Cd	4 <i>b</i>	½	½	½	0.017(3)
Zr	4 <i>a</i>	0	0	0	0.023 (3)
F	24 <i>e</i>	0.239(4)	0	0	0.046(5)

Attempts to substitute some Zr(IV) by Mn(IV) cations did not lead to the compound CdZrF₆:Mn, yet. Surprisingly however, we obtained a red-emitting phosphor containing some Mn(IV) ions in the case of CdHfF₆. The lattice parameters of CdHfF₆:Mn are with *a* = 8.348(2) Å, *V* = 581.8(1) Å³, *T* = 293 K similar to those of CdZrF₆, which is why we can safely assume that CdHfF₆:Mn crystallizes isotypic to CdZrF₆ in the NaSbF₆ structure type. We therefore assume that the unsubstituted compound CdHfF₆ is also isotypic. For CdHfF₆:Mn we do not report the Hf–F bond length here as it would be biased due to the presence of the Mn(IV) atoms.

The crystal structure of MgHfF₆

To the best of our knowledge no crystal structure has been reported so far for MgHfF₆. However, the certainly closely related compound MgZrF₆ is known to be dimorphic and crystallizes both in the NaSbF₆ and LiSbF₆ structure types.^[42–45]

We performed powder X-ray diffraction analysis on a sample which contained MgHfF₆, HfF₄, and MgF₂. According to the Rietveld refinement (Figure S56), MgHfF₆ crystallizes in the NaSbF₆ structure type with the lattice parameter *a* = 7.9183(2) Å, *V* = 496.46(2) Å³ with *Z* = 4 at *T* = 293 K in space group *Fm* $\bar{3}$ *m* (no. 225, *cF*32). The *x* coordinate of the F atom was refined to 0.2546(13) which resulted in a Hf–F bond length of 2.016(10) Å. This value agrees with 2.04 Å in BaHfF₆.^[54] Refinement details and isotropic displacement parameters are given in Tables S26 and S27.

Infrared spectroscopic investigation of the presented compounds

In pure hexafluorido manganates(IV) as well as in compounds where some *M*(IV) ions have been substituted with Mn(IV), the Mn–F stretching vibrations (*F*_{1*u*}) of the [MnF₆]²⁻ anions are usually observed around 620 cm⁻¹.^[65,66] Due to the small amount (\approx 1–5 at.-%) of Mn(IV) ions, the vibration could not be observed in most of the recorded spectra and it may have been sometimes obscured by the much more intense *M*–F vibration. However, we were able to observe the Mn–F stretch in the compound CaPbF₆:Mn where the Mn-content is circa 5 %. Its IR spectrum is shown in Figure 2 and compared with unsubstituted CaPbF₆ in Figure S59.

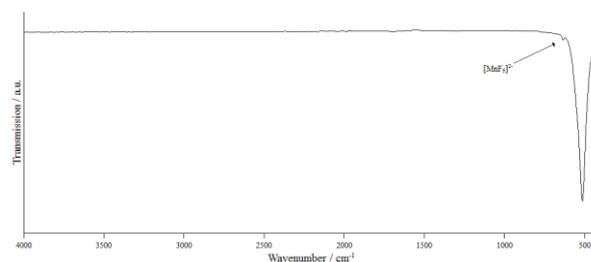


Figure 2. ATR-IR spectrum of CaPbF₆:Mn. The Mn–F stretching vibration (*F*_{1*u*}) of [MnF₆]²⁻ can be observed as a weak band at 638 cm⁻¹, whereas the Pb–F stretching vibration (*F*_{1*u*}) of [PbF₆]²⁻ is observed at 512 cm⁻¹.

The IR spectra of the other compounds are shown in Figures S60–S77. Nearly all of the spectra show only one band, which arises from the stretching vibration (*F*_{1*u*}) of the octahedron-like or octahedral, depending on site symmetry, [MF₆]²⁻ anion.^[67] Only “SrTiF₆” shows six vibrations in this region, which is why we assume a lower site symmetry for the probably octahedron-like [TiF₆]²⁻ anion in comparison with those compounds crystallizing in trigonal or cubic crystal systems. In all samples, no additional bands are visible in the recorded region between 4000 and 400 cm⁻¹. This indicates that essentially no hydrolysis products or other OH containing impurities are present.

The luminescence of AMF₆:Mn compounds

All of the above mentioned Mn-substituted compounds exhibit a red-light emission when irradiated with UV light of suitable wave length. The excitation spectrum for CaZrF₆:Mn is shown in Figure 3 and the emission spectrum, compared with K₂SiF₆:Mn is shown in Figure 4. All other luminescence spectra are shown in Figures S22-S36.

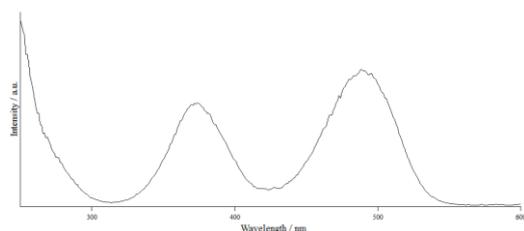


Figure 3. Excitation spectrum of CaZrF₆:Mn monitored at 628 nm. The two emissions bands can be assigned to the ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} (left) and ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} (right).^[10]

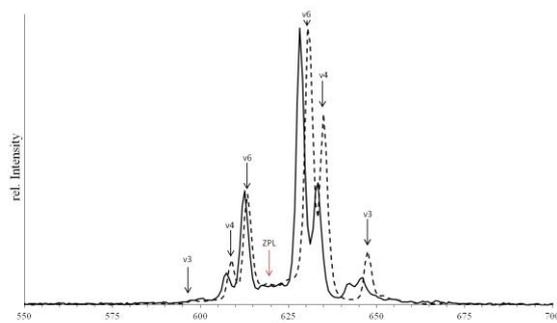


Figure 4. Emission spectrum of CaZrF₆:Mn (continuous black line) excited at 490 nm, compared with K₂SiF₆:Mn (dashed line).

The arrows indicate the maxima of the band positions for K₂SiF₆:Mn, the position of its unobserved zero-phonon-line is indicated with the red arrow.

Seven emission lines arise from K₂SiF₆:Mn. They correspond to the parity and spin-forbidden ²E_g → ⁴A_{2g} transition, observed at approximately 598, 609, 612, 620, 631, 635, and 648 nm (dashed curve in Figure 4).^[5,10] From left to right, they can be assigned to the ν₃(t_{1u}), ν₄(t_{1u}), and ν₆(t_{2u}) vibrations, to the zero-phonon-line (ZPL), and to the ν₆(t_{2u}), ν₄(t_{1u}) and ν₃(t_{1u}) vibrations, respectively. Due to the high symmetry of the coordination polyhedron around the Mn(IV) cation in K₂SiF₆:Mn the intensity of the ZPL is too low to be observed.^[68] In CaZrF₆:Mn more emission lines are recorded in comparison with K₂SiF₆:Mn and even the ZPL could be detected with low intensity. The maximum of the emission line was observed at 628.3 nm, which is blue-shifted compared to the maximum of 630.8 nm in K₂SiF₆:Mn.

The most hypsochromic shift of the emission lines among the AMF₆:Mn compounds presented here was observed for SrSnF₆:Mn, with an emission maximum at 626.6 nm. As mentioned above, the sensitivity of the human eye decreases with increasing wavelength, which is why even small blue-shifts with respect to K₂SiF₆:Mn result in significant increases of the value of the luminous efficacy of the radiation (LER). The perceived colors are described by the CIE coordinates and the dominant wavelength λ_{dom} (wavelength of monochromatic light that elicits the same perception of hue as the described spectrum), and are listed besides the maximum of luminescence and the LER value for all above mentioned compounds in Table 4.

Table 4. Comparison of the emission maximum λ_{max}, the dominant wavelength λ_{dom}, the x and y coordinate of the CIE 1931 color space, and the LER (luminous efficacy of radiation) value of the synthesized AMF₆:Mn compounds and of K₂SiF₆:Mn, BaM[']F₆:Mn (M['] = Si, Ge, Sn, Ti) for comparison. The site symmetry is given for the position of the M(IV) atoms as Hermann-Mauguin and Schoenflies symbols. The standard uncertainty of the wavelengths and CIE coordinates is circa 2 for the last digit.

Formula	λ _{max}	λ _{dom}	CIE-x	CIE-y	LER /lm W _{opt} ⁻¹	Structure type	Site symmetry
SrSnF ₆ :Mn	626.6	617.2	0.685	0.314	228.6	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
CdHfF ₆ :Mn	627.3	609.9	0.665	0.334	*	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
CaZrF ₆ :Mn	628.3	615.4	0.681	0.319	222.2	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
CaHfF ₆ :Mn	628.3	617.2	0.685	0.315	219.3	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
CaSnF ₆ :Mn	628.5	609.0	0.663	0.337	229.9	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
“SrTiF ₆ :Mn”	628.4	612.7	0.674	0.326	190.7	?	
CaGeF ₆ :Mn	628.6	597.7	0.616	0.383	*	LiSbF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
CaPbF ₆ :Mn	629.1	618.6	0.689	0.311	213.4	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
BaSiF ₆ :Mn ^[69]	630					BaSiF ₆	$\bar{3}m$ (D _{3d})
K ₂ SiF ₆ :Mn	630.8	619.6	0.689	0.311	204.9	K ₂ PtCl ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
CdPbF ₆ :Mn	631.5	615.7	0.682	0.318	206.8	VF ₃	$\bar{3}$. (S ₆)
MgGeF ₆ :Mn	632.0	614.5	0.679	0.321	185.6	LiSbF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
BaSnF ₆ :Mn ^[22]	632					KAsF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
BaPbF ₆ :Mn	632.5	620.6	0.693	0.307	191.4	BaSiF ₆	$\bar{3}m$ (D _{3d})
ZnSnF ₆ :Mn	632.6	615.5	0.681	0.318	202.3	LiSbF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
ZnHfF ₆ :Mn	632.7	617.7	0.687	0.313	194.9	LiSbF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
ZnPbF ₆ :Mn	632.8	616.6	0.684	0.316	181.0	LiSbF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
ZnZrF ₆ :Mn	632.8	616.5	0.684	0.316	195.1	NaSbF ₆	<i>m</i> $\bar{3}m$ (O _h)
MgPbF ₆ :Mn	633.0	613.3	0.675	0.324	205.2	LiSbF ₆	$\bar{3}$. (S ₆)
BaTiF ₆ :Mn ^[23]	633					BaSiF ₆	$\bar{3}m$ (D _{3d})
BaGeF ₆ :Mn ^[70]	634		0.695	0.305		BaSiF ₆	$\bar{3}m$ (D _{3d})

* no data are given due to a bad signal to noise ratio.

We note that all Zn compounds of the composition $AMF_6:Mn$ ($M = Zr, Hf, Sn, Pb$) show a bathochromic shift, while all Ca and Sr compounds are blue-shifted compared with $K_2SiF_6:Mn$. All Ba compounds show similar ($BaSiF_6:Mn$) or red-shifted emission maxima. Seemingly, from the compounds presented here, the emission of Mn-substituted compounds crystallizing in the cubic $NaSbF_6$ structure type is shifted hypsochromic, while those belonging to the $LiSbF_6$ structure type are red-shifted. In other words, those compounds with Mn(IV) atoms on sites of $m\bar{3}m$ (O_h) symmetry seem to lead to the most blue-shifted emissions, with the exception of the Zn compound $ZnZrF_6:Mn$. Despite quite similar ways of syntheses we obtained the compounds $ZnZrF_6:Mn$ and $ZnHfF_6:Mn$ in different structure types. Unsubstituted $ZnZrF_6$ is known to be dimorphic,^[42,46,47] so it is extremely likely that $ZnHfF_6$ is also dimorphic. The difference of the location of the emission maximum of $ZnHfF_6:Mn$ and $CdHfF_6:Mn$ may be due to the different structure types we obtained the compounds in or due to the differences in the chemical hardness of Zn^{2+} and Cd^{2+} . Further investigations are needed to obtain compounds as well as other polymorphs.

Conclusion

The novel red-emitting Mn(IV)-substituted phosphors $MgGeF_6:Mn$, $MgPbF_6:Mn$, $CaMF_6:Mn$ ($M = Ge, Sn, Pb, Zr, Hf$), $SrSnF_6:Mn$, “ $SrTiF_6:Mn$ ”, $BaPbF_6:Mn$, $ZnMF_6:Mn$ ($M = Sn, Pb, Zr, Hf$), and $CdMF_6:Mn$ ($M = Pb, Hf$) have been obtained by direct fluorination. The syntheses of most of these Mn-substituted ternary fluorides via the common route using hydrofluoric acid solutions is difficult or impossible, as some of the binary fluorides have very low solubility or are redox-unstable in acidic aqueous medium such as $Pb(IV)$. The compounds crystallize in various structure types and no relation to the emission wavelength was recognized. Crystal structure predictions for the composition “ $SrTiF_6$ ” yielded the $CaTiF_6$ ($NaSbF_6$) structure as the lowest-energy structural candidate, but an orthorhombic crystal structure ($Iba2$) was only 2.5 kJ/mol per formula unit higher in energy. Neither structure matched perfectly with the recorded powder X-ray diffraction pattern and the crystal structure of “ $SrTiF_6$ ” remains unsolved so far. Seemingly, the phosphors crystallizing in the cubic $NaSbF_6$ structure type show the most blue-shifted emission maxima, with $SrSnF_6:Mn$ at 626.6 nm. The latter emission is by 4.2 nm blue-shifted in comparison with the one from the commonly used $K_2SiF_6:Mn$ (KSF).

Experimental Section

Caution! F_2 is a rather powerful oxidant and may pose a working hazard to those being unexperienced, untrained, and unskilled and therefore proper safety measures and emergency treatment need to be available.

Syntheses of metal(II) hexafluorido metallates(IV): All compounds of the general composition AMF_6 were synthesized by direct fluorination of stoichiometric mixtures of salts containing the $A(II)$ and salts containing the $M(IV)$ ions. Used salts are listed in Table S1. The heterogeneous mixtures were ground in agate mortars and loaded into corundum boats. The boats were placed into heatable corundum tubes through which 10 % fluorine in argon (V/V) was passed. The reaction mixtures were slowly heated up to the respective temperature upon which fluorination was complete. To obtain Mn(IV)-substituted compounds, circa 1 to 5 at.-% of the $M(IV)$ salt was replaced by $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ or another Mn containing compound (see Table S1). For complete fluorination, the samples had to be taken out of the oven and ground regularly using a glassy carbon mortar. Then, the samples were fluorinated again. The process of grinding and fluorination was repeated until no more changes in the powder X-ray diffraction patterns occurred or a phase pure sample had been obtained. Due to the presence of MgF_2 in the powder X-ray pattern of $MgGeF_6:Mn$ and the identical ionic radii of Ge(IV) and Mn(IV), we performed an elemental analysis on this sample to determine if gaseous GeF_4 and MnF_4 were lost during synthesis. The result of this elemental analysis is 33.7(1) wt.-% Mg, 3.44(1) wt.-% Ge and 0.25 wt.-% Mn, which indicates, combined with the information gained from the powder X-ray pattern, that a compound containing both manganese and germanium, should be present and we assume its composition as $MgGeF_6:Mn$.

Powder X-ray diffraction: The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in modified Debye-Scherrer geometry (capillary) or transmission geometry (flat sample). The diffractometer was operated with $Cu-K\alpha_1$ radiation (1.5406 Å, Ge(111) monochromator) and equipped with a Mythen1K detector. The samples, which were measured in modified Debye-Scherrer geometry, were sealed under inert gas atmosphere (argon 5.0, Praxair) in a glass capillary (WJM Glas). The samples in transmission geometry were measured between two pieces of a Scotch tape (3MScotch® Magic™). The evaluation of the powder X-ray patterns were carried out with the WinXPOW 3.07 software package.^[71] The Rietveld refinements and Le-Bail fits were performed with Jana2006.^[72]

IR spectroscopy: Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[73]

Elemental Analysis: Samples for elemental analyses were dissolved in Millipore H_2O (Synergy R UV-R) and a small

amount of nitric acid (65 %, VWR, AnalaR NORMAPUR). Analyses were carried out via microwave plasma-atomic emission spectroscopy (4200 MP-AES, Agilent).

Luminescence spectroscopy: The luminescence spectra, monitored at 488 nm, were recorded using a solid-state laser with a Monovista CRS+ confocal Raman microscope (Spectroscopy & Imaging GmbH). The other spectra were measured using a QUANTAURUS-QY spectrometer (HAMAMATSU, Japan) equipped with a full integrating sphere (diameter approx. 8.4 cm) and a 150 W xenon excitation light source. In order to prevent fluorescence of the sample container, the sample was measured inside a closed silica-glass cell (outer diameter 17 mm) positioned on a PTFE covered sample holder. The excitation wavelength with a maximum spectral full width at half maximum (FWHM) of 10 nm was chosen according to the sample. A spectrum was measured in the wavelength range between 550 nm and 700 nm with 0.77 nm step size.

Computational details: Version 9.4.4 of the USPEX code was used for the crystal structure predictions of “SrTiF₆”.^[74–76] Quantum chemical calculations within the USPEX simulations were carried out with the CRYSTAL^[77] code using the USPEX interface we have developed.^[78] In the DFT calculations, we applied a hybrid PBE0 functional with 25 % Hartree-Fock exchange.^[79,80] In the USPEX simulations, we applied Gaussian-type split-valence + polarization (SVP) derived from molecular Karlsruhe def2 basis sets (see Supporting information for basis set details).^[81]

In the USPEX simulations, we used different numbers of formula units in the primitive cell to study the configuration space of the unknown crystal structure of “SrTiF₆”. Crystal structures were investigated for the composition with 2, 3, 4, and 8 formula units in the primitive cell. For each crystal structure, two USPEX runs were performed. To speed up the evolutionary searches, the CRYSTAL geometry optimizations within the USPEX simulations were carried out with looser convergence criteria compared to the criteria reported below. Three structural optimizations with increasingly strict convergence criteria were carried out for each structural candidate. A reciprocal space k -point density of 0.14, 0.12, and 0.10 $2\pi \text{ \AA}^{-1}$ was applied for the first, second, and third optimization steps, respectively. Input examples for USPEX and CRYSTAL are included in the Supporting Information.

The lowest-energy structures from each USPEX simulation were re-optimized at the DFT-PBE0/TZVP level of theory (SVP basis set for Sr) and the default CRYSTAL convergence criteria. Reciprocal space k -point meshes were chosen in such way that the reported energies are converged to about 0.1 kJ/mol per atom. Tightened tolerance factors (TOLINTEG) of 8, 8, 8 and

16 were used for the evaluation of the Coulomb and exchange integrals. The low-energy “SrTiF₆” structures discussed here were confirmed as true local minima by means of harmonic frequency calculations.^[82,83]

Acknowledgment

We thank the X-ray facilities at the Philipps-Universität Marburg for their services. Furthermore, we thank M. Möbs and B. Koch, Philipps-Universität Marburg, for recording Raman spectra. A. J. K. thanks CSC – the Finnish IT Center for Science for computing resources. We thank Anja Köbler for support with the photoluminescence measurements.

- [1] Q. Zhou, L. Dolgov, A. M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M. D. Dramićanin, M. G. Brik, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2652–2671.
- [2] J. W. Moon, B. G. Min, J. S. Kim, M. S. Jang, K. M. Ok, K.-Y. Han, J. S. Yoo, *Opt. Mater. Express* **2016**, *6*, 782.
- [3] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 891–896.
- [4] H. Watanabe, N. Kijima, *J. Alloys Compd.* **2009**, *475*, 434–439.
- [5] S. Adachi, T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 023512.
- [6] S. Kawakita, H. Kominami, K. Hara, *Phys. Status Solidi C* **2015**, *12*, 805–808.
- [7] D. Chen, Y. Zhou, J. Zhong, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 86285–86296.
- [8] A. Stockman, L. T. Sharpe, *Vision Research* **2000**, *40*, 1711–1737.
- [9] CIE, *Fundamental Chromaticity Diagram with Physiological Axes. Parts 1 and 2. Technical Report 170-1*, Central Bureau Of The Commission Internationale De L'Éclairage, Wien, **2006**.
- [10] S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9*, 016001.
- [11] L. Huang, Y. Zhu, X. Zhang, R. Zou, F. Pan, J. Wang, M. Wu, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1495–1502.
- [12] Z. Hou, X. Tang, X. Luo, T. Zhou, L. Zhang, R.-J. Xie, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2741–2746.
- [13] M. Kim, W. B. Park, B. Bang, C. H. Kim, K.-S. Sohn, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 1044–1050.
- [14] S. Zhang, H. Wei, Y. Zhou, X. Wang, L. Xu, H. Jiao, *Opt. Mater.* **2018**, *86*, 165–171.
- [15] C. Stoll, M. Seibald, D. Baumann, H. Huppertz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3383–3388.
- [16] C. Stoll, G. Heymann, M. Seibald, D. Baumann, H. Huppertz, *J. Fluorine Chem.* **2019**, *226*, 109356.
- [17] C. Stoll, J. Bandemehr, F. Kraus, M. Seibald, D. Baumann, M. J. Schmidberger, H. Huppertz, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5518–5523.
- [18] R. F. Weinland, O. Lauenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, *20*, 40–45.
- [19] A. G. Paulusz, *J. Lumin.* **1978**, *17*, 375–384.
- [20] D. Sekiguchi, J. Nara, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 183516.
- [21] D. Sekiguchi, S. Adachi, *Opt. Mater.* **2015**, *42*, 417–422.
- [22] R. Hoshino, T. Nakamura, S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, R37–R43.
- [23] D. Sekiguchi, S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *3*, R60–R64.
- [24] L. Qin, P. Cai, C. Chen, J. Wang, H. J. Seo, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 49473–49479.
- [25] M. Gu, Y. Tian, C. Cui, P. Huang, L. Wang, Q. Shi, *Mater. Res. Bull.* **2018**, *107*, 242–247.
- [26] R. Hoshino, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 213502.
- [27] R. Hoshino, S. Adachi, *J. Lumin.* **2015**, *162*, 63–71.

- [28] R. Hoshino, S. Adachi, *Opt. Mater.* **2015**, *48*, 36–43.
- [29] R. Hoshino, S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi, *J. Lumin.* **2017**, *184*, 160–168.
- [30] E. Huss, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* **1950**, *262*, 25–32.
- [31] R. Hoppe, B. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 65–74.
- [32] D. Reinen, F. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 63–82.
- [33] J. L. Hoard, W. B. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3126–3129.
- [34] K. Persson, **2014**, Web. doi:10.17188/1319275.
- [35] R.-H. Odenthal, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *384*, 104–110.
- [36] B. R. Hester, A. P. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11275–11281.
- [37] J. Ravez, M. Vassiliadis, R. Von der Mühl, P. Hagenmüller, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 967–973.
- [38] S. Becker, G. Benner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 7–16.
- [39] P. J. Moehs, H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2115–2118.
- [40] R. Hoppe, V. Wilhelm, B. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 1–9.
- [41] H. W. Mayer, D. Reinen, G. Heger, *J. Solid State Chem.* **1983**, *50*, 213–224.
- [42] M. Poulain, J. Lucas, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1970**, 822–824.
- [43] B. R. Hester, J. C. Hancock, S. H. Lapidus, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 823–831.
- [44] J. Xu, L. Hu, Y. Song, F. Han, Y. Qiao, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 5385–5388.
- [45] A. V. Gerasimenko, K. A. Gaivoronskaya, A. B. Slobodyuk, N. A. Didenko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1785–1792.
- [46] R. L. Davidovich, T. F. Levchishina, S. B. Ivanov, *Inorg. Mater.* **1975**, *11*, 1872–1875.
- [47] V. Rodriguez, M. Couzi, A. Tressaud, J. Grannec, J. P. Chaminade, J. L. Soubeyroux, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 7373–7386.
- [48] J. C. Hancock, K. W. Chapman, G. J. Halder, C. R. Morelock, B. S. Kaplan, L. C. Gallington, A. Bongiorno, C. Han, S. Zhou, A. P. Wilkinson, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3912–3918.
- [49] J.-P. Laval, R. Mayet, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2018**, *74*, 229–235.
- [50] B. Mehlhorn, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 180–188.
- [51] J.-P. Laval, D. Mercurio Lavaud, B. Gaudreau, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, *11*, 742–750.
- [52] I. D. Ratnikova, Y. M. Korenev, P. P. Fedorov, B. P. Sobolev, *Zh. Neorg. Khim.* **1997**, *42*, 302–307.
- [53] J.-P. Laval, R. Papiernik, B. Frit, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1978**, *34*, 1070–1074.
- [54] P. P. Fedorov, I. V. Shishkin, I. P. Zibrov, O. V. Pil'gun, B. P. Sobolev, P. I. Fedorov, V. I. Shelyubskij, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1990**, *26*, 1948–1951.
- [55] R. Homann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 271–278.
- [56] R. Hoppe, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 437–440.
- [57] R. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *293*, 251–263.
- [58] J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1721–1726.
- [59] O. V. Falaleev, M. L. Afanasiev, É. P. Zeer, *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 485–491.
- [60] V. Wilhelm, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 13–22.
- [61] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [62] M. S. Kuklin, L. Maschio, D. Usvyat, F. Kraus, A. J. Karttunen, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11528–11537.
- [63] K. Eklund, M. S. Kuklin, F. Kraus, A. J. Karttunen, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 802–808.
- [64] H. Bode, G. Teufer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 18–25.
- [65] C. D. Flint, *J. Mol. Spec.* **1971**, *37*, 414–422.
- [66] L. Helmholz, M. E. Russo, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5455–5470.
- [67] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [68] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 013525.
- [69] D. Sekiguchi, J. Nara, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 183516.
- [70] Q. Zhou, Y. Zhou, Y. Liu, L. Luo, Z. Wang, J. Peng, J. Yan, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3055–3059.
- [71] *STOE WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [72] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [73] *OPUS V7.2*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [74] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 227–237.
- [75] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, Q. Zhu, *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 1172–1182.
- [76] C. W. Glass, A. R. Oganov, N. Hansen, *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 713–720.
- [77] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, e1360.
- [78] M. S. Kuklin, A. J. Karttunen, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 24949–24957.
- [79] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [80] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [81] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [82] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [83] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.

Supporting Information

Syntheses of metal(II) hexafluorido metallates(IV)	2
Emission spectroscopy	5
Powder X-ray diffraction	8
IR spectroscopy	16
Quantum chemical calculations	19
References	24

Syntheses of metal(II) hexafluorido metallates(IV)

Table S 1. Used starting materials and maximum synthesis temperatures used for the syntheses of metal(II) hexafluorido metallates(IV). The temperature profiles which were used for the synthesis are shown in Figure S1–S21.

Sample	Starting materials			Maximum synthesis temperature
SrSnF ₆ :Mn	SrCO ₃ (297.6 mg, 2.02 mmol)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (441.4 mg, 1.96 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (9.5 mg, 0.05 mmol)	400 °C
CdHfF ₆ :Mn	CdF ₂ (151.4, 1.01 mg)	HfO ₂ (211.4 mg, 1.00 mmol)	MnF ₄ *	450 °C
CaZrF ₆ :Mn	CaF ₂ (157.2 mg, 2.01 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (638.0 mg, 1.98 mmol)	Ca(MnO ₄) ₂ ·4H ₂ O (6.4 mg, 0.02 mmol)	450 °C
CaHfF ₆ :Mn	CaF ₂ (78.3 mg, 1.00 mmol)	HfO ₂ (199.9 mg, 0.95 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (9.6 mg, 0.05 mmol)	450 °C
CaSnF ₆ :Mn	CaF ₂ (154.4 mg, 1.97 mmol)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (446.7 mg, 1.98 mmol)	Ca(MnO ₄) ₂ ·4H ₂ O (3.0 mg, 0.01 mmol)	400 °C
“SrTiF ₆ :Mn”	SrCO ₃ (590.3 mg, 4.00 mmol)	TiS ₂ (443.0 mg, 3.96 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (10.3 mg, 0.05 mmol)	300 °C
CaGeF ₆ :Mn	CaF ₂ (236.5 mg, 3.03 mmol)	GeO ₂ (310.6 mg, 2.97 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (8.0mg, 0.04 mmol)	400 °C
CaPbF ₆ :Mn	CaF ₂ (39.2 mg, 0.50 mmol)	PbCl ₂ (137.8 mg, 0.50 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (2.3 mg, 0.01 mmol)	400 °C
CdPbF ₆ :Mn	CdCl ₂ (91.8 mg, 0.50 mmol)	PbCl ₂ (136.3 mg, 0.49 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3.1 mg, 0.02 mmol)	400 °C
MgGeF ₆ :Mn	MgF ₂ (61.2 mg, 0.98 mmol)	GeO ₂ (102.4 mg, 0.98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4.1mg, 0.02 mmol)	400 °C
BaPbF ₆ :Mn	BaF ₂ (175.9 mg, 1.01 mmol)	PbCl ₂ (275.3 mg, 0.99 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (1.5 mg, 0.01 mmol)	400 °C
ZnSnF ₆ :Mn	ZnCO ₃ (252.8 mg, 2.02 mmol)	SnCl ₂ ·2H ₂ O (442.5 mg, 1.96 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (8.0 mg, 0.04 mmol)	400 °C
ZnHfF ₆ :Mn	ZnCl ₂ (135.1 mg, 0.99 mmol)	HfO ₂ (200.5 mg, 0.95 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (11.8 mg, 0.05 mmol)	450 °C
ZnPbF ₆ :Mn	ZnCO ₃ (63.7 mg, 0.51 mmol)	PbCl ₂ (135.2 mg, 0.49 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (2.5 mg, 0.01 mmol)	400 °C
ZnZrF ₆ :Mn	ZnCO ₃ (124.5 mg, 0.99 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (316.0 mg, 0.98 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (3.6 mg, 0.02 mmol)	400 °C
MgPbF ₆ :Mn	MgF ₂ (33.1 mg, 0.53 mmol)	PbCl ₂ (136.3 mg, 0.49 mmol)	MnCl ₂ ·4H ₂ O (4.0 mg, 0.02 mmol)	400 °C
CdZrF ₆	CdF ₂ (75.3 mg, 0.50 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (161.6 mg, 0.50 mmol)	-	450 °C
CaZrF ₆	CaF ₂ (77.8 mg, 1.00 mmol)	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O (322.8 mg, 1.00 mmol)	-	450 °C
CaHfF ₆	CaF ₂ (78.7 mg, 1.01 mmol)	HfO ₂ (211.9 mg, 1.01 mmol)	-	450 °C
CaPbF ₆	CaF ₂ (79.1 mg, 0.91 mmol)	PbCl ₂ (278.3 mg, 1.00 mmol)	-	400 °C
MgHfF ₆	MgF ₂ (62.3 mg, 1.00 mmol)	HfO ₂ (210.4 mg, 1.00 mmol)	-	450 °C

*The MnF₄ was formed at the synthesis temperature by a remaining manganese compound from previous syntheses in the furnace.

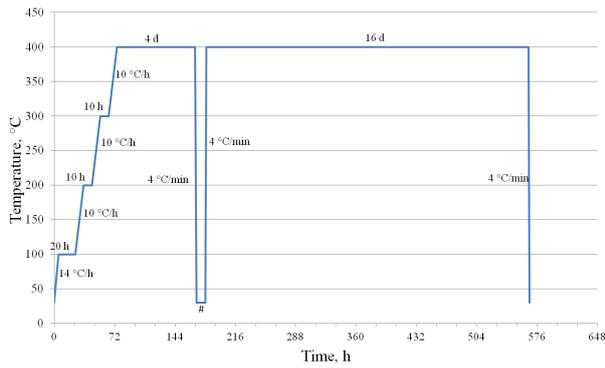


Figure S 1. Temperature profile of the synthesis of SrSnF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

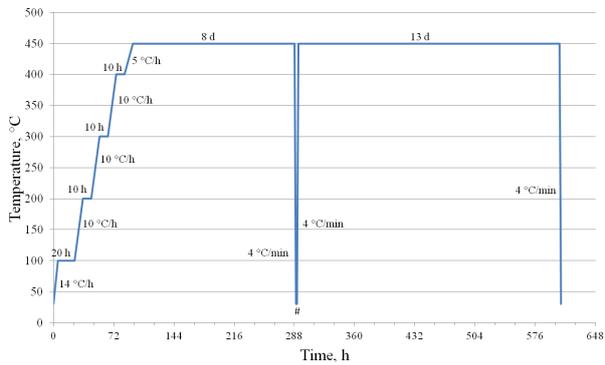


Figure S 2. Temperature profile of the synthesis of CdHfF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

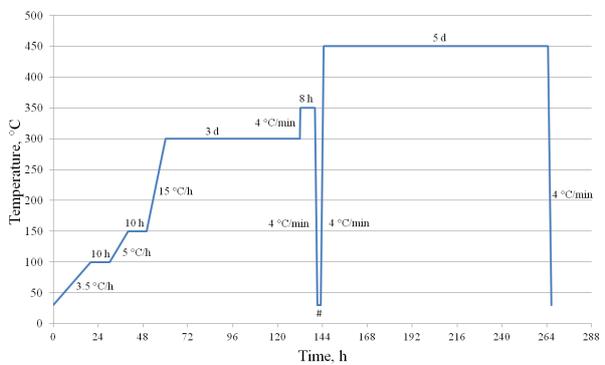


Figure S 3. Temperature profile of the synthesis of CaZrF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

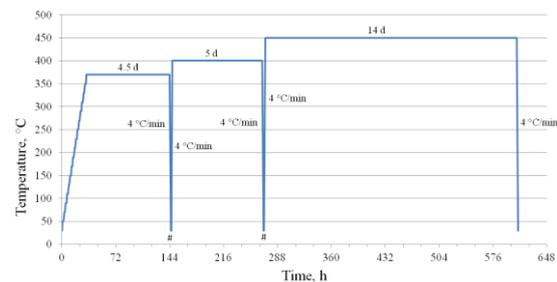


Figure S 4. Temperature profile of the synthesis of CaHfF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar. The first heating steps up to 350 °C are shown in detail in Figure S 21.

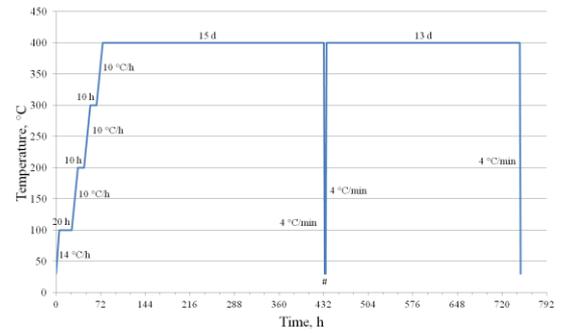


Figure S 5. Temperature profile of the synthesis of CaSnF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

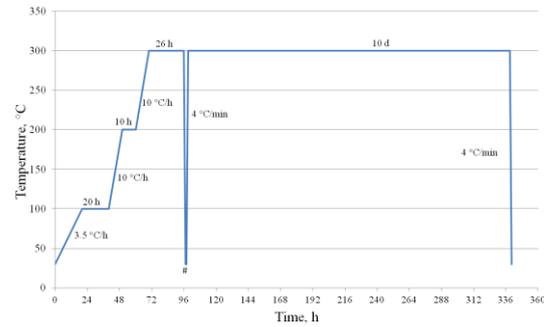


Figure S 6. Temperature profile of the synthesis of SrTiF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

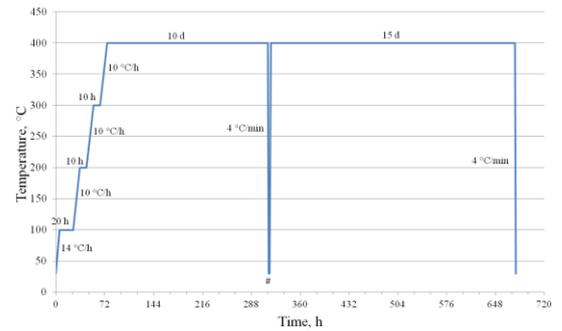


Figure S 7. Temperature profile of the synthesis of CaGeF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

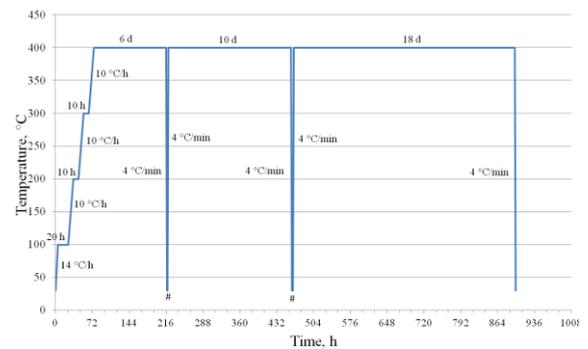


Figure S 8. Temperature profile of the synthesis of CaPbF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

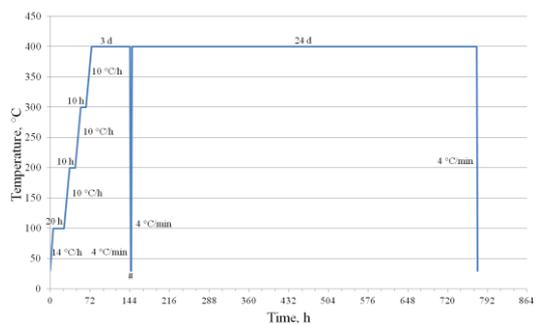


Figure S 9. Temperature profile of the synthesis of CdPbF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

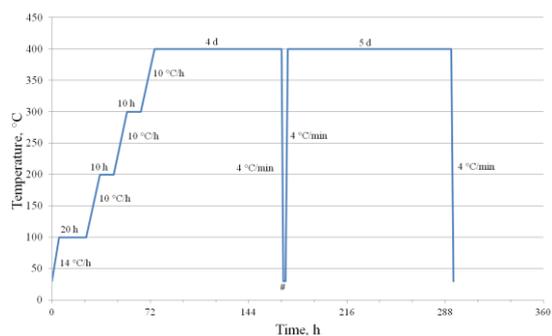


Figure S 10. Temperature profile of the synthesis of MgGeF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

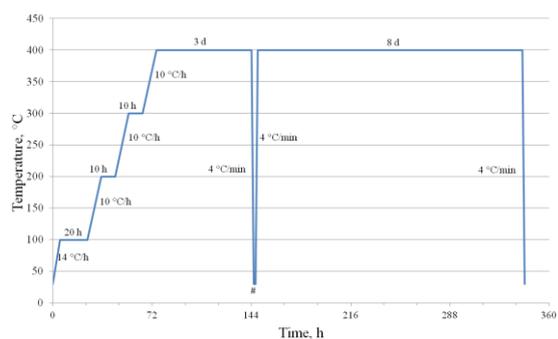


Figure S 11. Temperature profile of the synthesis of BaPbF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

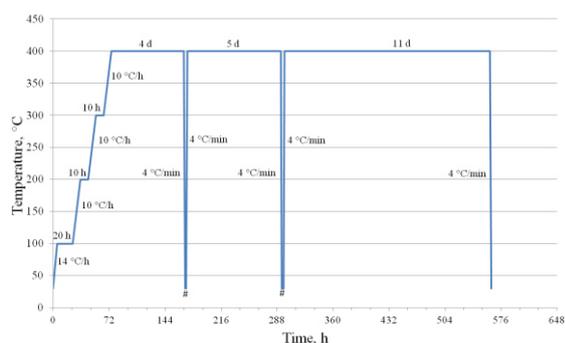


Figure S 12. Temperature profile of the synthesis of ZnSnF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

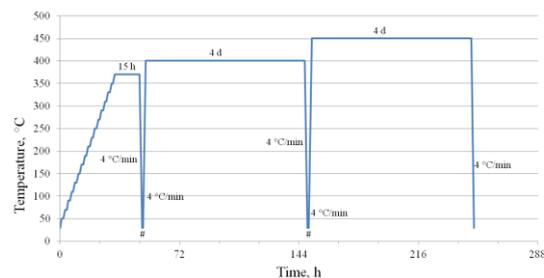


Figure S 13. Temperature profile of the synthesis of ZnHF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar. The first heating steps up to 350 °C are shown in detail in Figure S 21.

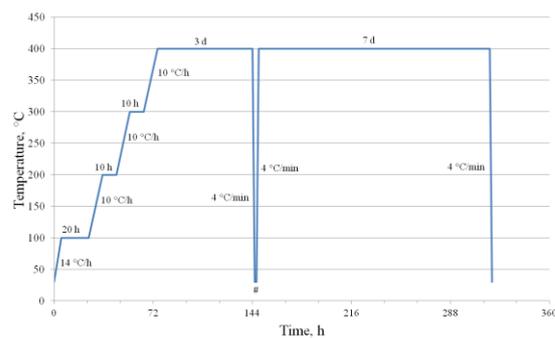


Figure S 14. Temperature profile of the synthesis of ZnPbF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

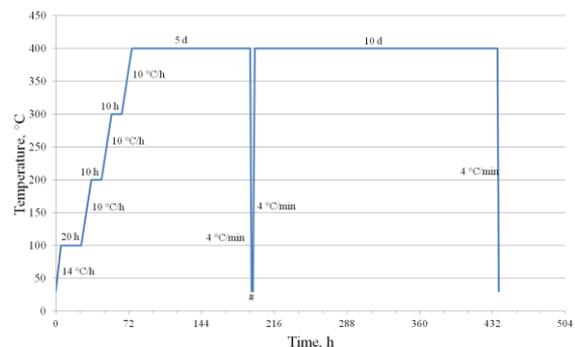


Figure S 15. Temperature profile of the synthesis of ZnZrF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

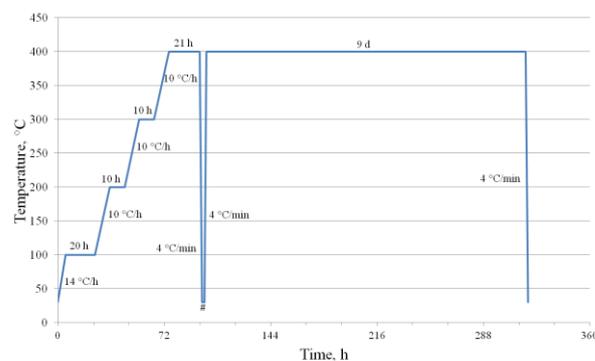


Figure S 16. Temperature profile of the synthesis of MgPbF₆:Mn. At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

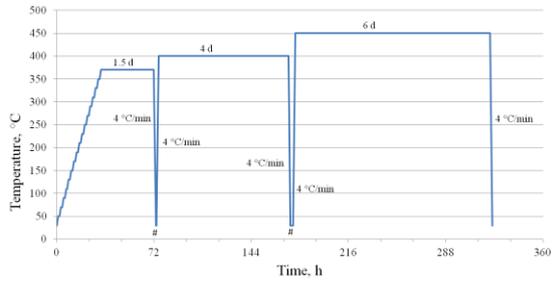


Figure S 17. Temperature profile of the synthesis of CdZrF_6 . At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar. The first heating steps up to 370 °C are shown in detail in Figure S 21.

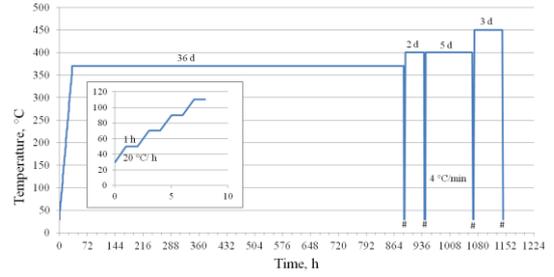


Figure S 21. Temperature profile of the synthesis of MgHfF_6 . At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar. Heating and cooling before and after the grinding was done with 4 °C/min.

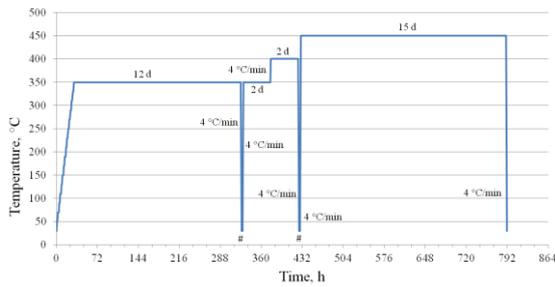


Figure S 18. Temperature profile of the synthesis of CaZrF_6 . At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar. The first heating steps up to 350 °C are shown in detail in Figure S 21.

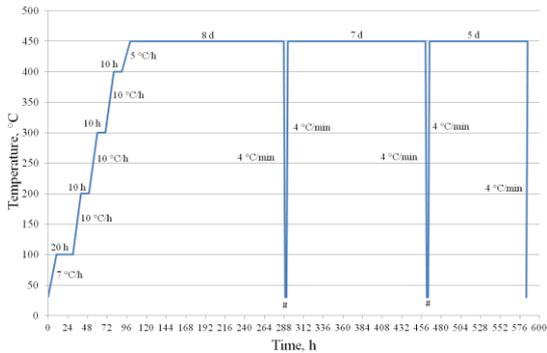


Figure S 19. Temperature profile of the synthesis of CaHfF_6 . At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

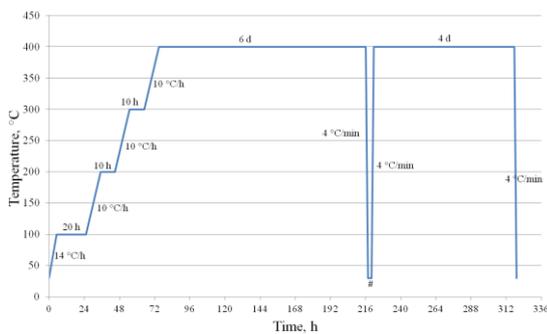


Figure S 20. Temperature profile of the synthesis of CaPbF_6 . At the point, marked with a #, the sample was ground in a glassy carbon mortar.

Emission spectroscopy

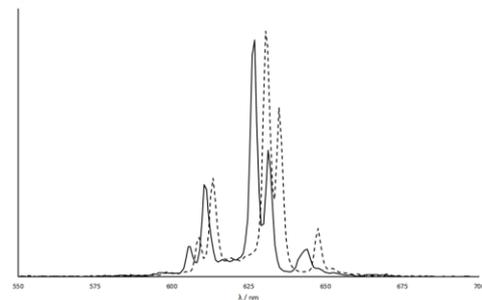


Figure S 22. Emission spectrum of $\text{SrSnF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

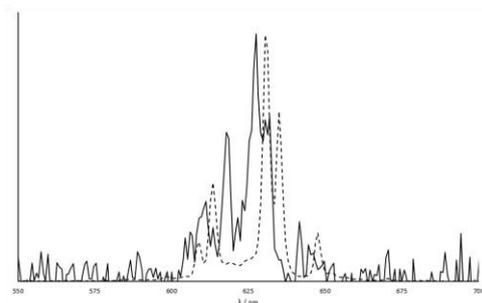


Figure S 23. Emission spectrum of $\text{CdHfF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

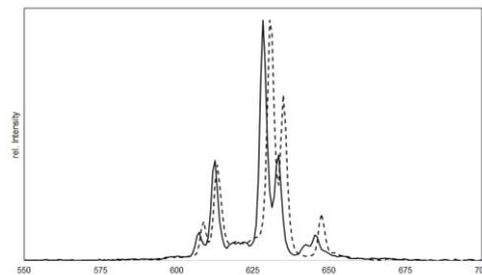


Figure S 24. Emission spectrum of $\text{CaHfF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 490 nm) compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

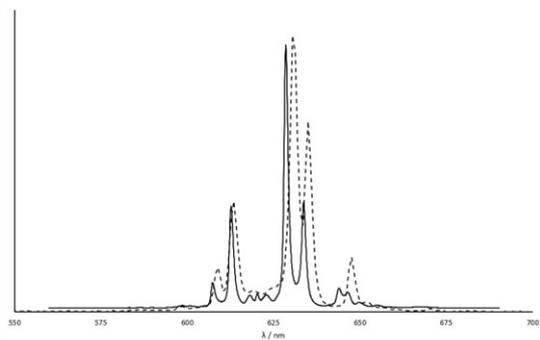


Figure S 25. Emission spectrum of $\text{CaSnF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with a 488 nm Raman laser), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

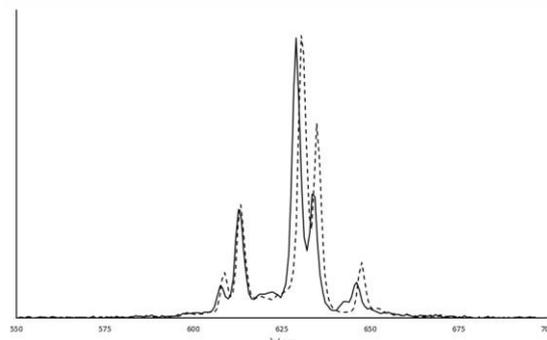


Figure S 28. Emission spectrum of $\text{CaPbF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

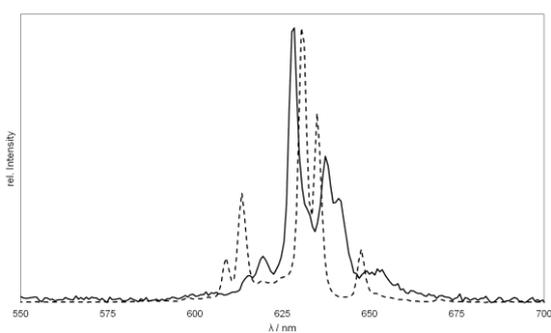


Figure S 26. Emission spectrum of $^{44}\text{SrTiF}_6:\text{Mn}^{2+}$, excited with 500 nm), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

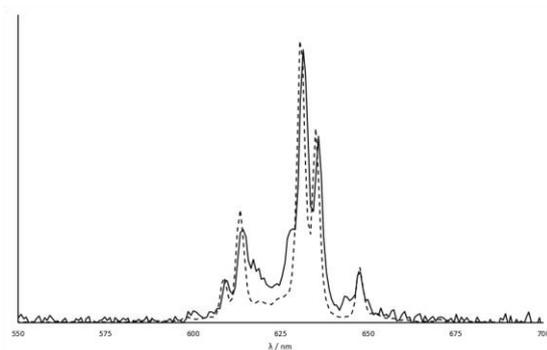


Figure S 29. Emission spectrum of $\text{CdPbF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 490 nm), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

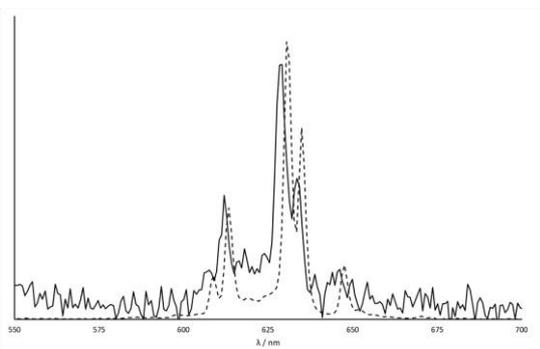


Figure S 27. Emission spectrum of $\text{CaGeF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

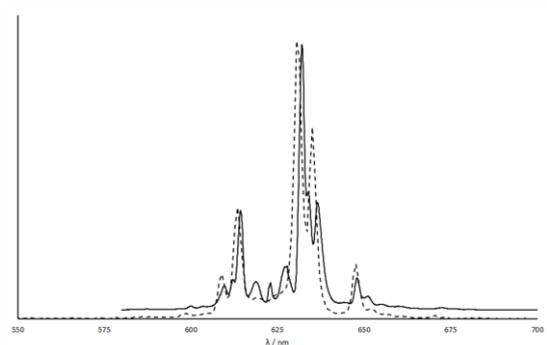


Figure S 30. Emission spectrum of $\text{MgGeF}_6:\text{Mn}$ (continuous line, excited with a 488 nm Raman laser), compared with $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

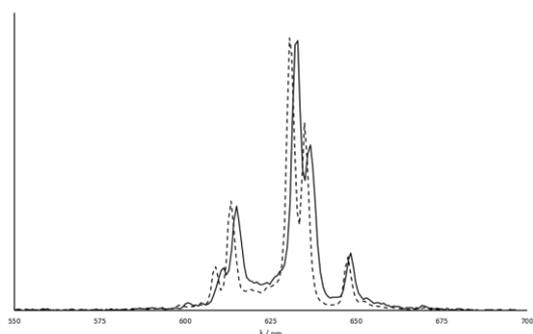


Figure S 31. Emission spectrum of BaPbF₆:Mn (continuous line, excited with 470 nm), compared with K₂SiF₆:Mn (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

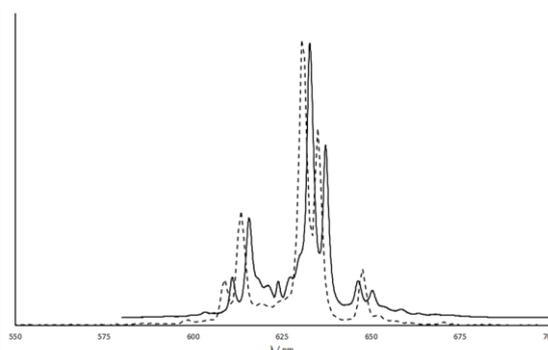


Figure S 34. Emission spectrum of ZnPbF₆:Mn (continuous line, excited with a 488 nm Raman laser), compared with K₂SiF₆:Mn (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

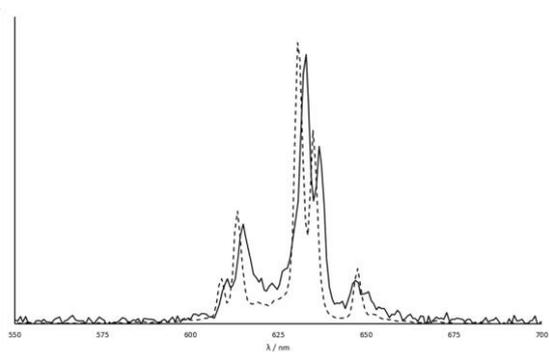


Figure S 32. Emission spectrum of ZnSnF₆:Mn (continuous line, excited with 470 nm), compared with K₂SiF₆:Mn (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

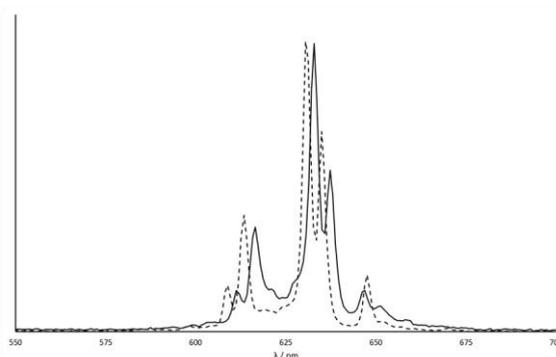


Figure S 35. Emission spectrum of ZnZrF₆:Mn (continuous line, excited with 500 nm), compared with K₂SiF₆:Mn (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

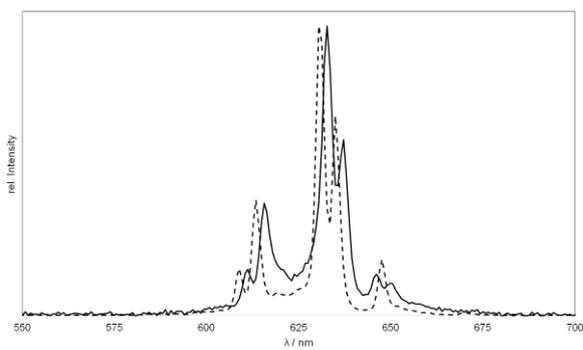


Figure S 33. Emission spectrum of ZnHF₆:Mn, excited with 500 nm, compared with K₂SiF₆:Mn (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

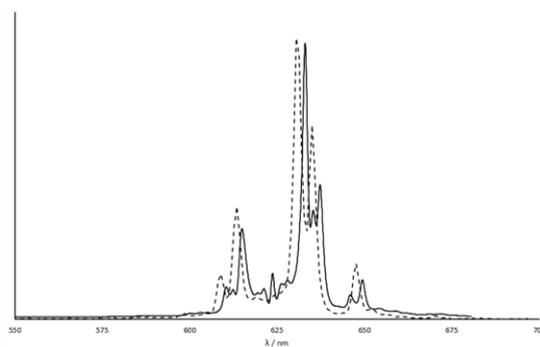


Figure S 36. Emission spectrum of MgPbF₆:Mn (continuous line, excited with a 488 nm Raman laser), compared with K₂SiF₆:Mn (dotted line). For better comparison, the maximum intensity was adjusted to each other.

Powder X-ray diffraction

If not otherwise mentioned, the powder X-ray diffraction patterns were recorded in transmission geometry using a flat foil sample holder. No sample decompositions could be observed during the measurements.

In the Rietveld refinements for the Mn-substituted compounds, no mixed-occupancy of M / Mn was refined due to the small Mn-content.

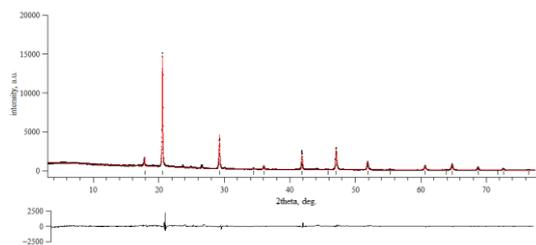


Figure S 37. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $SrSnF_6:Mn$ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 9.07$, $R_{wp} = 12.17$ (not background corrected), $S = 2.44$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter and a Legendre polynomial of the 5th degree for the modelling of the background were refined. Peak asymmetry was not necessary to be refined. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined

Table S 2. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $SrSnF_6:Mn$.

Formula	$SrSnF_6$
Molar mass / $g \cdot mol^{-1}$	320.3
Space group (No.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$a / \text{\AA}$	8.6292(18)
$V / \text{\AA}^3$	642.6(2)
Z	4
Pearson symbol	$cF32$
$\rho_{calc.} / g \cdot cm^{-3}$	3.3112
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step} / ^\circ$	3.000, 77.385, 0.015
No. of data points	4960
No. of parameters	15
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	5 Legendre polynoms
S	2.44
R_p, R_{wp}^*	9.07, 12.17
R_p, R_{wp}^{**}	38.41, 31.91
$R_B(I)$	5.62
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.40, -0.61

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 3. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for $SrSnF_6:Mn$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Sn	4a	0	0	0	0.038(12)
Sr	4b	1/2	1/2	1/2	0.031(16)
F	24e	0.222(8)	0	0	0.06(2)

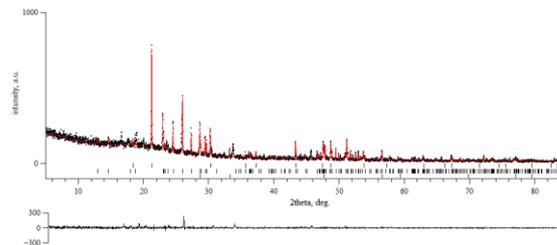


Figure S 38. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of $CdHfF_6:Mn$. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents $CdHfF_6$, the middle HfF_4 and the lower CdF_2 . The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 10.03$, $R_{wp} = 14.59$ (not background corrected), $S = 1.17$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using the Howard (Bode's rule) method. The cell parameters were refined to $a = 8.348(2)$, $V = 581.8(1) \text{\AA}^3$ in space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225).

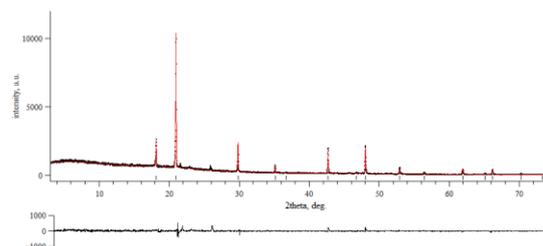


Figure S 39. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $CaZrF_6:Mn$ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.86$, $R_{wp} = 7.80$ (not background corrected), $S = 1.50$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined

Table S 4. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaZrF₆:Mn.

Formula	CaZrF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	245.3
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.4712(4)
<i>V</i> / Å ³	607.89(5)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 32
$\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	2.6801
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}}$ / °	3.000, 88.770, 0.015
No. of data points	5719
No. of parameters	11
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.50
R_p, R_{wp} *	5.86, 7.80
R_p, R_{wp} **	44.12, 29.83
$R_B(I)$	6.69
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³	0.30, -0.53

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 5. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for CaZrF₆:Mn.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} / Å ²
Zr	4 <i>a</i>	0	0	0	0.054(3)
Ca	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.057(6)
F	24 <i>e</i>	0.2348(17)	0	0	0.069(6)

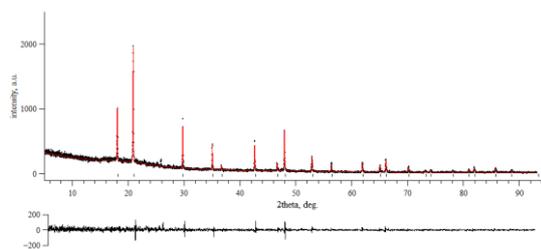


Figure S 40. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CaHfF₆:Mn after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 8.50$, $R_{wp} = 11.49$ (not background corrected), $S = 1.11$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined

Table S 6. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaHfF₆:Mn.

Formula	CaHfF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	332.6
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.4710(3)
<i>V</i> / Å ³	607.86(3)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 32
$\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	3.6339
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}}$ / °	3.000, 93.095, 0.015
No. of data points	5874
No. of parameters	11
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.11
R_p, R_{wp} *	8.50, 11.49
R_p, R_{wp} **	51.30, 40.92
$R_B(I)$	4.91
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³	0.57, -1.02

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 7. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for CaHfF₆:Mn.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} / Å ²
Hf	4 <i>a</i>	0	0	0	0.0145(14)
Ca	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.005(4)
F	24 <i>e</i>	0.2357(19)	0	0	0.031(5)

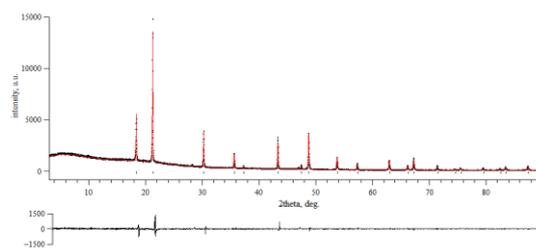


Figure S 41. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CaSnF₆:Mn after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.32$, $R_{wp} = 6.19$ (not background corrected), $S = 1.41$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. The peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined

Table S 8. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaSnF₆:Mn.

Formula	CaSnF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	272.8
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.3441(2)
<i>V</i> / Å ³	580.95(2)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 32
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.1188
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	3.000, 90.585, 0.015
No. of data points	5840
No. of parameters	11
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.41
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} *	4.32, 6.19
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} **	31.40, 21.54
<i>R</i> _B (<i>I</i>)	4.88
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.50, -0.88

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 9. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters *U*_{iso} for CaSnF₆:Mn.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} / Å ²
Sn	4 <i>a</i>	0	0	0	0.0234(6)
Ca	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.0181(12)
F	24 <i>e</i>	0.2335(10)	0	0	0.048(3)

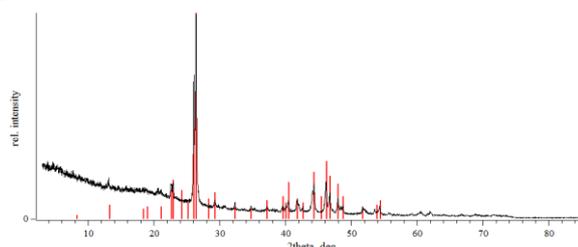


Figure S 42. Observed (black) powder X-ray pattern of "SrTiF₆:Mn". The red bars show the reflex positions of the powder pattern reported previously.^[1]

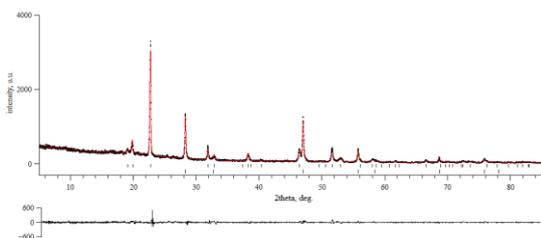


Figure S 43. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CaGeF₆:Mn after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents CaGeF₆, the lower CaF₂. The curve at the bottom represents the

difference between the observed and the calculated intensities. *R*_p = 6.87, *R*_{wp} = 9.30 (not background corrected), *S* = 1.19. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter and a Chebyshev polynomial of the 12th degree for the modelling of the background were refined. The peak asymmetry was refined using the Simpson method. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined

Table S 10. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaGeF₆:Mn.

Formula	CaGeF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	226.7
Space group (No.)	<i>R</i> $\bar{3}$ (148)
<i>a</i> / Å	5.4507(10)
<i>c</i> / Å	13.972(3)
<i>V</i> / Å ³	359.50(13)
<i>Z</i>	3
Pearson symbol	<i>hR</i> 8
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.1408
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step}$ / °	3.000, 86.985, 0.015
No. of data points	5600
No. of parameters	32
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	12 Chebyshev polynomials
<i>S</i>	1.19
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} *	6.87, 9.30
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp} **	33.15, 26.95
<i>R</i> _B (<i>I</i>)	10.41
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	0.61, -1.01
additional phase	43(1) wt.-% CaF ₂

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 11. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters *U*_{iso} for CaGeF₆:Mn.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} / Å ²
Ge	3 <i>a</i>	0	0	0	0.045(8)
Ca	3 <i>b</i>	0	0	1/2	0.024(11)
F	18 <i>f</i>	0.065(3)	0.293(3)	0.0742(13)	0.021(7)

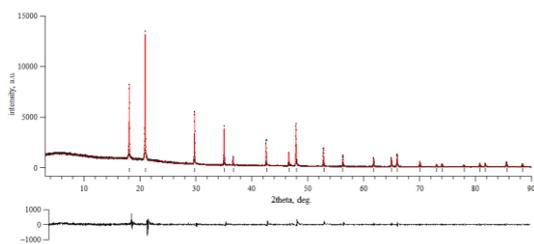


Figure S 44. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{CaPbF}_6:\text{Mn}$ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.94$, $R_{wp} = 6.75$ (not background corrected), $S = 1.42$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

Table S 12. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{CaPbF}_6:\text{Mn}$.

Formula	CaPbF_6
Molar mass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	361.3
Space group (No.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$a / \text{\AA}$	8.48789(19)
$V / \text{\AA}^3$	611.50(2)
Z	4
Pearson symbol	$cF32$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.924
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min.}}, 2\theta_{\text{max.}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3.000, 92.985, 0.015
No. of data points	6000
No. of parameters	11
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.42
R_p, R_{wp}^*	4.94, 6.75
R_p, R_{wp}^{**}	30.61, 21.31
$R_B(I)$	3.86
$\Delta\rho_{\text{max.}}, \Delta\rho_{\text{min.}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.48, -1.20

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 13. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{CaPbF}_6:\text{Mn}$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb	$4a$	0	0	0	0.0297(11)
Ca	$4b$	1/2	1/2	1/2	0.031(4)
F	$24e$	0.2391(19)	0	0	0.065(6)

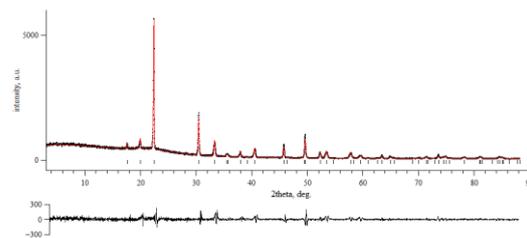


Figure S 45. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of $\text{CdPbF}_6:\text{Mn}$, measured inside a 0.3 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.37$, $R_{wp} = 7.73$ (not background corrected), $S = 1.23$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. The cell parameters were refined to $a = 5.3741(6)$, $c = 15.094(2)$, $V = 377.53(6) \text{\AA}^3$ in space group $R\bar{3}$ (No. 148).

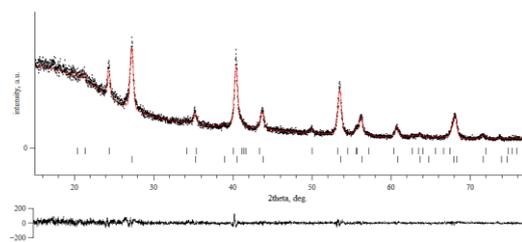


Figure S 46. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of $\text{MgGeF}_6:\text{Mn}$. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents MgGeF_6 , the lower MgF_2 . The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.53$, $R_{wp} = 5.96$ (not background corrected), $S = 1.06$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a Gaussian function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and no peak asymmetry was refined. The cell parameters were refined to $a = 5.076(3)$, $c = 13.080(10)$, $V = 291.9(2) \text{\AA}^3$ in space group $R\bar{3}$ (No. 148).

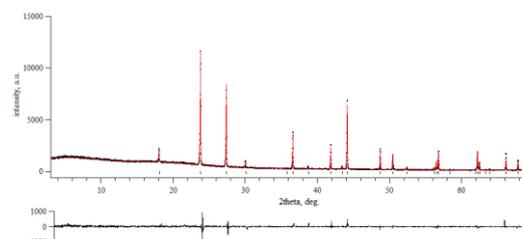


Figure S 47. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{BaPbF}_6:\text{Mn}$ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.18$, $R_{wp} = 5.71$ (not background corrected), $S = 1.34$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted

with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined

Table S 14. Selected crystallographic data and details of the structure determination of BaPbF₆:Mn.

Formula	BaPbF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	458.5
Space group (No.)	$R\bar{3}m$ (166)
a / Å	7.46808(12)
c / Å	7.52926(15)
V / Å ³	363.664(11)
Z	3
Pearson symbol	$hR8$
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	6.281
Color of the powder	colorless
T / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$, $2\theta_{step}$ / °	3.000, 70.485, 0.015
No. of data points	4500
No. of parameters	13
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.34
R_p , R_{wp} *	4.18, 5.71
R_p , R_{wp} **	28.28, 18.33
$R_B(I)$	6.28
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ / e·Å ⁻³	2.37, -2.16

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 15. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for BaPbF₆:Mn.

Atom	Position	x	y	z	U_{iso} / Å ²
Pb	$3a$	0	0	0	0.0108(14)
Ba	$3b$	0	0	1/2	0.0146(18)
F	$18h$	0.5483(10)	0.4517(10)	0.1610(19)	0.076(7)

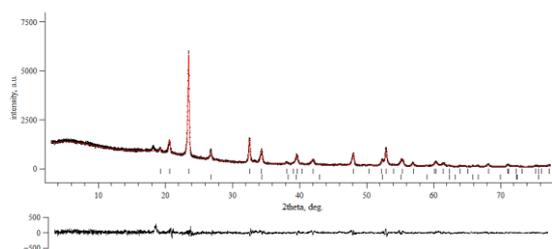


Figure S 48. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of ZnSnF₆:Mn. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents ZnSnF₆, the lower ZnF₂. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.13$, $R_{wp} = 5.64$ (not background corrected), $S = 1.29$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. The cell parameters were refined to $a = 5.2239(9)$, $c = 13.845(2)$, $V = 327.20(8)$ Å³ in space group $\bar{3}$ (No. 148).

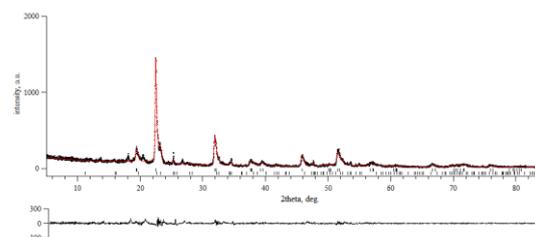


Figure S 49. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of ZnHF₆:Mn. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents ZnHF₆ and the lower HF₄. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 11.99$, $R_{wp} = 16.51$ (not background corrected), $S = 1.32$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and no peak asymmetry was refined. The cell parameters were refined to $a = 5.576(2)$, $c = 13.777(7)$, $V = 370.9(3)$ Å³ in space group $R\bar{3}$ (No. 148).

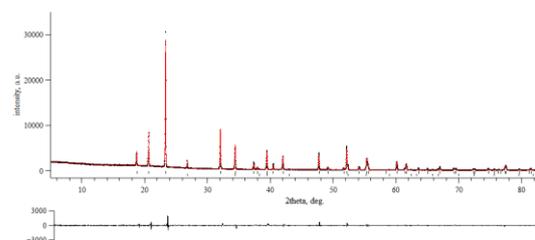


Figure S 50. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of ZnPbF₆:Mn after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents ZnPbF₆, the lower ZnF₂. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.14$, $R_{wp} = 5.83$ (not background corrected), $S = 1.52$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter and a Chebyshev polynomial of the 20th degree for the modelling of the background were refined. A manual background correction was used and no peak asymmetry was refined. All atomic coordinates were refined for ZnPbF₆ and isotropic displacement parameters were fixed.

Table S 16. Selected crystallographic data and details of the structure determination of ZnPbF₆:Mn.

Formula	ZnPbF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	386.6
Space group (No.)	$R\bar{3}$ (148)
a / Å	5.21055(10)
c / Å	14.2174(3)
V / Å ³	334.285(12)
Z	3
Pearson symbol	$hR8$
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	5.7606
Color of the powder	colorless
T / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$, $2\theta_{step}$ / °	3.000, 90.585, 0.015

No. of data points	5840
No. of parameters	37
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	20 Chebyshev polynoms
S	1.52
R_p, R_{wp}^*	4.15, 5.83
R_p, R_{wp}^{**}	18.09, 14.24
$R_B(I)$	5.16
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.71, -2.45
additional phase	13.3(5) wt.-% ZnF ₂

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 17. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for ZnPbF₆:Mn.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Zn	3a	0	0	0	0.02
Pb	3b	0	0	1/2	0.02
F	18f	0.0412(17)	0.3340(18)	0.0826(6)	0.03

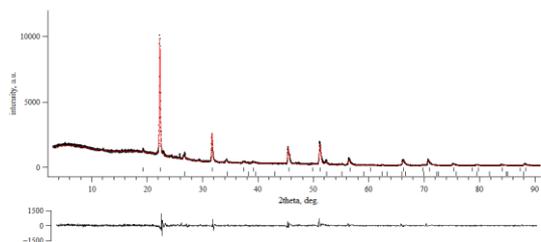


Figure S 51. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of ZnZrF₆:Mn after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents ZnZrF₆, the lower ZnF₂. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.63$, $R_{wp} = 8.22$ (not background corrected), $S = 1.97$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. Atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined for ZnZrF₆.

Table S 18. Selected crystallographic data and details of the structure determination of ZnZrF₆:Mn.

Formula	ZnZrF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	270.6
Space group (No.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$a / \text{\AA}$	7.972(3)
$V / \text{\AA}^3$	506.6(3)
Z	4
Pearson symbol	$cF32$
$\rho_{calc.} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.5477
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step} / ^\circ$	3.000, 92.985, 0.015
No. of data points	6000
No. of parameters	16
No. of restraints	0

No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.97
R_p, R_{wp}^*	5.63, 8.22
R_p, R_{wp}^{**}	40.60, 30.65
$R_B(I)$	9.08
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.20, -3.52
additional phase	13(1) wt.-% ZnF ₂

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 19. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for ZnZrF₆:Mn.

Atom	Position	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Zr	4a	0	0	0	0.031(4)
Zn	4b	1/2	1/2	1/2	0.036(6)
F	24e	0.254(5)	0	0	0.052(6)

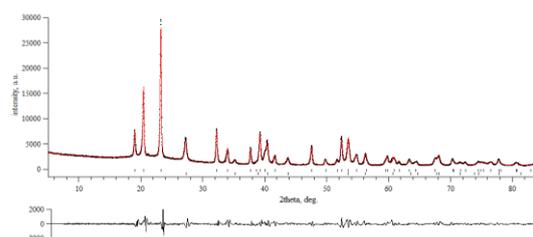


Figure S 52. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of MgPbF₆:Mn measured inside a 0.5 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents MgGeF₆, the lower MgF₂. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.562$, $R_{wp} = 6.33$ (not background corrected), $S = 2.73$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. The background was fitted manually and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. The cell parameters were refined to $a = 5.2686(7)$, $c = 13.967(3)$, $V = 335.77(9) \text{\AA}^3$ in space group $R\bar{3}$ (No. 148).

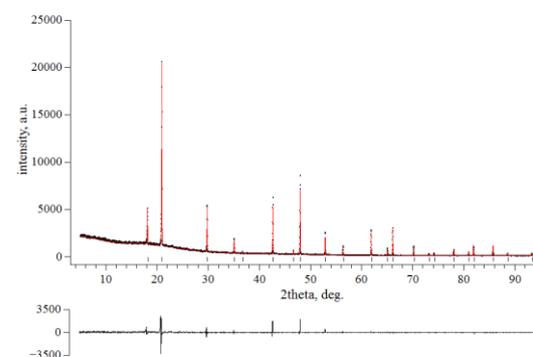


Figure S 53. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CaZrF₆ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.65$, $R_{wp} = 8.99$ (not background corrected), $S = 2.12$. In

the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and it was not necessary to refine the asymmetry. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

Table S 20. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaZrF₆.

Formula	CaZrF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	245.3
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.47463(17)
<i>V</i> / Å ³	608.64(2)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 32
$\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	2.6768
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}$, $2\theta_{\text{max}}$, $2\theta_{\text{step}}$ / °	5.015, 94.745, 0.015
No. of data points	5983
No. of parameters	10
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	2.21
R_p , R_{wp} *	5.65, 8.99
R_p , R_{wp} **	43.75, 32.36
$R_B(I)$	7.50
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³	0.48, -0.68

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 21. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for CaZrF₆:Mn.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} / Å ²
Zr	4 <i>a</i>	0	0	0	0.0096(16)
Ca	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.012(3)
F	24 <i>e</i>	0.2369(16)	0	0	0.030(4)

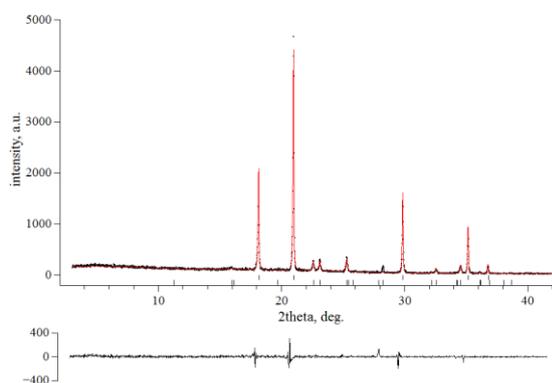


Figure S 54. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CaHfF₆ after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the

bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 9.70$, $R_{\text{wp}} = 13.58$ (not background corrected), $S = 1.16$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined CaHfF₆, those for HfF₄ were fixed.

Table S 22. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaHfF₆.

Formula	CaHfF ₆
Molar mass / g·mol ⁻¹	332.6
Space group (No.)	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225)
<i>a</i> / Å	8.4598(2)
<i>V</i> / Å ³	605.46(3)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>cF</i> 32
$\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³	3.6518
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}$, $2\theta_{\text{max}}$, $2\theta_{\text{step}}$ / °	3.000, 89.985, 0.015
No. of data points	5800
No. of parameters	17
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.16
R_p , R_{wp} *	9.70, 13.58
R_p , R_{wp} **	26.53, 26.29
$R_B(I)$	5.25
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³	0.49, -1.01
additional phase	16.0(6) % HfF ₄

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 23. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for CaHfF₆:Mn.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} / Å ²
Hf	4 <i>a</i>	0	0	0	0.0312(12)
Ca	4 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2	0.030(3)
F	24 <i>e</i>	0.2383(16)	0	0	0.050(5)

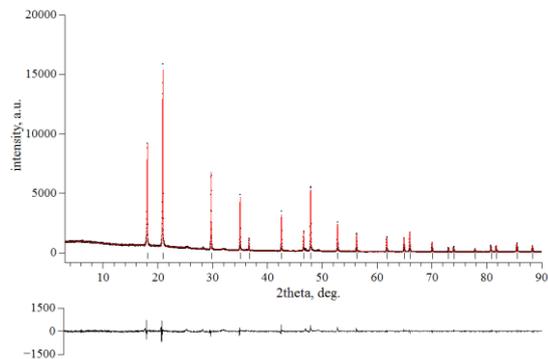


Figure S 55. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of CaPbF_6 after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.53$, $R_{wp} = 7.67$ (not background corrected), $S = 1.47$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter and a Legendre polynomial of the 15th degree for the modeling of the background were refined. The peak asymmetry was refined using a divergence correction and all atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

Table S 24. Selected crystallographic data and details of the structure determination of CaPbF_6 .

Formula	CaPbF_6
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	361.3
Space group (No.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$a / \text{\AA}$	8.4924(2)
$V / \text{\AA}^3$	612.48(2)
Z	4
Pearson symbol	$cF32$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.9177
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3.000, 90.585, 0.015
No. of data points	5840
No. of parameters	26
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	15 Legendre polynoms
S	1.47
R_p, R_{wp}^*	5.53, 7.67
R_p, R_{wp}^{**}	22.80, 18.35
$R_B(I)$	3.71
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.51, -0.65

* not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors.

Table S 25. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for CaPbF_6 :Mn.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb	4a	0	0	0	0.0229(12)
Ca	4b	1/2	1/2	1/2	0.023(4)
F	24e	0.239(2)	0	0	0.060(6)

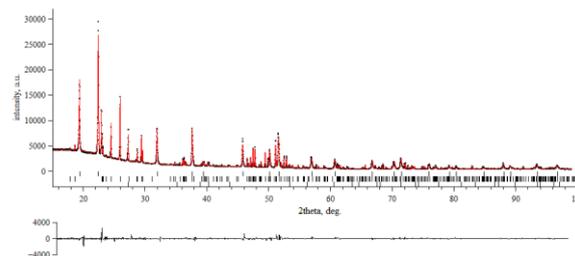


Figure S 56. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of MgHfF_6 after Rietveld refinement. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace presents MgHfF_6 , the middle HfF_4 , and the lower MgF_2 . The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 3.61$, $R_{wp} = 5.20$ (not background corrected), $S = 1.98$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined, except for the isotropic displacement parameters of the atoms in HfF_4 and the Mg and F atoms in MgHfF_6 . Overall, 48 parameters were used in the Rietveld refinement of the heterogeneous mixture. The sample contains of 50 wt.-% MgHfF_6 , 28(1) wt.-% HfF_4 and 22(2) wt.-% MgF_2 .

Table S 26. Selected crystallographic data and details of the structure determination of MgHfF_6 .

Formula	MgHfF_6
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	316.8
Space group (No.)	$Fm\bar{3}m$ (225)
$a / \text{\AA}$	7.9183(2)
$V / \text{\AA}^3$	496.46(2)
Z	4
Pearson symbol	$cF32$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.2382
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	15.005, 99.035, 0.015
No. of data points	5603
No. of parameters	48
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.99
R_p, R_{wp}^*	3.62, 5.24
R_p, R_{wp}^{**}	15.80, 14.39

$R_B(I)$	5.23
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.87, -1.47
additional phases	28(1) % HfF ₄ , 22(2) % MgF ₂

** not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

Table S 27. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for MgHfF₆.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Mg	4b	1/2	1/2	1/2	$U_{\text{iso}}(\text{F})$
Hf	4a	0	0	0	0.0133(11)
F	24e	0.2546(13)	0	0	0.019(3)

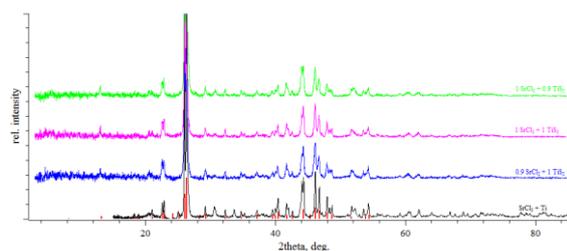


Figure S 57. Powder X-ray diffraction patterns of "SrTiF₆". In red the reflex positions from the literature are given.^[1]

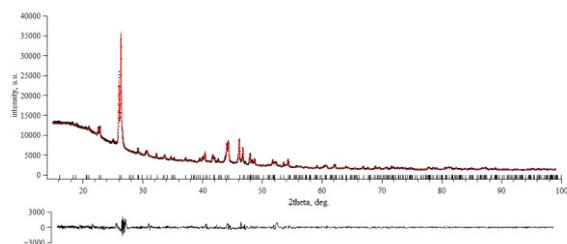


Figure S 58. Le-Bail fit of the powder X-ray pattern of "SrTiF₆". The space group $P\bar{1}$ was chosen with the restriction $a = b$. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 2.41$, $R_{wp} = 3.61$ (not background corrected), $S = 2.23$.

IR spectroscopy

Table S 28. Vibration modes of the synthesized phosphors and CdZrF₆. The vibration mode with the highest intensity belongs to the stretching vibration (F_{1u}) of the $[M^IVF_6]^{2-}$ anion.^[2] If observed, the stretching vibration of the $[\text{MnF}_6]^{2-}$ anion occurs at around 620 cm^{-1} .^[3] The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond and the signals at 2851 and 2922 cm^{-1} are due to residues from the cleaning tissue, and are not listed in this Table. The corresponding spectra are shown in Figure 2 and Figure S59-77.

Compound	Wavenumber cm^{-1}
SrSnF ₆ :Mn	454 (weak), 565
CdHfF ₆ :Mn	496
CaZrF ₆ :Mn	502
CaHfF ₆ :Mn	492
CaSnF ₆ :Mn	573
"SrTiF ₆ :Mn"	424, 447, 480, 532, 577, 649
CaGeF ₆ :Mn	612
CaPbF ₆ :Mn	512, 638 (weak)
CdPbF ₆ :Mn	504
MgGeF ₆ :Mn	450, 640 (weak)
BaPbF ₆ :Mn	479, 616 (weak)
ZnSnF ₆ :Mn	573
ZnHfF ₆ :Mn	502
ZnPbF ₆ :Mn	506
ZnZrF ₆ :Mn	512
MgPbF ₆ :Mn	449, 536
CdZrF ₆	498
CaPbF ₆	522
CaZrF ₆	492
CaHfF ₆	490

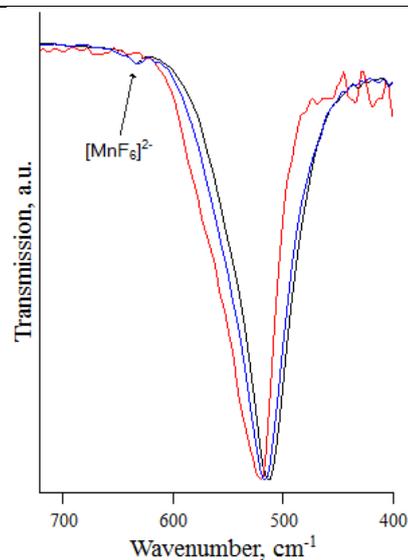


Figure S 59. A section of the infrared spectra of two different samples of CaPbF₆:Mn (black and blue) and CaPbF₆ (red).

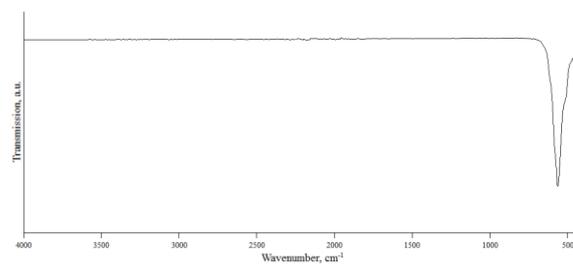


Figure S 60. Infrared spectrum of SrSnF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

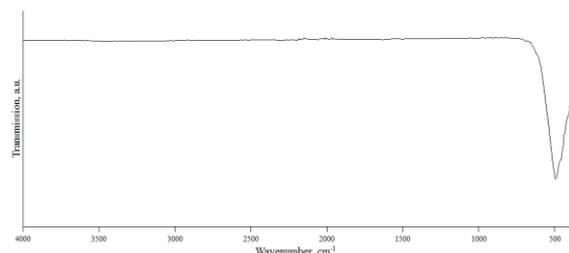


Figure S 61. Infrared spectrum of CdHfF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

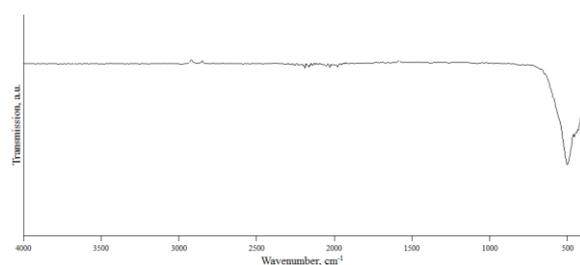


Figure S 62. Infrared spectrum of CaZrF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

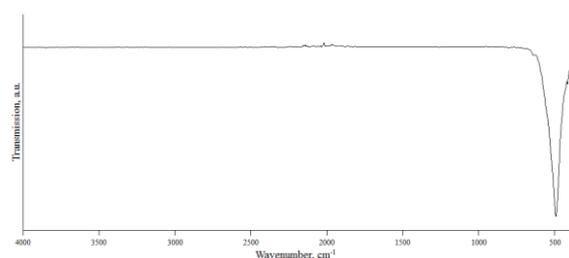


Figure S 63. Infrared spectrum of CaHfF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

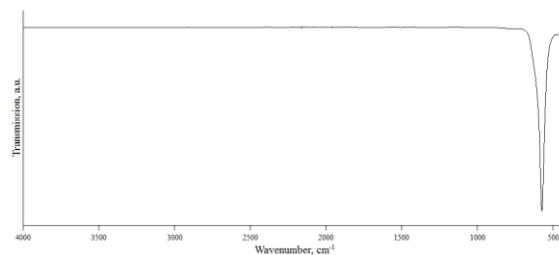


Figure S 64. Infrared spectrum of CaSnF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

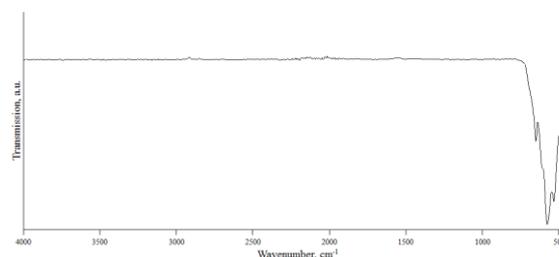


Figure S 65. Infrared spectrum of "SrTiF₆:Mn" measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

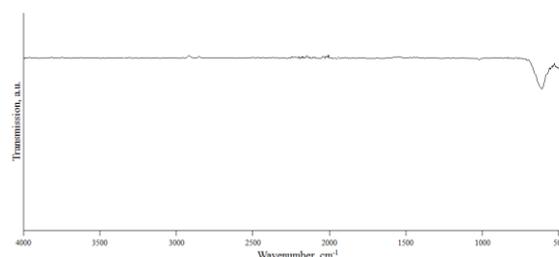


Figure S 66. Infrared spectrum of CaGeF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

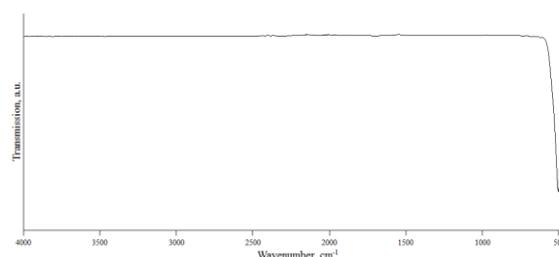


Figure S 67. Infrared spectrum of CdPbF₆:Mn measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm⁻¹ are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm⁻¹ is due to the absorption of the diamond.

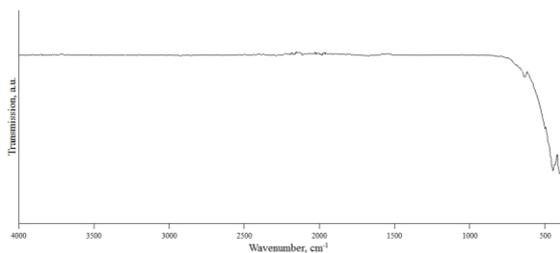


Figure S 68. Infrared spectrum of $\text{MgGeF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

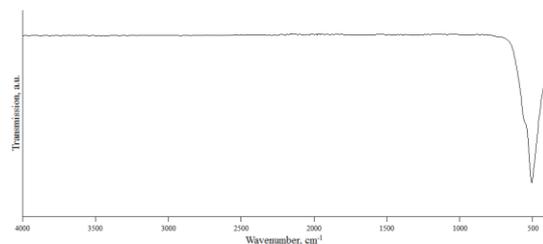


Figure S 72. Infrared spectrum of $\text{ZnPbF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

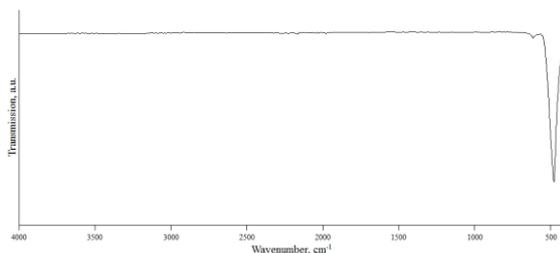


Figure S 69. Infrared spectrum of $\text{BaPbF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

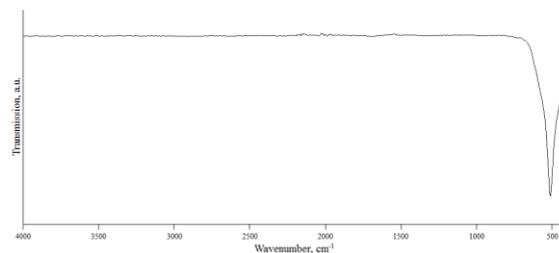


Figure S 73. Infrared spectrum of $\text{ZnZrF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

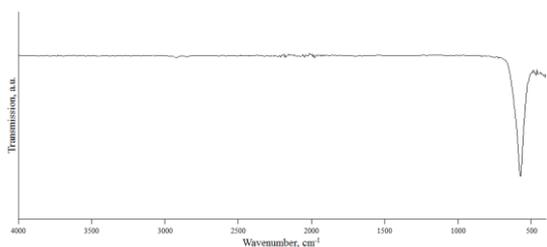


Figure S 70. Infrared spectrum of $\text{ZnSnF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

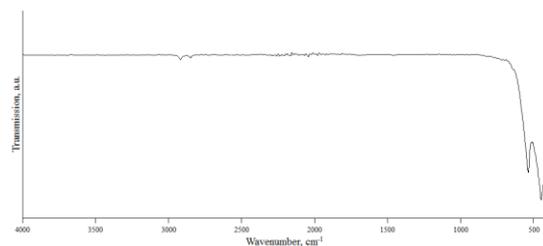


Figure S 74. Infrared spectrum of $\text{MgPbF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

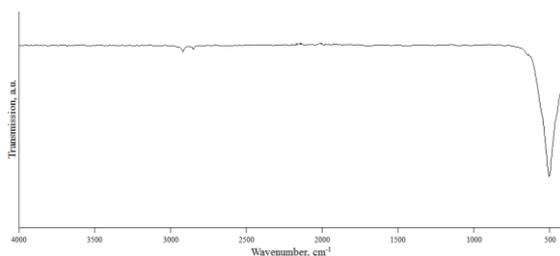


Figure S 71. Infrared spectrum of $\text{ZnHF}_6:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

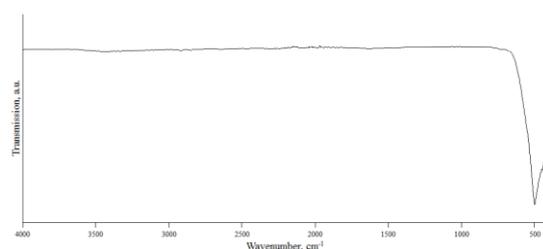


Figure S 75. Infrared spectrum of CdZrF_6 measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the

limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

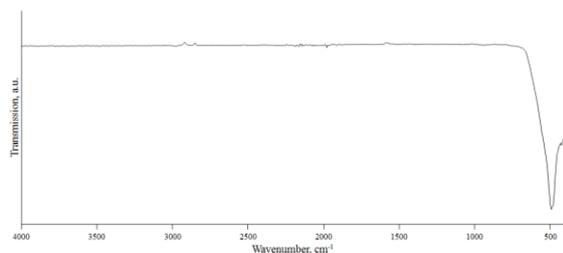


Figure S 76. Infrared spectrum of CaZrF_6 measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

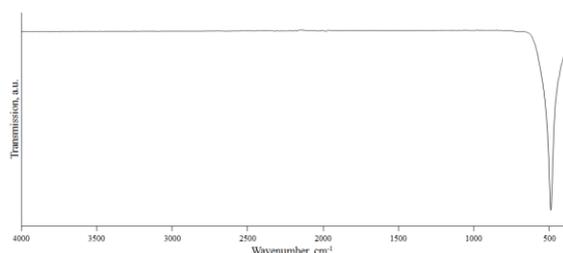


Figure S 77. Infrared spectrum of CaHfF_6 measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

Quantum chemical calculations

Optimized geometries of the lowest-energy “ SrTiF_6 ” crystal structures in CIF format

Cubic “ SrTiF_6 ” in NaSbF_6 -type crystal structure ($Fm\bar{3}m$)

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 8.6182456133
_cell_length_b 8.6182456133
_cell_length_c 8.6182456133
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 90.0000000000
_cell_angle_gamma 90.0000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "F 4/m -3 2/m"
_symmetry_Int_Tables_number 225
_space_group.reference_setting '225:-F 4 2 3'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 x,-y,-z
3 -x,y,-z
4 -x,-y,z
5 y,z,x
6 y,-z,-x
7 -y,z,-x
8 -y,-z,x
9 z,x,y
10 z,-x,-y

11 -z,x,-y
12 -z,-x,y
13 -y,-x,-z
14 -y,x,z
15 y,-x,z
16 y,x,-z
17 -x,-z,-y
18 -x,z,y
19 x,-z,y
20 x,z,-y
21 -z,-y,-x
22 -z,y,x
23 z,-y,x
24 z,y,-x
25 -x,-y,-z
26 -x,y,z
27 x,-y,z
28 x,y,-z
29 -y,-z,-x
30 -y,z,x
31 y,-z,x
32 y,z,-x
33 -z,-x,-y
34 -z,x,y
35 z,-x,y
36 z,x,-y
37 y,x,z
38 y,-x,-z
39 -y,x,-z
40 -y,-x,z
41 x,z,y
42 x,-z,-y
43 -x,z,-y
44 -x,-z,y
45 z,y,x
46 z,-y,-x
47 -z,y,-x
48 -z,-y,x
49 x,y+1/2,z+1/2
50 x,-y+1/2,-z+1/2
51 -x,y+1/2,-z+1/2
52 -x,-y+1/2,z+1/2
53 y,z+1/2,x+1/2
54 y,-z+1/2,-x+1/2
55 -y,z+1/2,-x+1/2
56 -y,-z+1/2,x+1/2
57 z,x+1/2,y+1/2
58 z,-x+1/2,-y+1/2
59 -z,x+1/2,-y+1/2
60 -z,-x+1/2,y+1/2
61 -y,-x+1/2,-z+1/2
62 -y,x+1/2,z+1/2
63 y,-x+1/2,z+1/2
64 y,x+1/2,-z+1/2
65 -x,-z+1/2,-y+1/2
66 -x,z+1/2,y+1/2
67 x,-z+1/2,y+1/2
68 x,z+1/2,-y+1/2
69 -z,-y+1/2,-x+1/2
70 -z,y+1/2,x+1/2
71 z,-y+1/2,x+1/2
72 z,y+1/2,-x+1/2
73 -x,-y+1/2,-z+1/2
74 -x,y+1/2,z+1/2
75 x,-y+1/2,z+1/2
76 x,y+1/2,-z+1/2
77 -y,-z+1/2,-x+1/2
78 -y,z+1/2,x+1/2
79 y,-z+1/2,x+1/2
80 y,z+1/2,-x+1/2
81 -z,-x+1/2,-y+1/2
82 -z,x+1/2,y+1/2
83 z,-x+1/2,y+1/2
84 z,x+1/2,-y+1/2
85 y,x+1/2,z+1/2
86 y,-x+1/2,-z+1/2
87 -y,x+1/2,-z+1/2
88 -y,-x+1/2,z+1/2
89 x,z+1/2,y+1/2
90 x,-z+1/2,-y+1/2
91 -x,z+1/2,-y+1/2
92 -x,-z+1/2,y+1/2
93 z,y+1/2,x+1/2
94 z,-y+1/2,-x+1/2
95 -z,y+1/2,-x+1/2
96 -z,-y+1/2,x+1/2

```

97 x+1/2,y,z+1/2
98 x+1/2,-y,-z+1/2
99 -x+1/2,y,-z+1/2
100 -x+1/2,-y,z+1/2
101 y+1/2,z,x+1/2
102 y+1/2,-z,-x+1/2
103 -y+1/2,z,-x+1/2
104 -y+1/2,-z,x+1/2
105 z+1/2,x,y+1/2
106 z+1/2,-x,-y+1/2
107 -z+1/2,x,-y+1/2
108 -z+1/2,-x,y+1/2
109 -y+1/2,-x,-z+1/2
110 -y+1/2,x,z+1/2
111 y+1/2,-x,z+1/2
112 y+1/2,x,-z+1/2
113 -x+1/2,-z,-y+1/2
114 -x+1/2,z,y+1/2
115 x+1/2,-z,y+1/2
116 x+1/2,z,-y+1/2
117 -z+1/2,-y,-x+1/2
118 -z+1/2,y,x+1/2
119 z+1/2,-y,x+1/2
120 z+1/2,y,-x+1/2
121 -x+1/2,-y,-z+1/2
122 -x+1/2,y,z+1/2
123 x+1/2,-y,z+1/2
124 x+1/2,y,-z+1/2
125 -y+1/2,-z,-x+1/2
126 -y+1/2,z,x+1/2
127 y+1/2,-z,x+1/2
128 y+1/2,z,-x+1/2
129 -z+1/2,-x,-y+1/2
130 -z+1/2,x,y+1/2
131 z+1/2,-x,y+1/2
132 z+1/2,x,-y+1/2
133 y+1/2,x,z+1/2
134 y+1/2,-x,-z+1/2
135 -y+1/2,x,-z+1/2
136 -y+1/2,-x,z+1/2
137 x+1/2,z,y+1/2
138 x+1/2,-z,-y+1/2
139 -x+1/2,z,-y+1/2
140 -x+1/2,-z,y+1/2
141 z+1/2,y,x+1/2
142 z+1/2,-y,-x+1/2
143 -z+1/2,y,-x+1/2
144 -z+1/2,-y,x+1/2
145 x+1/2,y+1/2,z
146 x+1/2,-y+1/2,-z
147 -x+1/2,y+1/2,-z
148 -x+1/2,-y+1/2,z
149 y+1/2,z+1/2,x
150 y+1/2,-z+1/2,-x
151 -y+1/2,z+1/2,-x
152 -y+1/2,-z+1/2,x
153 z+1/2,x+1/2,y
154 z+1/2,-x+1/2,-y
155 -z+1/2,x+1/2,-y
156 -z+1/2,-x+1/2,y
157 -y+1/2,-x+1/2,-z
158 -y+1/2,x+1/2,z
159 y+1/2,-x+1/2,z
160 y+1/2,x+1/2,-z
161 -x+1/2,-z+1/2,-y
162 -x+1/2,z+1/2,y
163 x+1/2,-z+1/2,y
164 x+1/2,z+1/2,-y
165 -z+1/2,-y+1/2,-x
166 -z+1/2,y+1/2,x
167 z+1/2,-y+1/2,x
168 z+1/2,y+1/2,-x
169 -x+1/2,-y+1/2,-z
170 -x+1/2,y+1/2,z
171 x+1/2,-y+1/2,z
172 x+1/2,y+1/2,-z
173 -y+1/2,-z+1/2,-x
174 -y+1/2,z+1/2,x
175 y+1/2,-z+1/2,x
176 y+1/2,z+1/2,-x
177 -z+1/2,-x+1/2,-y
178 -z+1/2,x+1/2,y
179 z+1/2,-x+1/2,y
180 z+1/2,x+1/2,-y
181 y+1/2,x+1/2,z
182 y+1/2,-x+1/2,-z

```

```

183 -y+1/2,x+1/2,-z
184 -y+1/2,-x+1/2,z
185 x+1/2,z+1/2,y
186 x+1/2,-z+1/2,-y
187 -x+1/2,z+1/2,-y
188 -x+1/2,-z+1/2,y
189 z+1/2,y+1/2,x
190 z+1/2,-y+1/2,-x
191 -z+1/2,y+1/2,-x
192 -z+1/2,-y+1/2,x

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Sr1 Sr 4 b 0.50000 0.50000 1.00000
Ti1 Ti 4 a 0.00000 0.00000 0.00000 1.00000
F1 F 24 e 0.78252 0.00000 0.00000 1.00000

```

end of cif

Orthorhombic crystal structure in space group *Iba*2

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 9.8270425383
_cell_length_b 9.6040492249
_cell_length_c 9.6254908947
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 90.0000000000
_cell_angle_gamma 90.0000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "I b a 2"
_symmetry_Int_Tables_number 45
_space_group.reference_setting '045:I 2 -2c'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

```

```

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -x,-y,z
3 -x,y,z+1/2
4 x,-y,z+1/2
5 x+1/2,y+1/2,z+1/2
6 -x+1/2,-y+1/2,z+1/2
7 -x+1/2,y+1/2,z
8 x+1/2,-y+1/2,z

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Sr1 Sr 8 c 0.71520 0.52736 0.02948 1.00000
Ti1 Ti 8 c -0.02774 0.25827 0.24459 1.00000
F1 F 8 c 0.02518 0.13379 0.09791 1.00000
F2 F 8 c 0.10901 0.18713 0.35325 1.00000
F3 F 8 c -0.09998 0.37405 0.37731 1.00000
F4 F 8 c 0.08814 0.38930 0.17243 1.00000
F5 F 8 c 0.82972 0.30816 0.11786 1.00000
F6 F 8 c 0.85575 0.10785 0.30117 1.00000

```

end of cif

Trigonal crystal structure in space group *R*3

```

data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a 13.6668055359
_cell_length_b 13.6668055359
_cell_length_c 8.4597631650
_cell_angle_alpha 90.0000000000
_cell_angle_beta 90.0000000000

```

```

_cell_angle_gamma 120.000000000

_symmetry_space_group_name_H-M "R 3 (hexagonal axes)"
_symmetry_Int_Tables_number 146
_space_group.reference_setting '146:R 3'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 -y,x-y,z
3 -x+y,-x,z
4 x+1/3,y+2/3,z+2/3
5 -y+1/3,x-y+2/3,z+2/3
6 -x+y+1/3,-x+2/3,z+2/3
7 x+2/3,y+1/3,z+1/3
8 -y+2/3,x-y+1/3,z+1/3
9 -x+y+2/3,-x+1/3,z+1/3

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
Sr1 Sr 3 a 0.00000 0.00000 0.83171 1.00000
Sr2 Sr 9 b 0.65655 0.79862 0.11157 1.00000
Ti1 Ti 9 b 0.49400 -0.02332 0.26728 1.00000
Ti2 Ti 3 a 0.00000 0.00000 0.23971 1.00000
F1 F 9 b 0.59573 0.12355 0.21194 1.00000
F2 F 9 b 0.59797 -0.06981 0.23513 1.00000
F3 F 9 b 0.37844 0.82841 0.31759 1.00000
F4 F 9 b 0.85520 0.67446 0.14778 1.00000
F5 F 9 b 0.37651 0.01603 0.27821 1.00000
F6 F 9 b 0.44226 -0.05905 0.05497 1.00000
F7 F 9 b 0.25637 0.71980 0.02081 1.00000
F8 F 9 b 0.07739 -0.04878 0.09649 1.00000

# end of cif

```

Simulated powder X-ray patterns of the lowest-energy “SrTiF₆” crystal structures

Simulated using the Vesta software with Cu-Kα₁ radiation (λ = 1.5406 Å).^[4]

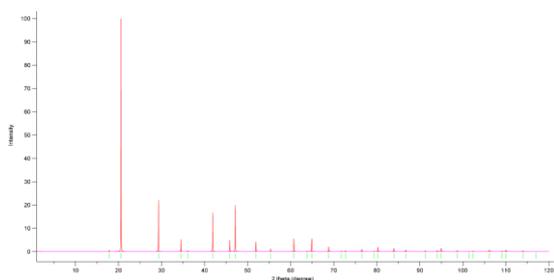


Figure S 78 Simulated powder X-ray pattern of the cubic “SrTiF₆” crystal structure in space group *Fm-3m*.

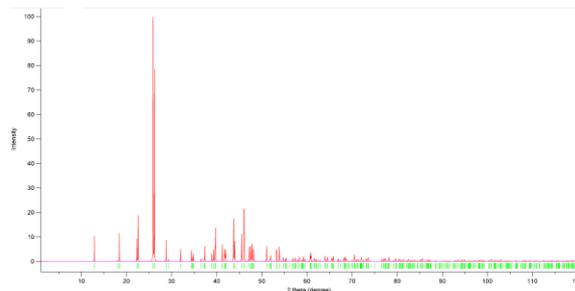


Figure S 79 Simulated powder X-ray pattern of the orthorhombic “SrTiF₆” crystal structure in space group *Iba2*.

USPEX input file for the “SrTiF₆” crystal structure prediction.

The USPEX input below is given for the composition [Sr]₄[TiF₆]₄. Other compositions can be studied by changing the *numSpecies* keyword. Sr atoms are represented with He in the input as a work-around for effective core potential notation in CRYSTAL. Please see the CRYSTAL/USPEX interface at https://github.com/MikhailKuklin/Interface_USPEX9.4.4_CRYSTAL for more details.

```

*****
*           TYPE OF RUN AND SYSTEM           *
*****
USPEX : calculationMethod (USPEX, VCNEB, META)
310   : calculationType (dimension: 0-3; molecule:
0/1; varcomp: 0/1)
1     : optType (optimise by: 1=enthalpy, 2=volume,
3=hardness,...)
1     : AutoFrac

% atomType
He Ti F
% EndAtomType

% numSpecies
4 4
% EndNumSpecies

% symmetries
2-230
% EndSymmetries

*****
*           POPULATION                       *
*****
20   : populationSize
40   : InitialPopSize
40   : numGenerations
7    : stopCrit
0    : reoptOld
*****
*           VARIATION OPERATORS             *
*****
0.50 : fracGene
0.20 : fracRand
0.10 : fracAtomsMut
0.10 : fracRotMut
0.10 : fracLatMut
0.00 : fracPerm
*****
*           CONSTRAINTS                     *
*****
% IonDistances
0.5 0.5 0.5
0.0 1.0 1.0
0.0 0.0 1.0

% EndDistances

% MolCenters

```

```

3.0 2.0
0.0 2.0
% EndMol

*****
*   DETAILS OF AB INITIO CALCULATIONS   *
*****
% abinitioCode
20 20 20
% EndAbinit

% KresolStart
0.14 0.12 0.10
% Kresolend

% commandExecutable
srun pw.x -input qe.in > output
% EndExecutable

10 : numParallelCalcs
1  : whichCluster
0.0 : ExternalPressure

File MOL1 (TiF62-)

TiF6_2m
Number of atoms: 7
  F  0.0000  0.0000 -1.9000  0  0  0  1
  Ti 0.0000  0.0000  0.0000  1  0  0  1
  F  1.9000  0.0000  0.0000  2  1  0  1
  F  0.0000  0.0000  1.9000  2  1  3  0
  F  0.0000  1.9000  0.0000  2  1  3  0
  F -1.9000  0.0000  0.0000  2  1  3  0
  F  0.0000 -1.9000  0.0000  2  1  3  0

File MOL2 (Sr2+, represented with He in the input as a work-around for
ECP notation in CRYSTAL)

He
Number of atoms: 1
  He 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 1

CRYSTAL17 input files used in the USPEX simulations

First relaxation step

SPIN 238
EXTERNAL
OPTGEOM
MAXCYCLE
20
TOLDEE
3
TOLDEG
0.09
TOLDEX
0.36
TRUSTRADIUS
0.1
ENDOPT
END
9 5
0 0 5 2.0 1.0
2894.8325990 -0.53408255515E-02
435.41939120 -0.39904258866E-01
98.843328866 -0.17912768038
27.485198001 -0.46758090825
8.5405498171 -0.44653131020
0 0 1 2.0 1.0
1.0884995861 1.00000000000
0 1 1 0.0 1.0
0.35000000000 1.0 1.0
0 2 3 5.0 1.0
22.736269492 -0.45212874436E-01
4.9973682193 -0.23754317067
1.3537773703 -0.51287353587
0 3 1 0.0 1.0
1.4000000000 1.00000000000
22 9

0 0 6 2.0 1.0
42961.512185 .39127635355E-02
6450.9759169 .29969820489E-01
1467.7210915 .14836352707
414.20997355 .51347285324
134.48715840 1.0335365483
46.122209796 .77854233930
0 0 3 2.0 1.0
89.447762543 -.28385401259
10.223346060 1.6772785333
4.1353774271 1.2411928456
0 0 3 2.0 1.0
6.7896181452 -.78399994518E-02
1.1106730691 .25495493019E-01
0.47565975578 .16061172892E-01
0 0 1 2.0 1.0
0.24 1.0000000000
0 1 1 0.0 1.0
0.12 1.0 1.0
0 2 5 6.0 1.0
522.03684782 .19754179642E-01
122.68649489 .14460677619
38.572903611 .54669004165
13.672169319 1.0531647540
5.0118529359 .69111213363
0 2 3 6.0 1.0
2.4131928282 .75803437136
0.93252270050 1.3036241399
0.35429058390 .53638653300
0 3 4 2.0 1.0
23.465125957 .26536380115E-01
6.3332593832 .13796453963
2.0766489946 .35312644228
0.69027361954 .48647124166
0 3 1 0.0 1.0
0.21088738554 .33026314258
238 6
INPUT
10. 0 2 2 2 1 0
7.400074 135.479430 0
3.606379 17.534463 0
6.484868 88.359709 0
3.288053 15.394372 0
4.622841 29.888987 0
2.246904 6.659414 0
4.633975 -15.805992 0
0 0 3 2.0 1.0
5.9276428767 0.19698765364
3.0691274814 -0.64852205985
0.70675488028 0.62064729022
0 0 1 2.0 1.0
0.33824024280 1.0000000000
0 1 1 0.0 1.0
0.13 1.0 1.0
0 2 4 6.0 1.0
2.4324720000 -0.37145059848
1.6642340000 0.37856824234
0.59455471858 0.59874487803
0.26152621998 0.35314019512
0 3 2 0.0 1.0
3.6180810000 -0.75010000000E-02
0.99665600000 0.10809800000
0 3 1 0.0 1.0
0.22 1.0
99 0
END
DFT
PBE0
LGRID
END
TOLINTEG
7 7 7 7 14
TOLDEE
4
FMIXING
99
SMOAR
0.02
MAXCYCLE
60
EXCHSIZE
3000000
BIPOSIZE
3000000

Second relaxation step

```

SPIN 238		2.4324720000	-0.37145059848
EXTERNAL		1.6642340000	0.37856824234
OPTGEOM		0.59455471858	0.59874487803
MAXCYCLE		0.26152621998	0.35314019512
20		0 3 2 0.0 1.0	
TOLDEE		3.6180810000	-0.7501000000E-02
4		0.99665600000	0.10809800000
TOLDEG		0 3 1 0.0 1.0	
0.03		0.22	1.0
TOLDEX		99 0	
0.12		END	
ENDOPT		DFT	
END		PBE0	
9 5		LGRID	
0 0 5 2.0 1.0		END	
2894.8325990	-0.53408255515E-02	TOLINTEG	
435.41939120	-0.39904258866E-01	7 7 7 14	
98.843328866	-0.17912768038	TOLDEE	
27.485198001	-0.46758090825	5	
8.5405498171	-0.44653131020	FMIXING	
0 0 1 2.0 1.0		99	
1.0884995861	1.00000000000	SMEAR	
0 1 1 0.0 1.0		0.006	
0.35000000000	1.0 1.0	MAXCYCLE	
0 2 3 5.0 1.0		60	
22.736269492	-0.45212874436E-01	EXCHSIZE	
4.9973682193	-0.23754317067	30000000	
1.3537773703	-0.51287353587	BIPOSIZE	
0 3 1 0.0 1.0		30000000	
1.40000000000	1.00000000000		
22 9		Third relaxation step	
0 0 6 2.0 1.0			
42961.512185	.39127635355E-02	SPIN 238	
6450.9759169	.29969820489E-01	EXTERNAL	
1467.7210915	.14836352707	OPTGEOM	
414.20997355	.51347285324	MAXCYCLE	
134.48715840	1.0335365483	50	
46.122209796	.77854233930	TOLDEE	
0 0 3 2.0 1.0		4	
89.447762543	-.28385401259	TOLDEG	
10.223346060	1.6772785333	0.0075	
4.1353774271	1.2411928456	TOLDEX	
0 0 3 2.0 1.0		0.03	
6.7896181452	-.78399994518E-02	ENDOPT	
1.1106730691	.25495493019E-01	END	
0.47565975578	.16061172892E-01	9 5	
0 0 1 2.0 1.0		0 0 5 2.0 1.0	
0.24	1.00000000000	2894.8325990	-0.53408255515E-02
0 1 1 0.0 1.0		435.41939120	-0.39904258866E-01
0.12	1.0 1.0	98.843328866	-0.17912768038
0 2 5 6.0 1.0		27.485198001	-0.46758090825
522.03684782	.19754179642E-01	8.5405498171	-0.44653131020
122.68649489	.14460677619	0 0 1 2.0 1.0	
38.572903611	.54669004165	1.0884995861	1.00000000000
13.672169319	1.0531647540	0 1 1 0.0 1.0	
5.0118529359	.69111213363	0.35000000000	1.0 1.0
0 2 3 6.0 1.0		0 2 3 5.0 1.0	
2.4131928282	.75803437136	22.736269492	-0.45212874436E-01
0.93252270050	1.3036241399	4.9973682193	-0.23754317067
0.35429058390	.53638653300	1.3537773703	-0.51287353587
0 3 4 2.0 1.0		0 3 1 0.0 1.0	
23.465125957	.26536380115E-01	1.40000000000	1.00000000000
6.3332593832	.13796453963	22 9	
2.0766489946	.35312644228	0 0 6 2.0 1.0	
0.69027361954	.48647124166	42961.512185	.39127635355E-02
0 3 1 0.0 1.0		6450.9759169	.29969820489E-01
0.21088738554	.33026314258	1467.7210915	.14836352707
238 6		414.20997355	.51347285324
INPUT		134.48715840	1.0335365483
10. 0 2 2 2 1 0		46.122209796	.77854233930
7.400074 135.479430 0		0 0 3 2.0 1.0	
3.606379 17.534463 0		89.447762543	-.28385401259
6.484868 88.359709 0		10.223346060	1.6772785333
3.288053 15.394372 0		4.1353774271	1.2411928456
4.622841 29.888987 0		0 0 3 2.0 1.0	
2.246904 6.659414 0		6.7896181452	-.78399994518E-02
4.633975 -15.805992 0		1.1106730691	.25495493019E-01
0 0 3 2.0 1.0		0.47565975578	.16061172892E-01
5.9276428767	0.19698765364	0 0 1 2.0 1.0	
3.0691274814	-0.64852205985	0.24	1.00000000000
0.70675488028	0.62064729022	0 1 1 0.0 1.0	
0 0 1 2.0 1.0		0.12	1.0 1.0
0.33824024280	1.00000000000	0 2 5 6.0 1.0	
0 1 1 0.0 1.0		522.03684782	.19754179642E-01
0.13	1.0 1.0	122.68649489	.14460677619
0 2 4 6.0 1.0			

```

38.572903611 .54669004165
13.672169319 1.0531647540
5.0118529359 .69111213363
0 2 3 6.0 1.0
2.4131928282 .75803437136
0.93252270050 1.3036241399
0.35429058390 .53638653300
0 3 4 2.0 1.0
23.465125957 .26536380115E-01
6.3332593832 .13796453963
2.0766489946 .35312644228
0.69027361954 .48647124166
0 3 1 0.0 1.0
0.21088738554 .33026314258
238 6
INPUT
10. 0 2 2 2 1 0
7.400074 135.479430 0
3.606379 17.534463 0
6.484868 88.359709 0
3.288053 15.394372 0
4.622841 29.888987 0
2.246904 6.659414 0
4.633975 -15.805992 0
0 0 3 2.0 1.0
5.9276428767 0.19698765364
3.0691274814 -0.64852205985
0.70675488028 0.62064729022
0 0 1 2.0 1.0
0.33824024280 1.0000000000
0 1 1 0.0 1.0
0.13 1.0 1.0
0 2 4 6.0 1.0
2.4324720000 -0.37145059848
1.6642340000 0.37856824234
0.59455471858 0.59874487803
0.26152621998 0.35314019512
0 3 2 0.0 1.0
3.6180810000 -0.75010000000E-02
0.99665600000 0.10809800000
0 3 1 0.0 1.0
0.22 1.0
99 0
END
DFT
PBE0
LGRID
END
TOLINTEG
7 7 7 7 14
TOLDEE
5
FMIXING
99
MAXCYCLE
50
EXCHSIZE
30000000
BIPOSIZE
30000000

```

Basis set details

The following basis sets were used in the CRYSTAL calculations:

F-SVP and F-TZVP: Karttunen, A. J.; Tynell, T.; Karppinen, M., *J. Phys. Chem C* **2015**, *119*, 13105–13114.

Ti-SVP: Tanskanen, A.; Karttunen, A. J.; Karppinen, M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 41087–41091.

Ti-TZVP: Glebko, N.; Aleksandrova I.; Tewari, G. C.; Tripathi, T. S.; Karppinen, M.; Karttunen, A. J. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 26835–26844.

Sr-SVP: Scheibe, B.; Pietzonka, C.; Mustonen, O.; Karppinen, M.; Karttunen, A. J.; Atanasov, M.; Neese, F.; Conrad, M.; Kraus, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2914–2918.

References

- [1] J. Ravez, M. Vassiliadis, R. Von der Mühl, P. Hagenmüller, *Rev. Chim. Miner.* **1970**, 967–973.
- [2] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [3] C. D. Flint, *J. Mol. Spec.* **1971**, *37*, 414–422.
- [4] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.

Alkali Metal Hexafluorido Plumbates(IV) $A_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na}–\text{Cs}$) and Luminescence of the Mn^{4+} -substituted Compounds $A_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li}–\text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

Jascha Bandemehr,^a Dominik Baumann,^b Markus Seibald,^b Florian Kraus^{*a}

^a M. Sc. Jascha Bandemehr, Prof. Dr. Florian Kraus,
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-
Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany

^b Dr. Dominik Baumann, Dr. Markus Seibald

OSRAM Opto Semiconductors GmbH, Mittelstetter Weg 2,
86830 Schwabmünchen, Germany

Keywords

red luminescence, phosphor, fluoride, crystal structure, LED

Abstract

We synthesized eight novel red-emitting Mn^{4+} -substituted phosphors of the compositions $A_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li}–\text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$) using a dry-chemical fluorination process which completely avoids the usage of hydrofluoric acid. Compared with the commonly used red-emitter $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (KSF) the two synthesized phosphors $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ and $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$ show a blue-shift of their emission maximum, $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ even by 4.2 nm. The compounds were characterized by powder X-ray diffraction, IR and emission spectroscopy. Additionally, we present the crystal structures of the unsubstituted compounds $A_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na}–\text{Cs}$). $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ crystallizes in the trirutile structure type, whereas the other three are isotopic to $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ (space group $P\bar{3}m$).

Introduction

With the development and improvement of white light-emitting diodes (WLED) the efficiency of lighting had been increased

recently, which resulted in a reduction of the energy consumption.^[1] A WLED can be constructed with a blue light chip (e.g. $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{N}$) and a yellow phosphor (e.g. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$).^[1] The latter will be excited by the blue light emitted from the chip and shows a yellow emission.^[1] However, due to the combination of the blue and yellow colors, there is only a weak red component. Such a system can be improved by the addition of a red-emitting phosphor, like Eu^{2+} -substituted band-emitters such as SCASN^[2] or line emitters where Mn^{4+} ions are used.^[3] These are for example $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{4+}$ or $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$.^[5] The maximum of the red emission of the mentioned Eu^{2+} -substituted compound is at circa 650 nm and of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ at 631 nm.

The sensitivity of the human eye falls off sharply above wavelengths greater than 600 nm.^[6,7] Therefore, phosphors that combine a red emission with a rather short emission maximum are highly desirable. Due to their line emission, Mn^{4+} -substituted compounds have the potential to satisfy this requirement and Mn^{4+} -containing fluorides are even more blue-shifted compared to oxides, e.g. $\text{Mg}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{8+}$ shows an emission maximum at circa 660 nm.^[9] The emission maxima of Mn^{4+} -substituted fluorides can be observed at approximately 630 nm, with a variation of approximately only about 3 nm depending on the Mn^{4+} -substituted compound.^[10] However, the curve of the human-eye sensitivity for red light has a large slope, which is why even small shifts of the emission maxima are strongly perceived and therefore correspond to a high increase of the luminous efficacy.^[6,7]

Many Mn^{4+} -containing phosphors were reported previously. Nearly all of the M atoms of the reported red light-emitting compounds with the compositions $A_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li}–\text{Cs}$, $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) show an octahedron-like coordination by fluorine atoms, but crystallize in different space groups, which are listed in Table 1.

Table 1. Space groups and space group numbers (in brackets) of the known Mn⁴⁺-substituted alkali metal hexafluorido metallates(IV) A₂[MF₆]:Mn (A = Li – Cs, M = Si – Pb, Ti – Zr).

	Li	Na	K	Rb	Cs
Si	<i>P</i> 321 (150) ^[11]	<i>P</i> 321 (150) ^[12,13]	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225) ^[14]	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225) ^[15]	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225) ^[16]
Ge	-	<i>P</i> 321 (150) ^[12,13]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[17,18]	<i>P</i> 6 ₃ <i>mc</i> (186) ^[19]	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (225) ^[16,18]
Sn	-	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i> (136) ^[20]	-	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[21]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[20,22]
Pb	-	-	-	-	-
Ti	-	<i>P</i> 321 (150) ^[13,23]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[23]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[15]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[23]
Zr	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (162) ^[24]	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (14) ^[25]	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (15) ^[25]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[26]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[27]
Hf	-	-	-	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[28]	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1 (164) ^[28]

Two compounds, where the *M* atom is not coordinated by six fluorine atoms, are Na₂[ZrF₆]:Mn and K₂[ZrF₆]:Mn. The Zr atoms in these compounds are coordinated by seven and eight fluorine atoms, respectively.

Table 1 shows that only two lithium hexafluorido metallates(IV) were substituted with Mn⁴⁺ ions as of yet. We assume that the low solubility of LiF in aqueous solution is the reason. Mn⁴⁺-containing hexafluorido plumbates(IV) are also not described as of yet. The reason for this could be that the use of lead in electrical and electronic equipment is restricted due to the ROHs directive 2011/65/EU (Restriction of Hazardous Substances Directive). Additionally, it is questionable if some Pb⁴⁺ ions within these compounds can be substituted with Mn⁴⁺ ions in aqueous solutions, as the electrochemical series shows that Mn(IV) ions should be oxidized by Pb(IV) ions.^[29] An example for this kind of redox reaction is found in qualitative analysis of manganese(II) ions, where they are oxidized to [MnO₄]⁻ anions by PbO₂ in acidic solution.^[30] To the best of our knowledge even the compounds A₂[HfF₆]:Mn (A = Na, K) were not reported as of yet. K₂[HfF₆] is polymorphic and adopts also a monoclinic modification which is isotypic to the crystal structure of the reported K₂[ZrF₆]:Mn.^[31] For Na₂[HfF₆] no crystal structure is described, but due to the similar ionic radii of Zr⁴⁺ and Hf⁴⁺ it should be isotypic to Na₂[ZrF₆].^[32] This is why both compounds should also show luminescence if some of the Hf ions can be substituted with Mn⁴⁺ ions.

Using hydrofluoric acid as a solvent, such Mn⁴⁺-substituted alkali metal hexafluorido metallates(IV) can be synthesized in form of microcrystalline precipitates.^[9] So, it is not unexpected that also Mn⁴⁺-substituted ammonium compounds (NH₄)₂[MF₆]:Mn with M = Si, Ge, Sn and Ti were synthesized the same way.^[33] Due to the comparatively lower solubility of the alkaline earth metal fluorides, only Mn⁴⁺-substituted compounds with the most soluble alkaline earth metal fluoride BaF₂ are known. These red light emitting phosphors are Ba[MF₆]:Mn (M = Si,^[34] Ge,^[35] Sn,^[36] Ti^[37]), Ba₅AlF₁₃:Mn,^[38] and Ba₂ZrF₈:Mn^[39].

Two possible syntheses routes towards K₂[SiF₆]:Mn avoiding the use of hazardous hydrofluoric acid were reported: A hydrothermal reaction of SiO₂ and KHF₂ with a Mn⁴⁺-containing

phosphoric acid^[40,41] or the addition of Si(OC₂H₅)₄ to a hydrochloric acid containing KF, K₂[MnF₆] and KHF₂. Both routes do not use hydrofluoric acid, but of course produce HF in situ.

Solid state reactions to obtain K₃[SiF₆]F:Mn and K₂[TiF₆]:Mn were implemented recently. For the synthesis of K₃[SiF₆]F:Mn, a mixture of KHF₂, K₂[SiF₆] and K₂[MnF₆] was ground under acetone, dried and heated in a stream of H₂/N₂.^[42] To obtain K₂[TiF₆]:Mn, a mixture of K₂[TiF₆], K₂[MnF₆] and KHF₂ was pestled, placed into a PTFE-vessel and heated.^[43] Mn-substituted Mo and W oxyfluorides were prepared by ball-milling the unsubstituted compounds with a source of Mn(IV), such as K₂MnF₆.^[44,45] Another solid state route was described for the synthesis of Li₂[SiF₆]:Mn, where a mixture of Li₂[SiF₆] and Cs₂[MnF₆] was heated inside a 1000 t multianvil press at a pressure of 5.5 GPa.^[11] The origin of the hexafluorido manganate(IV) used is not considered in all of these solid state reactions—and it is usually synthesized using hydrofluoric acid.^[46] A synthesis which requires absolutely no aqueous HF is the direct fluorination of a mixture of CsCl, Cs₂[SnCl₆], and MnCl₂·4H₂O in a stream of fluorine at 350 °C, which results in Cs₂[SnF₆]:Mn.^[22]

We used direct fluorination to obtain the red emitting compounds A₂[PbF₆]:Mn (A = Li–Cs) and Li₂[MF₆]:Mn (M = Ti, Ge, Sn) and characterized the bulk samples by powder X-ray diffraction, IR and emission spectroscopy. To the best of our knowledge, no atom positions were reported for the compounds A₂[PbF₆] (A = Na–Cs), which is why we also synthesized them and performed Rietveld refinements on their powder X-ray diffraction patterns to obtain better crystal-structure models.

Results and Discussion

Carbonates, chlorides, fluorides and/or oxides of the elements Li–Cs and Ge, Sn, Pb, and Ti, as well as the hydrates MnCl₂·4H₂O or Li[MnO₄]·3H₂O were ground in agate mortars and filled into corundum or stainless steel mesh boats, which were placed into a stream of diluted fluorine at various temperatures. This way, the Mn⁴⁺-substituted hexafluorido metallates(IV) with the compositions A₂[PbF₆]:Mn (A = Li–Cs), Li₂[MF₆]:Mn (M = Ti, Ge, Sn) and the unsubstituted compounds A₂[PbF₆] (A = Na–Cs) were obtained.

In order to create fresh, reactive surfaces and to avoid occlusion/passivation that could lead to undesired side products, it is important to remove the samples from the fluorine atmosphere and grind them from time to time.^[47] Most of the compounds obtained this way were air sensitive, which was observed by the appearance of a brown color when the compounds were on air for some time. To avoid this, all samples were immediately transferred into an Ar-filled glove box directly after the fluorination was complete. The presence of Mn^{4+} ions within the compounds was visually observed by their red luminescence when using a 365 or 395 nm UV lamp as excitation source.

The progress of the fluorination was controlled by powder X-ray diffraction and the reaction was assumed to be complete when no more changes in the patterns were observed, or a phase pure sample had been obtained. We did not observe any phase changes despite the substitution of circa 1 to 5 mol% of the M^{4+} cations by Mn^{4+} ions. Due to the low concentration of Mn^{4+} even no significant differences in the lattice parameters were observed compared with the unsubstituted compounds. The powder X-ray diffraction patterns including Le Bail or Rietveld refinements of the Mn^{4+} -substituted compounds are shown in Figures S5-S12.

Crystal structures of $A_2[PbF_6]$ ($A = Na-Cs$)

The powder X-ray diffraction patterns recorded at ambient temperature and their Rietveld refinements of the unsubstituted compounds $A_2[PbF_6]$ ($A = Na-Cs$) are shown in Figures S1-S4. Different lattice parameters had been reported for all of these compounds, previously.^[48-51] $Na_2[PbF_6]$ was described to crystallize in three different crystal systems, $Rb_2[PbF_6]$ was said to be trimorphic, and $K_2[PbF_6]$ and $Cs_2[PbF_6]$ to be dimorphic (Table 2). To explore if these other modifications could be obtained, we carried out powder X-ray diffraction analyses up to 623 K and also at 100 K. The patterns recorded at 100 K did not show any signs of phase transitions and the measurements at higher temperatures were not successful due to decomposition of the samples during the experiments.

$Na_2[PbF_6]$ crystallizes in the trirutile structure type in space group $P4_2/mnm$ (no. 136) with $a = 5.11044(6)$, $c = 10.33718(16)$ Å, $V = 269.972(6)$ Å³, $Z = 2$ at $T = 293$ K, which corresponds well to the previously reported lattice parameters $a = 5.09(3)$, $c = 10.29(3)$ Å, $V \approx 266$ Å³.^[50] The crystal structure is shown in Figure 1.

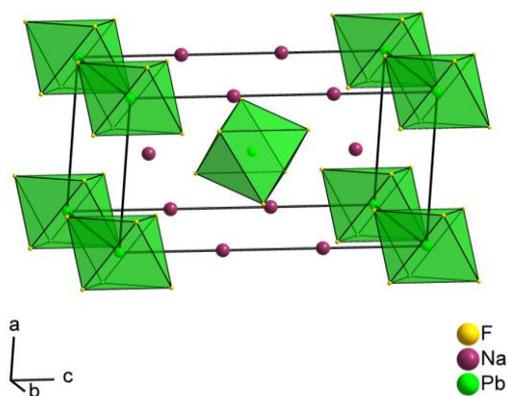


Figure 1. Crystal structure of $Na_2[PbF_6]$. All atoms are shown with arbitrary radii. The $[PbF_6]^{2-}$ coordination octahedra are highlighted in green.

Hoppe and coworkers obtained monoclinic lattice parameters,^[48] while *Brown* and coworkers reported orthorhombic lattice parameters,^[51] both with similar cell volumes. We could reproduce none of the two but assume that *Hoppe* and coworkers had obtained the same tetragonal polymorph as we did, as the reflection positions calculated from his lattice parameters correspond to ours (Figure S13). The lattice parameters reported by *Brown* and coworkers can be transformed into trigonal lattice parameters and they then show close similarity to those of trigonal $K_2[PbF_6]$ ($K_2[GeF_6]$ structure type). So, it seems that $Na_2[PbF_6]$ is dimorphic.

Atom positions and isotropic displacement parameters of $Na_2[PbF_6]$ ($P4_2/mnm$) are given in Table 1 and details of the Rietveld refinement in Table S1. The Pb atom is surrounded by six fluorine atoms in the shape of a distorted octahedron. The Pb—F distances are with 1.950(11) and 2.012(10) Å comparable to 1.997(7) Å in $Li_2[PbF_6]$.^[52]

Table 1. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $Na_2[PbF_6]$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{iso} / \text{Å}^2$
F1	8j	..m	0.3143(14)	x	0.3549(11)	0.023(3)
F2	4f	m.2m	0.270(2)	x	0	$= U_{iso, F1}$
Na	4e	2.mm	0	0	0.3370(9)	0.021(2)
Pb	2a	m.mm	0	0	0	0.0121(6)

The other three compounds $K_2[PbF_6]$, $Rb_2[PbF_6]$ and $Cs_2[PbF_6]$ crystallize in the $K_2[GeF_6]$ structure type, which is illustrated in Figure 2.

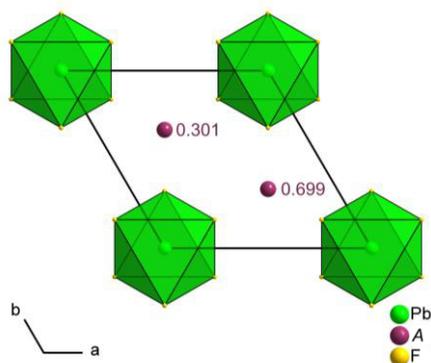


Figure 2. Crystal structure of $A_2[PbF_6]$ ($A = K, Rb, Cs$) with the view along the c axis. All atoms are shown with arbitrary radii. The $[PbF_6]^{2-}$ coordination octahedra are highlighted in green and their Pb atoms are located at $z = 0$ and 1 . Additionally, the z coordinates of the Rb ions are given (see also Table 5).

The lattice parameters obtained from our Rietveld refinements are comparable to the ones previously reported by *Hoppe* and coworkers and are shown in Table 2.^[49] Atom positions and isotropic displacement parameters are given in Tables 4–6 and details of the Rietveld refinements in Table S1.

Table 2. Comparison of the lattice parameters, cell volumes, and formula units per unit cell (Z) of the compounds $A_2[PbF_6]$ ($A = Na-Cs$) with those determined previously.

Compound	This work	<i>Hoppe</i> and coworkers ^[48,49]	<i>Troshin</i> and coworkers ^[50]	<i>Brown</i> and coworkers ^{[51]*}
$Na_2[PbF_6]$	$a = 5.11044(6) \text{ \AA}$ $c = 10.33718(16) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 269.972(6) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	$a = 11.48 \text{ \AA}$ $b = 5.10 \text{ \AA}$ $c = 5.11 \text{ \AA}$ $\beta = 116.4^\circ$ $V \approx 266 \text{ \AA}^3$ $Z = 2$	$a = 5.09(3) \text{ \AA}$ $c = 10.29(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V \approx 266 \text{ \AA}^3$ $Z \approx 2$	$a = 5.85 \text{ \AA}$ $b = 4.55 \text{ \AA}$ $c = 10.1 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 268 \text{ \AA}^3$ $Z \approx 2$
$K_2[PbF_6]$	$a = 6.0359(2) \text{ \AA}$ $c = 4.6562(3) \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$ $V = 146.908(12) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 6.03 \text{ \AA}$ $c = 4.66 \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$ $V \approx 147 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 6.33(2) \text{ \AA}$ $c = 8.94(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V \approx 358 \text{ \AA}^3$ $Z \approx 2.4$	
$Rb_2[PbF_6]$	$a = 6.1757(5) \text{ \AA}$ $c = 4.8194(5) \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$ $V = 159.18(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 6.17 \text{ \AA}$ $c = 4.82 \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$ $V \approx 159 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 7.27(2) \text{ \AA}$ $c = 9.09(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V \approx 480 \text{ \AA}^3$ $Z \approx 3$	$a = 6.46(4) \text{ \AA}$ $c = 4.55(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V \approx 190 \text{ \AA}^3$ $Z \approx 1.2$
$Cs_2[PbF_6]$	$a = 6.4181(3) \text{ \AA}$ $c = 5.0260(3) \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$ $V = 179.296(14) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 6.43 \text{ \AA}$ $c = 5.03 \text{ \AA}$ $\beta = 120^\circ$ $V \approx 180 \text{ \AA}^3$ $Z = 1$	$a = 6.40(2) \text{ \AA}$ $c = 4.56(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V \approx 187 \text{ \AA}^3$ $Z \approx 1$	

*The lattice parameters correspond to $a \approx 5.84$, $c \approx 4.55 \text{ \AA}$, $V \approx 135 \text{ \AA}^3$ for the trigonal crystal system. The relation to the lattice parameters determined for $K_2[PbF_6]$ is obvious, which could indicate that *Brown* and coworkers obtained $Na_2[PbF_6]$ in the $K_2[GeF_6]$ structure type.

Table 3. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $K_2[PbF_6]$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
Pb	$1a$	$\bar{3}m.$	0	0	0	0.0195(7)
K	$2d$	$3m.$	1/3	2/3	0.311(2)	0.034(3)
F	$6i$	$.m.$	0.8503(14)	\bar{x}	0.218(3)	0.054(6)

Table 4. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb	1a	$\bar{3}m$.	0	0	0	0.018(2)
Rb	2d	3m.	1/3	2/3	0.301(3)	0.025(5)
F	6i	.m.	0.839(3)	\bar{x}	0.222(7)	0.031(12)

Table 5. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb	1a	$\bar{3}m$.	0	0	0	0.020(3)
Cs	2d	3m.	1/3	2/3	0.3037(17)	0.032(3)
F	6i	.m.	0.8495(16)	\bar{x}	0.224(4)	0.044(9)

The unit cell volume of tetragonal $\text{K}_2[\text{PbF}_6]$ is about 2.4 times larger than the one determined by us for the trigonal crystal system. This is peculiar, as Z would be 2.4 for *Troshins* tetragonal modification.^[50] We also tried to obtain this tetragonal polymorph by recording a powder X-ray diffraction pattern at 100 K, but we were not able to reproduce these lattice parameters. Therefore, it is questionable that a tetragonal polymorph of $\text{K}_2[\text{PbF}_6]$ exists.

For $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$ we obtained lattice parameters that agree with those determined by *Hoppe* and coworkers.^[49] It was not possible to index all of the observed reflections of the powder X-ray diffraction pattern, which shows that the obtained sample is not phase pure. *Troshin* and coworkers reported two different sets of tetragonal lattice parameters, one with a Z of circa 3 and the other one with an unlikely Z of circa 1.2.^[50]

For $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$ we obtained lattice parameters compatible to the trigonal crystal system that correspond to those previously given by *Hoppe* and coworkers.^[49] The cell volume reported by *Troshin* and coworkers is similar to ours, however with lattice parameters of the tetragonal crystal system.^[50] The reflection positions calculated from the tetragonal lattice parameters show an agreement with the most intense reflections observed by us. We were not able to obtain a tetragonal polymorph upon cooling.

The Pb atoms in the crystal structures of the compounds $\text{K}_2[\text{PbF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$, and $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$ are surrounded octahedron-like by six fluorine atoms. The Pb—F bonds are with 1.866(12), 2.02(3), and 2.017(15) Å for $\text{K}_2[\text{PbF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$ and $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$, respectively, comparable to those in $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ and $\text{Li}_2[\text{PbF}_6]$.^[52]

IR spectra of $\text{A}_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na} - \text{Cs}$)

The IR spectra of the compounds $\text{A}_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na} - \text{Cs}$) are shown in Figures S14–S17 and the observed vibration bands in

the region between 400 and 4000 cm^{-1} are listed in Table 6. They are comparable with the F_{1u} Pb—F stretch vibration at 475 cm^{-1} of the $[\text{PbF}_6]^{2-}$ anion in $\text{Li}_2[\text{PbF}_6]$.^[52]

Table 6. Wavenumbers of the Pb—F stretch vibrations of the compounds $\text{A}_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na} - \text{Cs}$).

Compound	IR band in cm^{-1}
$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$	484
$\text{K}_2[\text{PbF}_6]$	488
$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$	488
$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$	481

IR spectroscopy on Mn^{4+} -substituted compounds

The IR spectra of the Mn^{4+} -substituted compounds $\text{A}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li} - \text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$) are shown in Figures S18–S25 and the observed vibrations are listed in Table 7.

Table 7. M —F stretch vibrations of the $[\text{MF}_6]^{2-}$ anions ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$, and Mn) in the compounds $\text{A}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li} - \text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

Compound	IR band of the $[\text{MF}_6]^{2-}$ anion in cm^{-1}	IR band of the $[\text{MnF}_6]^{2-}$ anion in cm^{-1}
$\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	471	≈ 624
$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	487	624
$\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	490	626
$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	492	≈ 626
$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	485	612
$\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$	520, 577	-
$\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$	595	-
$\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$	534	-

Besides the M —F stretch vibration (F_{1u}) of the $[\text{MF}_6]^{2-}$ anions ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$),^[53] the Mn—F stretch vibration of the $[\text{MnF}_6]^{2-}$ anions at approximately 620 cm^{-1} was only observed

with low intensity in the case of the lead compounds.^[18,54] In the other three compounds the M —F stretch vibration of the $[MF_6]^{2-}$ anions ($M = \text{Ti, Ge, Sn}$) is detected at higher wavenumbers compared to the Pb—F vibration, which is why the Mn—F stretch of the $[\text{MnF}_6]^{2-}$ anion overlaps with them and cannot be observed as distinctive band. The IR spectra of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, $\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, and $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ show additional bands between 650 and 1700 cm^{-1} which could belong to other Pb—F or Pb—O vibrations of unidentified hydrolysis products.^[53]

Emission spectroscopy on Mn^{4+} -substituted compounds

We performed emission spectroscopy on all the Mn^{4+} -containing compounds presented here. The emission spectrum of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ is shown in Figure 3 and compared with the one of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (KSF).

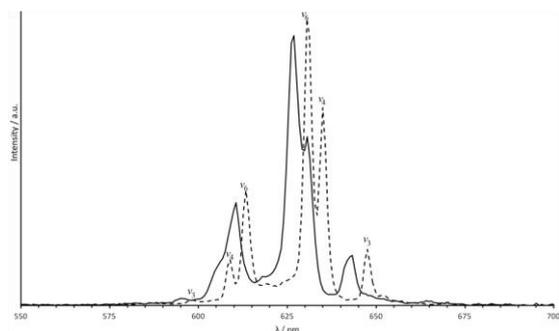


Figure 3. Emission spectrum of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm) compared with the one of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line, also excited with 470 nm). The assignments of the

emission lines are shown for $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$, but can be applied also for $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ if the blue-shift is considered.

Mn^{4+} -containing phosphors are excited using UV to blue light, which results in an ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ or ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ transition.^[55] From these excited energy levels a nonradiative relaxation to the ${}^2\text{E}_g$ state occurs, before the spin and parity forbidden ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ transition can be observed as a red luminescence. This ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ transition could be observed in some Mn^{4+} -substituted phosphors as the zero-phonon-line (ZPL) but is often unobserved, especially when the symmetry of the coordination polyhedron around the Mn^{4+} cation is close to the one of an ideal octahedron.^[12] Due to different vibrational states more than one emission peak could be observed. In KSF and even in $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ (Figure 3), these are six emission peaks, which can be assigned to the ν_3 -, ν_4 -, and ν_6 -stokes (right side) and anti-stokes (left side) ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ transition.^[55] All bands of the emission spectrum of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ are slightly shifted hypsochromic compared with KSF. This is why an increase in the luminous efficacy of the radiation (LER) is observed (see below and Table 8).

For all phosphors obtained by us as well as for KSF, Table 8 lists the respective maximum of the luminescence, the resulting LER value, and the perceived color. The latter is described by the CIE coordinates and the dominant wavelength λ_{dom} (wavelength of monochromatic light that elicits the same perception of hue as the described spectrum).

Table 8. Comparison of the emission maximum λ_{max} , the dominant wavelength λ_{dom} , the x and y coordinate of the CIE color space, and the LER (luminous efficacy of radiation) value of the synthesized $\text{A}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ compounds and of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (KSF) for comparison. The site symmetry is given for the position of the M atoms as Hermann-Mauguin and Schoenflies symbols.

Formula	λ_{max}	λ_{dom}	CIE- x	CIE- y	LER /lm $\text{W}_{\text{opt}}^{-1}$	Space group	Site symmetry
$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	626.6	615.4	0.681	0.319	234.2	$P4_2/mnm$	$m.mm (D_{2h})$
$\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$	629.9	618.6	0.689	0.311	211.6	$P321$	$32. (D_3), 3.. (C_3)$
$\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$	630.8	619.6	0.689	0.311	204.9	$Fm\bar{3}m$	$m\bar{3}m (O_h)$
$\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	631.2	618.8	0.689	0.311	202.4	$P\bar{3}m1$	$\bar{3}m. (D_{3d})$
$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	631.2	618.8	0.689	0.311	197.9	$P\bar{3}m1$	$\bar{3}m. (D_{3d})$
$\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$	631.4	619.4	0.690	0.309	205.6	$P4_2/mnm$	$m.mm (D_{2h})$
$\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$	631.4	609.7	0.665	0.335	226.3	$P\bar{3}1m$	$\bar{3}.m (D_{3d})$
$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	631.9	621.7	0.695	0.305	190.7	$P\bar{3}m1$	$\bar{3}m. (D_{3d})$
$\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	632.5	612.2	0.672	0.327	208.8	$P\bar{3}1m$	$\bar{3}.m (D_{3d})$

The corresponding emission spectra of the Mn^{4+} -substituted compounds listed in Table 8 are shown in Figures S26–S32. A comparison shows that the emission lines of $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti, Ge, Sn, Pb}$) and $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ overlap and not all of the expected maxima are observable, whereas those of the other compounds are separated and all maxima can be assigned, for an example see the spectrum of $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ in Figure S27. The

reason for this could be the site symmetry of the octahedron-like coordinated Mn atom within the respective compound. The Mn atom shows site symmetry $\bar{3}m.$ in the compounds $\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, and $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, whereas the site symmetry of the Mn atoms in the compounds giving the not so well separated spectra is $32., 3.., \bar{3}.m,$ or $m.mm.$

The luminescence spectrum with the most blue-shifted maximum is observed for $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$. With 626.6 nm, its

maximum is shifted by 4.2 nm compared with KSF. The resulting LER value is with $234.2 \text{ lm W}_{\text{opt}}^{-1}$ by 14 % higher than the one of KSF, which shows that this compound exceeds the efficacy of the current state of the art red phosphor $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ significantly. Comparing with other previously reported alkali metal hexafluorido metallates(IV), all Na compounds are either shifted hypsochromic or show no $(\text{Na}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn})^{[20]}$ shift compared with KSF. Wang and coworkers reported the emission maximum for $\text{Na}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}^{[13]}$ ($M = \text{Si},^{[12]} \text{Ge},^{[12]} \text{Ti}^{[23]}$) at 627 nm, which is similar to the one of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$. The lithium compounds $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) show that the maximum of the luminescence is highly affected by the crystal structure. $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$, which crystallizes in the $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ structure type in space group $P321$ shows the largest blue-shift compared with the other Mn^{4+} -substituted lithium hexafluorido metallates(IV) which crystallize in other structure types. This is comparable with the previously reported value for the compound $\text{Li}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$, which crystallizes in the same structure type and shows with $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ a similar emission maximum.^[11]

Conclusion

The novel red-emitting Mn^{4+} -substituted phosphors $\text{A}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li}-\text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$) have been obtained by direct fluorination. To the best of our knowledge, these are the first examples for Mn^{4+} -substituted fluorido plumbates(IV). $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ and $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$ show blue-shifted maxima of their luminescence compared to $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (KSF) with $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ having a hypsochromic shift of 4.6 nm. This results in a 14 % higher luminous efficacy of the radiation than in the current state of the art phosphor KSF.

Additionally, we determined the crystal structures of the compounds $\text{A}_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na}-\text{Cs}$). $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ crystallizes in the trirutile structure type, whereas the other compounds crystallize in the $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ structure type.

Experimental Section

F_2 is a rather powerful oxidant and may pose a working hazard to those being unexperienced, untrained, and unskilled.

Syntheses of the title compounds:

$\text{A}_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na}-\text{Cs}$) and the Mn^{4+} -substituted compounds $\text{A}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A = \text{Li}-\text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]:\text{Mn}$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$) were synthesized by direct fluorination in a stream of diluted fluorine (10 vol% in argon). The starting materials listed in Table S14 were ground in agate mortars and placed inside corundum boats (with exception of $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$ and $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$ which were placed in stainless steel mesh boats, see Supporting Information). The boats were placed in corundum tubes, through which diluted fluorine (10 vol% in argon) was

passed with a flow of 5 mL/min. Tube furnaces were used for external heating. The temperature profiles used for the fluorinations are shown in Figures S33–S41. From time to time, the samples were removed from the ovens and ground inside glassy carbon mortars, before continuing the fluorinations. To analyze the progress of the fluorinations, powder X-ray patterns were recorded and the fluorinations were assumed to be finished when no more changes in the patterns were observed or when a phase pure product was obtained.

Powder X-ray diffraction: The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in modified Debye-Scherrer geometry (capillary) or transmission geometry (flat sample). The diffractometer was operated with $\text{Cu-K}\alpha_1$ radiation (1.5406 Å, Ge(111) monochromator) and equipped with a Mythen1K detector. The samples, which were measured in modified Debye-Scherrer geometry, were sealed under inert gas atmosphere (argon 5.0, Praxair) in a glass or silica glass capillary (WJM Glas). The samples in transmission geometry were measured between two pieces of a Scotch tape (3MScotch® Magic™). The evaluation of the powder X-ray patterns were carried out with the WinXPOW 3.07 software package.^[56] The Rietveld refinements and Le-Bail fits were performed with Jana2006.^[57]

IR spectroscopy: Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[58]

Luminescence spectroscopy: The luminescence spectra were measured using a QUANTAURUS-QY spectrometer (HAMAMATSU, Japan) equipped with a 150 W xenon excitation light source and a full integrating sphere (diameter approx. 8.4 cm). To prevent fluorescence of the sample container, the samples were measured inside a closed silica-glass cell (outer diameter 17 mm) positioned on a Teflon covered sample holder. The excitation wavelength with a maximum spectral full width at half maximum (FWHM) of 10 nm was chosen in dependence of the sample's properties. A spectrum was measured in the wavelength range between 550 nm and 700 nm with 0.77 nm step size.

Acknowledgment

We thank the X-ray facilities at the Philipps-Universität Marburg for their services. We thank Anja Köbler for support with the photoluminescence measurements.

References

- [1] Q. Zhou, L. Dolgov, A. M. Srivastava, L. Zhou, Z. Wang, J. Shi, M. D. Dramićanin, M. G. Brik, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2652–2671.
- [2] H. Watanabe, N. Kijima, *J. Alloys Compd.* **2009**, *475*, 434–439.
- [3] J. W. Moon, B. G. Min, J. S. Kim, M. S. Jang, K. M. Ok, K.-Y. Han, J. S. Yoo, *Opt. Mater. Express* **2016**, *6*, 782.
- [4] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A.-K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P. J. Schmidt, W. Schnick, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 891–896.
- [5] S. Adachi, T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 023512.
- [6] A. Stockman, L. T. Sharpe, *Vision Research* **2000**, *40*, 1711–1737.
- [7] CIE, *Fundamental Chromaticity Diagram with Physiological Axes. Parts 1 and 2. Technical Report 170-1*, Central Bureau Of The Commission Internationale De L'Éclairage, Wien, **2006**.
- [8] S. Kawakita, H. Kominami, K. Hara, *Phys. Status Solidi C* **2015**, *12*, 805–808.
- [9] D. Chen, Y. Zhou, J. Zhong, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 86285–86296.
- [10] Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, H. T. (Bert) Hintzen, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9143–9161.
- [11] C. Stoll, J. Bandemehr, F. Kraus, M. Seibald, D. Baumann, M. J. Schmidberger, H. Huppertz, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5518–5523.
- [12] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 013525.
- [13] Z. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Q. Zhou, H. Tan, Q. Zhang, J. Peng, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 58136–58140.
- [14] T. Takahashi, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, E183.
- [15] S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, R206–R210.
- [16] Y. Arai, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, J179.
- [17] S. Adachi, T. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 013516.
- [18] L. Helmholz, M. E. Russo, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5455–5470.
- [19] S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, 022601.
- [20] Y. Arai, S. Adachi, *J. Lumin.* **2011**, *131*, 2652–2660.
- [21] C. Jiang, M. G. Brik, A. M. Srivastava, L. Li, M. Peng, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 247–255.
- [22] A. G. Paulusz, *J. Lumin.* **1978**, *17*, 375–384.
- [23] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, J58.
- [24] L. Zhang, L. Xi, Y. Pan, Y. Jia, M. Wu, H. Lian, J. Lin, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16516–16523.
- [25] R. Kasa, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 013506.
- [26] L. Y. Wang, E. H. Song, Y. Y. Zhou, T. T. Deng, S. Ye, Q. Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 7253–7261.
- [27] Q. Zhou, H. Tan, Y. Zhou, Q. Zhang, Z. Wang, J. Yan, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7443–7448.
- [28] Z. Yang, Q. Wei, M. Rong, Z. Yang, Z. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9451–9456.
- [29] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [30] J. Strähle, E. Schweda, *Jander Blasius Lehrbuch Der Analytischen Und Präparativen Anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [31] R. Hoppe, B. Mehlhorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 200–208.
- [32] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [33] Y. K. Xu, S. Adachi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *159*, E11–E17.
- [34] D. Sekiguchi, J. Nara, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 183516.
- [35] D. Sekiguchi, S. Adachi, *Opt. Mater.* **2015**, *42*, 417–422.
- [36] R. Hoshino, T. Nakamura, S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2016**, *5*, R37–R43.
- [37] D. Sekiguchi, S. Adachi, *ESC J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *3*, R60–R64.
- [38] L. Qin, P. Cai, C. Chen, J. Wang, H. J. Seo, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 49473–49479.
- [39] M. Gu, Y. Tian, C. Cui, P. Huang, L. Wang, Q. Shi, *Mater. Res. Bull.* **2018**, *107*, 242–247.
- [40] L. Huang, Y. Zhu, X. Zhang, R. Zou, F. Pan, J. Wang, M. Wu, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1495–1502.
- [41] Z. Hou, X. Tang, X. Luo, T. Zhou, L. Zhang, R.-J. Xie, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2741–2746.
- [42] M. Kim, W. B. Park, B. Bang, C. H. Kim, K.-S. Sohn, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 1044–1050.
- [43] S. Zhang, H. Wei, Y. Zhou, X. Wang, L. Xu, H. Jiao, *Opt. Mater.* **2018**, *86*, 165–171.
- [44] C. Stoll, M. Seibald, D. Baumann, H. Huppertz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 3383–3388.
- [45] C. Stoll, G. Heymann, M. Seibald, D. Baumann, H. Huppertz, *J. Fluorine Chem.* **2019**, *226*, 109356.
- [46] R. F. Weinland, O. Lauenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, *20*, 40–45.
- [47] R. Hoppe, B. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 65–74.
- [48] C. Hebecker, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 106–106.
- [49] W. Klemm, E. Huss, R. Hoppe, E. Weise, W. Brandt, *Forschungsber. Wirtsch.-Verkehrminist. Nordrhein-Westfalen* **1955**, *160*, 25–38.
- [50] P. A. Troshin, O. V. Boltalina, N. V. Polyakova, Z. E. Klinkina, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *110*, 157–163.
- [51] D. H. Brown, K. R. Dixon, R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1559–1560.
- [52] J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1721–1726.
- [53] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [54] C. D. Flint, *J. Mol. Spec.* **1971**, *37*, 414–422.
- [55] S. Adachi, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9*, 016001.
- [56] *STOE WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [57] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [58] *OPUS V7.2*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.

Supporting Information

Content

Supporting Information	1
Powder X-ray diffraction	2
IR spectroscopy	8
Emission spectroscopy	10
Syntheses via direct fluorination	12

Powder X-ray diffraction

In the Rietveld refinements for the Mn-substituted compounds, no mixed-occupancy of M / Mn was refined due to the small Mn-content.

Table S 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $A_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na} - \text{Cs}$).

Formula	$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$	$\text{K}_2[\text{PbF}_6]$	$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$	$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$
Molar mass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	367.2	399.4	492.1	587.0
Space group (no.)	$P4_2/mmm$ (136)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)	$P\bar{3}m1$ (164)
a / Å	5.11044(6)	6.0359(2)	6.1757(5)	6.4181(3)
c / Å	10.33718(16)	4.6562(3)	4.8194(5)	5.0260(3)
V / Å^3	269.972(6)	146.908(12)	159.18(2)	179.296(14)
Z	2	1	1	1
Pearson symbol	$tP18$	$hP9$	$hP9$	$hP9$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.5166	4.5142	5.1336	5.4363
Color of the powder		colorless		
T / K		293		
λ / Å		1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)		
$2\theta_{\text{min}}$, $2\theta_{\text{max}}$, $2\theta_{\text{step}}$ / $^\circ$	13.015, 85.120, 0.015	10.000, 91.060, 0.015	3.755, 93.110, 0.015	13.000, 75.565, 0.015
No. of data points	4808	5405	5958	4172
No. of parameters	16	14	13	23
No. of restraints	0	0	0	0
No. of constraints	0	0	0	0
Peak shape function	pseudo-Voigt	pseudo-Voigt	pseudo-Voigt	pseudo-Voigt
Background	manual	manual	manual	10 Legendre polynomials
S	1.22	1.21	3.18	1.03
R_p , R_{wp} *	4.58, 6.02	2.53, 3.55	2.81, 4.63	3.56, 4.57
R_p , R_{wp} **	19.05, 15.63	24.13, 16.87	24.07, 19.37	19.31, 13.69
$R_B(I)$	8.93	5.83	3.72	4.53
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.94, -2.63	1.33, -1.11	1.67, -1.25	1.23, -0.94

* Not background-corrected R-factors, ** background-corrected R-factors

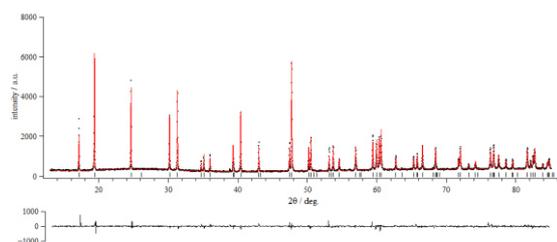


Figure S 1. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ after Rietveld refinement, recorded in a 0.3 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns.

The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.58$, $R_{wp} = 6.02$ (not background corrected), $S = 1.22$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined. The isotropic displacement parameters of the two fluorine atoms were also refined, but restricted to the same value.

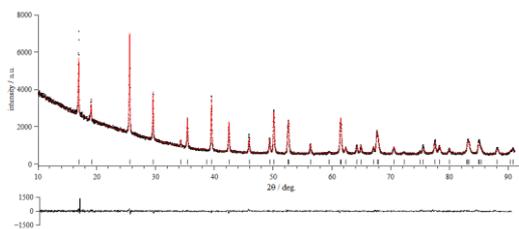


Figure S 2. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $K_2[PbF_6]$ after Rietveld refinement, recorded in a 0.3 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 2.53$, $R_{wp} = 3.55$ (not background corrected), $S = 1.21$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using the Howard (Bode's rule) method. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

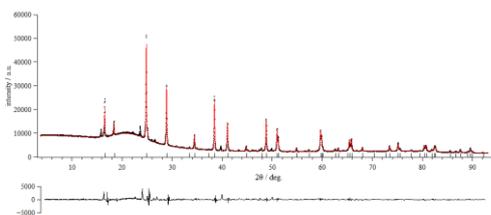


Figure S 3. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $Rb_2[PbF_6]$ after Rietveld refinement, recorded in a 0.3 mm silica capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 2.81$, $R_{wp} = 4.63$ (not background corrected), $S = 3.72$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

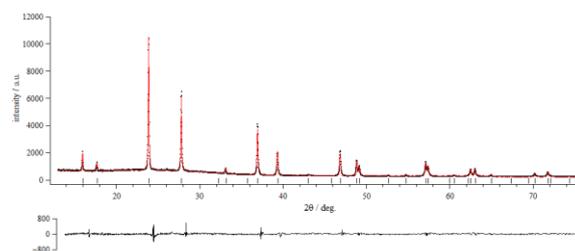


Figure S 4. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $Cs_2[PbF_6]$ after Rietveld refinement, recorded in a 0.3 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 3.56$, $R_{wp} = 4.57$ (not background corrected), $S = 1.03$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter and a Legendre polynomial of the 10th degree for the modeling of the background were refined. The peak asymmetry was not necessary to be refined. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

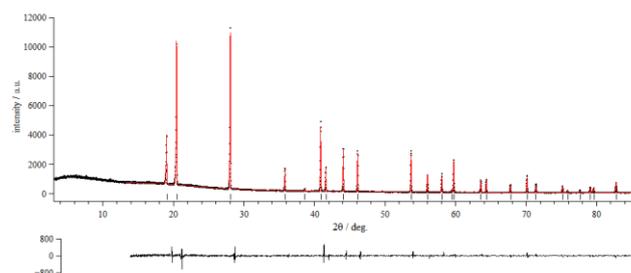


Figure S 5. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $Li_2[PbF_6]:Mn$ after Rietveld refinement, recorded in transmission geometry. No data were refined in the region between 3 and 13 $^{\circ}2\theta$. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.21$, $R_{wp} = 6.71$ (not background corrected), $S = 1.14$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined.

Table S 2. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Formula	$\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	≈ 335
Space group (No.)	$P\bar{3}1m$ (162)
$a / \text{\AA}$	5.01194(3)
$c / \text{\AA}$	4.66076(3)
$V / \text{\AA}^3$	101.3909(11)
Z	1
Pearson symbol	$hP9$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.4875
Color of the powder	yellowish
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3.000, 85.785, 0.015
No. of data points	5520
No. of parameters	13
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.14
R_p, R_{wp}^*	5.21, 6.71
R_p, R_{wp}^{**}	18.93, 14.70
$R_{\text{B}}(I)$	3.30
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.39, -0.76

* not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

Table S 3. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
F	6k	$\bar{3}m$	0.3345(7)	0	0.2579(8)	0.0234(14)
Li	2d	3.2	1/3	2/3	1/2	0.033(6)
Pb	1a	$\bar{3}m$	0	0	0	0.0197(3)

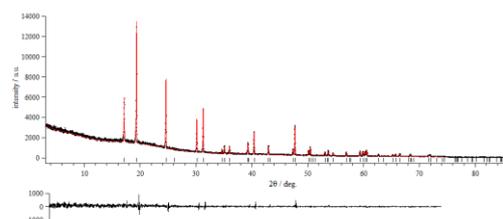


Figure S 6. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ after Rietveld refinement, recorded in transmission geometry. No data were refined in the region above $74^\circ 2\theta$, due to affection by the collimator. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 4.53$, $R_{\text{wp}} = 5.58$ (not background corrected), $S = 1.69$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined, whereas the displacement parameters of the F1, F2 and Na atoms were refined restricted to the same value.

Table S 4. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Formula	$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	≈ 367
Space group (No.)	$P4_2/mnm$ (136)
$a / \text{\AA}$	5.1125(2)
$c / \text{\AA}$	10.3433(5)
$V / \text{\AA}^3$	270.35(2)
Z	2
Pearson symbol	$tP18$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.5103
Color of the powder	colorless
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3.000, 86.775, 0.015
No. of data points	5586
No. of parameters	14
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual

S	1.69
R_p, R_{wp}^*	4.53, 5.58
R_p, R_{wp}^{**}	36.61, 22.46
$R_B(I)$	4.29
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.69, -0.77

* not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

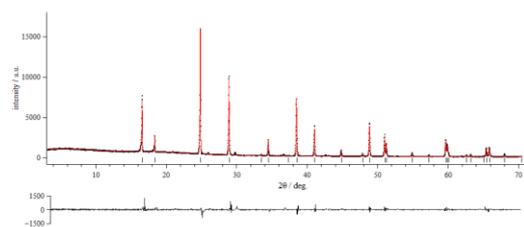


Figure S 8. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ after Rietveld refinement, recorded in transmission geometry. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.60$, $R_{wp} = 8.33$ (not background corrected), $S = 1.89$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined. Some reflexes are not fitted; they belong to an unidentified side product.

Table S 5. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{iso} / \text{\AA}^2$
F1	8j	$\dots m$	0.310(3)	x	0.349(2)	0.051(5)
F2	4f	$m.2m$	0.281(4)	x	0	= F1
Na	4e	$2.mm$	0	0	0.3367(19)	= F1
Pb	2a	$m.mm$	0	0	0	0.0498(19)

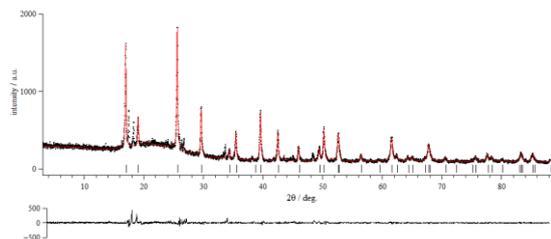


Figure S 7. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of $\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, recorded in a 0.3 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 6.92$, $R_{wp} = 9.97$ (not background corrected), $S = 1.38$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. The background was fitted manually. The cell parameters were refined to $a = 6.0223(3)$, $c = 4.6514(3)$ \AA , $V = 146.09(1)$ \AA^3 in space group $P\bar{3}m1$ (No. 164). Some reflexes are not fitted; they belong to an unidentified side product.

Table S 6. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Formula	$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$
Molar mass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	≈ 492
Space group (No.)	$P\bar{3}m1$ (164)
$a / \text{\AA}$	6.1715(2)
$c / \text{\AA}$	4.8209(2)
$V / \text{\AA}^3$	159.015(12)
Z	1
Pearson symbol	$hP9$
$\rho_{calc} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.139
Color of the powder	yellowish
T / K	293
$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)
$2\theta_{min}, 2\theta_{max}, 2\theta_{step} / ^\circ$	3.000, 70.485, 0.015
No. of data points	5520
No. of parameters	16
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.89
R_p, R_{wp}^*	5.60, 8.33
R_p, R_{wp}^{**}	21.08, 18.56
$R_B(I)$	4.12
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.17, -0.62

* not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

Table S 7. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb	1a	$\bar{3}m$.	0	0	0	0.020(2)
Rb	2d	3m.	1/3	2/3	0.302(2)	0.034(4)
F	6i	.m.	0.8427(19)	\bar{x}	0.240(5)	0.050(10)

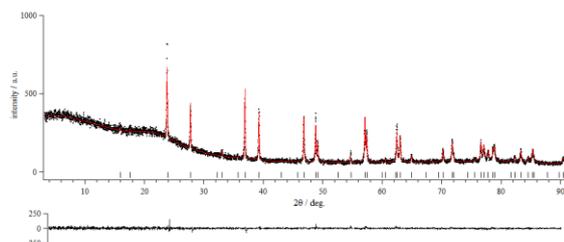


Figure S 9. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ after Rietveld refinement, recorded in a 0.3 mm borosilicate glass capillary. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 5.23$, $R_{wp} = 7.00$ (not background corrected), $S = 0.83$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using the Howard (Bode's rule) method. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined. The isotropic displacement parameters of the Cs and Pb atoms were also refined, but restricted to the same value.

 Table S 8. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Formula	$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	≈ 587
Space group (No.)	$P\bar{3}m1$ (164)
$a / \text{\AA}$	6.4174(3)
$c / \text{\AA}$	5.0289(3)
$V / \text{\AA}^3$	179.357(15)
Z	1
Pearson symbol	$hP9$
$\rho_{\text{calc.}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.4345
Color of the powder	yellowish
T / K	293

$\lambda / \text{\AA}$	1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)
$2\theta_{\text{min}}, 2\theta_{\text{max}}, 2\theta_{\text{step}} / ^\circ$	3.255, 90.585, 0.015
No. of data points	5823
No. of parameters	14
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	0.83
R_p, R_{wp}^*	5.23, 7.00
R_p, R_{wp}^{**}	48.75, 35.41
$R_B(I)$	10.30
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	2.23, -1.65

* not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

 Table S 9. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb	1a	$\bar{3}m$.	0	0	0	0.0126(10)
Cs	2d	3m.	1/3	2/3	0.3040(11)	= Pb
F	6i	.m.	0.842(2)	\bar{x}	0.214(5)	0.026(7)

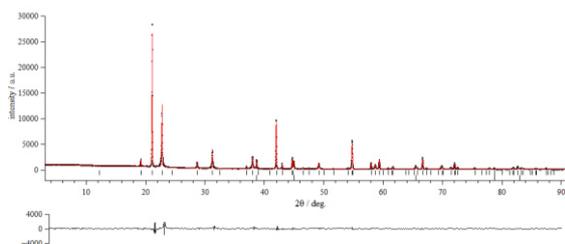


Figure S 10. Le-Bail fit (red) and observed (black) powder X-ray pattern of $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$, recorded in transmission geometry. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace represents $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]$, the lower LiF . The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 8.12$, $R_{wp} = 13.20$ (not background corrected), $S = 2.91$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. The cell parameters for $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$ were refined to $a = 8.4131(6)$, $c = 4.6241(4)$ Å, $V = 283.45(4)$ Å³ in space group $P321$ (No. 150).

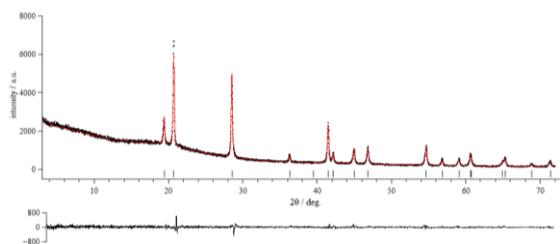


Figure S 11. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$ after Rietveld refinement, recorded in transmission geometry. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 3.27$, $R_{wp} = 4.44$ (not background corrected), $S = 1.26$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined. The isotropic displacement parameters of the Li and F atoms were also refined, but restricted to the same value.

Table S 10. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$.

Formula	$\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$
Molar mass / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	≈ 247
Space group (No.)	$P\bar{3}1m$ (162)
a / Å	4.9478(3)
c / Å	4.5686(4)
V / Å ³	96.859(12)
Z	1
Pearson symbol	$hP9$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.2273
Color of the powder	yellowish
T / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α_1)
$2\theta_{\text{min}}$, $2\theta_{\text{max}}$, $2\theta_{\text{step}}$ / °	3.000, 71.985, 0.015
No. of data points	4600
No. of parameters	12
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.26
R_p , R_{wp} *	3.27, 4.44
R_p , R_{wp} **	28.63, 18.58
$R_B(I)$	2.28
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.27, -0.09

* not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

Table S 11. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	U_{iso} / Å ²
Sn	1a	$\bar{3}m$	0	0	0	0.0154(13)
Li	2d	3.2	1/3	2/3	1/2	= F
F	6k	$.m$	0.3220(14)	0	0.2575(19)	0.014(3)

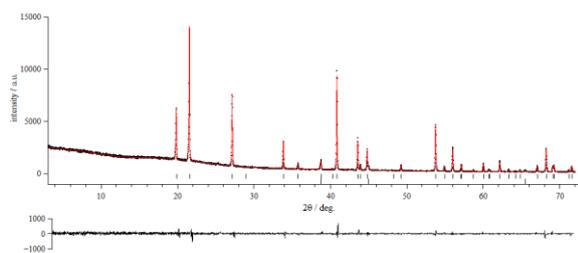


Figure S 12. Observed (black) and calculated (red) powder X-ray pattern of $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$ after Rietveld refinement, recorded in transmission geometry. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the patterns. Upper trace represents $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]$ and the lower trace LiF . The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 3.16$, $R_{wp} = 4.18$ (not background corrected), $S = 1.24$. In the course of this refinement, the reflection profiles were fitted with a pseudo-Voigt function. In addition to the profile parameters, a zero-shift parameter was refined. A manual background correction was used and the peak asymmetry was refined using a divergence correction. All atomic coordinates and isotropic displacement parameters were refined for $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]$. The isotropic displacement parameters of the Li and F atoms were also refined, but restricted to the same value.

Table S 12. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$.

Formula	$\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$
Molar mass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	≈ 176
Space group (No.)	$P4_2/mnm$ (136)
a / Å	4.64183(6)
c / Å	8.95494(14)
V / Å^3	192.948(5)
Z	2
Pearson symbol	$tP18$
$\rho_{\text{calc.}}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.0251
Color of the powder	yellowish
T / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu- $K\alpha_1$)
$2\theta_{\text{min}}$, $2\theta_{\text{max}}$, $2\theta_{\text{step}}$ / $^\circ$	3.000, 71.985, 0.015
No. of data points	4600
No. of parameters	18
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	pseudo-Voigt
Background	manual
S	1.24
R_p , R_{wp} *	3.16, 4.18
R_p , R_{wp} **	22.75, 14.06
$R_B(I)$	3.41
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.17, -0.24

* not background-corrected R-factors, ** background corrected R-factors

Table S 13. Atomic coordinates, Wyckoff positions, site symmetries, and isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$.

Atom	Wyckoff position	Site symmetry	x	y	z	U_{iso} / Å^2
F1	4f	$m.2m$	0.2859(5)	x	0	= Li
F2	8j	$..m$	0.3070(4)	x	0.3477(3)	= Li
Ti	2a	$m.mm$	0	0	0	0.0165(9)
Li	4e	$2.mm$	0	0	1/3	0.0167(8)

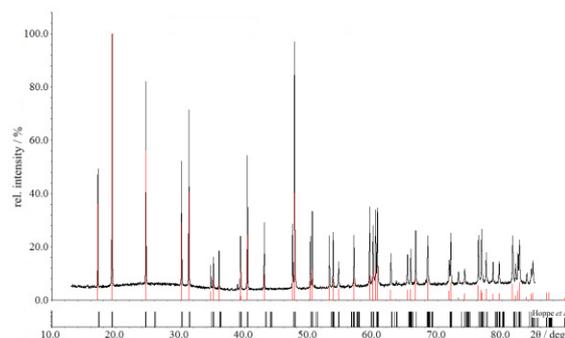


Figure S 13. Observed (black) powder X-ray diffraction pattern of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$. The red bars represent the reflection positions calculated from the result of the Rietveld refinement. The bars below show the reflection positions, which were calculated from the lattice parameters reported by Hoppe and coworkers.^[1]

IR spectroscopy

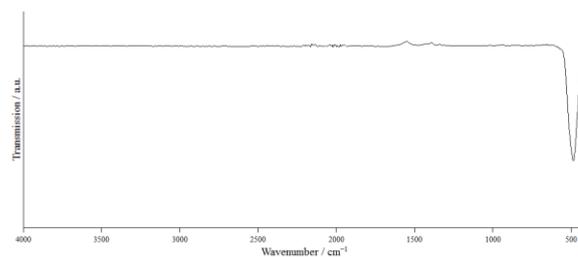


Figure S 14. Infrared spectrum of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

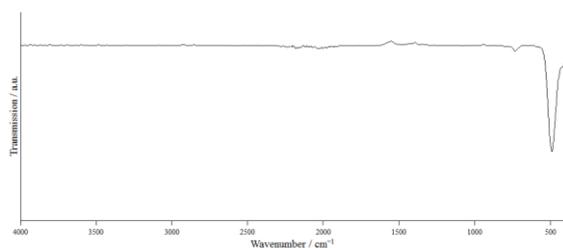


Figure S 15. Infrared spectrum of $K_2[PbF_6]$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

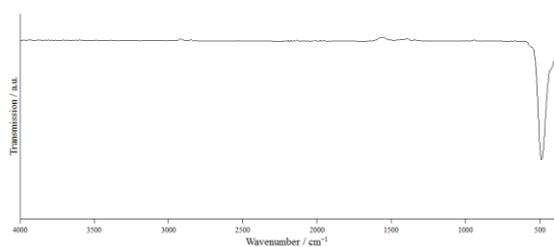


Figure S 16. Infrared spectrum of $Rb_2[PbF_6]$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

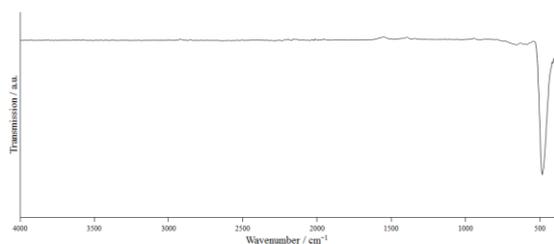


Figure S 17. Infrared spectrum of $Cs_2[PbF_6]$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

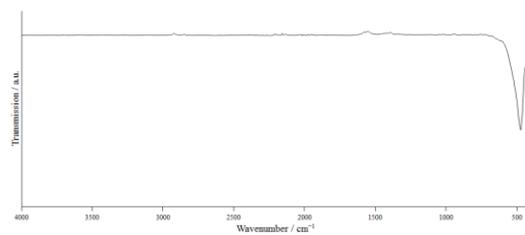


Figure S 18. Infrared spectrum of $Li_2[PbF_6]:Mn$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

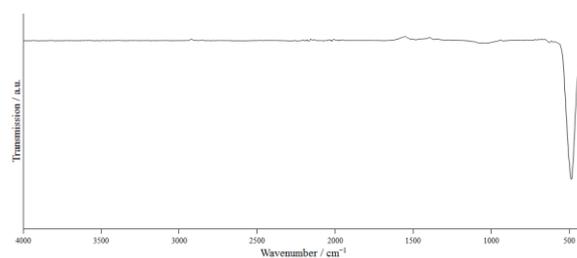


Figure S 19. Infrared spectrum of $Na_2[PbF_6]:Mn$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

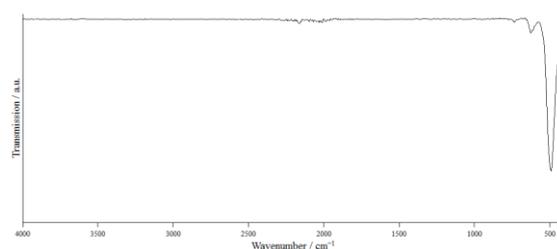


Figure S 20. Infrared spectrum of $K_2[PbF_6]:Mn$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

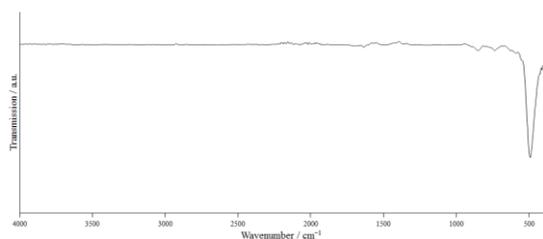


Figure S 21. Infrared spectrum of $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

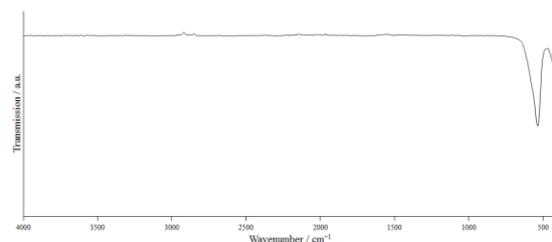


Figure S 24. Infrared spectrum of $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

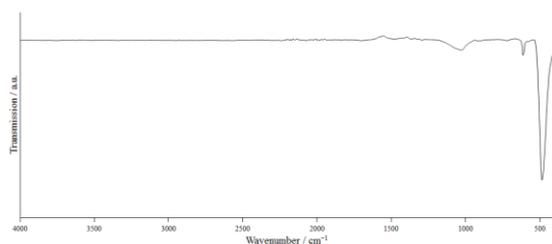


Figure S 22. Infrared spectrum of $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

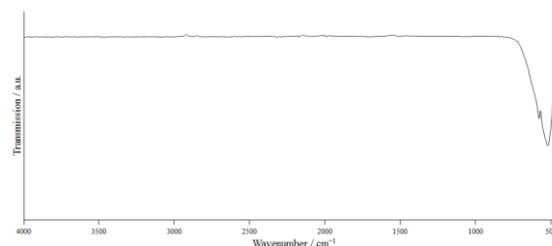


Figure S 25. Infrared spectrum of $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

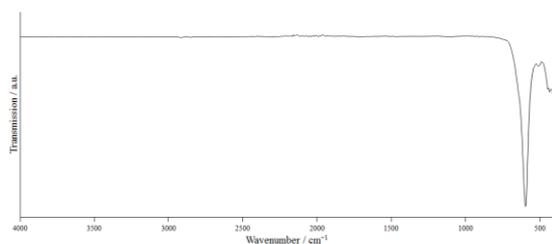


Figure S 23. Infrared spectrum of $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond.

Emission spectroscopy

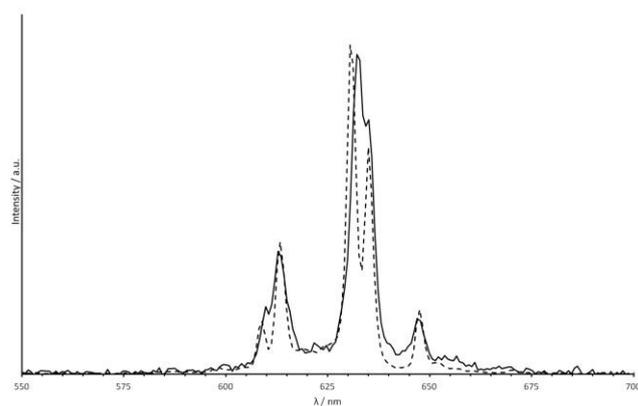


Figure S 26. Emission spectrum of $\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 490 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

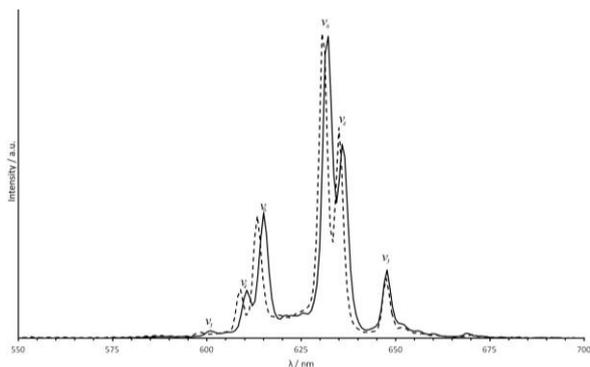


Figure S 27. Emission spectrum of $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra. The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

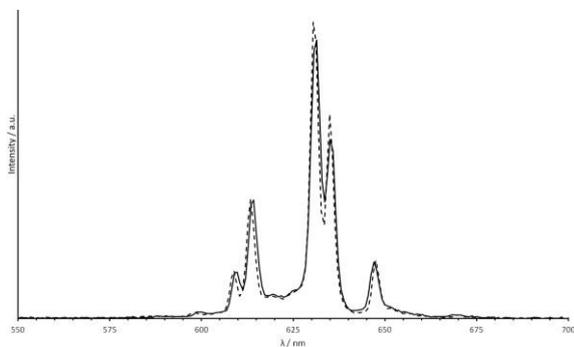


Figure S 28. Emission spectrum of $\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

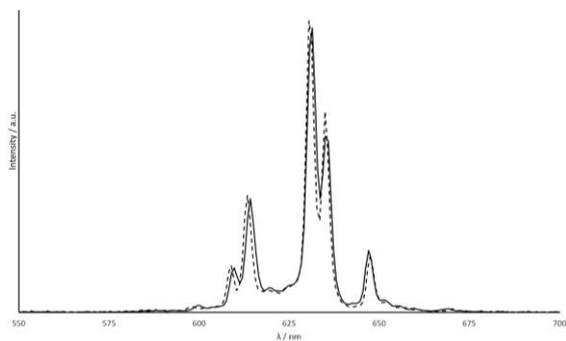


Figure S 29. Emission spectrum of $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 470 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

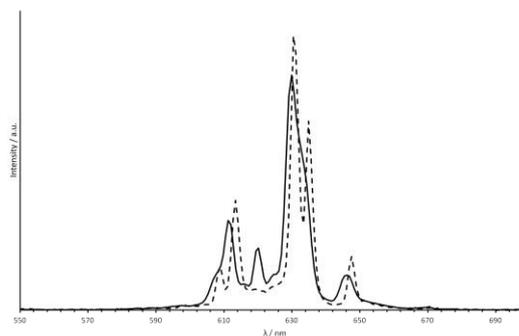


Figure S 30. Emission spectrum of $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 460 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

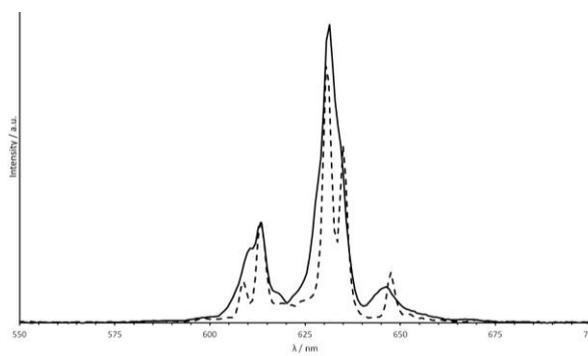


Figure S 31. Emission spectrum of $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 460 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

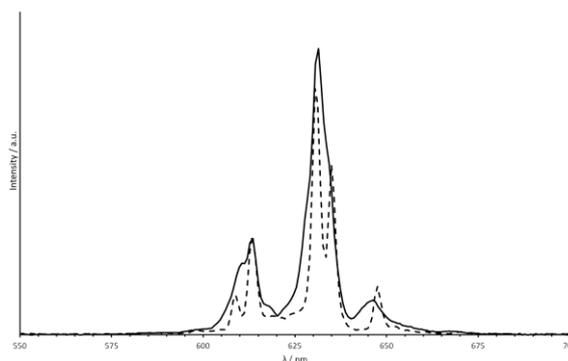


Figure S 32. Emission spectrum of $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$ (continuous line, excited with 460 nm) compared with those of $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}$ (dashed line). The assignment of the emission lines can be applied for both spectra.

Syntheses via direct fluorination

Table S14. Starting materials of the syntheses of $A_2[\text{PbF}_6]$ ($A = \text{Na} - \text{Cs}$), $A'_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ ($A' = \text{Li} - \text{Cs}$) and $\text{Li}_2[\text{MF}_6]$ ($M = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}$) and the maximum synthesis temperature. The temperature profiles are shown in Figures S33–S41.

compound	starting materials			maximum temperature
$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$	NaCl, 349.7 mg, 5.98 mmol	PbCl ₂ , 837.8 mg, 3.01 mmol		400 °C
$\text{K}_2[\text{PbF}_6]$	KCl, 148.7 mg, 1.99 mmol	PbCl ₂ , 277.9 mg, 1.00 mmol		450 °C
$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$	RbCl, 141.8 mg, 2.00 mmol	PbCl ₂ , 281.6 mg, 1.01 mmol		450 °C
$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$	CsCl, 335.6 mg, 1.99 mmol	PbCl ₂ , 278.7 mg, 1.00 mmol		450 °C
$\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	Li ₂ CO ₃ , 148.9 mg, 2.01 mmol	PbCl ₂ , 547.5 mg, 1.97 mmol	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 4.9 mg, 0.02 mmol	400 °C
$\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	NaCl, 117.4 mg, 2.0 mmol	PbCl ₂ , 275.5 mg, 0.99 mmol	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 2.4 mg, 0.01 mmol	400 °C
$\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	KCl, 304.0 mg, 4.08 mmol	PbCl ₂ , 554.5 mg, 1.99 mmol	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 4.8 mg, 0.02 mmol	400 °C
$\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	RbCl, 239.3 mg, 1.98 mmol	PbCl ₂ , 275.8 mg, 0.99 mmol	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 3.4 mg, 0.02 mmol	400 °C
$\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$	CsCl, 337.6 mg, 2.0 mmol	PbCl ₂ , 275.9 mg, 0.99 mmol	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 3.2 mg, 0.02 mmol	400 °C
$\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$	Li ₂ CO ₃ , 371.7 mg, 5.03 mmol	GeO ₂ , 458.7 mg, 4.39 mmol	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 50.5 mg, 0.26 mmol	400 °C
$\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$	Li ₂ CO ₃ , 295 mg, 3.99 mmol	SnCl ₂ ·4H ₂ O, 887 mg, 3.93 mmol	Li[MnO ₄]·3H ₂ O, 21 mg, 0.12 mmol	400 °C
$\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$	Li ₂ CO ₃ , 414 mg, 5.60 mmol	TiO ₂ , 440 mg, 5.51 mmol	Li[MnO ₄]·3H ₂ O, 3 mg, 0.02 mmol	400 °C

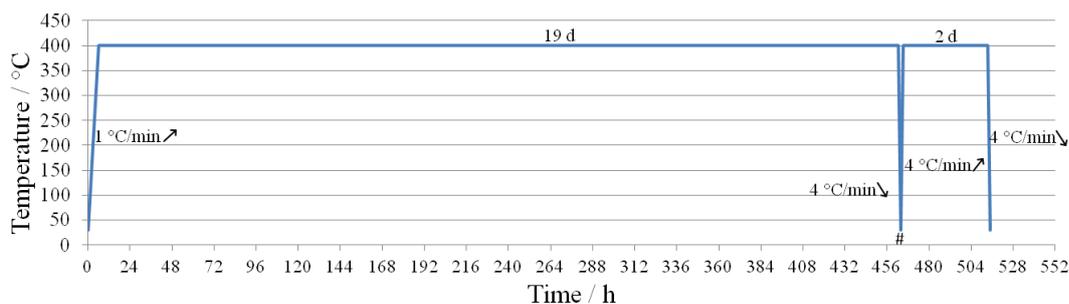


Figure S 33. Temperature profile of the synthesis of $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

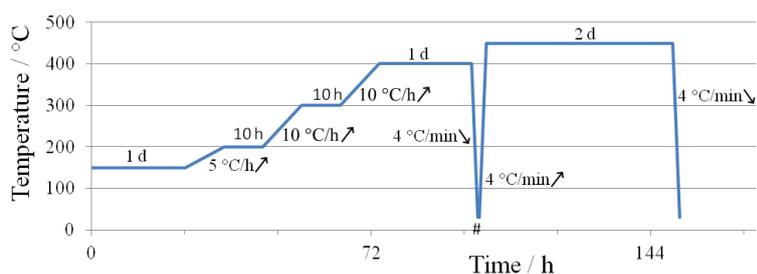


Figure S 34. Temperature profile of the synthesis of $\text{K}_2[\text{PbF}_6]$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

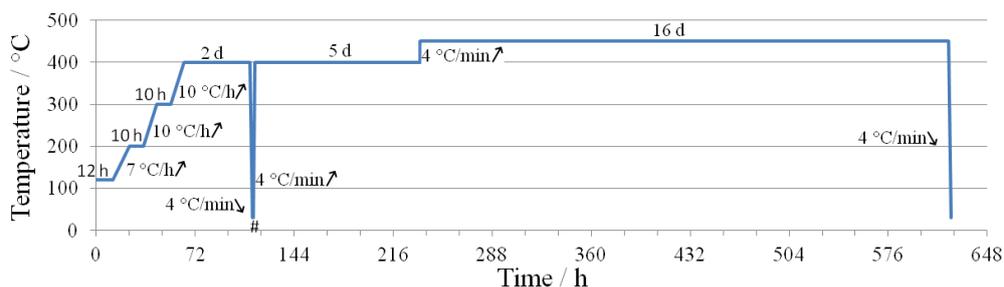


Figure S 35. Temperature profile of the syntheses of $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]$ and $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the samples were taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

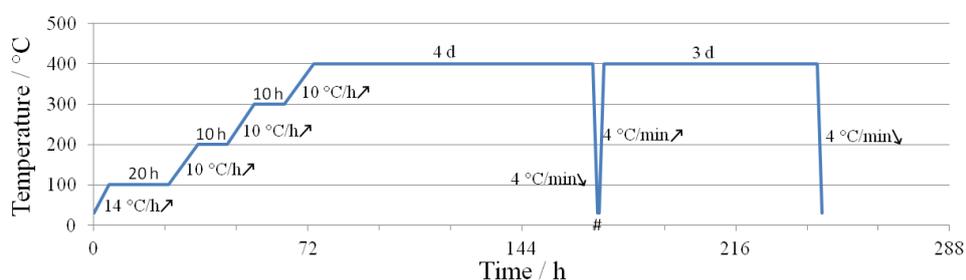


Figure S 36. Temperature profile of the syntheses of $\text{Li}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$, $\text{Na}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ and $\text{K}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the samples were taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

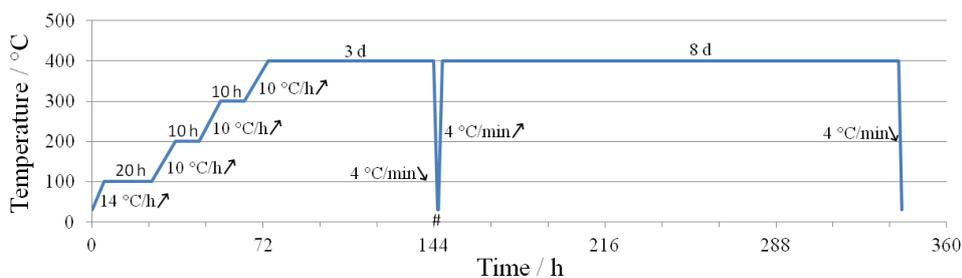


Figure S 37. Temperature profile of the synthesis of $\text{Rb}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

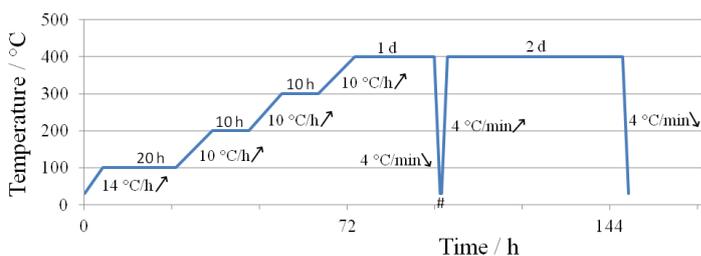


Figure S 38. Temperature profile of the synthesis of $\text{Cs}_2[\text{PbF}_6]:\text{Mn}$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

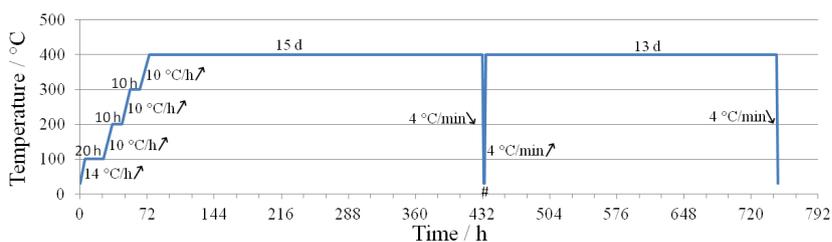


Figure S 39. Temperature profile of the synthesis of $\text{Li}_2[\text{GeF}_6]:\text{Mn}$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the point, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven.

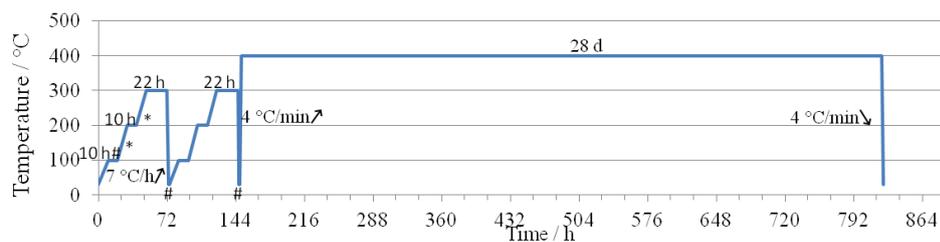


Figure S 40. Temperature profile of the synthesis of $\text{Li}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the points, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven. The heating rates marked with asterisks are $10\text{ }^\circ\text{C/h}$. The synthesis was first done in a boat made of a stainless steel mesh and put at the last # in a corundum boat.

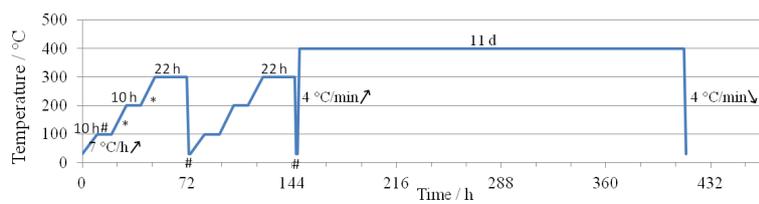


Figure S 41. Temperature profile of the synthesis of $\text{Li}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}$ by direct fluorination of the starting materials listed in Table S14. At the points, marked with #, the sample was taken out of the oven, ground in a glassy carbon mortar and placed back into the oven. The heating rates marked with asterisks are $10\text{ }^\circ\text{C/h}$. The synthesis was first done in a boat made of a stainless steel mesh and put at the last # in a corundum boat.

- [1] C. Hebecker, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1966**, 53, 106–106.

CHEMISTRY

A European Journal

A Journal of



www.chemeurj.org



Reprint

ACES
Asian Chemical
Editorial Society

WILEY-VCH

Inorganic Chemistry | Hot Paper |

Binary Lead Fluoride Pb₃F₈

H. Lars Deubner^{+, [a]}, Malte Sachs^{+, [a]}, Jascha Bandemehr,^[a] Sergei I. Ivlev,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] Stefan R. Kachel,^[a] Benedikt P. Klein,^[a] Lukas Ruppenthal,^[a] Maik Schöniger,^[a] Claudio K. Krug,^[a] Jan Herritsch,^[a] J. Michael Gottfried,^[a] Jamal N. M. Aman,^[c] Jörn Schmedt auf der Günne,^[c] and Florian Kraus^{*[a]}

Abstract: The binary lead fluoride Pb₃F₈ was synthesized by the reaction of anhydrous HF with Pb₃O₄ or by the reaction of BrF₃ with PbF₂. The compound was characterized by single-crystal and powder X-ray diffraction, IR, Raman, and solid-state MAS ¹⁹F NMR spectroscopy, as well as thermogra-

vimetric analysis, XP and near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. Solid-state quantum-chemical calculations are provided for the vibrational analyses and band assignments. The electronic band structure offers an inside view of the mixed valence compound.

Introduction

The binary lead fluorides PbF₂ and PbF₄ are well established compounds.^[1,2] Their first lab synthesis dates back to the first half of the 19th century and the determination of their crystal structures to 1944 and 1962, respectively.^[1–4] In addition, PbF₃, which is better described as Pb₂F₆ containing Pb^{II} and Pb^{IV} atoms, was reported.^[5] While for Sn and Ge also the mixed valence compounds M₃F₈ (M=Sn, Ge), and even Ge₅F₁₂ and Ge₇F₁₆ are known, only the three binary lead fluorides mentioned above are unambiguously known.^[6–9] Therefore, the existence of a mixed valence compound of the composition Pb₃F₈ appears to be likely. For lead, mixed valence compounds are nothing special and the well-characterized compound Pb₃O₄ (*latin*: Minium), which was used as a pigment in ancient Rome and in anti-corrosion coatings, or which is even today in usage for charlatanism, comes to the mind.^[10–13] A compound of the average chemical composition {Pb₃F₈} was mentioned

only twice in the literature. Nothing besides this average composition has been reported. Pb₃F₈ was first mentioned in 1972 by Banner and co-workers as a result of the reaction of Pb₃O₄ with gaseous HF on a thermogravimetric scale.^[14] In their search for Pb₂F₆, Charpin and co-workers described reactions leading to Pb₃F₈ as a product or side product. Again, no details on Pb₃F₈ were given, even not how the compound was identified as Pb₃F₈.^[15] Herein, we present the synthesis and characterization of the binary lead(II/IV) fluoride Pb₃F₈.

Results and Discussion

The formation of the title compound can be envisaged by the following stoichiometric Equation (1).



Pb₃O₄ is reacted with an excess of anhydrous HF (aHF) at room temperature, so that the equilibrium of the reaction is shifted to the product side. After a few minutes of reaction time the deep-orange color of Pb₃O₄ is already gone and the reaction is complete within one hour at room temperature. After the removal of the volatiles (HF and H₂O), the product is obtained as a slightly beige powder (Figure S1, Supporting Information) that is easily ground. The dry powder of Pb₃F₈ is stable for several hours in air. The compound prepared in this way always contains small amounts of PbF₂ (typically 5–8%), as evidenced by Rietveld analysis (Table S1, Figure S2, Supporting Information) on powder X-ray diffraction patterns. The obtained lattice parameters are $a=8.8434(1)$, $b=7.5427(1)$, $c=10.2339(1)$ Å, $\beta=98.810(1)^\circ$, $V=672.3(3)$ Å³ at $T=298$ K. They agree well with those obtained from single-crystal X-ray diffraction, see below. To suppress the back reaction by hydrolysis, a large excess of circa 100 equivalents of aHF is needed. If the reaction mixture is allowed to stand for three days at room temperature, or, if an excess of aHF is used that is too small, a

[a] Dipl.-Chem. H. L. Deubner,⁺ M. Sachs,⁺ J. Bandemehr, Dr. S. I. Ivlev, S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, J. Herritsch, Prof. Dr. J. M. Gottfried, Prof. Dr. F. Kraus
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg (Germany)
E-mail: florian.kraus@chemie.uni-marburg.de

[b] Prof. Dr. A. J. Karttunen
Department of Chemistry and Materials Science
Aalto University, 00076 Aalto (Finland)

[c] J. N. M. Aman, Prof. Dr. J. Schmedt auf der Günne
Inorganic Materials Chemistry, University of Siegen
Adolf-Reichwein-Str. 2, 57076 Siegen (Germany)

[*] These authors contributed equally.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.201903954>.

© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

product is obtained that always contains larger amounts of PbF_2 than mentioned above. To obtain phase pure Pb_3F_8 we attempted to oxidize PbF_2 using an excess of BrF_3 under warming up to 130°C . However, after evaporation of the residual BrF_3 , the remaining colorless powder consists of Pb_3F_8 and small amounts of Pb_2F_6 (circa 3%). Thermogravimetric investigations (Figures S3, S4, Supporting Information, and for further details see the Supporting Information) indicate that the thermal decomposition of Pb_3F_8 is complex. The decomposition under loss of fluorine gas starts roughly around 80°C . After thermal decomposition, pure PbF_2 is obtained as evidenced by powder XRD (Figure S5, Supporting Information). The overall mass loss during this procedure has been determined twice, once to 5.2 and once to 4.7%. Both values are in reasonably good agreement with the theoretically expected mass loss of 4.9%. Thus, Pb_3F_8 decomposes thermally to three equivalents of PbF_2 and one equivalent of F_2 . Further details will be reported elsewhere. Helium pycnometric density determination (see the Supporting Information) yields a density of circa 7.68 g cm^{-3} for the used sample of Pb_3F_8 . Due to the presence of circa 15% PbF_2 ($\rho=8.44\text{ g cm}^{-3}$) in the sample used for density determination, a value of 7.74 g cm^{-3} is to be expected from the measurements. Thus, the experimentally determined density is in very good agreement with the measurement and with the crystallographic density of Pb_3F_8 of circa 7.61 g cm^{-3} .

Single-crystal X-ray diffraction shows Pb_3F_8 to crystallize in the monoclinic space group $I2/a$ (No. 15, $mS44$, $15ef^5$) with the lattice parameters $a=8.7800(18)$, $b=7.4927(15)$, $c=10.196(5)\text{ \AA}$; $\beta=98.78(3)^\circ$; $V=662.9(4)\text{ \AA}^3$; $Z=4$, at $T=100\text{ K}$, while at room temperature lattice parameters of $a=8.8400(5)$, $b=7.5398(5)$, $c=10.2297(7)\text{ \AA}$, $\beta=98.82(2)^\circ$, $V=673.77(8)\text{ \AA}^3$ are obtained. The latter agree well with the values determined from powder X-ray diffraction at room temperature. No phase change was observed upon cooling from room temperature to 100 K and Table S2, Supporting Information, holds details of the single crystal structure determination. Surprisingly, Pb_3F_8 is not isotypic to the compounds $M_3\text{F}_8$ ($M=\text{Ge}, \text{Sn}$) but, to the best of our knowledge, represents a novel structure type.^[6,7] As the crystal structure of Pb_3F_8 is complicated we will start with the local structure description before we describe it globally. There are two types of Pb atoms, Pb(1) and Pb(2). The Pb(1) atoms (Wyckoff position 4e) are coordinated by F atoms (8f) in the shape of an irregular octahedron, while the coordination polyhedron around the Pb(2) atom (8f) reminds of a pentagonal pyramid (Figure 1).

All F atoms around the Pb(1) atom are μ_2 -bridging to Pb(2) atoms. The Pb(1)–F atomic distances are observed in the range from $2.048(3)$ to $2.063(3)\text{ \AA}$. They agree well with reported ones for hexafluoridoplumbates(IV) in compounds such as $M^{\text{II}}\text{PbF}_6$ ($M^{\text{II}}=\text{Mg}$ (1.99 \AA), Ni (1.99 \AA), Zn (1.97 \AA), Sr (2.042 – 2.060 \AA), Ba (2.04 \AA), Pb (1.991 – 2.011 \AA)) or $M^{\text{I}}\text{PbF}_6$ ($M^{\text{I}}=\text{Ag}$ (2.021 – 2.100 \AA), Li (1.997 \AA)), which however all contain spatially separated $[\text{PbF}_6]^{2-}$ octahedra.^[16–20] Therefore, we assign oxidation state +IV to these octahedron-like coordinated Pb(1) atoms. As stated above, the Pb(2) atoms are coordinated by six fluorine atoms in a shape similar to a pentagonal pyramid (Figure 1) and the Pb(2)–F distances span a rather broad range

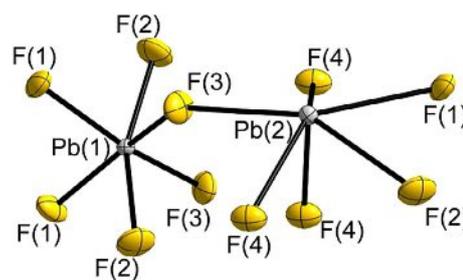


Figure 1. The coordination spheres of the two lead atoms of Pb_3F_8 . The Pb(1) atom is coordinated octahedron-like, the Pb(2) atom like a pentagonal pyramid. Pb atoms are shown in grey, F atoms in yellow. Displacement ellipsoids at 70% probability at 100 K .

from $2.330(3)$ to $2.651(3)\text{ \AA}$. As they are clearly longer than the Pb(1)–F distances, we assign oxidation state +II to the Pb(2) atoms. Charge distribution (CHARDI) calculations^[21] (Table S3, Supporting Information) agree with the description of Pb_3F_8 as a mixed valence compound as charges of $+4.12$ and $+1.94$ are calculated for the Pb(1) and Pb(2) atoms, respectively. Thus, the assignment of the oxidation states is supported.

One Pb(2)–F(4) distance within the pentagonal pyramid is shortest with $2.330(3)\text{ \AA}$, and represents the “tip” of the pyramid pointing to the bottom in Figure 1. The other two Pb(2)–F(4) distances are longer and equal within the standard uncertainty ($2.446(3)$ and $2.449(3)\text{ \AA}$). The other Pb(2)–F distances are significantly longer and range from $2.505(3)$ to $2.651(3)\text{ \AA}$. As can be seen in Figure 1, the Pb(2) atom is not located in the center of the coordination polyhedron but resides close to the pentagonal face. Such a coordination polyhedron is reminiscent of the text-book anion $[\text{XeOF}_5]^-$,^[22–24] and the peculiar location and coordination sphere of the Pb(2) atom is attributed to an accumulation of electron density in real space as shown in the quantum chemical calculations below. Due to the chemical hardness of the fluoride anion and its extremely low polarizability, its electron density leads to repulsion and deformation of the electron density at the Pb atom. Some call this effect the “sterically active lone-pair” and its influence on local as well as crystal structure is known for example from α - and β - PbO , or from the black and pigeon blood red modifications of SnO .^[25–27] However, above the “lone-pair” of the Pb^{II} atom there are three additional F atoms with Pb–F distances of $2.851(4)$, $2.874(3)$, and $3.051(3)\text{ \AA}$. According to the distance histogram one could count those three F atoms to the coordination sphere of Pb(2) leading to coordination number $6+3$. The coordination polyhedron around Pb(2) is then irregular with ten triangles and one tetragon as the faces. Also, the calculated effective coordination number (ECoN) of 6.9 hints to a small contribution of the three next-nearest fluorine atoms to its coordination sphere, whereas the calculated ECoN for Pb(1) agrees well with C. N.=6 as assigned by our structure analysis.

We will now come to the global structure description by explaining how the coordination polyhedra are interconnected. The F(4) atoms are μ_3 -bridging between Pb(2) atoms and that leads to the formation of a 1D infinite zigzag ladder shown in Figure 2a. The two longer Pb(2)–F(4) distances form the stringers of the ladder, while the short Pb(2)–F(4) distances represent

the rungs of the ladder (Figure 2a). Thus, the “lone-pairs” on the Pb(2) atoms point to the left and right in Figure 2a.

The topside and underside of the infinite ladder are coordinated by $[\text{Pb}(1)\text{F}_6]^{2-}$ octahedra as shown in Figure 2b. The ladders are sandwiched between the octahedra and vice versa, leading to a 2D infinite layer of ladders interconnected by octahedra. A section is shown in Figure 3a.

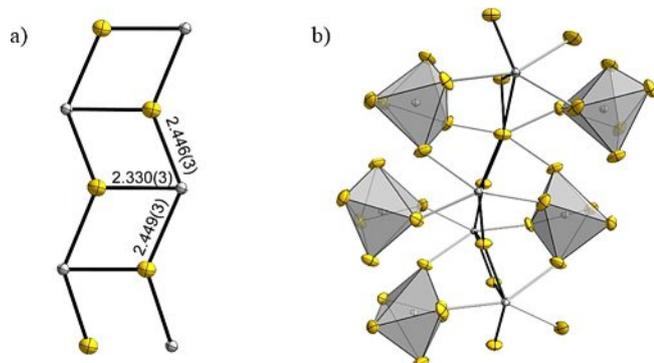


Figure 2. a) Ladder-like connection of the Pb(2) atoms (grey) via μ_3 -bridging F(4) atoms (yellow). b) Connection of the Pb(2) containing ladder to the Pb(1) containing octahedra. Displacement ellipsoids shown with 70% probability at 100 K.

Thus, the “sterically active lone-pairs” of the Pb(2) atoms point out of the topside and underside of these layers (Figure 3b) separating them from each other. Figure 3b shows a section of the crystal structure of Pb_3F_8 with the 2D infinite layers parallel to the *ab* plane stacked along the *c* axis. The *Niggli* formula indicates the coordination number and environment of the Pb atoms nicely. For the Pb^{II} atom $[\text{PbF}_{3/2}\text{F}_{3/3}]$ and for the Pb^{IV} atom $[\text{PbF}_{6/2}]$ is obtained. Thus, Pb_3F_8 can be described by the *Niggli* formula ${}^2_{\infty}[\text{PbF}_{3/2}\text{F}_{3/3}]_2[\text{PbF}_{6/2}]$. The Pb atoms are hexagonally packed and each is anticuboctahedrally surrounded by twelve Pb atoms. Thus, the arrangement of the Pb atoms of Pb_3F_8 corresponds to the simple Mg structure type. However, the F atoms neither fill the octahedral nor the tetrahedral voids of the sphere packing.

Raman spectroscopic investigations have been carried out on Pb_3F_8 and on PbF_2 for comparison. For experimental details

see the Supporting Information. The experimentally obtained spectra were then compared with ones obtained from DFT-PBE0/TZVP calculations based on the crystal structures of Pb_3F_8 and PbF_2 . The most striking difference between the Raman spectrum of Pb_3F_8 and the spectrum of PbF_2 (see Figures S6 and S7, Supporting Information) is the strong vibrational band at 531 cm^{-1} that is only present in the Raman spectrum of Pb_3F_8 . This band is well reproduced by our theoretical findings and can be attributed to a symmetric stretching of the $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-F}$ bonds, which explains the absence of this band in PbF_2 . Pb_3F_8 is also clearly identified by the lattice vibrational bands around 100 cm^{-1} as this frequency region corresponds to a minimum in Raman intensity in the spectrum of PbF_2 . The two peaks at around 250 cm^{-1} and the two peaks at around 200 cm^{-1} belong to a symmetric stretching of the $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-F}$ bonds and bending modes of the $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-F}$ bonds, respectively. In summary, the Raman spectrum supports our classification of Pb_3F_8 as a mixed valence compound. Full band assignments are available from Tables S4 to S6, Supporting Information.

An IR spectroscopic investigation of Pb_3F_8 powder in the range from 4000 to 450 cm^{-1} (Figure S8) shows only a single broader band at 466 cm^{-1} , which is comprised of intense $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-F}$ stretch and weaker $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-F}$ scissoring and rocking modes. For Li_2PbF_6 , which contains $[\text{PbF}_6]^{2-}$ octahedra, a band at 475 cm^{-1} has been observed.^[16] This agrees well considering the different connectivity of the $[\text{PbF}_6]^{2-}$ octahedra in the two compounds. The experimentally determined band position of Pb_3F_8 agrees well with the quantum chemically calculated bands at 493 , 470 , and 456 cm^{-1} . The complete assignment of IR bands is given in Table S5, Supporting Information. The obtained Pb_3F_8 is essentially free of impurities such as H_2O , OH^- , or HF , as no bands in the range from 4000 to circa 450 cm^{-1} are present.

Solid-state ^{19}F MAS NMR experiments (Figure 4 and Table 1) of Pb_3F_8 were performed to further corroborate the crystal structure model. The ^{19}F DEPTH MAS NMR spectrum shows four resonances, one occurring at $\delta = -18.2$ ppm and a group of three overlapping signals at $\delta = -40$, -48.5 , and -56 ppm. All four resonances have peak areas including spinning sidebands of 1:0.84:1.03:0.90. The spectrum also contains a fifth peak at $\delta = -24.2$ ppm with a lower intensity which is likely to originate from the PbF_2 impurity.^[28] These observations are expected for F atoms which do not have fast ion-dynamics on

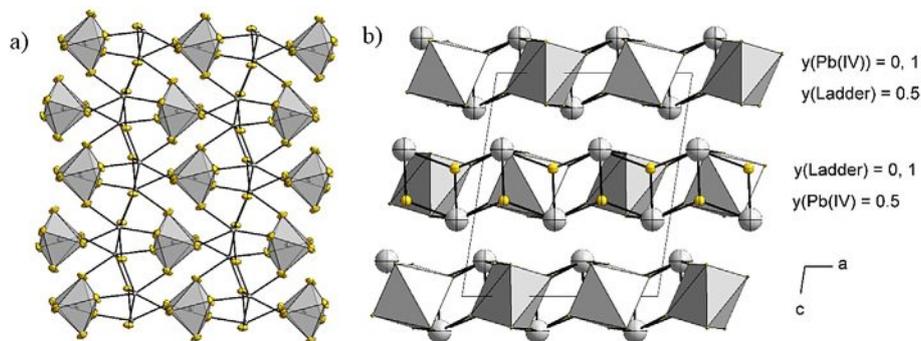


Figure 3. a) A part of the 2D infinite layer formed by the sandwiching of $[\text{Pb}(1)\text{F}_6]^{2-}$ octahedra by Pb(2) containing ladders. Displacement ellipsoids at 70% probability at 100 K. b) A section of the crystal structure of Pb_3F_8 . Atoms are shown isotropic with arbitrary radii. Pb atoms grey, F atoms yellow. The 2D infinite layers run parallel to the *ab* plane. The height along the *b* axis is shown with the approximate *y* coordinate of the gravimetric center of the building units.

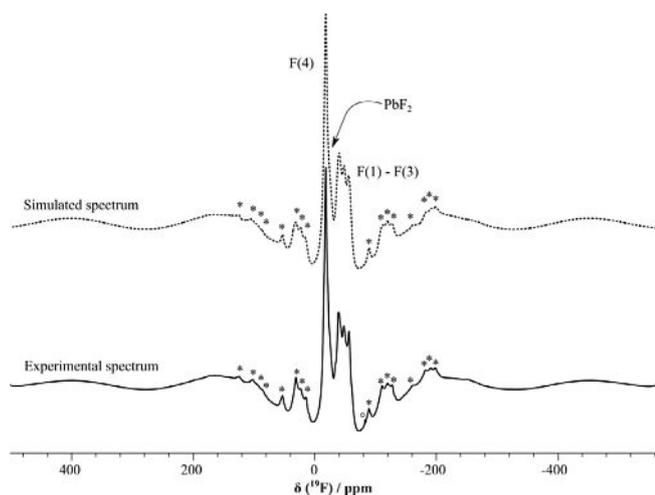


Figure 4. ^{19}F DEPTH MAS NMR spectrum (experimental: solid line, simulated: dashed line) of Pb_3F_8 at 20 kHz spinning frequency. The spinning side bands are marked with asterisks. The simulation includes a version of the DEPTH^[32,33] sequence with four π -pulses: $\pi/2$ - π - π - π - τ_{deadtime} -FID. The DEPTH experiment results in MAS NMR spectra free of probe head background. The simulation includes the effect of the deadtime delay and excitation profile of the DEPTH sequences which causes the baseline rolling. Zeroth and first order phase correction are included as variable parameters in the least-square fit.

Table 1. Estimates for the ^{19}F solid-state NMR chemical shift parameters for Pb_3F_8 obtained by a least-square fit of the experimentally obtained spectrum (Figure 4) with SIMPSON version 3.1.2^[29] simulations of the used version of the DEPTH^[30,31] experiment.

Site	δ_{iso} [ppm]	δ_{aniso} [ppm]	η	δ_{11} [ppm]	δ_{22} [ppm]	δ_{33} [ppm]
F(4)	-18.2	66.1	0.60	47.9	-31.5	-71.2
F(1)-F(3)	-40.0	-111.8	0.61	50.5	-18.5	-151.7
F(1)-F(3)	-48.5	-121.0	0.65	51.5	-27.4	-169.5
F(1)-F(3)	-56.0	-119.2	0.47	31.6	-24.5	-175.2

the NMR timescale, as four symmetry-inequivalent F atoms (F(1) to F(4)) with the same site multiplicity are present in the crystal structure.

A tentative peak assignment of the ^{19}F resonances follows the idea that neighboring cations contribute to the ^{19}F chemical shift according to their coordination number and distance to F atoms in ionic fluorides.^[32] Consequently, F atoms with a similar bonding situation should feature similar isotropic and anisotropic chemical shift values. In the present case (Table 1) the group of three resonances has an anisotropic chemical shift which is larger by about a factor of two compared to the peak which appears at the highest ppm values. In the structure three F atoms are coordinated to two Pb atoms, one F atom is coordinated to three. Therefore, the resonance at -18.2 ppm is assigned to the three-fold coordinated fluorine site (F(4)) and the three signals at -40 , -48.5 , and -56 ppm are assigned to the fluorine atoms F(1), F(2), and F(3) coordinated by the two lead Pb(1) and Pb(2) atoms.

We have performed X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) as well as near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) measurements to get information about the electronic structure of Pb_3F_8 . The survey XP spectrum of Pb_3F_8 on carbon tape is presented in Figure 5a. The spectrum only shows contributions from Pb and F atoms, besides minor C 1s and O 1s peaks from the carbon tape.

Another sample that was studied with hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES, Figure S9 in the Supporting Information) shows the same features and even less contributions from the carbon tape. During the XPS and HAXPES measurements, the sample exhibits substantial photoemission-induced charging, which results in peak shifts and broadening. For this reason, a refined analysis of the XPS peak shapes with a discrimination between Pb^{II} and Pb^{IV} contributions is not possible. Instead, we performed NEXAFS spectroscopy measurements on the Pb M_5 -edge to gain further insight into the electronic structure of Pb_3F_8 (Figure 5c). As a reference, we also studied PbF_2 and Pb_3O_4 . Between 2490 and 2495 eV, a pre-edge feature is observed, which is followed by the M_5 -edge for all three species. PbF_2 shows a sharp peak at 2490 eV with a minimum at 2495 eV. In contrast, there is only a broad feature between 2490 and 2495 eV for Pb_3O_4 . The Pb_3F_8 spectrum resembles a mixture of both reference samples. A peak at 2490 eV is observed, whereas there is no minimum at 2495 eV like for PbF_2 .

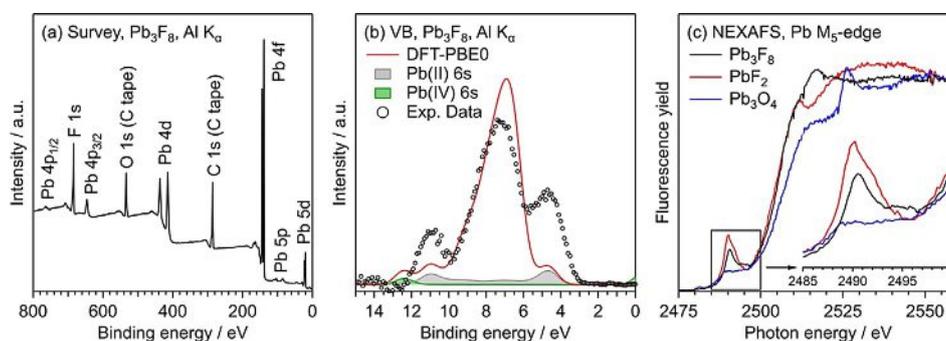


Figure 5. (a) Survey XP spectrum of Pb_3F_8 on carbon tape, taken with monochromatic $\text{Al K}\alpha$ radiation. (b) Valence band spectrum of Pb_3F_8 measured with $\text{Al K}\alpha$ radiation in comparison to DFT calculations (PBE0/NCPW). A Shirley background was subtracted from the experimental data to compare it to the theoretical results. The contribution of the Pb 6s orbitals to the total calculated DOS is highlighted. Further details concerning the data treatment are given in the Supporting Information. (c) Pb M_5 -edge NEXAFS spectra of Pb_3F_8 , PbF_2 and Pb_3O_4 measured by the X-ray fluorescence yield. Inset: Zoom-in of the pre-edge feature.

Instead, there is a broad feature similar to the case of Pb_3O_4 . This is in line with the presence of both Pb^{II} and Pb^{IV} species in the Pb_3F_8 sample and with a small contamination of PbF_2 , as stated above. The differences in the M_5 -edge itself are more complicated as there are nearly no similarities between the three compounds. In the range from 2500 to 2510 eV, PbF_2 and Pb_3F_8 show similar spectral features, but above that range PbF_2 exhibits a local minimum, whereas Pb_3F_8 shows a peak. A similar peak is observed in the Pb_3O_4 spectrum but shifted by nearly 10 eV to higher energies.

We have calculated the electronic structure of Pb_3F_8 by DFT methods using the hybrid functional PBE0 and fully relativistic pseudopotentials.^[33,34] To estimate the accuracy of our calculations we compared the experimentally determined valence band XP spectrum with the calculated partial density of states (pDOS) that is corrected by background and cross-section effects (see the Supporting Information). The results are shown in Figure 5b. The valence band width as well as its three-peaked shape are well reproduced by the DFT calculations.

In the following, we investigate the electronic structure of Pb_3F_8 in more detail by calculating its band structure and charge distribution. The band structure as well as the total DOS are given in Figure 6.

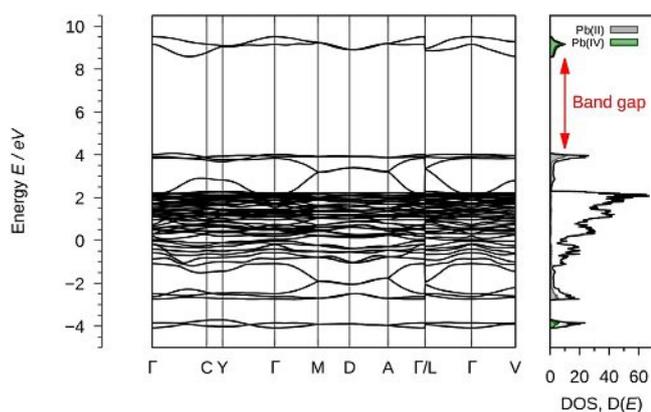


Figure 6. Left: Electronic band structure of Pb_3F_8 . Right: Total Density of States (DOS) and the projected DOS of the 6s orbitals of Pb^{II} and Pb^{IV} . The position of the band gap (4.5 eV) is highlighted (DFT-PBE0/NCPP with SOC).

The band structure calculations show Pb_3F_8 to be an insulator with a band gap of approximately 4.5 eV in line with its off-white color. The DOS of the valence band is dominated by F 2p states that range from -1 eV to 2 eV. At about 4 eV the top of the valence band consists of four bands with only a small amount of dispersion that can be attributed to the filled Pb^{II} 6s bands. The conduction band is located at about 9 eV and consists of two bands. Both show nearly exclusive Pb^{IV} 6s character as illustrated by the pDOS in the right of Figure 6. A small amount of the Pb^{IV} 6s states is located at the bottom of the valence band at about -4 eV due to some covalent $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-F}$ bond character. For the same reason Pb^{II} 6s states are present at about -2 eV. The band structure of the mixed valence compound Pb_3O_4 shows similar characteristics.^[11] We thus conclude

that like Pb_3O_4 also Pb_3F_8 is a mixed valence compound with the lead atoms in the oxidation states +II and +IV.

The crystal structure of Pb_3F_8 indicates that the Pb^{II} atoms feature “sterically active lone-pairs”. We calculated electron-density difference maps of Pb_3F_8 which display the difference of the electron density of the compound compared to a superposition of the electron density of free atoms, yielding information where electron density is accumulated or depleted. The electron-density difference map of Pb_3F_8 is shown in Figure 7. It is drawn in a view perpendicular to the ladder-like connection of the $\text{Pb}(2)$ atoms and the $\text{F}(4)$ atoms, compare Figure 2a.

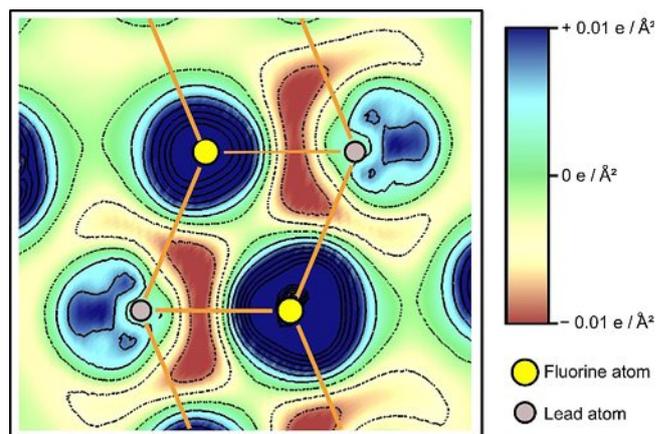


Figure 7. Electron-density difference map (DFT-PBE0/NCPP + SOC) of Pb_3F_8 along the ladder-like connection (sketched) of the $\text{Pb}(2)$ atoms (grey color) via μ_2 -bridging $\text{F}(4)$ atoms (yellow color). An increase in electron density is shown in blue color and solid black lines, while a decrease in electron density is shown in brown color and dashed black lines.

The map displays a strong polarization of the electron density around the Pb^{II} atoms. The electron density along the $\text{Pb}\text{-F}$ bonds is minimized (brownish colors) in line with the expected high amount of ionic bonding character. Moreover, there is an accumulation of electron density (in blue colors) besides the Pb^{II} atoms, pointing to the left and right side of the depicted ladder. Therefore, the electron density at the Pb^{II} atoms is “pushed” away from the fluorine atoms inside the ladder. This effect is often referred to “sterically active lone-pairs” of the Pb^{II} atoms. The electron density around the fluorine atoms (in yellow color) is strongly and nearly spherically increased as is expected for F^- anions due to the high electronegativity of the F atom.

Conclusions

The binary lead(II/IV) fluoride Pb_3F_8 was synthesized from Pb_3O_4 in anhydrous HF at room temperature. The bulk phase appears off-white while single crystals are colorless. It is thermally stable up to circa 80°C and then decomposes to PbF_2 under loss of F_2 . The compound crystallizes in the monoclinic space group $I2/a$ (No. 15) with the lattice parameters $a = 8.7800(18)$, $b = 7.4927(15)$, $c = 10.196(5)$ Å; $\beta = 98.78(3)^\circ$; $V =$

662.9(4) Å³; Z=4 at T=100 K, as evidenced by single-crystal X-ray analysis. The description of Pb₃F₈ as a mixed valence Pb^{II}/Pb^{IV} compound is evidenced by the thermal decomposition products, the crystal structure, the ¹⁹F solid-state NMR, valence and core level photoelectron, as well as near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopic investigations and further supported by IR and Raman spectra. Additionally, quantum chemical calculations were carried out to elucidate the electronic structure of Pb₃F₈. The calculated band gap is in line with the color of the compound. An accumulation of electron density next to the Pb^{II} atoms that some call “sterically active lone-pairs” seems to be responsible for the formation of the peculiar layer structure of Pb₃F₈.

Acknowledgements

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for several types of funding (also through 223848855-SFB 1083 and INST 221/117-1 FUGG), Solvay for the generous donation of F₂ and B. Scheibe for the Raman measurement. We thank the analytical service department of Dr. Uwe Linne, Marburg, the Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) for the allocation of synchrotron radiation beamtime at BESSY-II, and Florian Fillsack and Mark Hutter for technical support. We thank Prof. Dr. Michael Ruck, Dresden, for a helpful discussion on “sterically active lone-pairs”.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: IR and Raman spectroscopy · lead fluoride · NEXAFS · NMR spectroscopy · quantum chemical calculations

- [1] J. J. Berzelius, *Ann. Phys.* **1824**, *77*, 1–48.
 [2] B. Brauner, *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, *65*, 393–402.
 [3] U. Croatto, *Gazz. Chim. Ital.* **1944**, *74/75*, 20–22.
 [4] R. Hoppe, W. Dähne, *Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 254–255.

- [5] P. Charpin, H. Marquet-Ellis, H. Nguyen-Nghi, P. Plurien, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1972**, *275*, 1503–1506.
 [6] M. F. A. Dove, R. King, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 944.
 [7] A. L. Hector, A. Jolleys, W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14514–14516.
 [8] J. C. Taylor, P. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1834–1838.
 [9] P. Köhler, J.-H. Chang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 596–602.
 [10] A. Levoll, *Ann. Chim. Phys.* **1840**, *75*, 108–111.
 [11] H. J. Terpstra, R. A. De Groot, C. Haas, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 561–566.
 [12] E. Van Elslande, V. Guérineau, V. Thirioux, G. Richard, P. Richardin, O. Laprévote, G. Hussler, P. Walter, *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 1873–1879.
 [13] A. Bose, K. Vashistha, B. J. O’Loughlin, *Pediatrics* **1983**, *72*, 106–108.
 [14] M. Bannert, G. Blumenthal, H. Sattler, M. Schönherr, H. Wittrich, *Z. Chem.* **2010**, *12*, 191–192.
 [15] P. Charpin, H. Marquet-Ellis, Nguyen-Nghi, P. Plurien, F. Perrin, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1972**, *275*, 1503–1506.
 [16] J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1721–1726.
 [17] R. Homann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 271–278.
 [18] H. Hoppe, K. Blinne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *293*, 251–263.
 [19] F. Schrötter, B. G. Müller, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 261–268.
 [20] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 445–452.
 [21] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 317–321.
 [22] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, S. S. Tsai, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1868–1874.
 [23] A. Ellern, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1586–1587; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1772–1773.
 [24] E. J. Baran, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 61–63.
 [25] R. Seshadri, *J. Chem. Sci.* **2001**, *113*, 487–496.
 [26] A. Walsh, G. W. Watson, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1422–1428.
 [27] J. Köhler, J. Tong, R. Dinnebier, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1970–1975.
 [28] F. Wang, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 970–980.
 [29] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296–330.
 [30] M. Robin Bendall, R. E. Gordon, *J. Magn. Reson. (1969-1992)* **1983**, *53*, 365–385.
 [31] Y. S. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann, I. Schellenberg, R. Pöttgen, J. Schmedt auf der Günne, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1526–1538.
 [32] B. Bureau, G. Silly, J. Y. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys.* **1999**, *249*, 89–104.
 [33] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
 [34] M. Schlipf, F. Gygi, *Comput. Phys. Commun.* **2015**, *196*, 36–44.

Manuscript received: August 29, 2019

Accepted manuscript online: September 23, 2019

Version of record online: November 4, 2019

CHEMISTRY

A European Journal

Supporting Information

Binary Lead Fluoride Pb₃F₈

H. Lars Deubner,^[a] Malte Sachs,^[a] Jascha Bandemehr,^[a] Sergei I. Ivlev,^[a] Antti J. Karttunen,^[b]
Stefan R. Kachel,^[a] Benedikt P. Klein,^[a] Lukas Ruppenthal,^[a] Maik Schöninger,^[a]
Claudio K. Krug,^[a] Jan Herritsch,^[a] J. Michael Gottfried,^[a] Jamal N. M. Aman,^[c]
Jörn Schmedt auf der Günne,^[c] and Florian Kraus^{*,[a]}

chem_201903954_sm_miscellaneous_information.pdf

Contents

Experimental Procedures.....	2
Synthesis of Pb ₃ F ₈	2
Powder X-Ray Diffraction.....	2
Density determination.....	4
Single crystal X-ray diffraction.....	5
Thermal analysis.....	6
CHARDI Calculations.....	8
Raman Spectroscopy.....	9
IR spectroscopy.....	13
Solid-state NMR spectroscopy.....	14
XPS, HAXPES and NEXAFS.....	15
Quantum chemical calculations.....	17
Basis set details for the CRYSTAL17 calculations.....	19
Structural Optimization.....	20
Optimized geometries in CRYSTAL input format.....	22
Literature.....	23

Experimental Procedures

General: All operations were carried out in an atmosphere of dry and purified argon (5.0 Praxair, Germany), so that possible contact of the substances with moisture and air was minimized. Anhydrous HF was additionally dried by mixing it with K_2NiF_6 , which reacts with traces of moisture, and separated by vacuum distillation in a Monel Schlenk line. Pb_3O_4 (Merek, $\geq 99\%$) was used without further purification.

Synthesis of Pb_3F_8

A FEP tube with a stainless-steel valve was charged with Pb_3O_4 (250 mg, 0.365 mmol). A large excess of anhydrous HF (ca. 100 eq. compared to Pb_3O_4) was condensed on the Pb_3O_4 powder at $-196\text{ }^\circ\text{C}$. The reaction vessel was slowly warmed to room temperature and kept for 1 h under sporadic shaking after the orange color had disappeared. Then, the volatiles (HF and H_2O) were carefully removed *in vacuo* at room temperature. The isolated product, which was used for further characterization, weighed 281 mg (0.363 mmol, 99.4 % of theory). Some small single crystals were always obtained among the powder.

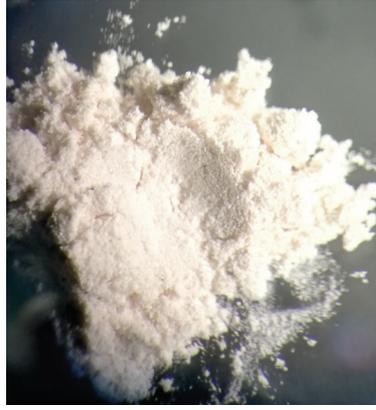


Figure S 1. Pb_3F_8 powder after removal of the volatiles (HF and H_2O).

Powder X-Ray Diffraction

The powder X-ray pattern was recorded with a StadiMP diffractometer (Stoe & Cie) in transmission geometry using a flat foil sample holder. The diffractometer was operated with Cu $K_{\alpha 1}$ radiation (1.5406 Å, germanium monochromator) and equipped with a MYTHEN IK detector. The diffraction pattern was indexed using the WinXPOW suite.^[1] Rietveld refinement was done with Topas-Academic V6.^[2] The powder diffraction pattern with the Rietveld refinement is shown in Figure S 2.

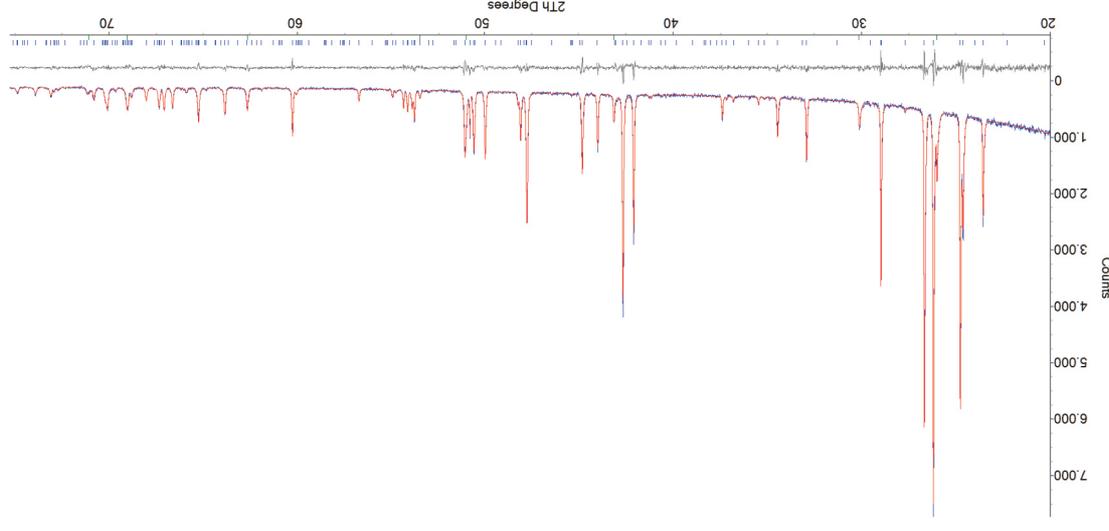


Figure S 2. Powder diffraction pattern of a Pb_3F_8 flat sample. The measured powder pattern is shown in blue, the fitted pattern (Rietveld refinement) is shown in red, the grey curve on the bottom shows the difference curve. The refined lattice parameters for Pb_3F_8 are $a = 8.84344(8)$, $b = 7.54266(8)$, $c = 10.23393(11)$ Å, $\beta = 98.8124(6)^\circ$, $V = 674.580(12)$ Å³. GOF 1.187, $R_p = 0.0467$, $R_{wp} = 0.0611$.

Table S 1. Technical data of the Rietveld refinement of Pb₃F₈.

Measurement conditions	
Sample	Pb ₃ F ₈
Diffractometer, generator	Stoe STADI MP, 40 kV, 40 mA
Diffractometer geometry	Transmission (flat foil)
Radiation, monochromator	Cu K _{α1} , Ge(111)
Measurement range, step size (2θ / °)	20–75, 1.00
Measurement time per step / s	15.0
Data acquisition	step scan
Temperature T / K	298
Global parameters	
Software	TOPAS-Academic v6
Number of phases	2
Relative phase amounts in mass / %	Pb ₃ F ₈ 93.49(8), PbF ₂ 6.51(8)
Number of parameters	58
Zero shift (2θ / °)	0 (within 3σ)
Profile function	TCHZ Pseudo-Voigt
Asymmetry	TOPAS Simple axial model
Background treatment	Chebyshev polynomial of 9 th order
Structural data	
Space group (No.)	<i>I</i> 2/a (15)
Pearson symbol	<i>mS</i> 44
<i>a</i> / Å	8.84344(8)
<i>b</i> / Å	7.54266(8)
<i>c</i> / Å	10.23393(11)
<i>β</i> / °	98.8124(6)
<i>V</i> / Å ³	674.580(12)
Crystallographic density / g cm ⁻³	7.61707(13)
Profile parameters	
Peak-shape parameter <i>V</i>	0.05689(16)
Peak-shape parameter <i>W</i>	0.05931(19)
Peak-shape parameter <i>Z</i>	0.070(2)
Peak-shape parameter <i>X</i>	0.1024(12)
Asymmetry parameter	8.86(6)
Global residual values	
<i>R</i> _p	0.0467
<i>R</i> _{wp}	0.0611
<i>R</i> _{bragg}	0.0137
GOF	1.186

Density determination

The density of Pb₃F₈ was measured using the automated gas displacement pycnometry system AccuPyc II 1340 (Micromeritics) with a calibrated 1 cm³ sample holder and helium as the displacement gas. The number of preliminary purges was set to 30, while the subsequent density measurements were performed 100 times with measurement averaging. The density of the sample was determined to be 7.682(16) g cm⁻³, the sample contained 84.5(9) % Pb₃F₈ and 15.5(9) % PbF₂. A total sample mass of 855.6 mg was used.

Single crystal X-ray diffraction

A crystal of Pb₃F₈ was selected under pre-dried perfluorinated oil and mounted using a MiTeGen loop. Intensity data of a suitable crystal were recorded with an IPDS 2T diffractometer (Stoe & Cie) at an offset of 30°. The diffractometer was operated with Mo K_α radiation (0.71073 Å, graphite monochromator) and equipped with an image plate detector. Evaluation, integration and reduction of the diffraction data was carried out using the X-Area software suite.^[3] A numerical absorption correction was applied with the modules X-Shape and X-Red32 of the X-Area software suite. The structure was solved with dual-space methods (SHELXT-2014/5) and refined against *F*² (SHELXL-2014/7).^[4,5] All atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The highest residual electron density of 1.380 e Å⁻³ after the final refinement was 1.2 Å distant from atom Pb(1). The cif file was deposited with the CCDC (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>), depository number: 1945512.

Table S 2. Selected crystallographic data and details of the structure determination of Pb₃F₈.

Pb ₃ F ₈	
Colour and appearance	colorless
Molecular mass / g mol ⁻¹	773.56
Crystal system	monoclinic
Space group (No.)	<i>I</i> 2/a (15)
Pearson code	<i>mS</i> 44
Wyckoff sequence	15 <i>g</i> ^h
<i>a</i> / Å	8.7800(18)
<i>b</i> / Å	7.4927(15)
<i>c</i> / Å	10.196(5)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	98.78(3)
<i>γ</i> / °	90
<i>V</i> / Å ³	662.9(4)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> / Å	0.71073
<i>T</i> / K	100(2)
<i>ρ</i> (Mo K _α) / mm ⁻¹	76.100
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ	0.0594, 0.0252
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all)	0.0195, 0.0279
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all)	0.0358, 0.0382
<i>S</i> (all data)	1.133
Data, restraints, constraints	1021, 52, 0, 0
<i>Δ</i> _{max} , <i>Δ</i> _{min} / e Å ⁻³	1.380, -1.599

Thermal analysis

Thermal measurements were performed with a DSC-TGA 3 (Mettler Toledo) with a heating rate of 1 and 0.1 K·min⁻¹ in a stream of nitrogen (20 sccm). The diagram was plotted with OriginPro 2017.^[6]

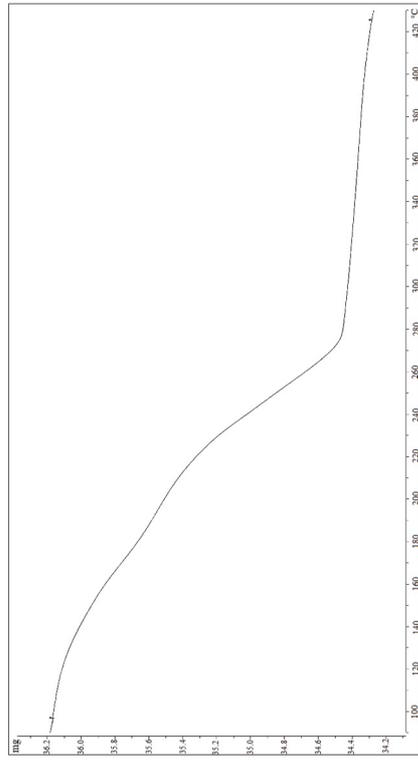


Figure S 3. Thermogravimetric measurement from 80 to 430 °C under a stream of nitrogen with a heating rate of 0.1 K·min⁻¹.

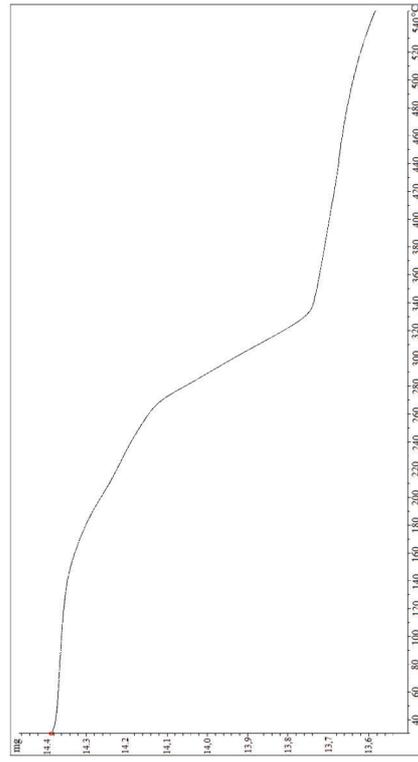


Figure S 4. Thermogravimetric measurement from 30 to 550 °C under a stream of nitrogen with a heating rate of 1 K·min⁻¹.

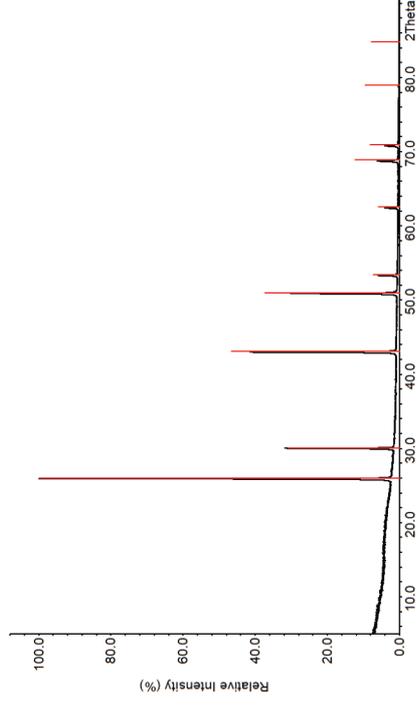


Figure S 5. Powder X-ray diffraction pattern of the product of the thermal decomposition of Pb₃F₈ powder after heating to 470 °C for 12h and subsequent cooling to room temperature. The sample was flame sealed under vacuum into a borosilicate glass ampoule which was heated inside a tube furnace.

CHARDI Calculations

We applied the charge distribution method (CHARDI) introduced by Hoppe and coworkers as implemented in the program CHARDI2015^[7] to validate the assignment of the coordination numbers as well as the oxidation states of the lead atoms. We used the crystal structure data determined in this paper as input parameters. The results are summarized in Table S 3.

Table S 3. Results of CHARDI calculations of Pb_3F_8 (2/a, m544). Coordination number (C.N.) as discussed above, effective coordination number (ECoN), mean fictive ionic radius (MEFIR), assigned oxidation state based on structure-chemical reasoning, and calculated charge distribution (CHARDI).

Atom	C.N.	ECoN	MEFIR / Å	Oxidation state	CHARDI
Pb(1)	6	6.0	0.886	+IV	+4.12
Pb(2)	6 [+3]	6.9	1.344	+II	+1.94
F(1)	2	1.2	1.209	-I	-1.01
F(2)	2	1.1	1.211	-I	-1.10
F(3)	2	1.4	1.191	-I	-0.97
F(4)	3	2.9	1.113	-I	-0.93

The CHARDI calculation supports the description of Pb_3F_8 as a mixed valence compound. The calculated mean fictive ionic radii (MEFIR) of Pb(1) (0.886 Å) and Pb(2) (1.344 Å) are in line with the Shannon ionic radii of Pb(IV) (0.775 Å) and Pb(II) (1.19 Å) for coordination number six. Therefore, the CHARDI calculations demonstrate that a valid, valence-balanced description of Pb_3F_8 is possible stating Pb_3F_8 as a mixed valence compound.

Raman Spectroscopy

We have performed Raman spectroscopy on Pb_3F_8 and PbF_2 . Raman spectra were recorded with a Confocal Raman Microscope S+1 MonoVista CRSt⁺, using the 532 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution $< 1 \text{ cm}^{-1}$, range 50 to 9000 cm^{-1}). A sample of Pb_3F_8 was sealed inside a 0.3 mm borosilicate glass capillary, which was several times flame dried under vacuum before use.

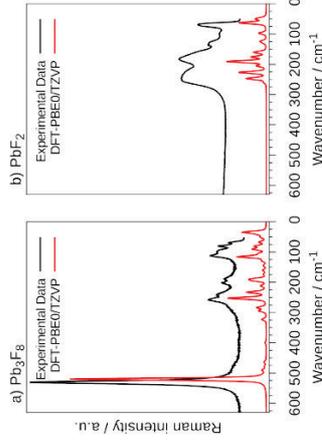


Figure S 6. **a)** Raman spectrum of Pb_3F_8 in comparison with **b)** the Raman spectrum of PbF_2 . The calculated Raman intensities are shown in red (DFT-PBE0/TZVP).

The experimental results are compared with theoretical spectra from DFT calculations in Figure S 6. The observed peaks from the measured spectra are listed in Table S 4. The peak assignment of the calculated spectra of Pb_3F_8 and PbF_2 are given in Table S 5 and Table S 6, respectively. The most striking difference between the Raman spectrum of Pb_3F_8 compared to the spectrum of PbF_2 is the strong vibrational band at 531 cm^{-1} that is only present in the Raman spectrum of Pb_3F_8 . This band is well reproduced by our theoretical findings and can be attributed to a symmetric stretching of the Pb(IV)-F bonds, which explains the absence of this band in PbF_2 . The Raman spectrum of Pb_3F_8 thus supports our findings of Pb_3F_8 being a mixed valence compound.

Table S 5. Band assignment for the calculated Raman spectrum of Pb_3F_8 (DFT-PBE0/TZVP). The calculations were performed in the space group $I2/a$ (15) with the point group symmetry C_{2h} at the Γ -point.

Frequency/ cm^{-1}	IR intensity (arb. units)	Raman intensity (arb. units)	Assignment	Irreducible rep. (C_{2h})
520	0.0	1000.0	Pb(IV)-F symmetric stretching + Pb(II)-F scissoring	Ag
517	12.3	0.0	Pb(IV)-F symmetric stretching + Pb(II)-F scissoring	Au
493	580.8	0.0	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F scissoring	Bu
490	0.0	15.8	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F scissoring	Bg
478	0.0	6.7	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F rocking	Bg
470	546.0	0.0	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F rocking	Bu
464	0.0	11.2	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F rocking	Ag
456	554.3	0.0	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F rocking	Au
456	290.3	0.0	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F scissoring	Au
409	0.0	1.7	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F rocking/wagging	Bg
399	0.0	5.9	Pb(IV)-F asymmetric stretching + Pb(II)-F twisting	Bu
385	0.5	0.0	Pb(IV)-F asymmetric stretching	Bu
329	35.0	0.0	Pb(II)-F symmetric stretching	Au
323	0.0	22.5	Pb(II)-F wagging + Pb(IV)-F scissoring	Bg
320	132.3	0.0	Pb(II)-F asymmetric stretching	Bu
295	0.0	37.4	Pb(II)-F wagging	Ag
284	0.0	46.0	Pb(II)-F symmetric stretching + Pb(IV)-F wagging	Ag
253	0.0	82.9	Pb(II)-F symmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Bg
253	0.0	111.6	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Ag
250	17.9	0.0	Pb(II)-F symmetric stretching + Pb(IV)-F wagging	Au
247	0.0	0.2	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Bg
242	340.9	0.0	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Bu
237	3.8	0.0	Pb(II)-F scissoring + Pb(IV)-F scissoring	Au
233	0.0	94.6	Pb(II)-F symmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Ag
225	0.0	7.8	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F wagging	Bg
215	78.8	0.0	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Au
213	231.5	0.0	Pb(IV)-F wagging + Pb(II)-F asymmetric stretching	Au
212	0.0	26.1	Pb-F bending/stretching of the whole lattice	Bg
198	9.7	0.0	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Au
196	354.5	0.0	Pb(II)-F asymmetric stretching + Pb(IV)-F scissoring	Bu
195	0.0	54.0	Pb(IV)-F scissoring	Ag
189	0.0	69.3	Pb(IV)-F twisting	Ag
186	0.1	0.0	Pb(IV)-F scissoring	Au
174	0.0	12.4	Pb(IV)-F rocking	Bg
160	0.0	160.4	Pb(IV)-F twisting	Bg
154	170.6	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Ag
150	1050.0	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bu
145	0.0	13.7	Pb-F bending of the whole lattice	Bg
129	0.0	19.4	Pb-F bending of the whole lattice	Dg
129	351.2	0.0	Pb(II)-F scissoring	Au
121	1.2	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Ag
116	0.0	137.9	Pb-F bending of the whole lattice	Bu
111	379.7	0.0	Pb(IV)-F rocking/scissoring + Pb(II)-F wagging	Au
105	0.0	15.44	Pb-F bending of the whole lattice	Bg
108	32.9	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bu
104	36.1	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Ag
91	0.0	29.4	Pb-F bending of the whole lattice	Au
91	0.0	26.8	Pb-F bending of the whole lattice	Bg
90	0.9	39.4	Pb(IV)-F twisting	Ag
86	51.2	0.0	Pb(IV)-F rocking	Bu
82	0.0	25.6	Pb-F bending of the whole lattice	Ag
80	0.0	30.3	Pb-F bending/stretching of the whole lattice	Bg
76	185.3	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Au
74	184.8	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bu
67	0.0	35.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bg
62	147.1	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bu
59	0.0	2.3	Pb-F bending/stretching of the whole lattice	Ag
51	95.3	0.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bu
51	0.0	25.0	Pb-F bending of the whole lattice	Bg
49	0.1	0.0	Pb(II)-F scissoring	Au
42	0.0	33.3	Pb-F bending of the whole lattice	Bg
35	0.0	115.0	lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	Ag
0	0.0	0.0	lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	Bu
0	0.0	0.0	lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	Bu
0	0.0	0.0	lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	Au

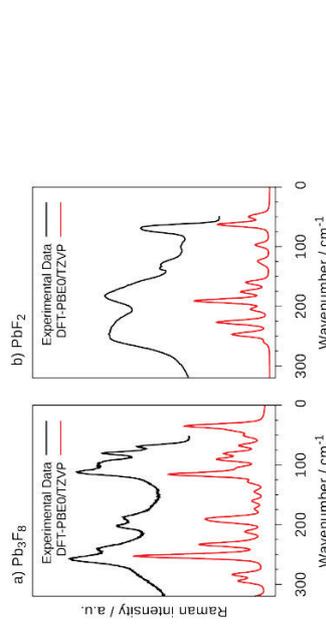


Figure S 7. Low wavenumber section of the Raman spectrum of Pb_3F_8 in comparison with **b)** the Raman spectrum of PbF_2 . The calculated Raman intensities are shown in red (DFT-PBE0/TZVP).

The low frequency section of the Raman spectra of Pb_3F_8 and PbF_2 are given in Figure S 7. The Raman bands of both compounds display a similar shape and are distinctly broadened in this frequency range. It is thus difficult to estimate the phase purity of Pb_3F_8 from Raman data as the broad background of the Pb_3F_8 Raman spectrum could result from PbF_2 that is also present as evidenced by powder X-ray diffraction data (see Section Powder X-Ray Diffraction). Pb_3F_8 is best identified by the lattice vibrational bands around 100 cm^{-1} as this frequency region corresponds to a minimum in Raman intensity in the spectrum of PbF_2 . Despite the broad background, the maxima of the Pb_3F_8 are well reproduced by our DFT calculations: This allows us to assign the two peaks at around 250 cm^{-1} and the two peaks at around 200 cm^{-1} to a symmetric stretching of the Pb(II)-F bonds and a bending of the Pb(IV)-F bonds, respectively.

Table S 4. Observed bands in the measured Raman spectra of Pb_3F_8 in comparison to PbF_2 .

Raman active mode / cm^{-1}	Assignment	Raman active mode / cm^{-1}	Assignment
531	Pb(IV)-F symmetric stretching	244	Stretching/Bending of the whole lattice
258	Pb(II)-F symmetric stretching + Pb(IV) bending	183	Pb-F asymmetric stretching
241	Pb(IV) bending	133	Bending of the whole lattice
209	Pb(IV) bending	99	Pb-F wagging/scissoring
189	Pb(IV) bending	69	Pb-F scissoring
112	Pb-F bending of the whole lattice		
98	Pb-F bending of the whole lattice		
80	Pb-F bending of the whole lattice		
69	Pb-F bending of the whole lattice		

IR spectroscopy

The IR spectrum was recorded inside a glovebox (MBraun) under argon atmosphere on a Bruker alpha FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectra were processed with the OPUS software package.^[8]

Table S 6. Band assignment for the calculated Raman spectrum of PbF_2 (DFT-PBE0/TZVP). The calculations were performed in the space group $Pnma$ (62) with the point group symmetry D_{2h} at the Γ -point.

Frequency/ cm^{-1}	Raman intensity (arb. Units)	IR intensity (arb. units)	Assignment	Irradi- table rep. (D_{2h})
362	3.9	0.0	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{1u}
326	105.2	0.0	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{2u}
294	0.0	0.2	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{3g}
260	0.0	59.5	Pb-F asymmetric stretching	B_{3g}
248	0.0	337.8	Pb-F symmetric stretching / scissoring	A_g
246	0.0	182.4	Pb-F scissoring	B_{2g}
228	140.1	0.0	Pb-F rocking	B_{3u}
227	0.0	204.3	Pb-F scissoring	B_{1g}
221	0.0	491.9	Pb-F asymmetric stretching	A_g
205	0.0	57.2	Pb-F asymmetric stretching + scissoring	B_{1u}
204	0.0	215.6	Pb-F asymmetric stretching + rocking	B_{3g}
196	91.6	0.0	Pb-F asymmetric stretching + wagging	B_{2u}
191	0.0	0.0	Pb-F asymmetric stretching	A_u
176	0.0	1000.0	Pb-F scissoring	A_g
174	0.0	352.0	Pb-F asymmetric stretching + rocking	B_{2g}
164	143.0	0.0	Bending of the whole lattice	B_{1u}
162	832.1	0.0	Bending of the whole lattice	B_{3g}
160	0.0	56.8	Bending of the whole lattice	B_{1g}
130	0.0	257.4	Bending of the whole lattice	A_u
130	0.0	59.3	Pb-F twisting/stretching	A_g
124	0.0	141.2	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{3g}
117	0.0	0.5	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{1u}
115	100.8	0.0	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{1u}
113	727.5	0.0	Pb-F scissoring	B_{2u}
97	0.0	189.4	Pb-F wagging/stretching	A_g
89	1158.8	0.0	Pb-F scissoring	B_{3u}
63	0.0	699.5	Stretching/Bending of the whole lattice	A_g
61	314.1	0.0	Stretching/Bending of the whole lattice	B_{2u}
51	0.0	204.6	Rocking of the Pb atoms	B_{1g}
50	19.1	0.0	Bending of the whole lattice	B_{1u}
47	0.0	97.2	Rocking of the Pb atoms	B_{2g}
27	0.0	0.0	Scissoring of the Pb atoms	A_g
0	0.0	0.0	Lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	B_{3u}
0	0.0	0.0	Lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	B_{1u}
0	0.0	0.0	Lattice vibrations (low frequency modes spanning the whole lattice)	B_{2u}

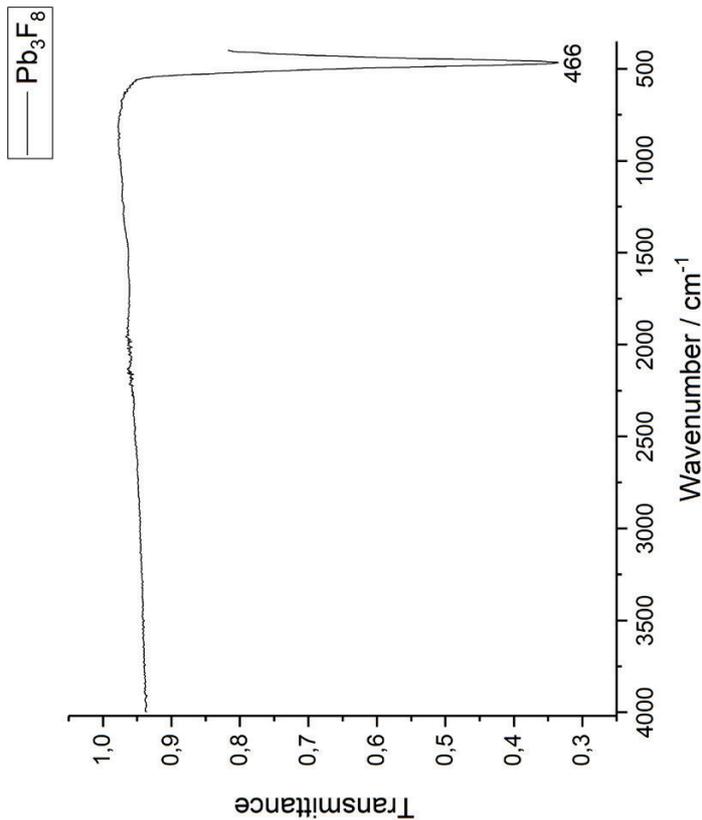


Figure S 8. ATR-IR spectrum of Pb_3F_8 .

Solid-state NMR spectroscopy

^{19}F solid-state MAS NMR measurements were performed at 7.05 T on a Bruker Avance II NMR spectrometer at a ^{19}F frequency of 282.406 MHz equipped with a 2.5 mm MAS Bruker double-resonance probe head. The chemical shift of ^{19}F is reported relative to CFCl_3 . The ^1H resonance of 1% TMS in CDCl_3 served as an external secondary reference using the δ values for ^{19}F as reported by IUPAC.^[9, 10] ^{19}F MAS NMR spectra were acquired at 20 and 17 kHz spinning rate with a 90° pulse of 2.5 μs and a recycle delay of 4 s. The ^{19}F DEPTH^[11, 12] NMR spectrum was acquired at 20 kHz spinning rate with 90° and 180° pulses of 2.5 and 5 μs , respectively, and a recycle delay of 4 s. The ^{19}F NMR simulation was performed using SIMPSON-3.1.2.^[13]

XPS, HAXPES and NEXAFS

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with monochromatic Al K_{α} radiation using a SPECS XR 50 M X-ray anode, a SPECS FOCUS 500 monochromator, and a SPECS PHOIBOS 150 electron energy analyzer equipped with an MCD-9 multi channeltron detector. The spectrometer is housed in a UHV system with a base pressure of $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. The sample was prepared in a glove box by evenly distributing a small amount of powder on carbon tape, which was attached to a sample plate. The sample was then transferred into the UHV chamber using a glove bag filled with nitrogen gas to avoid any contact with air. The valence band and the survey spectrum were shifted with the Pb 4f_{7/2} peak as reference^[14] located at a binding energy of 139.2 eV to correct for charging. For better comparison of the valence region with the DFT calculations, a Shirley background was subtracted. The near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) and hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) measurements were performed at the KMC-1 beamline of the synchrotron radiation facility BESSY II (Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie, Berlin, Germany) using the HIKE end-station with a Scientia R4000 hemispherical electron energy analyzer for HAXPES and a Bruker XFlash 4010 fluorescence detector for NEXAFS. The general properties of this setup are described elsewhere.^[15, 16] The spot size of the photon beam was approximately $0.3 \times 0.4 \text{ mm}^2$. Typical photon fluxes were in the order of 10^{11} to 10^{12} photons/s over the entire energy range. For sample preparation, a small amount of the pulverulent compounds were distributed on carbon tape (sticking to the sample holder) in such a way that a thin film of the compound was visible to the naked eye. After preparation under ambient conditions, the samples were rapidly transferred to the vacuum to minimize reaction with and contamination by air. The cleanliness of the samples was checked by HAXPES survey spectra. The HAXPES data were referenced to the Au 4f signal of a gold foil located near the sample. The data points of each original spectrum were reduced by a factor of five by averaging five successive points to one point. NEXAFS measurements were performed on the M₃-edge of Pb in the range of 2460 to 2560 eV with a step width of 0.25 eV. For each sample two NEXAFS spectra were recorded, normalized to the ionization current and afterwards averaged. The background was normalized to the same starting and end points.

Quantum chemical calculations

The vibrational spectra were calculated with the program CRYSTAL17 that uses Gaussian-type atom-centered basis functions^[17]. We applied the density functional theory (DFT) PBE0 hybrid functional^[18] and triple-zeta-valence + polarization (TZVP) level basis sets for the lead and fluorine atoms. The basis sets were derived from the molecular Karlsruhe basis sets, full basis set details are given below.^[19] We applied a $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack-type grid of k -points for the reciprocal space integration of the electronic structure of Pb_3F_8 and PbF_2 . For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG) we used tightened tolerance factors of 8, 8, 8, and 16. We performed the structural optimizations of the atomic positions and lattice parameters within the constraints imposed by the respective space group symmetry and the default optimization convergence thresholds. The vibrational frequencies were calculated in the harmonic approximation using the data from the structural optimizations.^[20,21] The Raman intensities were calculated for a polycrystalline powder sample with total isotropic intensities in arbitrary units adjusting the temperature and laser wavelength to the experimental setup ($T = 298.15 \text{ K}$, $\lambda = 533 \text{ nm}$).^[22,23] The Raman spectrum was broadened applying a pseudo-Voigt peak profile (50:50 Lorentzian:Gaussian) and a FWHM of 8 cm^{-1} . The peak assignment was carried out by visual inspection of the normal modes (Jmol program package).^[24]

We calculated the electronic structure of Pb_3F_8 via DFT using the software package *Quantum Espresso* version 6.3 that is based on plane waves and pseudopotentials.^[25] We used scalar as well as full-relativistic norm-conserving pseudopotentials of the SG15 Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotential Database.^[26] We chose the GGA functional PBE and the hybrid functional PBE0 for our calculations.^[18,27] The DFT calculations were carried out at the geometry of the experimentally determined single crystal structure. The calculations were performed with an 80 Ry kinetic-energy cutoff, a 320 Ry charge-density cutoff and a centered $4 \times 4 \times 3$ Monkhorst-Pack-type grid of k -points. In case of the hybrid PBE0 functional, the Fock operator was sampled via a Γ -centered grid at each k -point. The divergence of the Coulomb potential was treated with the Gygi-Baldereschi approach.^[28] We analyzed the electronic structure constructing a set of maximally localized Wannier functions (MLWFs) from the converged ground state electronic density of the plane-wave calculations. We used the program *Wannier90* for this purpose.^[29] We defined a target dimension consisting of a set of three p orbitals for each fluorine atom and a set of one s orbital for each lead atom. The MLWFs were constructed using a $4 \times 4 \times 3$ grid of k -points. The MLWF basis received can reproduce the F $2p$ /Pb $6s$ valence band as well as the Pb $6s$ conduction band of the plane-wave

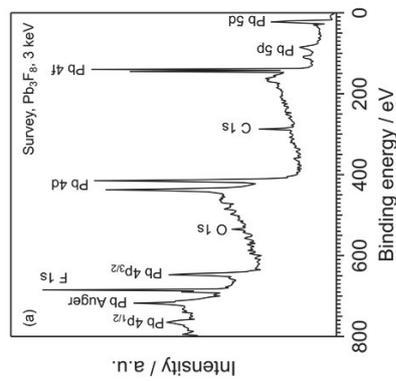


Figure S 9. HAXPES survey spectrum of the Pb_3F_8 sample using a photon energy of 3000 eV. The spectrum shows signs of photoemission-induced charging, as manifested by peak shifts and broadening. The spectrum shows the core levels of Pb and F atoms, besides small C 1s and O 1s contributions from the carbon tape used for mounting the sample. The spectrum confirms that the sample used in the subsequent NEXAFS experiment (see Figure S c in the main text) is well-defined and unaffected by reaction with ambient air or water vapor.

Table S 7. Assignment of XPS peaks of the Pb_3F_8 survey spectrum in Figure S 9.

Energy / eV	Element	Assignment
21 – 24	Pb 5d	Pb_3F_8
84 – 109	Pb 5p	Pb_3F_8
139 – 145	Pb 4f	Pb_3F_8
286	C 1s	Carbon Tape
415 – 438	Pb 4d	Pb_3F_8
534	O 1s	Carbon Tape
646	Pb 4p _{3/2}	Pb_3F_8
685	F 1s	Pb_3F_8
718	Pb Auger ($\text{M}_{4,5}\text{N}_{6,7}\text{N}_{6,7}$ Transition)	Pb_3F_8
763	Pb 4p _{1/2}	Pb_3F_8
819	Pb Auger ($\text{M}_{4,5}\text{N}_{6,7}\text{N}_{6,7}$ Transition)	Pb_3F_8

electronic structure calculations as shown in Figure S 10. We used the WF basis to calculate Wannier-interpolated band structures as well as densities of states (DOS) with a fine k -point sampling of $20 \times 20 \times 20$.

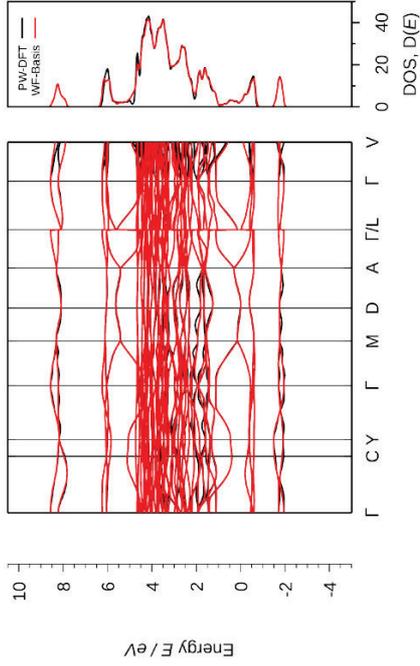


Figure S 10. Left: Electronic band structure of Pb_3F_6 . Right: Total Density of States (DOS). Solid red lines: Wannier-interpolated bands. Solid black lines: bands from DFT calculation (DFT-PBE/NCPP).

The obtained projected densities of states were compared to experimentally determined valence band X-ray photoelectron (XP) spectra. The intensities of the calculated pDOSs were adjusted to the experimental data by weighting their intensities with the photoelectron cross sections^[30] of the corresponding F 2p and Pb 6s orbitals at the photon energy of 1486.6 eV of the Al K_α radiation and subtracting a Shirley background from the experimental data.

Basis set details for the CRYSTAL17 calculations

F: The TZVP level basis set was taken from a previous study.^[31]

Pb: The def2-TZVP basis set with a 60-electron effective core potential was used as a starting point.^[19] We fixed the exponents of the outermost s and p functions to 0.09 and reoptimized the exponents of the other s and p functions in the valence space for the lead atom in its ground state. Finally, the outermost s and p functions were combined into one sp-type function. The resulting energy loss with respect to the original molecular basis set is 4.4 mH. The exponent of the outermost d-function was increased from 0.115 to 0.141. The energy cost of this change was only 0.03 mH. The steep f-type polarization function with an exponent of 1.0 was removed. The final basis set in CRYSTAL input format is as follows:

```

282 13
INP UT
22.0 2.4 4.2 2
12.296303 281.285499 0
6.623834 62.520217 0
10.241790 72.270697 0
4.786693 4.786693 0
6.561342 4.786693 0
6.256403 9.940621 0
7.754336 36.948507 0
7.720281 53.724942 0
4.970264 10.115256 0
4.563789 14.833731 0
3.887512 12.209892 0
3.811963 16.190291 0
5.681577 -5.096658 0
0.0 4.2 0.0
1.1531956 0
591.61124370 0.22126521076E-03
46.757232559 0.569619159130E-02
20.746462696 -0.21374063831
14.610796419 0.40502620616
0.0 2.2 0.1 0
20.181581827 -0.83541863299E-01
6.4652701641 0.97910882388
0.0 1.0 0.1 0
1.663949428 1.0000000000
0.8093282883 1.0000000000
0.0 1.0 0.1 0
0.23931594794 1.0000000000
0.1 1.0 0.1 0
0.09 1.0 1.0
0.2 3.6 0.1 0
15.189102118 0.61952305683
14.693144415 -0.72898497086
6.670580046 0.3768007964
2.2028784073 0.40196284806
1.2204723142 0.46058131862
0.63442046718 0.19367655397
0.2 1.0 0.1 0
0.28121361746 1.0000000000
0.3 6.10 0.1 0
61.315369628 0.3387080787E-03
12.372195840 0.1378668942E-01
6.328494883 -0.7979501105E-01
1.414676663 0.44474152269
1.2108730203 0.44474152269
0.60090478506 0.35326874351
0.3 1.0 0.1 0
0.28135669813 1.0000000000
0.3 1.0 0.1 0
0.140679349065 1.0000000000
0.4 1.0 0.1 0
0.28962 1.0000000000

```

Structural Optimization

We have optimized the crystal structure of Pb_3F_8 and PbF_2 with DFT using the hybrid functional PBE0. The results of the optimization are collected in Table S 8 to Table S 11. Overall, the structural data agrees well with the experimental results. The lattice parameters and the volume of the unit cell are overestimated by DFT by 1 % to 2 %. This is probably due to the negligence of relativistic effects in the calculations that should result in a contraction of the Pb 6s orbitals. This also affects the atomic distances that are overestimated by approximately 2 pm by theory. In case of Pb_3F_8 the calculated Pb(IV)–F distances range from 2.080 Å to 2.088 Å compared to experimental distances ranging from 2.048(3) to 2.063(3) Å. In case of Pb(II) DFT yield Pb(IV)–F distances of 2.359 Å to 2.632 Å compared to 2.330(3) to 2.651(3) Å from experiment.

Table S 8. Comparison of experimental cell parameters of Pb_3F_8 ($I2/a$, $m\bar{S}44$) at 100 K with the results of DFT structure optimization (DFT-PBE0/TZVP) at 0 K

	Experiment	DFT	Difference Δ / %
a / Å	8.782(2)	8.89	+1.2
b / Å	7.495(2)	7.56	+0.9
c / Å	10.192(5)	10.33	+1.0
β / °	98.76(3)	98.40	-0.4
V / Å ³	673.77(8)	686.82	+1.9

Table S 9. Comparison of experimental atomic positions in fractional coordinates of Pb_3F_8 ($I2/a$, $m\bar{S}44$) at 100 K with the results of DFT structure optimization (DFT-PBE0/TZVP) at 0 K.

Atom	Wyckoff	Site sym.	x	y	z	
Pb(1)	4c	2	Exp.	1/4	0.58692(4)	1/2
			DFT	1/4	0.587	1/2
Pb(2)	8f	1	Exp.	0.41214(2)	0.07912(2)	0.65692(2)
			DFT	0.410	0.078	0.656
F(1)	8f	1	Exp.	0.2241(4)	0.3868(4)	0.3601(3)
			DFT	0.223	0.385	0.361
F(2)	8f	1	Exp.	0.3622(3)	0.0394(4)	0.4277(3)
			DFT	0.362	0.035	0.428
F(3)	8f	1	Exp.	0.0579(4)	0.6351(4)	0.5859(3)
			DFT	0.059	0.634	0.590
F(4)	8f	1	Exp.	0.3669(4)	0.7490(4)	0.6452(3)
			DFT	0.369	0.748	0.644

Table S 10. Comparison of experimental cell parameters of PbF_2 ($Pnma$, $oP12$) at 293 K with the results of DFT structure optimization (DFT-PBE0/TZVP) at 0 K.

	Experiment	DFT	Difference Δ / %
a / Å	6.4567(1)	6.484	+0.4
b / Å	3.9071(5)	3.909	+0.1
c / Å	7.666(1)	7.743	+1.0
V / Å ³	193.39	196.24	+1.5

Table S 11. Comparison of experimental atomic positions in fractional coordinates of PbF_2 ($Pnma$, $oP12$) at 298 K with the results of DFT structure optimization (DFT-PBE0/TZVP) at 0 K.

Atom	Wyckoff	Site sym.	x	y	z	
Pb	4c	m	Exp.	0.246(3)	1/4	0.3933(5)
			DFT	0.243	1/4	0.400
F(1)	4c	m	Exp.	0.109(7)	1/4	0.051(7)
			DFT	0.141	1/4	0.067
F(2)	4c	m	Exp.	0.011(8)	1/4	0.650(6)
			DFT	0.021	1/4	0.648

Optimized geometries in CRYSTAL input format

The optimized geometries of Pb_3F_8 in CRYSTAL input format:

```
Pb3F8 P21/c
CRYSTAL
0 0 0
14
5.43382754 5.45042112 13.489734191 110.601641
6
282 3.544324421267E-01 3.552484713783E-02 3.371459639870E-01
282 0.0000 0.0000 0.0000
9 -2.192906516313E-03 -4.814423038974E-01 3.449861753130E-01
9 2.252616357566E-01 -3.166917143964E-01 3.938616342148E-02
9 4.12783398637E-01 3.901304742516E-01 2.579705030519E-01
9 3.376138871129E-01 2.062908644521E-01 3.119245407245E-02
```

The optimized geometries of PbF_2 in CRYSTAL input format:

```
PbF2 Pnma
CRYSTAL
0 0 0
62
6.48416408 3.90862526 7.74313041
3
282 2.438503876734E-01 2.500000000000E-01 4.001980726789E-01
9 2.083538578373E-02 2.500000000000E-01 -3.519218410496E-01
9 1.410241797137E-01 2.500000000000E-01 6.733279160078E-02
```

Literature

- [1] *WinXPOW*, STOE & Cie GmbH, Hilpertstrasse 10, 64295 Darmstadt, Germany, **2015**.
- [2] A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 210–218.
- [3] *X-Area*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2018**.
- [4] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [5] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [6] *OriginPro 2017*, OriginLab Corporation, **2017**.
- [7] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 317–321.
- [8] *OPUS 17.2*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [9] R. K. Harris, E. D. Becker, *Journal of Magnetic Resonance* **2002**, *156*, 323–326.
- [10] R. K. Harris, E. D. Becker, *Journal of Magnetic Resonance* **2002**, *156*, 323–326.
- [11] M. Robin Bendall, R. E. Gordon, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1983**, *53*, 365–385.
- [12] Y. S. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann, I. Schellenberg, R. Pöttgen, J. Schmiedt auf der Günter, *Chemistry of Materials* **2011**, 110222062928031.
- [13] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **2000**, *147*, 296–330.
- [14] W. E. Morgan, J. R. Van Wazer, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 964–969.
- [15] F. Schaefers, M. Mertin, M. Gorgoi, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 123102.
- [16] M. Gorgoi, S. Svensson, F. Schaefers, G. Öhrwall, M. Mertin, P. Bressler, O. Karis, H. Siegbahn, A. Sandell, H. Rensmo, et al., *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2009**, *601*, 48–53.
- [17] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1–36.
- [18] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [19] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [20] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [21] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.
- [22] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164101.
- [23] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164102.
- [24] *Jmol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D*. [Http://www.jmol.org/](http://www.jmol.org/), Jmol Team, **2017**.
- [25] P. Giannozzi et al, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 1–19.
- [26] M. Schlupf, F. Gygi, *Computer Physics Communications* **2015**, *196*, 36–44.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [28] F. Gygi, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 4405–4408.

- [29] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari, *Computer Physics Communications* **2014**, *185*, 2309–2310.
- [30] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1–155.
- [31] A. J. Karttunen, T. Tynell, M. Karppinen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13105–13114.

Inorganic Fluorine Chemistry

PbF[Br₂F₇], a Fluoridobromate(III) of a p-Block MetalJascha Bandemehr,^[a] Malte Sachs,^[a] Sergei I. Ivlev,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] and Florian Kraus*^[a]

Abstract: The compound PbF[Br₂F₇] represents the first fluoridobromate(III) of a p-block element. It was synthesized in form of needle-shaped crystals among its colorless powder from the direct reaction of PbF₂ with BrF₃. Powder X-ray diffraction, IR and Raman spectroscopy show that it was obtained in almost pure form with Pb₃F₈ and Pb₂F₆ as by-products. The single crystal structure was determined by X-ray diffraction. PbF[Br₂F₇] crystallizes in space group *P2*₁/*c* (No. 14) with *a* = 4.3698(3), *b* = 13.3767(7), *c* = 12.0836(8) Å, β = 97.509(5)°, *V* = 700.27(8) Å³,

Z = 4 at *T* = 100 K. PbF[Br₂F₇] decomposes above 50 °C due to loss of BrF₃ and pure PbF₂ remains. Quantum chemical calculations were performed on the crystal structure of the compound to assign the bands of the vibrational spectra and to obtain electron density difference maps that visualize the electron density around the Pb atoms. CHARDI calculations support the assignment of the oxidation states +II, +III, and -I to the Pb, Br, and F atoms, respectively.

Introduction

Compounds containing fluoridobromate(III) anions are powerful oxidizers and fluorinating agents. The square-planar, mononuclear tetrafluoridobromate(III) anions in the compounds A[BrF₄] (A = Na,^[1–3] K,^[2–11] Rb,^[2,3,12–14] Cs,^[9,15,16] Ag,^[11,17] NO,^[9] NO₂,^[9] NF₄,^[18] NMe₄,^[19]) and Ba[BrF₄]₂^[11,20] are well known. Di- and trinuclear fluoridobromates(III) containing μ-bridging F atoms have recently been unambiguously identified. The anions are obtained from the reaction [BrF₄][−] anions with BrF₃ molecules. The heptafluoridodibromate(III) anion [F₃Br-(μ-F)-BrF₃][−] is currently known for the compounds A[Br₂F₇]₂^[21] (A = Rb,^[22] Cs^[15,23]), and the decafluoridotribromate(III) anion [(μ-F)(BrF₃)₃][−] for the compounds A[Br₃F₁₀]₂^[21,22] (A = Rb, Cs). The [BrF₄][−] and [Br₂F₇][−] anions are isostructural to the corresponding fluoridoaurate(III) anions [AuF₄][−] and [Au₂F₇][−], and in some cases the compounds containing these anions crystallize isotypic to each other.^[8,24] Anionic species of this type have been investigated recently using quantum chemistry.^[25] Among the currently known tetrafluoridobromates(III) that contain metal cations, mainly those of s-metal cations have been reported with the only exception of Ag[BrF₄].^[11,17] Some metal and nonmetal cations of the d- and p-block can be stronger fluoride ion acceptors than BrF₃ and form salts containing the [BrF₂]⁺ cation, such

as [BrF₂][M^VF₆] (M^V = V,^[26] Nb,^[27] Ta,^[27] p,^[28] As,^[29] Sb,^[29–31] Bi^[27]), [BrF₂]₂[M^{IV}F₆] (M^{IV} = Ti,^[32] Ge,^[29,33,34] Sn^[31]), or [BrF₂][AuF₄].^[35] Such [BrF₂]⁺ cations can react with additional BrF₃ molecules with formation of the cations [Br₂F₅]⁺ and [Br₃F₈]⁺,^[36] both featuring bridging fluoride ions. We recently set out to explore the chemistry of lead and its compounds in BrF₃. In analogy to [BrF₂]₂[GeF₆] and [BrF₂]₂[SnF₆], we expected the composition of the lead compound to be [BrF₂]₂[PbF₆]. The only statement of a reaction taking place between PbF₂ and BrF₃ was given by Charpin and co-workers,^[35] who described the obtained compound as PbF₂(BrF₃)₂.^[37] By reacting lead(II) fluoride with BrF₃ we obtained single crystals of a compound with the overall composition PbF₂(BrF₃)₂ and when we carried out the structure analysis of the compound, we observed that a heptafluoridodibromate(III) anion [Br₂F₇][−] is present. So, the compound obtained by us is PbF[Br₂F₇].

Results and Discussion

The synthesis of PbF[Br₂F₇] according to Equation (1) is carried out at room temperature.



It leads to the formation of a few small, needle-like, colorless crystals on the walls of the reaction vessel among colorless powder containing the compound. After evaporation of the solvent at room temperature, PbF[Br₂F₇], Pb₂F₆, and Pb₃F₈ remain. The binary lead fluoride Pb₃F₈ was recently reported.^[38]

To analyze the bulk phase composition of the product synthesized according to reaction 1 we carried out a powder X-ray diffraction experiment on a sample sealed in a borosilicate glass capillary. The powder X-ray diffraction pattern and the Le Bail refinement are shown in Figure 1.

[a] Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany
E-mail: f.kraus@uni-marburg.de

[b] Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University, 00076 Aalto, Finland
E-mail: antti.karttunen@aalto.fi

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201901041>.

© 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

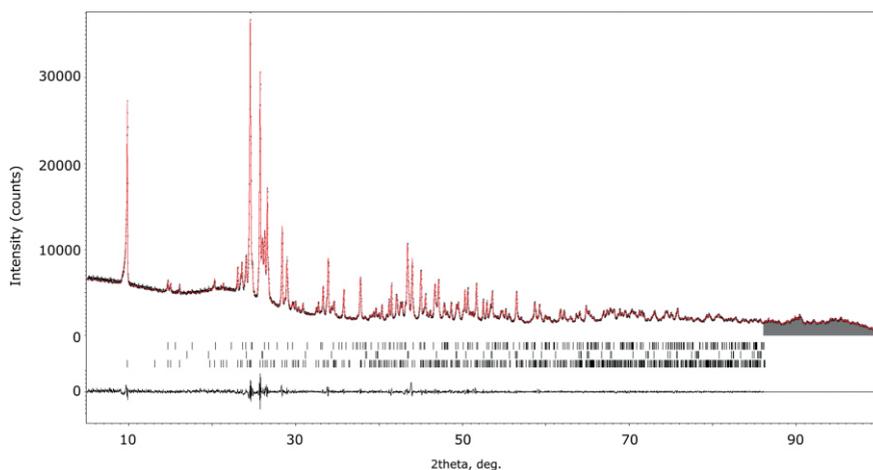
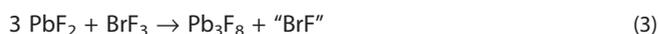


Figure 1. Powder X-ray diffraction pattern of the product of reaction 1 at room temperature after evaporation of the solvent. Experimental data (dots), calculated Le Bail plot (red), and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks: Pb_3F_8 (first row), Pb_2F_6 (second row), $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ (third row). The grey-shaded area was excluded from the refinement due to being affected by the collimator. $R_p = 0.0211$, $wR_p = 0.0289$, $cR_p = 0.094$, $cwR_p = 0.0914$, $S = 1.74$.

As stated above, the product of the room temperature reaction consists of the three microcrystalline phases $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$, Pb_2F_6 ,^[37] and Pb_3F_8 .^[38] The presence of the latter two compounds indicates that lead(II) is not stable in liquid BrF_3 at room temperature, but is slowly being oxidized to lead(IV), see Equation (2) and Equation (3). There, “BrF” is given for the sake of simplicity.



If reaction 1 is carried out at 100 °C, the products are only Pb_2F_6 and Pb_3F_8 (see Figure S2, Supporting Information). This indicates that the rate of the oxidation from lead(II) to lead(IV) can be increased by heating the reaction mixture, as may have been expected.

Single Crystal X-ray Diffraction

$\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ crystallizes in space group $P2_1/c$ (No. 14) with $a = 4.3698(3)$, $b = 13.3767(7)$, $c = 12.0836(8)$ Å, $\beta = 97.509(5)^\circ$, $V = 700.27(8)$ Å³, $Z = 4$ at $T = 100$ K. Details of the structure determination and some selected crystallographic data are given in Table 1.

The crystal structure of the compound contains $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anions (Figure 2) that are slightly different compared to those of the alkali metal compounds $A[\text{Br}_2\text{F}_7]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$).^[15,22,23] Each of the Br atoms is surrounded by four F atoms in a kite-shape, and the two kites share a common corner via the bridging F atom. The Br–(μ -F) distances are with 2.200(11) and 2.254(10) Å both longer than in the compounds $A[\text{Br}_2\text{F}_7]$ [$A = \text{Rb}$: 2.115(2), 2.145(2) Å, $A = \text{Cs}$: 2.113(1), 2.143(1) Å].^[15,22,23]

These elongated Br–(μ -F) bonds may be explained due to the shorter Pb⋯(μ -F) distance with only 2.522(11) Å in comparison to 2.8638(18) Å for Rb⋯(μ -F) or 3.0663(12) Å for Cs⋯(μ -F).^[15,22,23] The shortest Br–F bonds in the anion are those in *trans*-position to the μ -F atom with 1.753(12) and 1.736(12)

Table 1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$.

Parameter	Value
Empirical formula	$\text{Br}_2\text{F}_8\text{Pb}$
Color and habit	Colorless needle
$M / \text{g mol}^{-1}$	519.01
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$ (No. 14)
$a / \text{Å}$	4.3698(3)
$b / \text{Å}$	13.3767(7)
$c / \text{Å}$	12.0836(8)
$\beta / ^\circ$	97.509(5)
$V / \text{Å}^3$	700.27(8)
Z	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	4.923
μ / mm^{-1}	35.593
Size /mm ³	$0.070 \times 0.019 \times 0.015$
$\lambda / \text{Å}$	0.71073 (Mo- K_{α})
T / K	100
R_{int} , R_{σ}	0.1386, 0.1360
$R(F)$ (all data), $wR(F^2)$ (all data)	0.1165, 0.1106
S (all data)	0.924
No. of data points, parameters, constraints, restraints	1872, 100, 0, 0
2θ range measured (min; max)	4.56, 58.22
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	3.170, –1.586

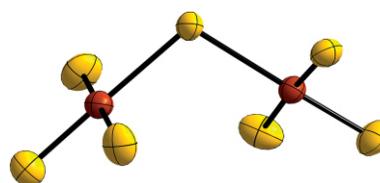


Figure 2. The $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion in $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$. Displacement ellipsoids are shown at the 70 % probability level at 100 K.

Å, as was the case for the Rb and Cs compounds [1.7670(17) and 1.7799(17) Å, 1.7786(12) and 1.7686(11) Å, respectively].^[15,22,23] The other Br–F bonds range from 1.798(11) to 1.942(12) Å in the Pb compound compared to 1.8446(18) to

1.8900(18) Å in the Rb, and 1.8488(12) to 1.8846(12) Å in the Cs compound.^[15,22,23] The F–Br–F angles of adjacent F atoms lie between 85.1(4) and 97.8(5)°. They deviate only slightly from those in the compounds $A[\text{Br}_2\text{F}_7]$ with 87.46(7) to 95.65(7)° ($A = \text{Rb}$) or 87.74(6) to 95.12(5)° ($A = \text{Cs}$).^[15,22,23] The Br–(μ -F)–Br angle is only 105.6(5)°, which is much smaller than in the other two known compounds $\{\text{Rb}[\text{Br}_2\text{F}_7]: 134.75(9)^\circ, \text{Cs}[\text{Br}_2\text{F}_7]: 140.27(6)^\circ\}$.^[15,22,23] The angle between the two kite-planes is with 85.2(3)° much bigger than in $\text{Rb}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ with 65.26(6)° or $\text{Cs}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ with 61.90(4)°.^[15,22,23] As a second anion, a fluoride anion is present. This fluoride anion is only coordinated by three Pb atoms in a trigonal, almost planar manner with Pb–F distances from 2.349(11) to 2.436(10) Å and will be called μ_3 -F atom. As may be expected, the coordination number of the cations within the compounds is rather different as well. In the compounds $A_2[\text{Br}_2\text{F}_7]$ the coordination number of the Rb and Cs atoms is each ten with rather homogeneously distributed $A\cdots\text{F}$ distances from 2.8390(17) to 3.1390(18) and 3.0114(12) to 3.2372(12) Å,^[15,22,23] respectively. The coordination number of the Pb atom is best described as 5 + 5, as there are five shorter Pb–F distances in the range from 2.349(11) to 2.522(11) Å, and another five significantly longer Pb \cdots F distances from 2.903(11) to 3.137(12) Å. Figure 3 shows the coordination sphere of the Pb atom considering only the shorter Pb–F distances. The Pb atom is coordinated by five fluorine atoms in total, of which two belong to $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anions, and three are fluoride ions.

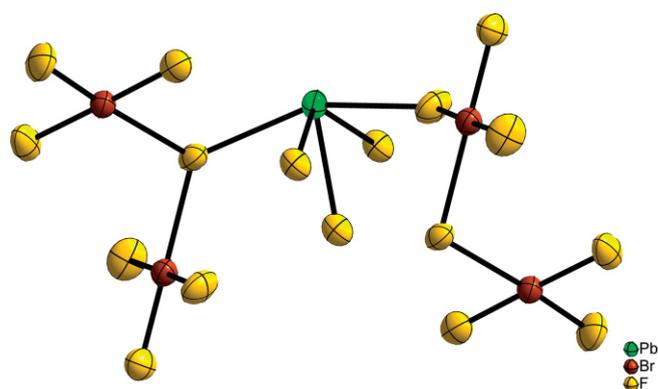


Figure 3. The inner coordination sphere around the lead atom. The displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 100 K.

The μ_3 -bridging fluoride anions and the Pb atoms form a ladder-like one-dimensional infinite band shown in Figure 4. The steps of the ladder are a little shorter [2.349(11) Å] than the stringers [2.391(10), 2.436(10) Å]. Every Pb atom of the ladder is connected to two $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anions with Pb–F distances of 2.522(11) and 2.427(12) Å, which is shown in Figure 4 on the right side.

If the other five fluorine atoms are also counted to the coordination sphere, the corresponding polyhedra can be best described by a distorted sphenocorona (Johnson polyhedron 86). Through the longer Pb–F connections the infinite ladders are connected through $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anions to a three dimensional network, which is shown in Figure 5.

We have carried out a full structural optimization of the cell parameters and atom positions in $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ at the DFT-PBE0/

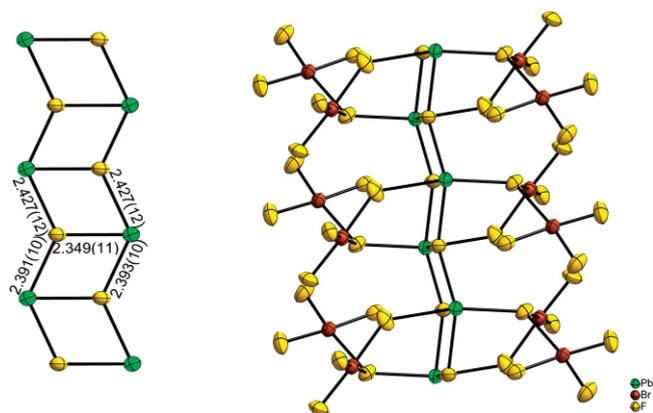


Figure 4. Left: A section of a ladder-like band formed from the lead atom (green) and the (μ_3 -F) atom (gold) atoms and their symmetry equivalents. All distances are in Å and displacement ellipsoids are shown at 70% probability level at 100 K. Right: The section of the band, which is shown on the left side, and the surrounding $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anions. The displacement ellipsoids are shown at 70% probability level at 100 K.

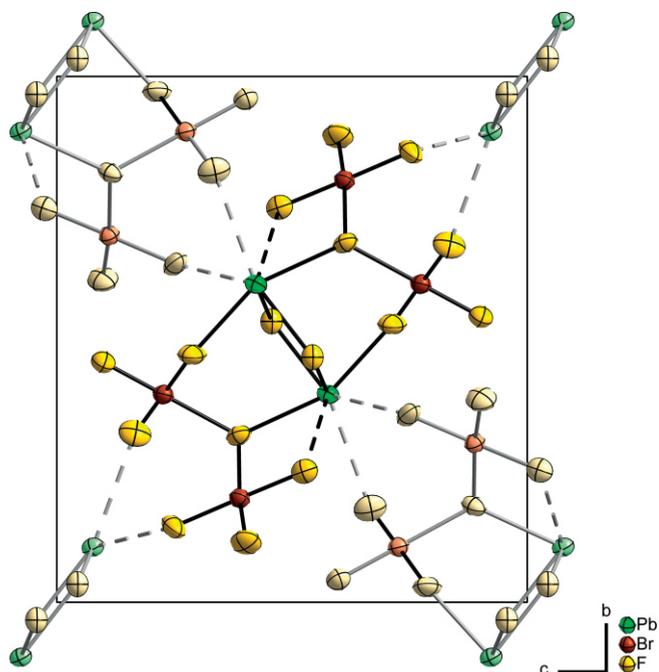


Figure 5. The crystal structure of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$. The displacement ellipsoids are shown at 70% probability level at 100 K. For the sake of simplicity, Pb–F distances above 2.6 Å are dashed and only one ladder-like band, which is highlighted.

SVP level of theory using the CRYSTAL17 software.^[39] The calculated cell volume is around 4% smaller than experimentally observed, which is expected considering the calculation is for a temperature of 0 K. The distances between the μ_3 -F atoms and the Pb atoms are in very good agreement with a difference between calculation and experiment of less than 1%. The calculated distances for the other fluorine atoms around the Pb atoms are acceptable with a difference of maximum 7%. Most of the calculated distances are expectedly smaller than the experimentally determined ones. For the $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion, the calculated Br–(μ -F) distance is around 4% smaller, whereas the other

Br–F distances are slightly (less than 3 %) longer. All calculated angles are also in good agreement with the measured ones. Some are overestimated, some are underestimated, however, the calculated values agree within 4 % to the measured values. A comparison of calculated and experimentally determined lattice parameters and some selected atom distances and angles is given in Table S1 (Supporting Information), atom coordinates and equivalent isotropic displacement parameters are given in Table S2 (Supporting Information) and anisotropic displacement parameters are shown in Table S3 (Supporting Information).

We also applied the charge distribution method (CHARDI) introduced by Hoppe and co-workers as implemented in the program CHARDI2015^[40] to validate the assignment of the coordination numbers as well as the oxidation states of the lead atoms. The CHARDI calculation supports the assignment of the oxidation states +II, +III, and –I to the Pb, Br, and F atoms, respectively. The calculated charge distribution differs only slightly from the expected charges based on the oxidation states as given in Table S4 (Supporting Information). Therefore, the CHARDI calculations demonstrate that a valid, valence-balanced description of PbF[Br₂F₇] is possible.

The effective coordination numbers (ECoN) obtained from the CHARDI analysis agree well with the coordination numbers assigned by our structure analysis. Only in case of the Pb atom the ECoN yields a slightly higher effective coordination of 5.8 compared with the coordination number 5 resulting from the first coordination sphere of the distance histogram. This hints to a small contribution of the five next-nearest fluorine atoms to the coordination sphere of this atom. The calculated effective coordination numbers (ECoN) of the two bromine atoms is only 3.1 which contrasts with the coordination number of 4 described above. The reason for this is that the Br–(μ -F) distance is much longer than the other three Br–F distances. So, this only leads to a small contribution of this fourth bond to the ECoN value.

We also calculated electron density difference maps to visualize the charge distribution around the Pb atoms in PbF[Br₂F₇] (DFT-PBE0/NCPP level of theory, Quantum Espresso software). Electron density difference maps display the difference of the electron density of the compound compared to a superposition

of the electron density of free atoms, yielding information where electron density is enlarged or decreased. The electron density difference map of PbF[Br₂F₇] is shown in Figure 6 in the plane of the ladder-like connection of the Pb atoms and the μ_3 -F atoms as described above.

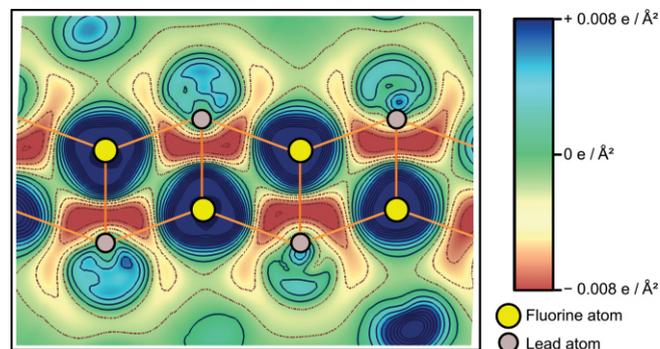


Figure 6. Electron density difference map (DFT-PBE0/NCPP) of PbF[Br₂F₇] along the ladder-like connection (sketched orange) of the Pb atoms (grey color) via the μ_3 -F atoms (yellow color). An increase in electron density is shown in blue color and solid black lines, while a decrease in electron density is shown in brown color and dashed black lines.

The electron density around the fluorine atoms (in yellow color) is nearly spherically increased (in blue color) as is expected for F[–] anions due to the high electronegativity of F and its chemical hardness. The fluorine atoms polarize the electron density around the lead atoms (in grey color). Due to the expected high amount of ionic bonding interactions, the electron density along the Pb–F connection line is minimized. The electron density at the lead atoms is pushed away from the fluorine atoms as shown by an increase of electron density that points outside to the left and right side of the visualized ladder, that is to the top and bottom in Figure 6. This effect is often referred to as “sterically active lone-pairs” of the Pb^{II} atoms. The difference electron density of PbF[Br₂F₇] displays remarkable similarities to the difference electron density of Pb₃F₈ which exhibits a related ladder-like structural motif of Pb^{II} and F atoms.^[38]

Figure 7 and Figure 8 show the experimentally observed and calculated (at the DFT-PBE0/SVP level) IR and Raman spectra of PbF[Br₂F₇], respectively. The band assignment is given in Table

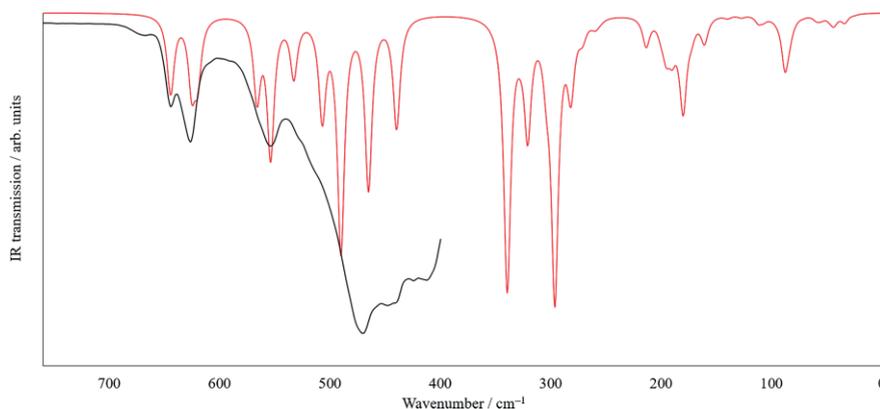


Figure 7. Experimentally observed (black) and calculated (red) IR spectra of PbF[Br₂F₇]. Due to instrument limitations no IR bands below 400 cm^{–1} were recorded.

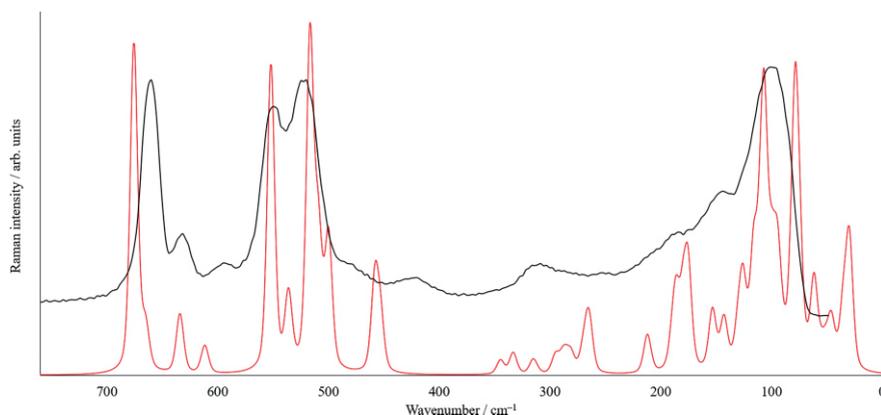


Figure 8. Experimentally observed (black) and calculated (red) Raman spectra of PbF[Br₂F₇].

S5 (Supporting Information). All observed IR and Raman bands are in good agreement to the calculated ones. The IR and Raman vibrations of the [Br₂F₇][−] anion are also in good agreement to those within Rb[Br₂F₇].^[22]

PbF[Br₂F₇] decomposes above 50 °C (see Figure S3, Supporting Information). This decomposition starts at similar temperatures observed for Cs[Br₂F₇].^[15] To analyze the solid decomposition products, PbF[Br₂F₇] was placed in a corundum boat and warmed to 150 °C (for details see Supporting Information). The recorded X-ray diffraction pattern shows only PbF₂ as the decomposition product. We investigated the thermodynamics of the reaction [Equation (4)]



by calculating the Gibbs Free energies of all three species at various temperatures at the DFT-PBE0/SVP level of theory. At room temperature and ambient pressure, the reaction is exothermic with $\Delta G = -65$ kJ/mol. Entropy plays an important role, as the ΔE value based only on the electronic energies is much more favorable with -179 kJ/mol at room temperature. At 500 K, the reaction is already endothermic with $\Delta G = 4$ kJ/mol. The ΔG values are in reasonable agreement with the experiments and illustrate that PbF[Br₂F₇] is not thermodynamically stable at high temperatures.

Conclusion

PbF[Br₂F₇] is the first example of a p-block metal cation in the presence of a fluoridobromate(III) anion. The compound was synthesized from the reaction of PbF₂ with neat BrF₃. We obtained a colorless powder besides a few small needle-like colorless crystals. PbF[Br₂F₇] crystallizes in space group *P*₂₁/*c* (No. 14) with $a = 4.3698(3)$, $b = 13.3767(7)$, $c = 12.0836(8)$ Å, $\beta = 97.509(5)^\circ$, $V = 700.27(8)$ Å³, $Z = 4$ at $T = 100$ K. The crystal structure contains heptafluorodibromate(III) anions besides a ladder-like band formed by Pb and F atoms. We have carried out a full structural optimization of the cell parameters and atom positions at the DFT/PBE0-SVP level of theory and obtained a good agreement with the experimentally determined data. CHARDI calculations support the assignment of the oxidation states +II, +III, and −I to the Pb, Br, and F atoms, respec-

tively. Calculated effective coordination numbers (ECoN) agree well with those assigned from our structure analysis. The vibrational spectra (IR and Raman) are in good agreement to the calculated ones. The thermal decomposition of the compound starts around 50 °C.

Experimental Section

F₂, BrF₃, and compounds containing [Br₂F₇][−] anions are rather powerful oxidants and may pose a working hazard to those being inexperienced, untrained, and unskilled. Br₂ is less reactive than F₂. In comparison PbF₂ is very safe, except when swallowed in sufficiently large amounts.

Synthesis of PbF[Br₂F₇]: BrF₃ was synthesized by passing fluorine (Solvay, > 99.0 %) through bromine (Merck, p. A.). The reaction was carried out in a FEP (perfluorinated ethylene-propylene) U-tube under cooling with ice from the outside. After the synthesis, remaining bromine was pumped off and the BrF₃ was stored in previously passivated FEP tubes.

The synthesis of PbF[Br₂F₇] was carried out in an FEP tube. A previously passivated FEP tube was charged with lead(II) fluoride (132.0 mg, 0.5383 mmol) and an excess of BrF₃ (367 mg, 2.68 mmol) was added dropwise using a PFA pipette. The FEP tube was closed with a PFA (perfluoroalkoxy alkane) valve and stored two days at room temperature. After pumping off the solvent, the remaining colorless powder was transferred into a glovebox for sample preparation.

To obtain single crystals, a mixture of lead(II) fluoride (491.8 mg, 2.006 mmol) and bromine(III) fluoride (3.22 g, 23.5 mmol) was heated for 3.5 h to 100 °C in a FEP vessel and cooled to room temperature. In drops of BrF₃ some small needle-shaped crystals were formed. Some of them were selected and used for single-crystal X-ray diffraction. After this measurement the BrF₃ was pumped off and the remaining colorless powder was transferred into a glovebox for further sample preparation.

Powder X-ray Diffraction: The powder X-ray diffraction pattern was recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in Debye–Scherrer geometry. The diffractometer was operated with Cu-K_{α1} radiation [1.5406 Å, Ge(111) monochromator] and equipped with a Mythen1K detector. The sample was measured in a sealed 0.3 mm glass capillary (Hilgenberg) and sample preparation was carried out in a glove box under argon (5.0, Praxair) atmosphere. The evaluation of the powder X-ray diffraction patterns was

carried out with the WinXPOW 3.07 software package.^[41] Le Bail refinement was performed with Jana2006.^[42]

Single Crystal X-ray Diffraction: For structure analysis, a crystal of PbF[Br₂F₇] was selected under perfluorinated oil and mounted using a MiTeGen loop. Intensity data of a suitable crystal were recorded with an IPDS 2 diffractometer (Stoe & Cie). The diffractometer was operated with Mo-K_α radiation (0.71073 Å, graphite monochromator) and equipped with an image plate detector. Evaluation, integration and reduction of the diffraction data was carried out using the Stoe X-Area software suite.^[43] A numerical absorption correction was applied with the modules X-Shape and X-Red32 of the X-Area software suite. The structure was solved with dual-space methods (SHELXT-2014/5)^[44] and refined against F² (SHELXL-2014/7).^[45] Due to the reactivity and sensitivity of the compound, we could unfortunately not obtain better crystals. Its shape and absorption coefficient further hampered the refinement leading to less satisfactory *R* values.

CCDC 1953754 (for PbF[Br₂F₇]) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

Thermal Measurements: Thermal measurements were done on a DSC-TGA 3 (Mettler Toledo) with a heating rate of 5 and 10 °C/min under a stream of nitrogen. Data were collected with the STARE Software package.^[46]

IR Spectroscopy: Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm⁻¹. The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[47]

Raman Spectroscopy: Raman spectra were recorded with a Confocal Raman Microscope S+I MonoVista CRS+, using the 488 nm excitation line of an integrated diode laser (resolution < 1 cm⁻¹; range 50 to 5000 cm⁻¹). The sample was placed into a flame dried 0.3 mm glass capillary.

Calculations

The structural properties of PbF[Br₂F₇] were investigated using the CRYSTAL17 program package.^[39] Both the atomic positions as well as the lattice parameters were fully optimized within the P2₁/c space group using the PBE0 hybrid density functional method.^[48,49] Split valence + polarization (SVP) level basis sets derived from the molecular Karlsruhe basis sets,^[50] were applied (see Supporting information for full basis set details). The reciprocal space was sampled using a Monkhorst-Pack-type 8x2x2 *k*-point grid.^[51] For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, 8, and 16 were used. Default optimization convergence thresholds and DFT integration grids were applied in all calculations. The harmonic vibrational frequencies,^[52,53] Raman and IR intensities,^[54,55] were obtained by using the computational schemes implemented in CRYSTAL. The predicted spectra are based on the harmonic approximation and the wavenumbers have been scaled by a factor of 0.97 to account for the overestimation typical for ab initio harmonic frequencies.^[56] A Lorentzian line shape with FWHM of 8 cm⁻¹ was used for the calculation of the IR spectrum. The pseudo-Voigt (Gaussian:Lorentzian = 50:50) line shape with FWHM of 8 cm⁻¹ was used for the calculation of the Raman spectrum. The peak assignment was carried out by visual inspection of the normal modes in the J mol program package.^[57] The thermodynamic properties of PbF[Br₂F₇] and α-PbF₂ were evaluated using 3*1*1 and 2*4*2 phonon supercells, respectively.

For charge distribution methods (CHARDI), the program CHAR-DI2015^[40] was used. As input parameters we used the crystal structure data determined in this paper.

The calculation of the electronic structure was done via DFT using the software package *Quantum Espresso* version 6.4.1 that is based on plane waves and pseudopotentials.^[58] We used scalar relativistic norm-conserving pseudopotentials of the SG15 Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotential Database.^[59] We chose the hybrid functional PBE0 for our calculations.^[48,49] We used the experimentally determined single-crystal structure as the input for the DFT calculations. The calculations were performed with an 80 Ry kinetic-energy cutoff, a 320 Ry charge-density cutoff and a centered 6 × 2 × 2 Monkhorst *k*-points grid. The Fock operator was sampled via a Γ-centered grid at each *k*-point. The divergence of the Coulomb potential was treated with a Gygi–Baldereschi approach.^[60]

Acknowledgments

We want to thank the DFG for funding, the X-ray facilities for their services, Benjamin Scheibe for Raman measurements, and the department of Dr. Linne for thermal analysis. We thank Solvay for kind donations of F₂.

Keywords: Lead · Fluorides · Bromine trifluoride · Structure elucidation · Quantum chemical calculations

- [1] S. I. Ivlev, R. V. Ostvald, F. Kraus, *Monatsh. Chem.* **2016**, *147*, 1661–1668.
- [2] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Chumaevsky, O. A. Krasnyanskaya, A. T. Sadikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, *32*, 619–622.
- [3] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Chumaevsky, O. A. Krasnyanskaya, A. T. Sadikova, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, *32*, 1007–1012.
- [4] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 493–495.
- [5] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 380–380.
- [6] W. G. Sly, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 378–379.
- [7] A. Chrétien, P. Bouy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1958**, *246*, 2493–2495.
- [8] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1936–1938.
- [9] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1852–1858.
- [10] I. Sheft, A. F. Martin, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1557–1559.
- [11] A. G. Sharpe, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2135–2138.
- [12] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, R. Ostvald, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2593–2598.
- [13] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1526–1527; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1528–1529.
- [14] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1526–1527; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1528.
- [15] S. Ivlev, P. Woidy, V. Sobolev, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2846–2850.
- [16] V. F. Sukhoverkhov, N. D. Takanova, A. A. Uskova, *Zh. Neorg. Khim.* **1976**, *21*, 2245–2249.
- [17] V. F. Sukhoverkhov, Ya. Moltashova, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, *25*, 3041–3045.
- [18] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1904–1906.
- [19] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4172–4175.
- [20] S. Ivlev, V. Sobolev, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, T. Müller, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6261–6267.
- [21] L. Stein, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *27*, 249–256.
- [22] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, R. V. Ostvald, F. Kraus, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12040–12043.
- [23] S. I. Ivlev, P. Woidy, I. I. Zherin, R. V. Ostvald, F. Kraus, M. Yu. Voytenko, V. V. Shagalov, *Procedia Chem.* **2014**, *11*, 35–42.
- [24] R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2393–2397.
- [25] J. Linnér, S. I. Ivlev, F. Kraus, A. J. Karttunen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 284–291.
- [26] H. J. Emeléus, V. Gutmann, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2979–2982.
- [27] V. Gutmann, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1046–1050.

- [28] H. J. Emeléus, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1950**, 164–168.
- [29] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2296–2299.
- [30] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1467–1470.
- [31] A. A. Woolf, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2865–2871.
- [32] A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2907–2908.
- [33] A. J. Edwards, K. O. Christe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 175–177.
- [34] D. H. Brown, K. R. Dixon, D. W. A. Sharp, *Chem. Commun. (London)* **1966**, 18, 654–655.
- [35] M. F. A. Dove, P. Benkic, C. Platte, T. J. Richardson, N. Bartlett, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 110, 83–86.
- [36] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, M. R. Buchner, M. Conrad, F. Kraus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 14640–14644; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14850.
- [37] P. Charpin, H. Marquet-Ellis, H. Nguyen-Nghi, P. Plurien, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C* **1972**, 275, 1503–1506.
- [38] H. L. Deubner, M. Sachs, J. Bandemehr, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, et al., *Chem. Eur. J* **2019**, accepted: <https://doi.org/10.1002/chem.201903954>.
- [39] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, et al., *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2018**, e1360.
- [40] M. Nespolo, B. Guillot, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, 49, 317–321.
- [41] STOE WinXPOW, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [42] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2014**, 229, 345–352.
- [43] X-Area, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2018**.
- [44] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [45] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [46] STARe V14.00, Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Schwerzenbach, Switzerland.
- [47] OPUS V7.2, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [49] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6170.
- [50] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [51] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 5188–5192.
- [52] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 888–897.
- [53] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1873–1881.
- [54] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rérat, *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 204113.
- [55] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 164101.
- [56] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502–16513.
- [57] J mol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. <http://www.Jmol.Org/>, J mol Team, **2019**.
- [58] P. Giannozzi, et al., *J. Phys. Condensed Matter* **2009**, 21, 395502, pp. 1–19.
- [59] M. Schlipf, F. Gygi, *Comput. Phys. Commun.* **2015**, 196, 36–44.
- [60] F. Gygi, A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 4405–4408.

Received: September 26, 2019

Supporting Information

PbF[Br₂F₇], a Fluoridobromate(III) of a p-Block Metal

Jascha Bandemehr, Malte Sachs, Sergei I. Ivlev, Antti J. Karttunen, and Florian Kraus*

[ejic201901041-sup-0001-SupMat.pdf](#)

Contents	
Single crystal X-ray diffraction.....	2
Chardi Calculations.....	5
Powder X-ray diffractometry.....	6
Thermal decomposition.....	7
Vibrational spectroscopy.....	8
Quantum chemical calculations.....	10
Literature.....	11

Single crystal X-ray diffraction

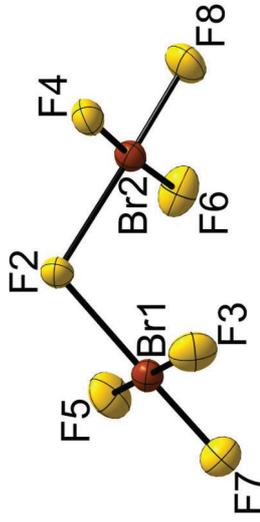


Figure S 1. The $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion in $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$. Displacement ellipsoids are shown at the 70 % probability level at 100 K.

Table S 1. Experimentally observed and calculated lattice parameters and selected bond lengths and angles in $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$.

Parameter	Single crystal X-ray diffraction at 100 K	DFT/PBE0-SVP calculation at 0 K
$a / \text{\AA}$	4.3698(3)	4.33
$b / \text{\AA}$	13.3767(7)	13.06
$c / \text{\AA}$	12.0836(8)	12.12
$\beta / ^\circ$	97.509(5)	99.75
$V / \text{\AA}^3$	700.27(8)	675.0
$\text{Pb1-F1} / \text{\AA}$	2.436(10) / 2.391(10) / 2.349(11)	2.444 / 2.394 / 2.361
$\text{Pb1-F2} / \text{\AA}$	2.522(11)	2.630
$\text{Pb1-F3} / \text{\AA}$	2.427(12)	2.429
$\text{Pb1-F4} / \text{\AA}$	2.903(11) / 3.091(11)	2.843 / 3.024
$\text{Pb1-F5} / \text{\AA}$	3.084(12)	2.890
$\text{Pb1-F6} / \text{\AA}$	2.952(12) / 3.137(12)	2.821 / 3.133
$\text{Br1-F2} / \text{\AA}$	2.200(11)	2.175
$\text{Br1-F3} / \text{\AA}$	1.942(12)	1.937
$\text{Br1-F5} / \text{\AA}$	1.798(11)	1.849
$\text{Br1-F7} / \text{\AA}$	1.753(12)	1.777
$\text{Br2-F2} / \text{\AA}$	2.254(10)	2.173

$\text{Br2-F4} / \text{\AA}$	1.845(12)	1.886
$\text{Br2-F6} / \text{\AA}$	1.863(12)	1.898
$\text{Br2-F8} / \text{\AA}$	1.736(12)	1.775
$\text{Br1-F2-Br2} / ^\circ$	105.6(5)	108.3
$\text{F2-Br1-F3} / ^\circ$	90.2(5)	91.3
$\text{F2-Br1-F5} / ^\circ$	90.5(5)	88.7
$\text{F3-Br1-F7} / ^\circ$	89.3(5)	90.0
$\text{F5-Br1-F7} / ^\circ$	90.0(6)	90.0
$\text{F2-Br1-F7} / ^\circ$	179.2(5)	178.7
$\text{F2-Br2-F4} / ^\circ$	85.1(4)	85.8
$\text{F2-Br2-F6} / ^\circ$	97.8(5)	94.1
$\text{F2-Br2-F8} / ^\circ$	173.1(5)	175.6
$\text{F4-Br2-F8} / ^\circ$	88.4(5)	90.7
$\text{F6-Br2-F8} / ^\circ$	88.7(6)	89.5

Table S 2. Atomic coordinates (measured and calculated) and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Pb1	4e	exp. 0.78030(15)	0.60472(6)	0.57666(6)	0.01814(17)
		calc. 0.79284	0.60460	0.58366	
Br1	4e	exp. 0.4661(4)	0.39502(16)	0.77379(14)	0.0182(3)
		calc. 0.46308	0.38872	0.77163	
Br2	4e	exp. 0.7155(4)	0.19742(13)	0.61150(15)	0.0176(3)
		calc. 0.71690	0.19280	0.60812	
F1	4e	exp. 0.737(2)	0.4659(8)	0.4566(9)	0.02(2)
		calc. 0.72870	0.47302	0.44816	
F2	4e	exp. 0.353(2)	0.3170(7)	0.6134(9)	0.022(2)
		calc. 0.35502	0.30720	0.61330	
F3	4e	exp. 0.783(3)	0.4711(8)	0.7127(11)	0.030(3)
		calc. 0.78803	0.46692	0.71803	
F4	4e	exp. 0.767(2)	0.2488(8)	0.4735(10)	0.024(2)
		calc. 0.76083	0.25187	0.46960	

Chardi Calculations

Table S.4. Results of Chardi calculations of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ (P2/c, mP44). Coordination number (C.N.) as discussed above, effective coordination number (ECoN), mean fictive ionic radius (MEFIR), assigned oxidation state based on structure-chemical reasoning, and calculated charge distribution (CHARDI).

Atom	C.N.	ECoN	MEFIR / Å	Oxidation state	CHARDI
Pb1	5+5	5.8	1.32	+II	+2.14
Br1	4	3.1	0.71	+III	+2.82
Br2	4	3.1	0.70	+III	+3.03
F1	3	3.0	1.11	-I	-0.93
F2	3	3.0	1.30	-I	-0.97
F3	2	2.0	1.16	-I	-1.01
F4	3	2.9	1.30	-I	-0.98
F5	2	2.0	1.27	-I	-1.06
F6	3	2.9	1.32	-I	-0.98
F7	1	1.0	1.07	-I	-1.06
F8	1	1.0	1.06	-I	-0.99

F5	4e	exp.	0.187(2)	0.321(09)	0.8341(11)	0.031(3)
		calc.	0.16647	0.30958	0.82516	
F6	4e	exp.	0.687(3)	0.1433(8)	0.7518(10)	0.031(3)
		calc.	0.67734	0.13536	0.74891	
F7	4e	exp.	0.562(3)	0.4569(8)	0.9015(9)	0.025(2)
		calc.	0.54633	0.45326	0.90234	
F8	4e	exp.	1.012(3)	0.1138(10)	0.5976(10)	0.033(3)
		calc.	1.02884	0.110663	0.59897	

Table S.3. Anisotropic displacement parameters U_{ij} in Å² for $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb1	0.0172(3)	0.0161(3)	0.0207(3)	0.0027(3)	0.0009(2)	0.0001(3)
Br1	0.0188(7)	0.0160(7)	0.0194(7)	0.0008(8)	0.0007(6)	-0.0002(8)
Br2	0.0182(8)	0.0159(8)	0.0184(8)	0.0009(7)	0.0014(7)	0.0013(6)
F1	0.015(5)	0.027(6)	0.020(5)	0.000(4)	0.003(5)	0.000(4)
F2	0.020(5)	0.017(5)	0.026(6)	-0.004(4)	-0.001(4)	0.003(4)
F3	0.038(7)	0.017(6)	0.036(7)	0.000(5)	0.009(6)	-0.005(5)
F4	0.017(5)	0.025(6)	0.030(6)	-0.002(5)	0.000(5)	0.001(4)
F5	0.020(5)	0.031(7)	0.044(7)	0.004(6)	0.010(5)	-0.007(5)
F6	0.040(6)	0.024(6)	0.026(6)	0.008(5)	-0.004(5)	-0.010(5)
F7	0.030(6)	0.022(6)	0.024(5)	0.002(5)	0.004(5)	-0.004(4)
F8	0.030(6)	0.026(6)	0.040(7)	0.001(6)	-0.002(5)	0.011(5)

Powder X-ray diffractometry

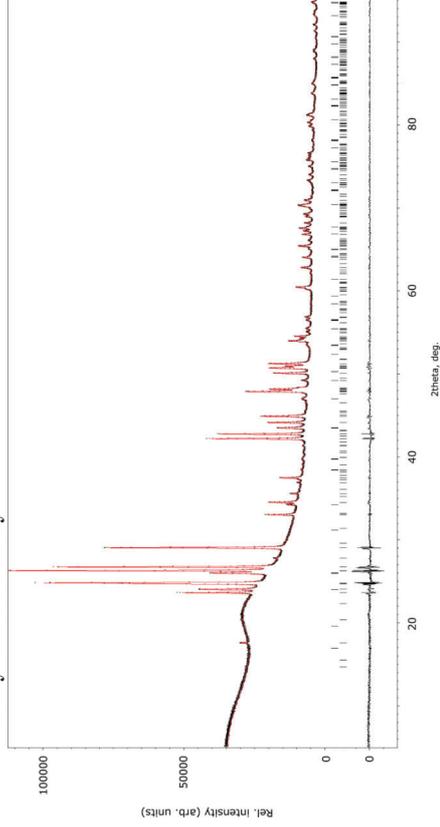


Figure S 2. Powder X-ray diffraction pattern of the product of reaction 1 at 100 °C after evaporation of the solvent. Experimental data (dots), calculated Le Bail plot (red), and difference profile (bottom, black). The calculated reflection positions are shown as black ticks: Pb_3F_8 (first row), Pb_2F_6 (second row). $R_p = 0.0144$, $wR_p = 0.0219$, $cR_p = 0.1373$, $cwR_p = 0.972$, $S = 2.48$.

Thermal decomposition

In Figure S 3 the thermal decomposition from a sample of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ in a stream of nitrogen is shown (Onset: 52 °C, inflection point: 102 °C, 5 K/min, under flow of N_2). The observed mass loss does not match the calculated mass loss of two BrF_3 molecules. This is due to $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ not being stable at room temperature over a longer time period and therefore the used sample was decomposed partially before the measurement. The decomposition products are probably Pb_2F_6 and Pb_3F_8 . An indication for these two compounds is the Raman spectrum after the decomposition of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$, where the characteristic $[\text{PbF}_6]^{2-}$ -band at 553 cm^{-1} ($\text{Li}_2\text{PbF}_6^{(1)}$; 550 cm^{-1}) can be observed.

To analyze the solid decomposition products, $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ was placed in a corundum boat and warmed to 150 °C for three hours in a stream of argon (5 ml/min). After 70 hours at 150 °C and subsequent cooling to room temperature a powder X-ray diffraction pattern was recorded. This powder pattern shows PbF_2 as the only decomposition product.

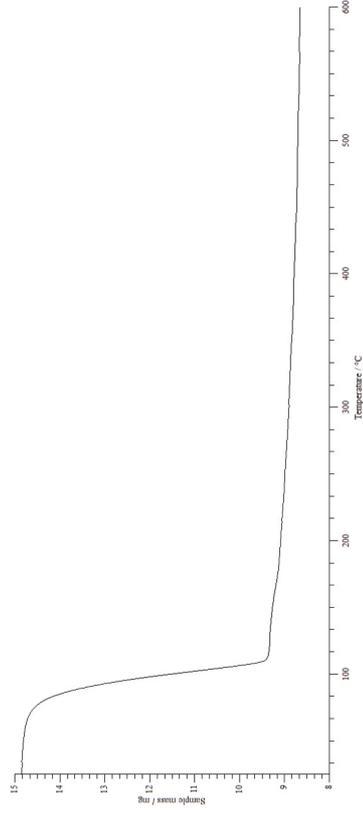


Figure S 3. Thermal decomposition of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ under a flow of N_2 . Heating rate 5 K/min.

Vibrational spectroscopy

Table S 5. Assignment of the vibrational modes of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$. The atom labels are given according Figure S 1.

IR mode	Raman mode		Approximate assignment ^(b)
	Experiment ^(a)	Theory	
644	649	663	Symmetric Br-F(7), Br-F(8) stretching
	660	660	
	647	652	
626	627	621	Asymmetric Br-F(7), Br-F(8) stretching
	622	621	
553	568	599	Symmetric F(5)-Br-F(3), F(6)-Br-F(4) stretching
	555	599	
528 (shoulder)	535	540	Asymmetric F(5)-Br-F(3), F(6)-Br-F(4) stretching
	508	526	
	496	507	
	491	504 (shoulder)	
	490	490	
469	466	-	Asymmetric Pb-F stretching
	441	-	
-	-	448	Symmetric Pb-F stretching
	-	444	
-	-	352	Br- μ -F stretching
-	-	341	Br- μ -F and Pb- μ -F stretching
-	-	339	Pb- μ -F stretching
	-	338	
-	-	280-340	Combinations of Br- μ -F and Pb- μ -F stretching coupled with deformations
-	-	116-273	Libration and deformation bands
-	-	26-111	Lattice vibrations and librations

[a] No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument.

[b] Some vibrational modes are coupled with each other, therefore, only approximate descriptions are given.

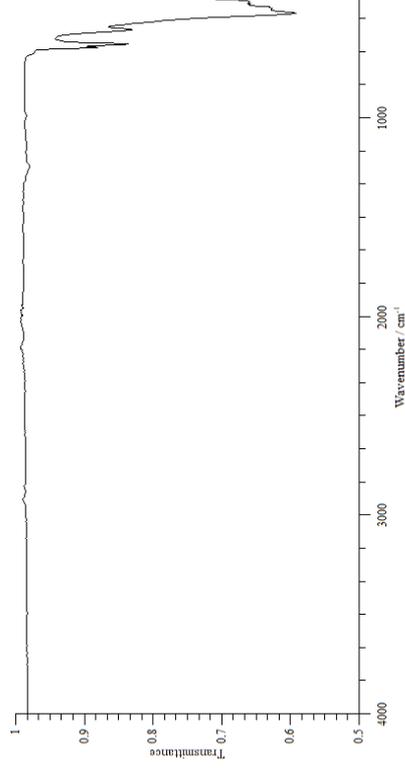


Figure S 4. Infrared spectra of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module. No experimentally observed IR bands below 400 cm^{-1} are given due to the limitation of the instrument. The noise between 1900 and 2300 cm^{-1} is due to the absorption of the diamond and the signals at 2851 and 2922 cm^{-1} are due to residues from the cleaning tissue.

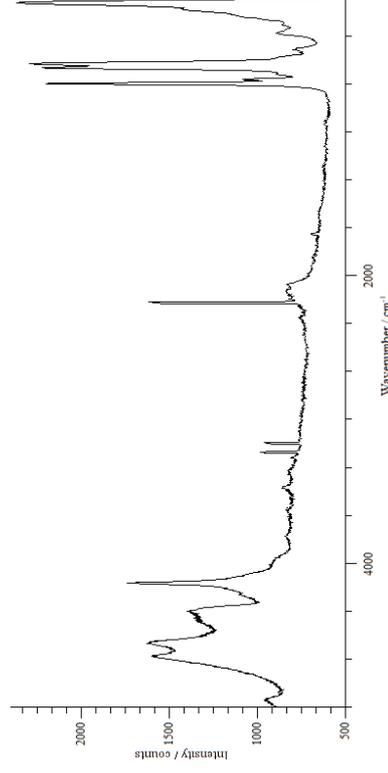


Figure S 5. Raman spectra of $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ measured with a Confocal Raman Microscope S-H Mono Vista CRS+, using the 488 nm excitation line of an integrated diode laser.

Quantum chemical calculations

Basis set details for the CRYSTAL calculations

F and **Br**: The SVP level basis sets were taken from a previous study on Ba(BrF₄)₂.^[2]

Pb: The basis set was taken from a previous study on PbS.^[3]

Optimized geometries in CRYSTAL input format

PbF[Br₂F₇]

```
14 (space group)
1.32630818 13.06135482 12.12004149 99.748140 (lattice constants)
1 (number of atoms in the asymmetric unit, followed by fractional coordinates of each atom)
282 -2.071620054748E-01 3.83595386427E-01 -4.463440632623E-01
236 4.630864252768E-01 -3.89228430660E-01 -2.283711649724E-01
238 -2.330353673093E-01 -2.52693583037E-01 -3.2486041262693E-01
239 2.571073070589E-01 -2.07200539586E-01 4.8657019702517E-01
9 3.156473727729E-01 -3.095796349949E-01 -3.74843424461E-01
9 1.713030260652E-01 -4.730206318449E-01 -1.7481619639034E-01
9 -2.119673070676E-01 -4.695167875943E-01 -2.8196728572488E-01
9 2.884144871709E-02 -1.066316913763E-01 -2.010264378390E-01
9 -3.22665334035E-01 -1.365955789561E-01 -2.510901205409E-01
9 -4.556655477092E-01 -4.532595710324E-01 -9.765712006057E-02
```

α -PbF₂

```
P n m a
6.35771025 3.86121081 7.57903766
3
282 2.552607091729E-01 2.500000000000E-01 1.052941680233E-01
9 -1.412390971052E-01 2.500000000000E-01 6.550105123908E-02
9 4.719756748439E-01 2.500000000000E-01 -1.386650327593E-01
```

BrF₃

```
1
4
235 -3.073178501661E-06 1.113918001732E-06 -3.153234521399E-01
9 1.515821874251E-06 1.819600710560E+00 -2.1336632927300E-01
9 4.153475316300E-08 -1.645642713934E-06 1.444174744517E+00
9 1.515821874251E-06 -1.819600178836E+00 -2.1336616396473E-01
```

Literature

- [1] J. Bandemehr, H. L. Deubner, M. Sachs, F. Kraus, *Z. Anorg. Chem.* **2018**, *644*, 1721–1726.
- [2] S. Ivlev, V. Sobolev, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, T. Müller, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6261–6267.
- [3] D. Zagorac, K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 045206.

Interhalogen Compounds

Preparation of Two Quantum-Chemically Predicted, Isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ Anions in the Solid StateJascha Bandemehr,^[a] Sergei I. Ivlev,^[a] Antti J. Karttunen,^[b] and Florian Kraus*^[a]

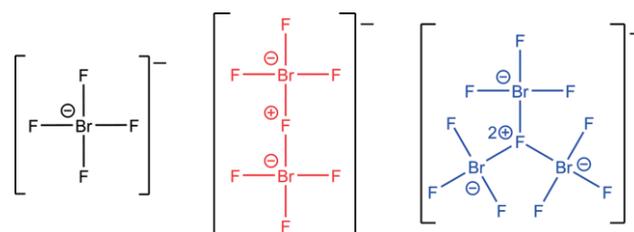
Abstract: Two isomeric tridecafluoridotetrabromate(III) anions, $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$, both previously predicted by quantum-chemical calculations, have serendipitously been obtained from the reaction of BrF_3 with BaF_2 . Single crystals of $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$ were selected from the reaction mixture at approximately 10 °C. The crystal structure contains two novel, isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions besides the known, star-shaped $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions. It crystallized in the monoclinic space group $P1n1$ (No. 7) with $a = 8.8519(18)$, $b = 15.217(3)$, $c = 14.628(3)$ Å, $\beta = 90.34(3)^\circ$, $V = 1970.4(7)$ Å³ and $Z = 2$, $mP124$ at 100 K. The compound was additionally

investigated using quantum-chemical solid-state calculations. If however crystals from the above reaction mixture were selected at room temperature, the compound $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$ was obtained containing disordered BrF_3 molecules of crystallization besides $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions. The $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ molecules were no longer present. $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$ crystallized in the cubic space group $Pa\bar{3}$ (No. 205) with $a = 12.4903(14)$ Å, $V = 1948.6(7)$ Å³, $Z = 4$, $cP124$, $T = 100$ K. The much easier to handle latter compound was additionally investigated using powder X-ray diffraction, as well as IR and Raman spectroscopy.

Introduction

Compounds containing fluoridobromate(III) anions are powerful oxidizers and fluorinating agents.^[1] Up to now, three structurally different fluoridobromate(III) anions are known, containing one, two or three bromine atoms, that is, mono-, bi- and trinuclear anions, if the Br atoms are considered as central atoms. The first reported anion of this kind was the mononuclear tetrafluoridobromate(III) anion $[\text{BrF}_4]^-$. Such square-planar anions are contained in the compounds $A[\text{BrF}_4]$ ($A = \text{Na}$,^[2–4] K ,^[1,3–11] Rb ,^[3,4,12–14] Cs ,^[10,15,16] Ag ,^[1,17] NO ,^[10] NO_2 ,^[10] NF_4 ,^[18] NMe_4 ,^[19]) and $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$.^[1,20] The bi- and trinuclear anions were synthesized by Lewis acid-base reactions of $[\text{BrF}_4]^-$ anions with BrF_3 and have only recently been identified and their structures elucidated. The binuclear heptafluoridodibromate(III) anion $[\text{F}_3\text{Br}-(\mu\text{-F})-\text{BrF}_3]^-$ is known for the compounds $A[\text{Br}_2\text{F}_7]$ ^[21] ($A = \text{Rb}$,^[22] Cs ^[15,23]), $\text{PbF}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ ^[24] and the trinuclear decafluoridotribromate(III) anion $[(\mu_3\text{-F})(\text{BrF}_3)_3]^-$ so far only for the compounds $A[\text{Br}_3\text{F}_{10}]$ ($A = \text{Rb}$, Cs).^[21,22] The structural formulas

of the currently known anionic species are shown in Scheme 1, stereochemical aspects are not considered for simplicity.



Scheme 1. Structural formulas of currently known fluoridobromate(III) anions. The $[\text{BrF}_4]^-$ anion is shown in green, the $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion in red, and the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion in blue.

The $[\text{BrF}_4]^-$ and $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anions are isostructural to the corresponding fluoroaurate(III) anions $[\text{AuF}_4]^-$ and $[\text{Au}_2\text{F}_7]^-$.^[9,25] To the best of our knowledge, the trinuclear anion $[(\mu_3\text{-F})(\text{AuF}_3)]^-$ is still unknown. Tetranuclear tridecafluoridotetrabromate(III) anions, $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$, have previously been predicted by us based on quantum-chemical calculations for the gas phase (Scheme 2),^[26] and the chain-like isomer shown in Scheme 2a was of lowest energy, while those of Scheme 2b and Scheme 2c were only 7 and 3 kJ/mol higher in Gibbs free energy, respectively.

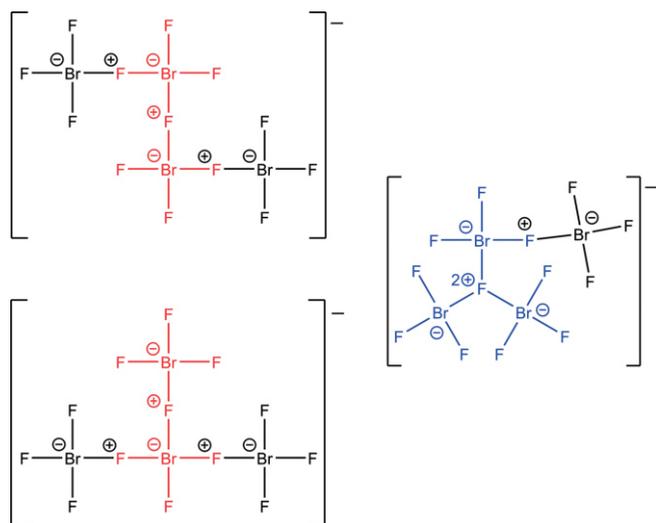
We serendipitously obtained the $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions shown in Scheme 2b and Scheme 2c when trying to synthesize $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$: As the crystal structure of $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ was derived from powder X-ray diffraction data,^[20] we tried to obtain single-crystals of the compound by adding BrF_3 to BaF_2 or BaCl_2 . Instead of $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ we first obtained a compound containing $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions and BrF_3 molecules of crystallization, but then a phase change to a compound with two isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions seemed to have occurred.

[a] J. Bandemehr, Dr. S. I. Ivlev, Prof. Dr. F. Kraus
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Str. 4, 35032 Marburg, Germany
E-mail: f.kraus@uni-marburg.de

[b] Prof. Dr. A. J. Karttunen
Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University,
00076 Aalto, Finland

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.202000875>.

© 2020 The Authors. European Journal of Inorganic Chemistry published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



Scheme 2. Quantum-chemically predicted $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ isomers of lowest energy for the gas phase. a) a chain-like $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion that can be rationalized with a central $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion in red and two attached BrF_3 molecules, b) a branched isomer with a central $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion in red and two attached BrF_3 molecules, and c) a $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion in blue with a BrF_3 molecule attached.

Results and Discussion

Adding BrF_3 to either BaF_2 or BaCl_2 at room temperature resulted in an orange suspension forming an orange solution after heating to 80–120 °C. Upon cooling to room temperature, the growth of a few colorless crystals from the solution was observed. The very reactive crystals decomposed during the crystal selection upon contact with the dry glass of the microscope slide. They were handled using polymer loops for mounting, however, these loops sometimes caught fire upon contact with the crystals. This of course led also to the decomposition of the crystals. Despite these problems we were able to mount a single-crystal on the goniometer head of the X-ray diffractometer and determine a cubic unit cell. The crystal structure contained the known $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion and some disordered BrF_3 molecules, and the composition $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$ was determined. The composition of the bulk phase has been determined by Rietveld refinement, see below.

Crystal Structure of Cubic $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$

Crystals that were selected at room temperature and rapidly chilled to 100 K belonged to the cubic crystal system, space group $Pa\bar{3}$ (No. 205), with lattice parameter $a = 12.4903(14)$ Å, $V = 1948.6(7)$ Å³, $Z = 4$. Table S1 contains selected crystallographic data and details of the structure determination, Table S2 and Table S3 list atom positions, equivalent isotropic and anisotropic displacement parameters. Only the positions of the

barium atoms and of the atoms of the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions could be refined, whereas the BrF_3 molecules of crystallization showed severe disorder and therefore were removed by the squeeze procedure. According to the squeeze routine in Platon,^[27] the voids, which correspond to the positions of the disordered BrF_3 molecules, have a volume of circa 75 Å³. This is only a bit larger than the volume of 64 Å³ of a BrF_3 molecule.^[28] An estimated unit cell volume for a compound with the composition $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2$ with $Z = 4$ would be circa 1772 Å³ when a volume of 59 Å³ for BaF_2 (at room temperature) is used. With four more BrF_3 molecules of crystallization the estimated unit cell volume rises to 2028 Å³, which is in good agreement with the 1948.6(7) Å³ observed by us. According to this consideration, which allows us to estimate the content of BrF_3 molecules of crystallization, we give the formula of the compound as $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$. The number of electrons determined by the squeeze procedure is with 37 smaller than the expected 62 for BrF_3 which would lead to the composition $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot 0.6\text{BrF}_3$. For simplicity, we will use $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$.

The structure of the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion contained in this compound is comparable to the previously reported ones in $A[\text{Br}_3\text{F}_{10}]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) and shown in Figure 1.^[22]

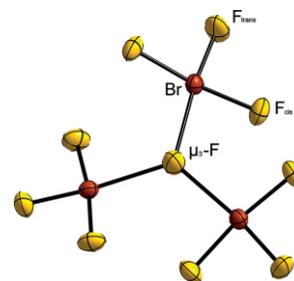


Figure 1. The $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion of the compound $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$. Displacement ellipsoids shown at 70 % level at 100 K.

The Br–F bond lengths and a comparison to the previously reported ones are listed in Table 1.^[22] As can be seen from the table the respective Br–F distances are in similar ranges among the compounds. It should be noted that the atom positions and therefore also the atom distances within $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$ are biased due to the squeeze treatment of the disordered BrF_3 molecules of crystallization, however the magnitude of this influence on the numbers is unknown to us.

The longest Br–F bond lengths are observed for those of the μ_3 -bridging F atom to the coordinating Br atoms and the shortest for the F atoms which are in *trans* position to the μ_3 -bridging one, called F_{trans} , as it was also the case in $A[\text{Br}_3\text{F}_{10}]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$).^[22] The $\mu_3\text{-F-Br-F}_{\text{cis}}$ angles are 86.91(12)° and 101.06(11)°, and the $\mu_3\text{-F-Br-F}_{\text{trans}}$ angle is 173.33(13)°. Almost-planar, kite-like BrF_4 -units that are similar to those of the previously described $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions, are present.^[22] The fluorine

Table 1. A comparison of Br–F bond lengths (in Å) in the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions for $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$, $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$, and $A[\text{Br}_3\text{F}_{10}]$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$).

	$\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2 \cdot \text{BrF}_3$	$\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$	$\text{Rb}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^{[22]}$	$\text{Cs}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^{[22]}$
Br–F _{trans}	1.723(3)	1.726(6)–1.744(6)	1.745(2)–1.752(2)	1.746(6)–1.767(7)
Br–F _{cis}	1.847(3), 1.853(3)	1.835(6)–1.874(7)	1.837(2)–1.874(2)	1.824(10)–1.878(7)
Br– μ_3 -F	2.3093(6)	2.243(6)–2.339(6)	2.243(3)–2.320(3)	2.238(10)–2.329(10)

atoms around the Ba cation are arranged in an icosahedron-like fashion and the Ba–F distances are with 2.746(3) and 2.861(3) Å in good accordance to those of structures with similar coordination polyhedra, for example 2.830(3)–2.855(2) Å in Ba(H₃F₄)₂.^[29] The Ba atoms are cuboctahedrally surrounded by other Ba atoms and thus are arranged according to the cubic close packing motif. The centers of the tetrahedral voids of the cubic close packing are surrounded by [Br₃F₁₀][−] anions which are arranged along the edges and the faces of the virtual tetrahedron. The disordered BrF₃ molecules reside within the octahedral voids of the packing. Thus, they are also cubic close packed and the packing of Ba atoms and disordered BrF₃ molecules is in analogy to the NaCl structure type. The crystal structure is shown in Figure 2.

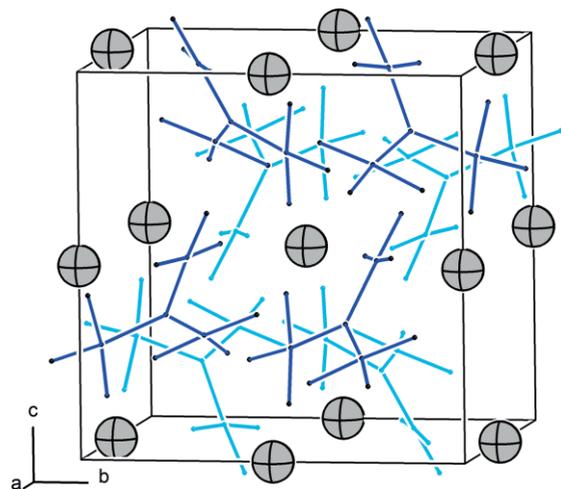


Figure 2. The crystal structure of Ba₂[Br₃F₁₀]₂·BrF₃. Ba atoms are shown in grey with arbitrary radii, wire formulas are shown for the [Br₃F₁₀][−] anions for the sake of clarity. Those closer to the viewer are drawn in blue, those farther away in pale blue. The voids that are occupied by the BrF₃ molecules of crystallization reside on the corners and the face centers of the unit cell.

During the selection of suitable single crystals for the diffraction experiment on this compound we observed their quite rapid decomposition. It was likely due to hydrolysis from moisture that diffused into the predried perfluorinated oil as no protecting stream of N₂ was used. Therefore, we lowered the temperature of the perfluorinated oil surrounding the crystals to approximately 10 °C, as the melting point of BrF₃ is at 8.8 °C,^[30] and used a precooled and dried N₂ stream for further protection. Unexpectedly, a phase change seems to have taken place

since the diffraction experiment led to a monoclinic crystal structure for which the unit cell volume was still similar to the one reported above for Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃. Besides the monoclinic ones, we still found some of the cubic crystals described above, so the phase change seems to be not very fast.

Crystal Structure of Monoclinic Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂

Table S4 contains selected crystallographic data and details of the structure determination, Tables S5 and S6 hold atom positions, equivalent isotropic and anisotropic displacement parameters of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂. The compound crystallizes in space group *P1n1* (No. 7) with *a* = 8.8519(18), *b* = 15.217(3), *c* = 14.628(3) Å, β = 90.34(3)°, *V* = 1970.4(7) Å³ and *Z* = 2, *mp*124, at 100 K.

We propose that the formation of the monoclinic compound can be described according to Equation (1).



Cooling from room temperature to circa 10 °C seems to be responsible for the phase transformation, in which the disordered BrF₃ molecules of crystallization of the cubic phase become bound to the [Br₃F₁₀][−] anions.

Two symmetry independent [Br₃F₁₀][−] anions are present in the crystal structure. The Br–F bond lengths in these [Br₃F₁₀][−] anions are comparable to those of the previously reported compounds A[Br₃F₁₀][−] (A = Rb, Cs)^[22] and are listed in Table 1. Also, the μ₃–F–Br–F_{cis/trans} angles of the almost planar, kite-like BrF₄ units are similar with 84.1(2)–102.5(3)° and 171.6(3)–177.4(2)° to the previously reported compounds.^[22] Besides the [Br₃F₁₀][−] anions, two structurally different [Br₄F₁₃][−] anions are present. One can be described as a [Br₃F₁₀][−] anion with an additional BrF₃ molecule connected to an F_{cis} atom (see Figure 3).

That *cis* connection is preferred over *trans* connection was previously predicted by us.^[26] The Br–F bond lengths of this [Br₄F₁₃][−] anion are listed in Table 2.

The bond length of the μ₃–bridged F atom to the Br(3) atom, which is also connected to the μ₂–bridged F(7)_{cis} atom, is significantly shorter than the other μ₃–F–Br(1,2) distances. These two μ₃–F–Br(1,2) bond lengths are in the same range as for the [Br₃F₁₀][−] anions. The Br(3)–μ₂–F(7) bond is, as expected, slightly shorter than the Br(3)–μ₃–F(4) bond as the latter F atom has a higher coordination number. The shortest Br–F bond lengths in the [Br₄F₁₃][−] anions are in *trans* position to the μ₂– and μ₃–bridg-

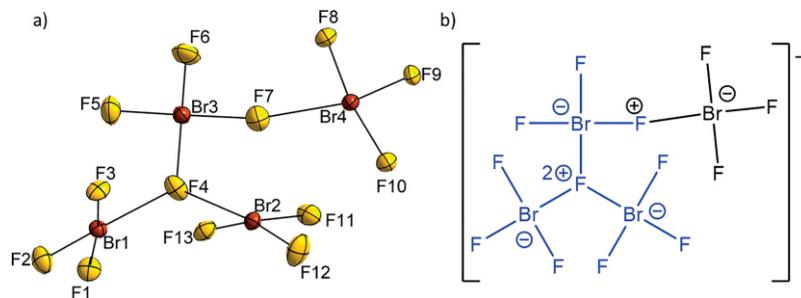


Figure 3. (a) One of the [Br₄F₁₃][−] anions in the crystal structure of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂. Displacement ellipsoids are shown at the 70% probability level at 100 K. (b) Structural formula of the [Br₄F₁₃][−] isomer given for direct comparison.

Table 2. Selected Br–F bond lengths (in Å) of the $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion shown in Figure 3.

		observed	calculated DFT-PBE0/def2-TZVP ^[26,31]
Br_3F_{10} -unit	Br(1, 2)– μ_3 -F(4)	2.312(6), 2.357(6)	2.39, 2.40
	Br(1)–F(1, 2, 3)	1.859(6), 1.724(6), 1.866(6)	1.84, 1.75, 1.84
	Br(2)–F(11, 12, 13)	1.864(7), 1.737(6), 1.833(6)	1.84, 1.75, 1.84
	Br(3)– μ_3 -F(4)	2.128(6)	2.15
	Br(3)– μ_2 -F(7)	1.927(8)	1.93
	Br(3)–F(5, 6)	1.804(7), 1.767(6)	1.81, 1.77
BrF_3 -unit	Br(4)– μ_2 -F(7)	2.391(8)	2.39
	Br(4)–F(8, 9, 10)	1.854(7), 1.711(6), 1.851(7)	1.83, 1.75, 1.83

ing fluorine atoms. All of these distances are in good agreement with the previously quantum-chemically calculated $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion,^[26] whose bond lengths are also listed in Table 2. Also, the almost planar kite-like BrF_4 -units, which were described for the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion, are still present. This can be seen by considering the angle sum inside these kites with ca. 360° . The almost planar arrangement of F atoms around the Br(3) atom is of course no more kite-like, but better described as a trapezoid.

The other $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion, which shows some F atom disorder, is illustrated in Figure 4 together with the molecular structure of the quantum-chemically predicted anion shown in Scheme 2b.

To structurally describe the anion, we only use F(20A) which has a site occupancy factor of 0.67(9). If we consider the F(20B) atom, the anion becomes similar to the isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion described above. We now neglect F(20B) for simplicity. Therefore, the anion can be best described as a $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ unit carrying two additional BrF_3 molecules, such as the quantum-chemically

predicted one in Scheme 2b. The $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ unit is built from the Br(6) and Br(7) atoms which are connected via the μ_2 -bridging F(20A) atom. The μ_2 -F(20A)–Br bond lengths are with 2.036(14) and 2.129(17) Å similar to the μ_2 -F–Br bond length in $\text{Rb}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ (2.145(2), 2.115(2) Å).^[22] The other Br–F bond lengths are also quite similar to those in $\text{Rb}[\text{Br}_2\text{F}_7]$ with 1.845(2)–1.890(2) Å for the F_{cis} atoms, and 1.767(2) and 1.780(2) Å for the F_{trans} atoms,^[22] whereas the longest distances are those which are in *cis* position to the μ_2 -F(20A) atom. Two additional BrF_3 molecules are attached to the $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ unit. However, none of the two is bound to the μ_2 -bridging F(20A) atom, as it was the case for the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion.^[22] They are connected to the F atoms F(17) and F(19), which both belong to the same $[\text{BrF}_4]^-$ unit and are in the *cis* position to the μ_2 -F(20A) atom. Both BrF_3 molecules have distances of more than 2.4 Å to the “ μ_2 -F” atoms F(17) and F(19). As these distances are larger than in the above described $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion they are shown as dashed lines in Figure 4. The Br–F bonds in the BrF_3 molecules are with

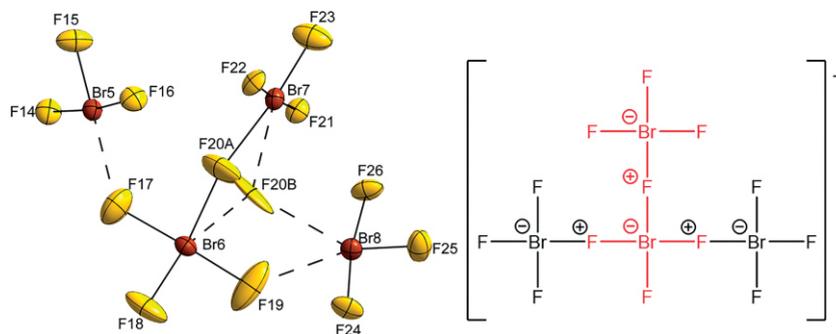


Figure 4. Left: the $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion which could be only refined with disordered fluorine atoms (F20A and F20B). Atom distances are given in Å. The longer distances to the additional BrF_3 molecules are shown dashed. Displacement ellipsoids are shown at the 70 % probability level at 100 K. Right: structural formula of the $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion shown for direct comparison.

Table 3. Selected Br–F bond lengths (in Å) of the $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion shown in Figure 4.

		Single crystal X-ray diffraction at 100 K	DFT-PBE0/SVP calculation at 0 K
BrF_3 -units	Br(5)– μ_2 -F(17)	2.408(9)	2.47
	Br(5)–F(14,15,16)	1.847(6), 1.714(7), 1.850(6)	1.85, 1.75, 1.86
	Br(8)– μ_2 -F(19)	2.663(11)	2.39
	Br(8)–F(24,25,26)	1.833(7), 1.694(7), 1.841(6)	1.85, 1.76, 1.86
Br_2F_7 -unit	Br(6)– μ_2 -F(17,19)	1.920(8), 1.822(9)	1.89, 1.93
	Br(6)–F(18)	1.758(7)	1.80
	Br(6)– μ_2 -F(20A,B)	2.036(14), 2.06(3)	2.04
	Br(7)– μ_2 -F(20A,B)	2.129(17), 2.31(6)	2.16
	Br(7)–F(21,22,23)	1.856(6), 1.865(6), 1.740(7)	1.87, 1.89, 1.78

1.833(7)–1.850(6) Å for the longer and 1.694(7) and 1.714(7) Å for the shorter bonds, only slightly different from those in free BrF_3 (gas phase: 1.810 and 1.720 Å).^[32] If a BrF_3 molecule is bound to a fluoride anion forming any of the fluoridobromate(III) anions described above, all Br–F bonds would be significantly elongated compared to those of free BrF_3 molecules. We therefore conclude that there is only a weak interaction between the BrF_3 molecules and the $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion. If we also consider F(20B) and have a look at the elongated displacement ellipsoids of the atoms F(17–19), it is plausible that the complete $[\text{BrF}_4]^-$ unit is slightly disordered. A comparison of observed and quantum-chemically predicted bond lengths is shown in Table 3.

Considering the two isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions described here, one may wonder, as to why their molecular structure is not chain-like as in Scheme 2a, or tetrahedron-like, that is, why not four BrF_3 molecules coordinate to a central $\mu_4\text{-F}^-$ anion. While the chain-like isomer shown in Scheme 2a turned out to be the most energetically stable in the quantum-chemical calculations for the gas phase, the order of stability may well change in the solid state, especially since the isomers were all close in energy.^[26] Previously we had also calculated a tetrahedron-like species with a central $\mu_4\text{-F}$ atom for the gas phase. It also turned out to be a true local minimum, however with the highest energy in comparison to others.^[26]

In the crystal structure of the compound discussed here, the barium cations are surrounded by twelve fluorine atoms each in coordination polyhedra best described as distorted icosahedra. The Ba–F distances lie in the range from 2.741(7) to 3.087(6) Å and are similar to those described above for $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$ and also similar to those reported in the literature with for example 2.78(2)–3.06(2) Å in $\text{Ba}[\text{AuF}_4]_2$.^[33] The icosahedra form close packed layers perpendicular to the *c* axis and the stacking of the layers corresponds to hexagonal close packing, that is, to the arrangement of Mg atoms in the Mg structure type. As the packing is not cubic close but hexagonally close, empty

channels of octahedral voids are present. The symmetry-independent $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions are located within the “empty” channels, that is, in the octahedral voids of the Mg structure type, while the $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions are located close to the faces of the tetrahedral voids. Overall, a three-dimensional infinite network structure is present. The crystal structure of $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$ is shown in Figure 5.

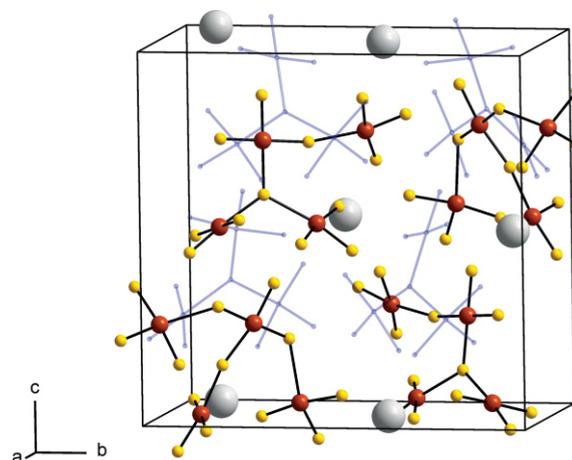


Figure 5. Crystal structure of $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$. The $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anions are shown as blue wireframes for the sake of clarity. $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions are shown in ball and stick style. Br atoms in brown, F atoms in yellow, and Ba atoms in grey, all with arbitrary radii. Only one orientation of the disordered anions is shown.

Quantum-Chemical Calculations

We carried out a structural optimization of the lattice parameters and atom positions for $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$ at the DFT-PBE0/SVP level of theory using the CRYSTAL17 software.^[34] In the quantum-chemical calculations, the site occupation factors of the F(20A) and F(20B) atoms were set to one and zero, re-

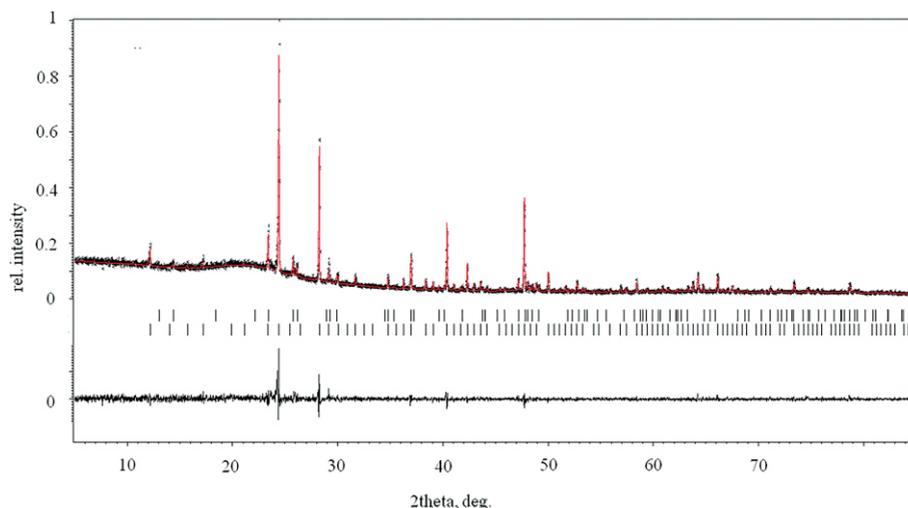


Figure 6. Rietveld refinement on the observed (black) and calculated (red) powder X-ray diffraction pattern of a sample that contains $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$ which was evacuated shortly. The calculated reflection positions are indicated by the vertical bars below the pattern (first row $\text{Ba}[\text{Br}_4]_2$, second row $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$). The curve at the bottom represents the difference between the observed and the calculated intensities. $R_p = 6.18$, $R_{wp} = 8.26$ (not background corrected R values), $S = 1.19$.

spectively. The optimization of the crystal structure led to calculated lattice parameters of $a = 8.7856$, $b = 15.0668$, $c = 14.4029$ Å, $\beta = 90.0484^\circ$, $V = 1906.52$ Å³, $Z = 2$. The calculated atom positions agree well with the experimentally observed ones and are shown in Table S5. A comparison of Br–F bond lengths and F–Br–F angles is shown in Table S7. For the Br–F bonds the maximum difference between calculated and experimentally observed data is for the Br–F(19) distances with up to 10 %, which may be expected as the displacement ellipsoid of that F atom is quite elongated. All other Br–F bond lengths are within 4 % in a good accordance. The highest differences in the angles are also for the cases where F(19) is included (up to 10 % difference to the experimentally observed angles).

Powder X-ray Diffraction

A sample containing Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ in BrF₃ was only shortly exposed to a vacuum at room temperature to prevent its complete decomposition to Ba[BrF₄]₂. The obtained powder was transferred into a glovebox and a part of the sample was ground using an agate mortar and filled into a silica capillary. A powder X-ray pattern was recorded after flame-sealing the silica capillary under inert gas. The Rietveld refinement on the powder X-ray pattern (Figure 6) showed the presence of 83(2) % Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ and 17 % Ba[BrF₄]₂ as crystalline phases. Details of the Rietveld refinement are available from Table S8.

It is not clear if Ba[BrF₄]₂ was formed by the careful evacuation process to remove the solvent BrF₃, or if it was already present in the form of very small crystals. The presence of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂ was not to be expected as it is only obtained by cooling the sample, which was not the case here. Ba[BrF₄]₂ is the decomposition product of Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ under vacuum, which we showed in an experiment where a sample was placed under vacuum at room temperature until the pressure no longer changed (see powder X-ray diffraction pattern and IR spectrum in Figure S1 and S2).

Vibrational Spectroscopy

An IR spectrum was recorded on the same sample as the powder X-ray pattern and thus contained the above stated amounts of Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ and Ba[BrF₄]₂. The ATR-IR spectrum (Figure 7) shows three strong and broad bands at 636, 506 and 426 cm⁻¹ (in black). Bands of Ba[BrF₄]₂ were reported to occur at 546, 485, and 416 cm⁻¹,^[20] and strong bands of BrF₃ at 682 and 668, around 614, and at 242 cm⁻¹.^[54] The IR spectrum of Cs[Br₃F₁₀]^[22] is shown in red for comparison. Three strong bands (with shoulders) are present, which are only shifted slightly compared to the bands observed here. Because of the slight similarity we assume the presence of [Br₃F₁₀]⁻ anions besides [BrF₄]⁻ anions. We also calculated the IR spectrum for Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂, which is added to Figure 4 in blue. Compared with the recorded spectrum in black, some bands, especially the band at around 570 cm⁻¹, are only present in the calculated spectrum. The main contribution to this band arises from Br–F stretching vibrations within both [Br₄F₁₃]⁻ anions (mainly stretching vibrations of the atoms F11, F13 and F24, F26). This indicates that [Br₄F₁₃]⁻ anions are not present in the sample at room temperature, as may have been expected. Due to the disordered and underoccupied BrF₃ molecules of crystallization in Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃, we could not quantum-chemically calculate its IR spectrum.

We carried out Raman spectroscopic measurements on crystals submerged in liquid BrF₃ inside a FEP tube. The experimentally obtained spectrum of Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ and the calculated spectrum for Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂ are shown in Figure 8.

For Ba[BrF₄]₂, bands at 549, 491, 450, 273, and 195 cm⁻¹ and for BrF₃ strong bands at 675 and 552 cm⁻¹ were reported,^[20,54] thus some overlap is expected. In the recorded spectrum, three strong bands at 671 (with shoulders), at 535 and at 520 cm⁻¹ are present. These three strong bands overlap with bands in the calculated spectrum of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂. In the calculated spectrum, these bands arise from Br–F_{trans} stretching vibrations of both the [Br₃F₁₀]⁻ and [Br₄F₁₃]⁻ anions. However, the bands

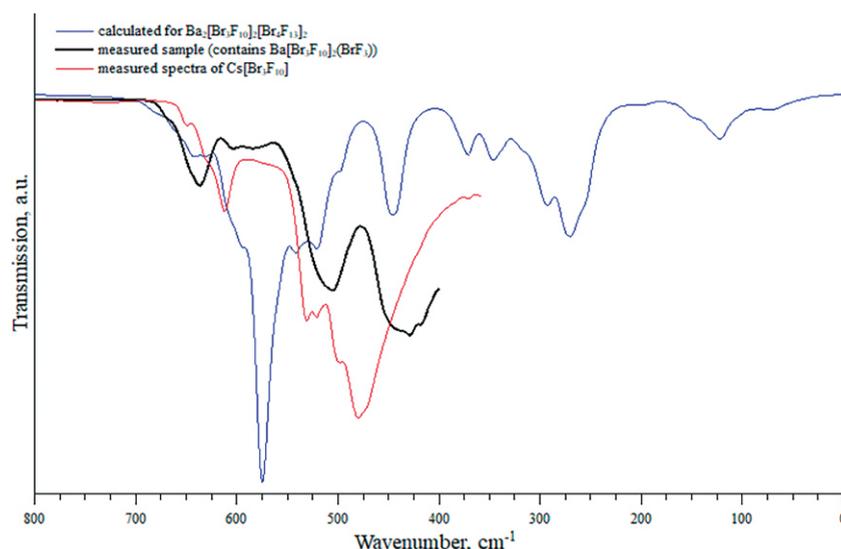


Figure 7. ATR-IR spectrum of Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ in black, the calculated spectrum of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂ in blue (DFT-PBE0/SVP level of theory), and for comparison the spectrum of Cs[Br₃F₁₀]^[22] in red. The sample contains ca. 17 % of Ba[BrF₄]₂.

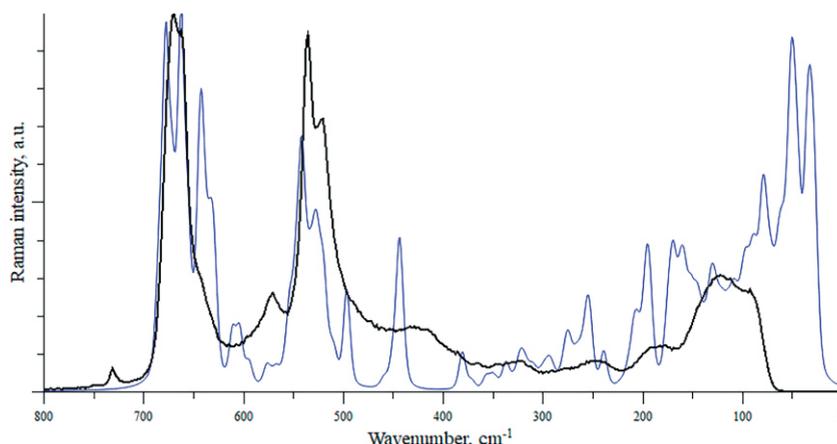


Figure 8. Raman spectrum of $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$ (black) and the calculated spectrum of $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$ (blue, DFT-PBE0/SVP level of theory).

at about 640 and 440 cm^{-1} , not present in the experimental spectrum, clearly arise from the $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion as evidenced by the quantum-chemical calculations where the band at 640 cm^{-1} is due to $\text{Br}-\text{F}_{\text{trans}}$ and the one at 440 cm^{-1} is due to both μ_3 and μ_2 $\text{Br}-\mu-\text{F}$ vibrations.

Conclusion

We synthesized two new fluoridotetrabromate(III) anions, which were predicted previously by quantum-chemical calculations by reacting BrF_3 with BaF_2 or BaCl_2 . Crystal selection at room temperature results in crystals of the composition $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$, where disordered BrF_3 molecules of crystallization are present, while selection at slightly lower temperature gives crystals of the composition $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$. Two structurally different $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anions are present, one is better described as a $[\text{Br}_2\text{F}_7]^-$ anion with two BrF_3 molecules loosely bound, while the other $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ anion is best described as a $[\text{Br}_3\text{F}_{10}]^-$ anion where an additional BrF_3 molecule is more tightly bound. Powder X-ray diffraction measurements at room temperature showed the bulk phase to mainly consist of $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$. The compound is not stable under vacuum and decomposes to $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$.

Experimental Section

F_2 , BrF_3 , and compounds containing fluoridobromate(III) anions are powerful oxidants and may pose a working hazard to those being unexperienced, untrained, and unskilled. Suitable protective gear should be worn at all times and access to proper medical treatment is necessary.

Synthesis of BrF_3 : BrF_3 was synthesized by passing fluorine (Solvay, > 99.0 %) through bromine (Merck, p. A.). The reaction was carried out in a FEP (perfluorinated ethylene-propylene) U-tube which was cooled with ice from the outside. After the synthesis, the remaining bromine was pumped-off and the BrF_3 was stored in previously passivated FEP tubes.

Synthesis of $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$: In a first experiment a previously passivated PFA tube was loaded with 0.10 g (0.57 mmol) BaCl_2 and an excess of BrF_3 was added dropwise using a PFA pipette. The formed suspension was heated up to 120 $^\circ\text{C}$ using a heat gun and cooled down to ambient temperature. During this process colorless

crystals precipitated, from which four were selected for single-crystal X-ray diffraction measurements. After the measurement, the remaining solvent was evaporated and neat $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$, identified using powder X-ray diffraction (Figure S1) and IR spectroscopy (Figure S2), could be obtained.

Synthesis of $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$: The second experiment was done similar to the first one. Instead of BaCl_2 we used BaF_2 (32.0 mg, 0.18 mmol), a smaller amount of BrF_3 (151.3 mg, 1.11 mmol) and the temperature was only 100 $^\circ\text{C}$. This time the formed crystals were selected by cooling down the perfluorinated oil to a temperature which was close to the melting point of BrF_3 (ca. 10 $^\circ\text{C}$). The crystals were placed in the oil and some crystals were selected for X-ray diffraction analysis using a visible-light microscope. After the X-ray diffraction measurement, we pumped off only the solvent (room temperature), and brought the remaining crystals inside the glove box (argon 5.0 (Praxair) atmosphere). From this sample a powder X-ray diffraction pattern and an IR spectrum were measured.

Powder X-ray diffraction: The powder X-ray diffraction patterns were recorded at ambient temperature with a STOE Stadi MP powder diffractometer in Debye–Scherrer geometry (capillary) or transmission geometry (flat sample). The diffractometer was operated with $\text{Cu}-K_{\alpha 1}$ radiation (1.5406 Å, Ge(111) monochromator) and equipped with a Mythen1K detector. One sample ($\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]_2\cdot\text{BrF}_3$) was measured in a sealed 0.5 mm fused silica capillary (WJM Glas) and the $\text{Ba}[\text{BrF}_4]_2$ sample was measured between two pieces of a tape (3MScotch® Magic™). Both sample preparations were carried out in a glove box under argon (5.0, Praxair) atmosphere. The evaluation of the powder X-ray patterns were carried out with the WinXPOW 3.07 software package.^[35] The Rietveld refinement was performed with Jana2006.^[36]

Single crystal X-ray diffraction

The crystals were selected under perfluorinated oil (Galden HT 270) and mounted using a MiTeGen loop. To select some crystals at lower temperatures the oil was cooled with liquid nitrogen until some drops of BrF_3 solidified. The glass microscope slide was placed over a Dewar vessel with liquid nitrogen to cool it from below and a precooled stream of nitrogen was passed over the sample holder to prevent contact with air and ice formation. After the BrF_3 liquefied, the sample was transferred inside the oil, whereas the estimated temperature of the oil was only slightly above the melting point of BrF_3 . Intensity data of suitable crystals were recorded with an IPDS 2 diffractometer (Stoe & Cie) where the crystals were kept

under a stream of nitrogen. The diffractometer was operated with Mo- K_{α} radiation (0.71073 Å, graphite monochromator) and equipped with an image plate detector. Evaluation, integration and reduction of the diffraction data were carried out using the Stoe X-Area software suite.^[37] The numerical absorption corrections were applied with the modules X-Shape and X-Red32 of the X-Area software suite. The structures were solved with dual-space methods (SHELXT-2014/5)^[38] and refined against F^2 (SHELXL-2018/3).^[39] The squeeze procedure was used on $\text{Ba}[\text{Br}_3\text{F}_{10}]\cdot\text{BrF}_3$. Representations of the crystal-structures were created with the Diamond software.^[40]

Deposition Numbers 2019331 and 2019332 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

IR spectroscopy: Infrared spectra were measured on a Bruker Alpha Platinum FT-IR spectrometer using the ATR Diamond module with a resolution of 4 cm^{-1} . The spectrometer was located inside a glovebox under argon (5.0, Praxair) atmosphere. For data collection, the OPUS 7.2 software was used.^[41]

Raman spectroscopy: The Raman spectrum was collected by using a Labram HR800 (JobinYvon) instrument equipped with a 25 mW He/Ne laser tube ($\lambda = 623.817\text{ nm}$). The collected data were handled with the LabSpec software package.^[42] The sample was prepared freshly before measuring the Raman spectra by placing BaF_2 (72.9 mg, 0.42 mmol) in a 1/8" FEP tube and adding BrF_3 (136 mg, 0.99 mmol). After the suspension was heated up to $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, we let it cool down to room temperature and sealed the FEP tube.

Thermal decomposition: The thermal measurement was done on a DSC-TGA 3 (Mettler Toledo) with a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ under a stream of nitrogen (30 mL/min). Data were collected with the STARe Software package.^[43]

Quantum-chemical calculations: The solid-state quantum-chemical calculations were carried out with the CRYSTAL17 program package.^[34] PBE0 hybrid density functional method and Gaussian-type basis sets of split-valence + polarization quality were used.^[44] The basis sets for F, Br, and Ba have been previously derived from the molecular Karlsruhe def2 basis sets.^[20,31,45,46] The reciprocal space was sampled using a $2\times 1\times 1$ Monkhorst-Pack-type k -point grid.^[47] For the evaluation of the Coulomb and exchange integrals (TOLINTEG), tight tolerance factors of 8, 8, 8, 8, and 16 were used. Both the atomic positions and lattice constants were fully optimized within the constraints imposed by the space group symmetry. Harmonic vibrational frequencies at the Γ -point were calculated numerically with the central differences scheme implemented in CRYSTAL.^[48,49] IR and Raman intensities were obtained with the Coupled Perturbed Kohn–Sham method implemented in CRYSTAL.^[50–52] IR spectrum was broadened using Lorentzian peak profile and FWHM of 16 cm^{-1} . Raman spectrum was broadened using pseudo-Voigt peak profile (50:50 Lorentzian:Gaussian) and FWHM of 8 cm^{-1} . Room temperature and laser wavelength of 532 nm were used for simulating the Raman spectrum. The vibrational spectra were interpreted by visual inspection of the normal modes using the J mol program.^[53]

Acknowledgments

We want to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funding, the X-ray facilities for their services and Benjamin Scheibe and H. Lars Deubner for Raman measurements. Furthermore, we want to thank Solvay for kind donations of F_2 . A. J. K.

acknowledges computational resources provided by CSC, the Finnish IT Center for Science. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Keywords: Fluoridobromate(III) · Fluorides · Bromine trifluoride · Structure elucidation · Quantum-chemical calculations

- [1] A. G. Sharpe, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1948**, 0, 2135–2138.
- [2] S. I. Ivlev, R. V. Ostvald, F. Kraus, *Monatsh. Chem.* **2016**, 147, 1661–1668.
- [3] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Chumaevsky, O. A. Krasnyanskaya, A. T. Sadikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, 32, 619–622.
- [4] A. I. Popov, Yu. M. Kiselev, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Chumaevsky, O. A. Krasnyanskaya, A. T. Sadikova, *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, 32, 1007–1012.
- [5] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 493–495.
- [6] S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 380–380.
- [7] W. G. Sly, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 378–379.
- [8] A. Chrétien, P. Bouy, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1958**, 246, 2493–2495.
- [9] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1936–1938.
- [10] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1852–1858.
- [11] I. Sheft, A. F. Martin, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1557–1559.
- [12] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, R. Ostvald, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 2593–2598.
- [13] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 000–000; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1528–1529.
- [14] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1526–1527; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1528.
- [15] S. Ivlev, P. Woidy, V. Sobolev, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2846–2850.
- [16] V. F. Sukhoverkhov, N. D. Takanova, A. A. Uskova, *Zh. Neorg. Khim.* **1976**, 21, 2245–2249.
- [17] V. F. Sukhoverkhov, Ya. Moltashova, *Zh. Neorg. Khim.* **1980**, 25, 3041–3045.
- [18] K. O. Christe, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1904–1906.
- [19] W. W. Wilson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4172–4175.
- [20] S. Ivlev, V. Sobolev, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, T. Müller, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 6261–6267.
- [21] L. Stein, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 27, 249–256.
- [22] S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, R. V. Ostvald, F. Kraus, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12040–12043.
- [23] S. I. Ivlev, P. Woidy, I. I. Zherin, R. V. Ostvald, F. Kraus, M. Yu. Voytenko, V. V. Shagalov, *Procedia Chem.* **2014**, 11, 35–42.
- [24] J. Bandemehr, M. Sachs, S. I. Ivlev, A. J. Karttunen, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 64–70.
- [25] R. Schmidt, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2393–2397.
- [26] J. Linnera, S. I. Ivlev, F. Kraus, A. J. Karttunen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, 645, 284–291.
- [27] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 9–18.
- [28] A. M. Ellern, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, V. F. Sukhoverkhov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1991**, 36, 792–794.
- [29] T. Bunic, M. Tramsek, E. Goresnik, B. Zemva, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 927–931.
- [30] O. Ruff, A. Braid, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 206, 59–64.
- [31] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [32] D. W. Magnuson, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 223–226.
- [33] B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 57–63.
- [34] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *Wiley Interdiscip. Rev. : Comput. Mol. Sci.* **2018**, e1360.
- [35] STOE WinXPow, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2015**.
- [36] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345–352.
- [37] X-Area, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, **2018**.
- [38] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [39] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [40] K. Brandenburg, H. Putz, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2019**.
- [41] OPUS V7.2, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, **2012**.

- [42] *LabSpec Spectroscopy Suit Software*, HORIBA Scientific, **2000**.
- [43] *STARe V14.00*, Mettler-Toledo GmbH, Analytical, Schwerzenbach, Switzerland, **2016**.
- [44] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [45] A. J. Karttunen, T. Tynell, M. Karppinen, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13105–13114.
- [46] S. I. Ivlev, M. R. Buchner, A. J. Karttunen, F. Kraus, *J. Fluorine Chem.* **2018**, *215*, 17–24.
- [47] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [48] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Cvalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888–897.
- [49] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873–1881.
- [50] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, M. Rérat, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204113.
- [51] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164101.
- [52] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164102.
- [53] J mol: An Open-Source Java Viewer for Chemical Structures in 3D. <http://www.jmol.org/>, J mol Team, **2019**.
- [54] H. Selig, H. H. Claassen, J. H. Holoway, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3517–3521.

Received: September 16, 2020

European Journal of Inorganic Chemistry

Supporting Information

Preparation of Two Quantum-Chemically Predicted, Isomeric $[\text{Br}_4\text{F}_{13}]^-$ Anions in the Solid State

Jascha Bandemehr, Sergei I. Ilev, Antti J. Karttunen, Florian Kraus*

Contents

Single crystal X-ray diffraction.....	2
Powder X-Ray diffraction.....	12
Infrared spectroscopy	13
DFT-PBE0/SVP-optimized crystal structure of $\text{Ba}_2[\text{Br}_3\text{F}_{10}][\text{Br}_4\text{F}_{13}]_2$	14
Literature.....	15

Single crystal X-ray diffraction

Table S1. Selected crystallographic data and details of the structure determination of Ba₂[Br₃F₁₀]₂·BrF₃. The BrF₃ molecule was removed by using the squeeze command due to disorder.

		Ba ₂ [Br ₃ F ₁₀] ₂ ·BrF ₃ *
Formula		Ba ₂ [Br ₃ F ₁₀] ₂ ·BrF ₃ *
Molar mass / g·mol ⁻¹		1133.6
Space group (No.)		<i>P</i> 6 ₃ (205)
<i>a</i> / Å		12.4903(14)
<i>V</i> / Å ³		1948.6(7)
<i>Z</i>		4
Pearson symbol		<i>cP</i> 124
$\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³		3.86
μ / mm ⁻¹		16.64
Color		colorless
Crystal habitus		cube
Crystal size / mm ³		0.075 · 0.075 · 0.075
<i>T</i> / K		100
λ / Å		0.71073 (Mo- <i>K</i> _α)
No. of reflections		31893
θ range / °		2.825–29.199
Range of Miller indices		–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Absorption correction		numerical
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}		0.1380, 0.2058
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0184, 0.0698
Completeness of the data set		0.997
No. of unique reflections		886
No. of restraints		43
No. of constraints		0
<i>S</i> (all data)		1.139
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)		0.0351, 0.0447
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)		0.0654, 0.0679
Extinction coefficient		–
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³		1.151, –1.750

* The BrF₃ molecule was squeezed, but it is considered for the formula, molar mass, Pearson symbol, density and the absorption coefficient.

Table S2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters *U*_{iso} for Ba₂[Br₃F₁₀]₂·BrF₃.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} / Å ²
Ba	4 <i>b</i>	0.5	0.5	0.5	0.01336(15)
Br	24 <i>d</i>	0.50638(4)	0.23280(4)	0.26779(4)	0.01783(14)
F1	24 <i>d</i>	0.51024(2)	0.3707(2)	0.3225(2)	0.0262(6)
F2	24 <i>d</i>	0.48444(2)	0.1006(2)	0.2052(3)	0.0278(7)
F3	24 <i>d</i>	0.3876(3)	0.2708(3)	0.2090(3)	0.0395(9)
F4	8 <i>c</i>	0.6627(3)	0.1627(3)	0.3373(3)	0.0350(13)

Table S3. Anisotropic displacement parameters *U*_{ij} in Å² for Ba₂[Br₃F₁₀]₂·BrF₃.

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ba	0.01336(15)	0.01336(15)	0.01336(15)	0.00030(13)	0.00030(13)	0.00030(13)
Br	0.0195(2)	0.0176(2)	0.0164(2)	–0.00242(16)	0.00100(15)	0.00088(16)
F1	0.0349(17)	0.0188(13)	0.0249(14)	–0.0061(11)	0.0041(12)	0.0015(12)
F2	0.0312(16)	0.0210(14)	0.0313(16)	–0.0094(12)	0.0007(13)	–0.0029(12)
F3	0.0274(16)	0.049(2)	0.0419(19)	–0.0178(16)	–0.0165(14)	0.0171(15)
F4	0.0350(13)	0.0350(13)	0.0350(13)	–0.0122(16)	–0.0122(16)	0.0122(16)

Table S4. Selected crystallographic data and details of the structure determination of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂.

		Ba ₂ [Br ₃ F ₁₀] ₂ [Br ₄ F ₁₃] ₂
Formula		Ba ₂ [Br ₃ F ₁₀] ₂ [Br ₄ F ₁₃] ₂
Molar mass / g·mol ⁻¹		2267.42
Space group (No.)		<i>P</i> 1 <i>n</i> 1 (7)
<i>a</i> / Å		8.8519(18)
<i>b</i> / Å		15.217(3)
<i>c</i> / Å		14.628(3)
β / °		90.34(3)
<i>V</i> / Å ³		1970.4(7)
<i>Z</i>		2
Pearson symbol		<i>mP</i> 124
$\rho_{\text{calc.}}$ / g·cm ⁻³		3.822
μ / mm ⁻¹		16.410
Color		colorless
Crystal habitus		block
Crystal size / mm ³		0.086 · 0.071 · 0.065
<i>T</i> / K		100
λ / Å		0.71073 (Mo- <i>K</i> _α)
No. of reflections		37676
θ range / °		1.931–29.203
Range of Miller indices		–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Absorption correction		numerical
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}		0.6215, 0.3645
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0656, 0.0582
Completeness of the data set		0.993
No. of unique reflections		10597
No. of parameters		570
No. of restraints		2
No. of constraints		0
<i>S</i> (all data)		0.818
<i>R</i> (<i>F</i>) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)		0.0321, 0.0489
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>), all data)		0.0422, 0.0445
Extinction coefficient		–
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ / e·Å ⁻³		0.825, –0.765
Twin fraction		0.227(9)

Table S5. Atomic coordinates (measured and calculated) and equivalent isotropic displacement parameters U_{iso} for $\text{Ba}_2[\text{Br}_2\text{F}_{10}]_2[\text{Br}_4\text{F}_{12}]_2$.

Atom	Position	x	y	z	$U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$	occupancy if not 1
Ba1	2a	exp. 0.05056(8)	0.41468(5)	0.50110(6)	0.01156(14)	
	2a	calc. 0.0492	0.4168	0.5023		
Ba2	2a	exp. 0.04649(8)	0.08306(5)	0.99910(6)	0.01170(14)	
	2a	calc. 0.0431	0.0807	0.9994		
Br1	2a	exp. 0.7221(14)	0.17880(8)	0.0137(2)		
	2a	calc. 0.7782	0.1786	0.0166		
Br2	2a	exp. 0.55267(14)	0.40494(8)	0.0141(3)		
	2a	calc. 0.5519	0.4046	0.0181		
Br3	2a	exp. 0.56121(14)	0.26755(7)	0.7312(8)	0.0145(3)	
	2a	calc. 0.5663	0.2660	0.7400		
Br4	2a	exp. 0.29154(16)	0.50169(8)	0.74473(10)	0.0139(2)	
	2a	calc. 0.2979	0.5014	0.7430		
Br5	2a	exp. 0.29032(16)	0.97923(7)	0.75644(9)	0.0160(3)	
	2a	calc. 0.2831	0.9793	0.7574		
Br6	2a	exp. 0.03101(15)	0.76660(8)	0.0165(3)		
	2a	calc. 0.0288	0.7710	0.7444		
Br7	2a	exp. 0.05395(16)	0.90478(8)	0.50093(10)	0.0158(3)	
	2a	calc. 0.0487	0.9109	0.5002		
Br8	2a	exp. -0.17886(15)	0.67508(8)	0.51764(9)	0.0173(3)	
	2a	calc. -0.1899	0.6726	0.5202		
Br9	2a	exp. 0.54131(16)	0.73732(8)	0.2598(9)	0.0141(3)	
	2a	calc. 0.5440	0.7387	0.2579		
Br10	2a	exp. 0.31158(13)	0.65988(8)	0.47506(8)	0.0147(2)	
	2a	calc. 0.3058	0.6651	0.4757		
Br11	2a	exp. 0.28663(15)	0.51652(7)	0.26067(8)	0.0145(2)	
	2a	calc. 0.2955	0.5185	0.2638		
Br12	2a	exp. 0.05877(15)	0.23755(8)	0.26136(9)	0.0146(3)	
	2a	calc. 0.0541	0.2367	0.2616		
Br13	2a	exp. 0.27817(13)	0.15861(8)	0.47671(8)	0.0141(2)	
	2a	calc. 0.2781	0.1606	0.4761		
Br14	2a	exp. 0.29878(15)	0.01913(7)	0.24756(9)	0.0147(2)	
	2a	calc. 0.2960	0.0188	0.2484		
F1	2a	exp. 0.6276(7)	0.0964(4)	0.4836(4)	0.0209(14)	
	2a	calc. 0.6278	0.0967	0.4821		
F2	2a	exp. 0.8997(7)	0.1164(4)	0.4574(4)	0.0241(14)	
	2a	calc. 0.9090	0.1168	0.4492		
F3	2a	exp. 0.9346(7)	0.2513(4)	0.5490(4)	0.0184(13)	
	2a	calc. 0.9436	0.2511	0.5489		
F4	2a	exp. 0.6141(7)	0.2750(4)	0.5936(4)	0.0216(13)	
	2a	calc. 0.6299	0.2739	0.5979		
F5	2a	exp. 0.6813(8)	0.1724(5)	0.7470(4)	0.0314(16)	
	2a	calc. 0.6881	0.1693	0.7530		
F6	2a	exp. 0.5170(8)	0.2610(5)	0.8526(4)	0.0299(16)	
	2a	calc. 0.5146	0.2596	0.8605		
F7	2a	exp. 0.4382(10)	0.3714(6)	0.7232(5)	0.0416(19)	
	2a	calc. 0.4408	0.3721	0.7215		
F8	2a	exp. 0.4278(8)	0.5129(5)	0.8407(4)	0.0222(15)	
	2a	calc. 0.4413	0.5118	0.8374		
F9	2a	exp. 0.2152(8)	0.5978(4)	0.7838(4)	0.0231(14)	
	2a	calc. 0.2277	0.6030	0.7845		
F10	2a	exp. 0.1426(8)	0.5090(5)	0.6557(4)	0.0213(15)	
	2a	calc. 0.1390	0.5133	0.6557		
F11	2a	exp. 0.3568(7)	0.4377(5)	0.5456(4)	0.0232(15)	
	2a	calc. 0.3530	0.4392	0.5501		
F12	2a	exp. 0.5480(8)	0.4957(4)	0.4420(5)	0.0307(16)	
	2a	calc. 0.5476	0.4975	0.4436		

F13	2a	exp. 0.7457(7)	0.3886(4)	0.4726(4)	0.0184(13)	
	2a	calc. 0.7461	0.3867	0.4731		
F14	2a	exp. 0.2324(8)	1.0502(5)	0.8527(4)	0.0233(15)	
	2a	calc. 0.2250	1.0585	0.8493		
F15	2a	exp. 0.3917(8)	1.0684(4)	0.7198(4)	0.0294(15)	
	2a	calc. 0.3845	1.0690	0.7116		
F16	2a	exp. 0.3626(8)	0.9198(5)	0.6557(4)	0.0244(15)	
	2a	calc. 0.3604	0.9149	0.6574		
F17	2a	exp. 0.1848(10)	0.8391(6)	0.7981(6)	0.044(2)	
	2a	calc. 0.1833	0.8341	0.8081		
F18	2a	exp. 0.0169(10)	0.7139(6)	0.8505(5)	0.046(2)	
	2a	calc. 0.0048	0.7000	0.8438		
F19	2a	exp. -0.1083(10)	0.6923(6)	0.6940(7)	0.062(3)	
	2a	calc. -0.1240	0.7043	0.6776		0.67(9)
F20A	2a	exp. 0.052(2)	0.847(3)	0.633(2)	0.048(8)	
	2a	calc. 0.0526	0.8622	0.6411		
F20B	2a	exp. 0.001(8)	0.797(6)	0.608(3)	0.05(3)	
	2a	calc. -0.1380(7)	0.9472(4)	0.5260(4)	0.0205(14)	
F21	2a	exp. -0.1476	0.9538	0.5237		
F22	2a	exp. 0.2476(7)	0.8672(4)	0.4699(4)	0.0208(14)	
	2a	calc. 0.2459	0.8702	0.4702		
F23	2a	exp. 0.0548(9)	0.9667(5)	0.4009(5)	0.0404(19)	
	2a	calc. 0.0382	0.9559	0.3860		
F24	2a	exp. -0.1306(8)	0.5596(4)	0.5414(4)	0.0248(15)	
	2a	calc. -0.1450	0.5533	0.5384		
F25	2a	exp. -0.2478(9)	0.6375(5)	0.4167(5)	0.0334(17)	
	2a	calc. -0.2415	0.6404	0.4069		
F26	2a	exp. -0.2379(8)	0.7835(4)	0.4760(5)	0.0262(15)	
	2a	calc. -0.2390	0.7870	0.4816		
F27	2a	exp. 0.4137(7)	0.6274(4)	0.3377(4)	0.0203(13)	
	2a	calc. 0.4215	0.6285	0.3406		
F28	2a	exp. 0.6196(7)	0.6649(5)	0.1704(4)	0.0215(14)	
	2a	calc. 0.6292	0.6618	0.1694		
F29	2a	exp. 0.6360(7)	0.8223(4)	0.2061(4)	0.0229(14)	
	2a	calc. 0.6347	0.8253	0.1971		
F30	2a	exp. 0.4777(7)	0.8205(5)	0.3435(4)	0.0216(15)	
	2a	calc. 0.4738	0.8245	0.3404		
F31	2a	exp. 0.4663(7)	0.7346(4)	0.5091(4)	0.0200(13)	
	2a	calc. 0.4633	0.7415	0.5090		
F32	2a	exp. 0.2228(7)	0.6850(5)	0.5779(4)	0.0282(15)	
	2a	calc. 0.2090	0.6981	0.5780		
F33	2a	exp. 0.1489(7)	0.5841(4)	0.4520(4)	0.0236(14)	
	2a	calc. 0.1409	0.5879	0.4540		
F34	2a	exp. 0.2434(8)	0.4370(5)	0.3541(4)	0.0227(15)	
	2a	calc. 0.2553	0.4402	0.3618		
F35	2a	exp. 0.1773(8)	0.4494(4)	0.1906(4)	0.0233(14)	
	2a	calc. 0.1845	0.4470	0.1934		
F36	2a	exp. 0.3217(7)	0.5847(4)	0.1595(4)	0.0201(14)	
	2a	calc. 0.3290	0.5882	0.1582		
F37	2a	exp. 0.1836(8)	0.1295(4)	0.3338(4)	0.0231(14)	
	2a	calc. 0.1742	0.1264	0.3373		
F38	2a	exp. 0.1527(8)	0.1911(4)	0.1528(4)	0.0212(15)	
	2a	calc. 0.1300	0.1844	0.1527		
F39	2a	exp. -0.0332(8)	0.3167(4)	0.1956(4)	0.0253(15)	
	2a	calc. -0.0317	0.3186	0.1906		
F40	2a	exp. -0.0261(8)	0.2925(4)	0.3626(4)	0.0206(14)	
	2a	calc. -0.0299	0.2953	0.3642		
F41	2a	exp. 0.2449(8)	0.2780(4)	0.4599(5)	0.0243(15)	
	2a	calc. 0.2439	0.2813	0.4546		
F42	2a	exp. 0.3520(8)	0.1859(5)	0.5831(4)	0.0265(15)	
	2a	calc. 0.3663	0.1946	0.5804		
F43	2a	exp. 0.3174(8)	0.0427(4)	0.5092(4)	0.0226(14)	

Table S6. Anisotropic displacement parameters U_{ij} in \AA^2 for $\text{Ba}_2[\text{Br}_2\text{F}_6\text{O}_2][\text{Br}_4\text{F}_3]_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.0110(4)	0.0114(3)	0.0123(3)	0.0001(3)	-0.0002(2)	0.0003(3)
Ba2	0.0114(4)	0.0123(3)	0.0114(3)	0.0005(3)	0.0005(2)	-0.0002(3)
Br1	0.0143(6)	0.0125(5)	0.0142(5)	-0.0004(4)	-0.0004(4)	-0.0014(4)
Br2	0.0116(6)	0.0157(6)	0.0149(6)	-0.0004(4)	-0.0009(5)	0.0008(4)
Br3	0.0146(6)	0.0144(6)	0.0145(6)	-0.0011(4)	0.0006(4)	0.0006(5)
Br4	0.0142(6)	0.0137(5)	0.0137(5)	-0.0003(4)	-0.0023(4)	0.0012(5)
Br5	0.0153(6)	0.0184(6)	0.0144(6)	-0.0018(5)	0.0013(4)	0.0005(5)
Br6	0.0165(7)	0.0180(7)	0.0151(6)	0.0019(5)	0.0024(5)	0.0029(5)
Br7	0.0125(6)	0.0190(6)	0.0158(5)	-0.0023(5)	0.0007(4)	0.0007(5)
Br8	0.0170(6)	0.0153(6)	0.0195(6)	-0.0009(4)	-0.0035(4)	0.0035(4)
Br9	0.0146(6)	0.0145(6)	0.0133(5)	-0.0009(4)	0.0004(4)	0.0000(5)
Br10	0.0152(6)	0.0140(5)	0.0150(5)	0.0003(4)	0.0001(4)	-0.0015(4)
Br11	0.0158(6)	0.0148(5)	0.0129(6)	0.0002(4)	0.0003(5)	0.0006(5)
Br12	0.0163(6)	0.0138(6)	0.0136(5)	-0.0011(4)	-0.0008(4)	0.0006(5)
Br13	0.0136(6)	0.0139(5)	0.0148(5)	0.0002(4)	0.0011(4)	0.0011(4)
Br14	0.0144(6)	0.0150(6)	0.0147(5)	-0.0005(5)	-0.0008(4)	0.0003(5)
F1	0.016(3)	0.020(3)	0.027(3)	0.000(3)	-0.001(2)	-0.005(3)
F2	0.017(3)	0.023(3)	0.033(3)	-0.004(3)	0.003(3)	0.001(3)
F3	0.015(3)	0.018(3)	0.022(3)	0.001(2)	-0.006(2)	-0.007(2)
F4	0.022(3)	0.018(3)	0.024(3)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.003(3)
F5	0.037(4)	0.023(4)	0.034(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.012(3)
F6	0.039(4)	0.035(4)	0.016(3)	-0.004(3)	0.005(3)	0.001(3)
F7	0.049(5)	0.040(5)	0.036(4)	-0.012(3)	-0.013(3)	0.020(4)
F8	0.022(4)	0.026(4)	0.019(3)	-0.003(3)	-0.007(2)	0.005(3)
F9	0.029(4)	0.017(3)	0.023(3)	-0.006(2)	-0.008(2)	0.009(3)
F10	0.020(4)	0.024(4)	0.020(3)	-0.004(3)	-0.005(3)	0.004(3)
F11	0.014(3)	0.032(4)	0.024(3)	-0.008(3)	-0.001(2)	-0.001(3)
F12	0.029(4)	0.028(4)	0.036(4)	0.017(3)	0.004(3)	0.003(3)
F13	0.013(3)	0.025(3)	0.017(3)	0.004(2)	-0.001(2)	-0.001(3)
F14	0.019(4)	0.030(4)	0.021(3)	-0.003(3)	0.007(3)	0.001(3)
F15	0.034(4)	0.019(3)	0.035(3)	0.002(3)	0.018(3)	0.004(3)
F16	0.021(4)	0.029(4)	0.024(3)	-0.001(3)	0.007(3)	0.001(3)
F17	0.042(5)	0.036(5)	0.056(5)	-0.019(4)	0.001(4)	-0.008(4)
F18	0.044(5)	0.063(6)	0.032(4)	0.027(4)	0.023(4)	0.023(4)
F19	0.022(5)	0.057(6)	0.108(8)	-0.044(6)	0.002(5)	-0.005(4)
F20A	0.036(9)	0.066(18)	0.044(10)	0.035(11)	0.003(8)	0.011(10)
F20B	0.05(3)	0.10(5)	0.015(14)	0.03(2)	0.020(14)	0.05(3)
F21	0.014(3)	0.023(3)	0.024(3)	-0.003(3)	0.002(3)	0.002(3)
F22	0.008(3)	0.023(3)	0.032(3)	-0.003(3)	0.001(3)	0.000(3)
F23	0.032(4)	0.044(5)	0.045(4)	0.018(4)	0.014(3)	0.010(4)
F24	0.032(4)	0.016(3)	0.027(3)	0.005(2)	0.007(3)	0.013(3)
F25	0.041(5)	0.024(4)	0.036(4)	-0.005(3)	-0.014(3)	0.004(3)
F26	0.022(4)	0.015(3)	0.042(4)	0.006(3)	0.004(3)	0.003(3)
F27	0.028(4)	0.015(3)	0.018(3)	0.001(2)	0.000(2)	-0.004(3)
F28	0.024(4)	0.021(3)	0.019(3)	-0.006(3)	-0.002(2)	0.004(3)
F29	0.030(4)	0.015(3)	0.024(3)	-0.003(2)	0.009(2)	-0.007(3)
F30	0.021(4)	0.026(4)	0.018(3)	-0.007(3)	0.002(2)	-0.002(3)
F31	0.022(3)	0.016(3)	0.022(3)	0.000(2)	-0.001(2)	-0.005(3)
F32	0.024(4)	0.035(4)	0.026(3)	-0.014(3)	0.011(3)	-0.009(3)
F33	0.021(4)	0.022(3)	0.027(3)	-0.003(3)	-0.002(3)	-0.009(3)
F34	0.026(4)	0.026(4)	0.016(3)	0.004(3)	0.005(3)	-0.002(3)
F35	0.023(4)	0.027(4)	0.021(3)	0.000(3)	0.003(3)	-0.004(3)
F36	0.025(4)	0.020(3)	0.015(3)	0.002(3)	0.002(2)	-0.002(3)
F37	0.029(4)	0.024(3)	0.016(3)	-0.002(2)	-0.002(2)	0.009(3)
F38	0.024(4)	0.019(3)	0.021(3)	0.001(3)	0.001(3)	0.003(3)
F39	0.037(4)	0.021(3)	0.018(3)	-0.003(2)	-0.006(3)	0.004(3)
F40	0.021(4)	0.021(3)	0.020(3)	-0.006(2)	0.001(2)	0.003(3)
F41	0.021(4)	0.015(3)	0.037(4)	0.003(3)	0.007(3)	0.004(3)

Table S7. Some selected bond lengths (in Å) and angles (in °) from the experimentally observed and calculated structures of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₂F₁₃]⁻ anions are shown in Figures 3 and 4 in the main text.

F42	0.021(4)	0.036(4)	0.023(3)	-0.011(3)	-0.003(3)	0.000(3)
F43	0.023(4)	0.016(3)	0.029(3)	0.004(3)	-0.001(3)	0.001(3)
F44	0.023(4)	0.033(4)	0.019(3)	-0.002(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
F45	0.025(4)	0.023(3)	0.021(3)	-0.001(2)	-0.001(2)	0.009(3)
F46	0.019(4)	0.025(4)	0.024(3)	0.004(3)	-0.003(3)	-0.001(3)

Parameter	Single crystal X-ray diffraction at		DFT-PBE0/SVP calculation at 0 K
	100 K	K	
[Br₂F₁₃]⁻anion(1)			
Br1—F1 / Å	1.859(6)		1.87
Br1—F2 / Å	1.724(6)		1.77
Br1—F3 / Å	1.866(6)		1.88
Br1—μ ₃ -F4 / Å	2.312(6)		2.27
Br2—F11 / Å	1.864(7)		1.88
Br2—F12 / Å	1.737(6)		1.76
Br2—F13 / Å	1.833(6)		1.85
Br2—μ ₃ -F4 / Å	2.357(6)		2.38
Br3—μ ₃ -F4 / Å	2.128(6)		2.13
Br3—F5 / Å	1.804(7)		1.82
Br3—F6 / Å	1.767(6)		1.80
Br3—μ ₂ -F7 / Å	1.927(8)		1.96
Br4—F8 / Å	1.854(7)		1.90
Br4—F9 / Å	1.711(6)		1.76
Br4—F10 / Å	1.851(7)		1.89
Br4—μ ₂ -F7 / Å	2.391(8)		2.34
F1—Br1—F2°	86.7(3)		88.1
F1—Br1—F4°	98.0(3)		98.6
F2—Br1—F3°	86.8(3)		86.5
F3—Br1—F4°	88.7(2)		87.1
F2—Br1—F4°	174.1(3)		172.3
F1—Br1—F3°	173.1(3)		174.0
F11—Br2—F12°	85.3(3)		84.9
F12—Br2—F13°	85.8(3)		85.5
F13—Br2—F4°	80.6(2)		77.4
F11—Br2—F4°	108.3(3)		112.2
F11—Br2—F13°	171.1(3)		170.4
F12—Br2—F4°	166.2(3)		162.9
F4—Br3—F7°	89.8(3)		88.3
F4—Br3—F5°	90.2(3)		89.4
F5—Br3—F6°	89.7(3)		90.4
F6—Br3—F7°	90.3(3)		91.9
F4—Br3—F6°	179.8(3)		179.4
F5—Br3—F7°	178.3(4)		177.4
F7—Br4—F8°	79.9(3)		78.7
F7—Br4—F10°	110.0(3)		112.9
F8—Br4—F9°	85.7(3)		85.2
F9—Br4—F10°	84.4(3)		83.3
F7—Br4—F9°	165.6(3)		163.8
F8—Br4—F10°	170.1(3)		168.5
[Br₂F₁₃]⁻anion(2)			
Br5—F14 / Å	1.850(6)		1.85
Br5—F15 / Å	1.714(7)		1.75
Br5—F16 / Å	1.847(6)		1.86
Br5—μ ₂ -F17 / Å	2.408(9)		2.47
Br6—μ ₂ -F17 / Å	1.920(8)		1.89
Br6—F18 / Å	1.758(7)		1.80
Br6—μ ₂ -F19 / Å	1.822(9)		1.93
Br6—μ ₂ -F20 / Å	2.036(14), 2.06(3)		2.04
Br7—μ ₂ -F20 / Å	2.129(17), 2.31(6)		2.16

Br7—F21 / Å	1.87		F34—Br11—F35 ^o	86.3(3)	86.8
Br7—F22 / Å	1.89	1.856(6)	F35—Br11—F36 ^o	87.3(3)	87.9
Br7—F23 / Å	1.78	1.865(6)	F27—Br11—F35 ^o	169.2(3)	170.8
Br8— μ_2 -F19 / Å	2.39	1.740(7)	F34—Br11—F36 ^o	173.3(3)	174.5
Br8—F24 / Å	1.85	2.663(11)	[Br ₄ F ₁₀] ⁻ anion(2)		
Br8—F25 / Å	1.76	1.841(6)	Br12— μ_3 -F37 / Å	2.243(6)	2.25
Br8—F26 / Å	1.86	1.694(7)	Br12—F38 / Å	1.861(6)	1.88
		1.833(7)	Br12—F39 / Å	1.740(7)	1.77
F14—Br5—F15 ^o	85.0	85.7(3)	Br12—F40 / Å	1.862(6)	1.87
F14—Br5—F17 ^o	105.1	102.4(3)	Br13— μ_3 -F37 / Å	2.290(6)	2.26
F15—Br5—F16 ^o	87.3(3)	87.3(3)	Br13—F41 / Å	1.857(7)	1.87
F16—Br5—F17 ^o	84.0	84.5(3)	Br13—F42 / Å	1.734(6)	1.77
F14—Br5—F16 ^o	170.7	173.0(3)	Br13—F43 / Å	1.859(6)	1.88
F15—Br5—F17 ^o	168.0	169.9(3)	Br13—F43 / Å	2.339(6)	2.33
F17—Br6—F18 ^o	89.9	87.1(4)	Br14— μ_3 -F37 / Å	1.853(7)	1.87
F17—Br6—F20 ^o	86.6	85.2(13), 111(3)	Br14—F44 / Å	1.726(6)	1.76
F18—Br6—F19 ^o	90.3	91.2(5)	Br14—F45 / Å	1.863(7)	1.87
F19—Br6—F20 ^o	93.4	96.8(13), 71(3)			
F17—Br6—F19 ^o	178.2	176.8(4)	F37—Br12—F38 ^o	87.2(3)	85.9
F18—Br6—F20 ^o	174.0	170.1(14), 162(3)	F37—Br12—F40 ^o	98.8(3)	98.7
F20—Br7—F21 ^o	87.8	87.1(5), 85.5(8)	F38—Br12—F39 ^o	87.5(3)	87.8
F20—Br7—F22 ^o	95.2	96.3(5), 98.0(8)	F39—Br12—F40 ^o	86.5(3)	87.6
F21—Br7—F23 ^o	89.3	89.2(3)	F37—Br12—F39 ^o	174.7(3)	173.7
F22—Br7—F23 ^o	87.7	87.3(3)	F38—Br12—F40 ^o	90.6(3)	90.6
F20—Br7—F23 ^o	176.7	171.6(13), 162(3)	F37—Br13—F41 ^o	96.7(3)	96.3
F21—Br7—F22 ^o	177.1	176.5(3)	F41—Br13—F43 ^o	86.8(3)	85.9
F19—Br8—F24 ^o	90.5	81.9(3)	F42—Br13—F43 ^o	85.9(3)	87.3
F19—Br8—F26 ^o	98.9	107.3(3)	F37—Br13—F42 ^o	177.1(3)	175.5
F24—Br8—F25 ^o	85.3	85.7(3)	F41—Br13—F43 ^o	172.6(3)	173.0
F25—Br8—F26 ^o	85.3	85.0(3)	F37—Br14—F44 ^o	86.2(3)	85.7
F19—Br8—F25 ^o	175.4	163.5(3)	F37—Br14—F46 ^o	100.9(3)	100.6
F24—Br8—F26 ^o	170.6	170.7(3)	F44—Br14—F45 ^o	86.5(3)	86.7
			F45—Br14—F46 ^o	86.4(3)	87.0
[Br ₄ F ₁₀] ⁻ anion(1)			F37—Br14—F45 ^o	171.6(3)	171.5
Br9— μ_3 -F27 / Å	2.31	2.321(6)	F44—Br14—F46 ^o	172.7(3)	173.6
Br9—F28 / Å	1.88	1.849(6)			
Br9—F29 / Å	1.76	1.732(6)			
Br9—F30 / Å	1.86	1.851(6)			
Br10— μ_3 -F27 / Å	2.26	2.263(6)			
Br10—F31 / Å	1.86	1.846(6)			
Br10—F32 / Å	1.77	1.744(6)			
Br10—F33 / Å	1.88	1.874(7)			
Br11— μ_3 -F27 / Å	2.28	2.316(6)			
Br11—F34 / Å	1.87	1.867(6)			
Br11—F35 / Å	1.77	1.737(7)			
Br11—F36 / Å	1.87	1.836(6)			
F27—Br9—F28 ^o	95.3	95.9(3)			
F27—Br9—F30 ^o	90.9	91.0(3)			
F28—Br9—F29 ^o	86.5	86.5(3)			
F29—Br9—F30 ^o	87.3	86.5(3)			
F27—Br9—F29 ^o	178.2	177.4(2)			
F28—Br9—F30 ^o	173.7	173.0(3)			
F27—Br10—F31 ^o	92.2	94.3(2)			
F27—Br10—F33 ^o	93.0	90.9(2)			
F31—Br10—F32 ^o	88.2	88.3(3)			
F32—Br10—F33 ^o	86.7	86.6(3)			
F27—Br10—F32 ^o	176.8	176.7(3)			
F31—Br10—F33 ^o	174.5	174.6(3)			
F27—Br11—F34 ^o	100.6	102.5(3)			
F27—Br11—F36 ^o	84.8	84.1(2)			

Powder X-Ray diffraction

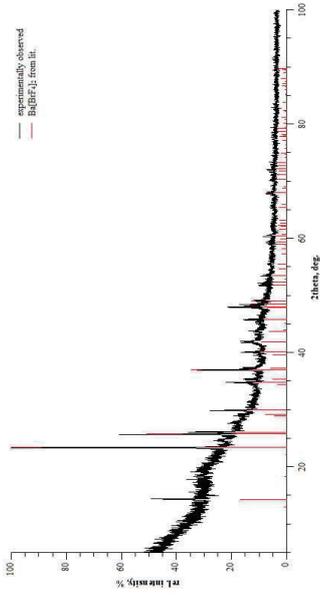


Figure S1. Powder X-ray diffraction pattern of Ba[BrF₄]₂, which could be obtained at room temperature after vacuum decomposition of a sample containing Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃. For comparison, the reflection positions of Ba[BrF₄]₂ are added to the figure.^[1]

Table S8. Selected crystallographic data and details of the Rietveld refinement of a sample of Ba[Br₃F₁₀]₂·BrF₃ that contained some Ba[BrF₄]₂.

Formula	Ba[Br ₃ F ₁₀] ₂ ·BrF ₃
Molar mass / g·mol ⁻¹	1133.6
Space group (No.)	<i>P</i> 6 $\bar{3}$ (205)
<i>a</i> / Å	12.6404(5)
<i>V</i> / Å ³	2019.69(13)
<i>Z</i>	4
Pearson symbol	<i>c</i> P124
$\rho_{calc.}$ / g·cm ⁻³	3.7281
Color of the powder	colorless
<i>T</i> / K	293
λ / Å	1.54060 (Cu-K α)
$2\theta_{min.}$, $2\theta_{max.}$, $2\theta_{step}$ / °	5.007, 85.392, 0.015
No. of data points	5360
No. of parameters	42
No. of restraints	0
No. of constraints	0
Peak shape function	Pseudo-Voigt
Background	manual
<i>S</i>	1.19
R_p , R_{wp} ^a	47.15, 35.40
R_p , R_{wp}	6.18, 8.26
$R_{B}(I)$	5.85
$\Delta\rho_{max.}$, $\Delta\rho_{min.}$ / e·Å ⁻³	0.52, -0.34
Other phase	Ba[BrF ₄] ₂ (17(2) %)

^a Only a Br atom was set on the position of the disordered BrF₃-molecule.

^b Background-corrected R-factors

Infrared spectroscopy

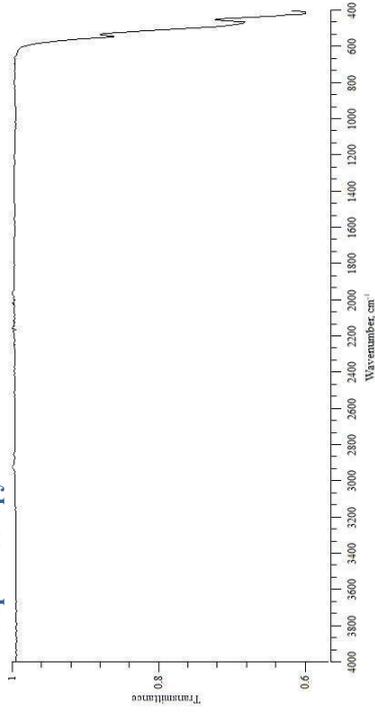


Figure S2. ATR-IR spectrum of Ba[BrF₄]₂. The bands are at 545, 465, 414 cm⁻¹ (lit.: 546, 485, 416 cm⁻¹)^[1].

DFT-PBE0/SVP-optimized crystal structure of Ba₂[Br₃F₁₀]₂[Br₄F₁₃]₂

CRYSTAL
1 0 0

8.78557674 15.06680421 14.402922811 90.048371

62	4.925426464398E-02	4.168045106801E-01	-4.976999120152E-01
256	-4.568916192383E-01	-8.077224935661E-02	4.994797597297E-01
256	-4.559786034943E-01	-2.1612837386190E-01	2.578991498177E-01
35	3.349242169884E-01	-3.349242169884E-01	4.7573136866613E-01
35	2.878943173301E-02	-2.89817170552E-01	-2.555624161005E-01
35	2.979319005656E-01	-4.986133418049E-01	-2.569710176754E-01
35	-1.89925059487E-01	-3.273093349975E-01	-4.797659980835E-01
35	2.955102097093E-01	-4.814420555972E-01	2.637686541578E-01
35	4.869313359190E-02	-8.908387106830E-02	-4.998375760698E-01
35	-2.218249711888E-01	1.78589876181E-01	-4.833908474035E-01
35	-4.336469508026E-01	4.046393284180E-01	-4.818633780684E-01
35	2.781590161578E-01	1.606319593713E-01	-2.599189047826E-01
35	2.960949622322E-01	1.879662406640E-02	4.761033758281E-01
35	2.831035453850E-01	-2.061864072941E-02	-2.484675497213E-01
35	5.418661678135E-02	2.367124394536E-01	-2.425842659525E-01
9	-1.47612526071E-01	-4.615801127810E-02	2.616772946516E-01
9	-2.538277708125E-01	3.867071605965E-01	-4.731377592460E-01
9	4.13388345400E-01	-4.86183273161E-01	-1.625742525577E-01
9	-3.707844174325E-01	-3.361539050842E-01	1.694201324090E-01
9	2.25050290063E-01	5.855728413648E-02	-1.506922952625E-01
9	-5.63553750212E-02	2.510898592286E-01	-4.510858759612E-01
9	2.439008708578E-01	2.812990573054E-01	4.546752042665E-01
9	2.553174678395E-01	4.401880423041E-01	3.618148851520E-01
9	4.73850790837E-01	1.754464980873E-01	3.404382711074E-01
9	-3.721923813944E-01	9.672598115630E-02	4.821050741529E-01
9	2.90949590292E-01	-4.117528958468E-01	1.582400817462E-01
9	4.633242203202E-01	-2.585083770909E-01	-4.909424884509E-01
9	-2.932095913907E-02	2.953337653780E-01	3.642301308941E-01
9	4.53972345115E-01	2.712838471283E-02	3.355986324862E-01
9	1.300325175933E-01	1.844797199177E-01	1.526988324862E-01
9	-2.390163202616E-01	-2.129664018873E-01	4.81636812056E-01
9	3.604148728783E-01	-6.509118427460E-02	-3.425087028733E-01
9	3.189774796047E-01	4.33201511900E-02	-4.875011922323E-01
9	1.844997601116E-01	4.470876282059E-01	1.934478165297E-01
9	-3.117935202607E-02	3.186576473792E-01	1.906712603112E-01
9	4.408727000602E-01	3.721947966030E-01	-2.785061203156E-01
9	-1.03086005095E-02	1.67056664105E-01	4.492106923591E-01
9	2.090092935693E-01	-3.01898261791E-01	4.219414480931E-01
9	3.6537315022E-01	1.246751862574E-01	-4.260201892031E-01
9	-4.85370432434E-01	-2.535614096318E-01	-1.39472022721E-01
9	2.276944770340E-01	-3.970202646184E-01	-2.194630790453E-01
9	4.814384782573E-03	-2.939180979734E-01	-1.561610126178E-01
9	-1.449891254242E-01	-4.465732688138E-01	-4.615702206601E-01
9	3.119062912980E-01	1.693013905154E-01	-2.469277417753E-01
9	3.55010985684E-01	4.39196008672E-01	-4.498549330054E-01
9	3.821104826536E-02	-4.05391093697E-02	3.860558143343E-01
9	-2.415591734892E-01	-3.594997317476E-01	4.069765575559E-01
9	1.832741537489E-01	-1.658225194268E-01	-1.918916987500E-01
9	3.845706305173E-01	6.907708746658E-02	-2.884176975968E-01
9	-1.24043408918E-01	-2.566357913100E-01	-3.223495484733E-01
9	4.459968326579E-01	-1.297908368886E-01	4.702877159293E-01
9	1.390671617931E-01	-4.86653342624E-01	-3.442827023467E-01
9	4.214830300364E-01	-3.714799624260E-01	3.406564396588E-01
9	1.742351428792E-01	1.264270901039E-01	3.37355026549E-01
9	1.409157740722E-01	-4.1120831031677E-01	4.540012522747E-01
9	1.50567457254E-01	-1.297961061257E-04	1.560064698732E-01
9	4.137130120946E-01	-5.592467941201E-02	1.875870568551E-01
9	-3.652498664490E-01	-1.746997939141E-01	1.971214201631E-01
9	-3.701357348506E-01	2.739076971886E-01	-4.020542867735E-01
9	-4.523494262392E-01	-4.974727100174E-01	4.435773450711E-01
9	-5.2260598138214E-02	-1.377967070284E-01	-3.588913460275E-01

Literature
[1] S. Ivlev, V. Sobolev, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, T. Müller, I. Gerin, R. Ostvald, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 6261–6267.