

Untersuchungen der Fluoro-metallate(III), 1. Mitt.:

Hydrazinium⁽¹⁺ und ²⁺)-fluoro-aluminate, -gallate
und -indate*

Von

Jože Šiftar und Peter Bukovec

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana
und Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana

(Eingegangen am 13. April 1970)

Vier neue Hydraziniumfluorometallate des Galliums und zwei neue des Indiums sowie das schon bekannte Pentafluoroaluminat wurden erhalten. Bei deren Herstellung spielt die Konzentration des Hydrogenfluorids eine ausschlaggebende Rolle. Auf Grund IR-spektroskopischer Daten ist eine oktaedrische Koordination der Metall(III)-Ionen, in einigen Fällen unter Verknüpfung zu Ketten, am wahrscheinlichsten.

Fluoro Metallates(III), I.: Hydrazinium⁽¹⁺ and ²⁺)-fluoro-aluminates, -gallates, and -indates

Four new gallium and two new indium compounds are described besides the already known hydrazinium⁽²⁺⁾-pentafluoroaluminate. The concentration of hydrogen fluoride is shown to be of primary importance in their preparation. On the basis of IR spectra octahedral coordination of Me(III) ions seems to be most probable, in few cases these octahedra are joined through corners in chains.

Bisher wurde von den hierher gehörenden Verbindungen nur das Hydrazinium²⁺-pentafluoroaluminat (von Pugh und Hotz¹) beschrieben. Diese Verbindung kristallisiert, wie optische Messungen zeigen, monoklin. Über die Synthese der entsprechenden Fluorogallate konnten wir keine Literaturangabe finden. Betreffs der Fluoroindate liegt nur eine Notiz von Roberts und Laubengayer² vor, denen die Isolierung einer Verbindung aus dem entsprechenden System nicht gelungen ist.

* Teil eines Referates auf dem II. Europäischen Fluor-Symposium in Göttingen, August 1968.

¹ W. Pugh und M. C. B. Hotz, J. Chem. Soc. **1953**, 2493.

² J. E. Roberts und A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5895 (1957).

Im Rahmen des Forschungsprogramms über Hydrazinium-fluoro-metallate von *Štívník* und dessen Mitarb.³ übernahmen wir die Aufgabe, diese Systeme näher zu untersuchen, und berichten im folgenden über isolierte Verbindungen und deren Charakterisierung.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten reine Metalle, und zwar Aluminium (99,99%, E. Merck, Darmstadt), Gallium (99,99%, Tonerde- und Aluminium-Fabrik Ajka, Ungarn), Indium (99,9%, B. D. H., Poole, England). Das verwendete Hydrazinhydrat (80%) und Hydrogenfluorid (40%, zur Analyse) stammte von der Firma Riedel de Haën, Seelze bei Hannover.

Versuche, $\text{InF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ nach *Dejman* und *Tananajev*⁴ durch Auflösung des Metalls in Flußsäure unter Zugabe von H_2O_2 herzustellen, führten zu negativen Ergebnissen, auch bei Variation der Versuchsbedingungen. Deshalb entschlossen wir uns zum klassischen Weg: Gallium und Indium wurden in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniumhydroxid die Hydroxide gefällt. Nach gründlichem Auswaschen wurde der Niederschlag abfiltriert und bei 110°C getrocknet. Die so erhaltenen Produkte lösten sich gut in wäßr. Flußsäure. Bei der Verwendung von Aluminium haben wir Bayerit nach *Schmäh*⁵ hergestellt.

Aus diesen Hydroxiden haben wir gesätt. Lösungen des Metallfluorids bei verschiedenen HF-Konzentrationen (maximal 40%) hergestellt. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Hydrazinium²⁺- bzw. ⁻¹⁺-Lösung haben wir mittels isothermer Eindampfung bei Zimmertemp. die Lösungen bis zur Kristallisation eingengt, falls nicht schon beim Mischen eine feste Phase entstand. Die Produkte wurden auf einer Teflonnutsche abgesaugt, mit verd. HF gewaschen und über festem NaOH getrocknet.

In den erhaltenen Produkten wurde Hydrazin potentiometrisch nach *McBride* und Mitarb.⁶, Fluor nach *Pietzka* und *Ehrlich*⁷ bestimmt. Für die Bestimmung der entsprechenden Metalle haben wir die Einwaage im Platintiegel mittels Schwefelsäure abgeraucht und danach zum konstanten Gewicht geglüht. Die erhaltenen Oxide wurden gewogen.

Von den isolierten Verbindungen wurden IR-Spektren in Nujol, teilweise in Poly-(chlortrifluor-äthylen)-öl mit einem Perkin-Elmer-Gerät 521 aufgenommen. Röntgenographische Untersuchungen wurden mit einer *Guinier—de Wolff*-Kammer (CuK_α -Strahlung) durchgeführt.

Resultate und Diskussion

Variationen der Versuchsbedingungen bei dem System $\text{AlF}_3\text{—N}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{—HF—H}_2\text{O}$ führten uns immer nur zu dem Produkt, das

³ *J. Štívník, M. Žvanut und B. Sedej*, Mh. Chem. **99**, 1713 (1968) und weitere zur Zeit nicht veröffentlichte Arbeiten.

⁴ *E. N. Dejman und I. V. Tananajev*, Himija redkih elementov **1**, 95 (1954), Akad. Nauk SSSR, Moskva.

⁵ *H. Schmäh*, Z. Naturforsch. **1**, 323 (1946).

⁶ *W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik*, Anal. Chem. **23**, 890 (1951).

⁷ *G. Pietzka und P. Ehrlich*, Angew. Chem. **65**, 131 (1953).

von *Pugh* und *Hotz*¹ schon beschrieben wurde, und zwar $\text{N}_2\text{H}_6\text{AlF}_5$. Wir konnten auch feststellen, daß man diese Verbindung auch aus anderen wasserlöslichen Aluminiumsalzen (z. B. Chlorid, Nitrat) oder Hydraziniumsalzen (Chlorid, Sulfat) in Hydrogenfluorid-Lösungen erhalten kann.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen beim Aluminium sind die Verhältnisse bei dem entsprechenden System mit GaF_3 komplizierter und die Zusammensetzung der Verbindungen stark von der Konzentration des Hydrogenfluorids abhängig. Leider können wir nicht über das entsprechende vierkomponentige System berichten. Wenn nur die Konzentration des Hydrogenfluorids variiert wurde, entstanden vier neue Phasen. Die Zugabe größerer Mengen von Hydrazinium⁽²⁺⁾fluorid als der unten angegebenen führte nur zur Ausscheidung von Gemengen der Galliumverbindungen mit Hydrazinium⁽²⁺⁾fluorid.

Eine gesätt. wäßr. GaF_3 -Lösung (etwa 3,9%) führt bei Zugabe von 2 Mol $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ auf 1 Mol GaF_3 , nach Eindampfen bei Zimmertemp., zu morphologisch einheitlichen Kristallen, die nach dem Habitus wahrscheinlich triklin sind. Die Analyse ergab 23,54% N_2H_6 , 24,08% Ga, 39,5% F und (aus der Differenz) 11,88% H_2O , entsprechend einem Molverhältnis 2,00 N_2H_4 : 1,00 Ga : 6,02 F : 1,91 H_2O . Es ist uns heute nicht möglich, eine begründete Formel zu schreiben, deshalb formulieren wir diese Phase nur als Additionsverbindung $\text{N}_2\text{H}_5\text{F} \cdot \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 \cdot \text{GaF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wenn auch eine Formulierung als $\text{N}_2\text{H}_5\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ am wahrscheinlichsten sein dürfte. Wir werden versuchen, diese Frage mittels Strukturuntersuchungen zu beantworten.

Aus einer mit Galliumtrifluorid (etwa 3,8%) gesätt. 2*m*-Hydrogenfluoridlösung kristallisiert nach Zugabe von Hydrazinium⁽²⁺⁾fluorid (Molverhältnis 1 : 1) eine feste Phase aus, die wir als $\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5\text{H}_2\text{O}$ formulieren. Analyse: N_2H_6 15,40% (ber. 15,71); Ga 32,18% (ber. 32,16); F 43,6% (ber. 43,82); H_2O (aus Differenz) 8,82% (ber. 8,31).

4-, 10- und 15*m*-Hydrogenfluoridlösungen ergaben gesätt. 6,4-, 2,5- bzw. 2,2proz. Galliumtrifluoridlösungen. Bei der Zugabe einer dem Molverhältnis 1 $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$: 1 GaF_3 entsprechenden gesätt. Hydrazinium⁽²⁺⁾fluoridlösung fällt sofort mit etwa 30% Ausb. ein feinkristalliner Niederschlag aus mit Analysewerten: 10,10% N_2H_6 , 21,15% Ga, 46,9% F und H_2O (Differenz) 21,85%. Wir formulieren diese Verbindung als $\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5\text{H}_2\text{O} \cdot 3 \text{HF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit der ber. Zusammensetzung 10,29% N_2H_6 , 21,07% Ga, 45,49% F und 21,78% H_2O . Diese stark solvatisierte Verbindung ist thermisch recht stabil. In Luft oder in Argon ist sie bis 145° C ohne Abgabe von Wasser oder Hydrogenfluorid beständig.

Die Löslichkeit des Galliumtrifluorides in 22*m*-Hydrogenfluorid ist 2,0%. Nach Zugabe der gesätt. Hydrazinium⁽²⁺⁾fluoridlösung fällt sofort mit einer Ausb. von 25% $\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5$ aus. Die Analysenwerte sind N_2H_6 17,01% (ber. 17,13), Ga 35,42% (ber. 35,07) und F 47,5% (ber. 47,79).

Analoge Untersuchungen des Systems Hydrazinium⁽²⁺⁾fluorid—Indiumtrifluorid—Hydrogenfluorid—Wasser haben zunächst eine viel größere Löslichkeit der in diesem System auftretenden komplexen Salze gezeigt. In dieser guten Löslichkeit liegt wahrscheinlich die Ursache, daß *Roberts* und

*Laubengayer*² die Isolierung einer Verbindung aus diesem System nicht gelungen ist.

Die Löslichkeiten des Indiumtrifluorides bei verschiedenen Konzentrationen des Hydrogenfluorides sind in der Arbeit von *Dejčman* und *Bricyna*⁸ wiedergegeben. Aus einer wäŕr. InF_3 -Lösung kristallisiert nach Zugabe von Hydrazinium⁽²⁺⁾fluorid (Molverhältnis 1 : 1) bei Eindampfen auf 1/10 des Ausgangsvolumens die Verbindung $\text{N}_2\text{H}_5\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}$ aus mit Analysenwerten: N_2H_5 13,42% (ber. 13,67), In 47,66% (ber. 47,45), F 31,4% (ber. 31,43), H_2O (aus Differenz) 7,52% (ber. 7,45). Aus den Lösungen von 2 bis 22*m*-Hydrogenfluorid kristallisiert die Verbindung $\text{N}_2\text{H}_6(\text{InF}_4\text{H}_2\text{O})_2$ aus; Analyse: N_2H_6 7,55% (ber. 7,55), In 50,81% (ber. 50,82), F 33,5% (ber. 33,66) und H_2O (aus Differenz) 8,09% (ber. 7,98).

Alle isolierten Verbindungen wurden mit Pulveraufnahmen röntgenographisch untersucht, um ihre Individualität zu beweisen. Wir geben hier die Resultate dieser Aufnahmen nicht wieder, weil wir in Zukunft über Einkristallaufnahmen einiger Vertreter zu berichten wünschen. Doch sei noch bemerkt, daß die Verbindungen $\text{N}_2\text{H}_6\text{AlF}_5$ und $\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5$ isomorph sind.

Die IR-Spektren der hergestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Mangels bekannter Strukturen dieser Verbindungen können wir darüber nur qualitativ diskutieren. Zuerst möchten wir durch Vergleich mit den Spektren von $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ und $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, die von *Warrier* und *Narayanan*⁹ veröffentlicht sind, die Existenz von $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ - und N_2H_5^+ -Ionen, die wir auf Grund der analytischen Daten angenommen haben, bestätigen. Für uns liegt der interessanteste Bereich dieser Spektren unter der Wellenzahl von etwa 900 cm^{-1} , wo Schwingungen $M\text{—O}$ und $M\text{—F}$ vorkommen. Die gruppentheoretische Analyse aus einem Oktaedermodell ist im Einklang mit den beobachteten Schwingungen, wenn wir einige Banden, die wahrscheinlich Gittereinflüsse sind, nicht berücksichtigen. Wir sind der Meinung, daß bei diesen Verbindungen ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie sie bei den Fluoroaluminaten gut bekannt sind. Es können Fluoro-aquo-metallat-Oktaeder isoliert vorliegen oder zu Ketten verknüpft. Ebenso sind bei AlF_5^{2-} - und GaF_5^{2-} -Ionen Ketten, die ein Fluor-atom gemeinsam haben, vorhanden. Vielleicht ist bei dem $\text{InF}_4\text{H}_2\text{O}^-$ -Ion eine tetragonal-pyramidale Konfiguration möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich. Exakt werden wir diese Fragen strukturanalytisch beantworten können, aber wir hoffen, auf Grund der IR-Spektren einer größeren Auswahl von Alkalimetallfluoro-metallaten(III) und Alkalimetall-fluoro-aquo-metallaten(III) bald ein klareres Bild schaffen zu können.

⁸ E. N. *Dejčman* und *Ž. A. Bricyna*, J. neorg. chimii **9**, 803 (1964).

⁹ A. V. R. *Warrier* und P. S. *Narayanan*, Indian J. Pure & Appl. Physics **5**, 216 (1967).

Tabelle 1. Lage und Intensität der Absorptionsbanden der hergestellten Verbindungen (Angaben in cm^{-1}) $\text{N}_2\text{H}_6\text{AlF}_5$

3100 ss, 2815 ss, 2650 ss, 1625 m, 1580 ss, 1530 s, sh, 1510 s, 1320 w, 1110 ss, 670 s, sh, 630 ss, 565 ss, 440 s, 410 s, 360 s, 340 s, 280 s, 255 s

 $\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5$

3090 ss, 2815 ss, 2645 ss, 2430 m, 1625 w, 1570 ss, 1535 s, sh, 1510 s, 1325 w, 1110 ss, 1095 s, sh, 545 s, sh, 520 s, sh, 505 ss, 380 m, 300 s

 $\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5\text{H}_2\text{O}$

3400 s, 3250 ss, 3130 ss, 2730 ss, 2550 ss, 2463 ss, 2320 s, 2090 m, 1790 w, 1655 m, sh, 1640 s, 1630 s, 1590 ss, 1565 ss, 1555 ss, sh, 1540 s, sh, 1345 w, 1170 ss, 1165 ss, sh, 855 m, 720 m, 542 s, 480 ss, 460 ss, sh, 405 s, 355 ss, 255 ss

 $\text{N}_2\text{H}_6(\text{GaF}_5\text{H}_2\text{O}) \cdot 3 \text{HF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

3100 ss, 2820 s, 2650 m, 2590 m, 2480 w, 2310 sw, 1565 m, 1550 m, 1520 s, 1110 w, 1090 m, 1075 m, 875 w, 740 ss, sh, 725 ss, 655 m, 630 m, 493 m, 478 s, 455 m, sh

 $\text{N}_2\text{H}_5\text{F} \cdot \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 \cdot \text{GaF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

3460 s, 3250 s, 3110 s, 2710 s, 2600 m, 2490 w, 1570 s, 1480 m, 1275 sw, 1125 m, 1080 m, 990 w, 700 w, 610 m, 450 ss, 270 ss

 $\text{N}_2\text{H}_5(\text{InF}_4\text{H}_2\text{O})$

3335 ss, 3290 ss, 3100 ss, 3000 ss, sh, 2920 s, sh, 2850 s, sh, 2735 m, 2635 w, 2625 w, 2030 sw, 1652 m, 1640 m, 1615 ss, 1550 ss, 1535 ss, 1395 sw, 1300 w, 1240 w, 1115 ss, 968 ss, 760 s, 710 s, 490 ss, 440 ss, 390 ss, 310 ss

 $\text{N}_2\text{H}_6(\text{InF}_4\text{H}_2\text{O})_2$

3060 ss, 2730 ss, 2660 ss, 2565 ss, 2505 ss, 2165 m, 2040 m, 1915 w, 1840 w, 1735 sw, 1595 m, 1585 m, 1515 ss, 1145 ss, 1089 ss, 915 w, 820 ss, 668 s, 468 s, 385 ss, 275 ss

Intensitäten: s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter, ss = sehr stark, sw = sehr schwach.