

IR-Spektren einiger wasserfreien Fluoro-aluminate, -gallate und -indate

Untersuchungen über Fluoro-metallate(III), 3. Mitt.*

Von

Peter Bukovec, Boris Orel und Jože Šiftar

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

(Eingegangen am 18. Januar 1971)

*Fluoro Metallates(III), III: IR-Spectra of Some Anhydrous
Fluoro-aluminates, -gallates, and -indates*

IR spectra of several hexa-, penta- and tetra-fluoro-metallates of aluminium, gallium and indium with several univalent cations together with hydrazinium⁺¹ and ⁺² were recorded from 4000 to 59 cm⁻¹. Site group and factor group vibrational analysis was performed for the compounds with known structures. Complete agreement between theory and experiment was found only in the case of tetragonal tetrafluorometallates. No splittings of the valence and deformation modes were observed with hexafluorometallates even in the case of low symmetry. Splitting is characteristic for penta- and tetrafluoro compounds. In the case of hydrazinium fluorometallates octahedral coordination was additionally proved on the basis of position of absorption bands. Weak hydrogen bonds were used for the explanation of the spectra of ammonium ion in the corresponding compounds.

Hexa-, Penta- und Tetra-fluorometallate von Aluminium, Gallium, Indium, einigen einwertigen Ionen und von Hydrazinium^(1+ und 2+) wurden im Spektralbereich von 4000 bis 59 cm⁻¹ untersucht. Für die Verbindungen mit bekannten Strukturen wurden die Faktorgruppenanalyse und Vibrationsanalyse auf Grund der Lagesymmetrie ausgeführt. Vollkommene Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten ergibt sich nur bei den tetragonalen Tetrafluorometallaten. Bei Hexafluorometallaten erscheint bei niedrigeren Symmetrien auch keine Aufspaltung der Valenz- und Deformations-Banden. Eine Aufspaltung ist aber charakteristisch für die Penta- und Tetrafluorometallate. Auf Grund der Lage der Banden wird zusätzlich die oktaedrische Koordination in den Hydraziniumfluorometallaten bewiesen. Mit der schwachen

* 2. Mitt.: Mh. Chem. **102**, 94 (1971).

Wasserstoffbindung sind die IR-Spektren der NH_4^+ -Ionen in deren Verbindungen erklärbar.

In der Literatur der im Titel genannten komplexen Fluoride gibt es vorwiegend drei Typen von Anionen, und zwar $[\text{MF}_4]^-$, $[\text{MF}_5]^{2-}$ und $[\text{MF}_6]^{3-}$. Nach Strukturuntersuchungen sind sie alle oktaedrisch koordiniert. Die Kryolith-Struktur ist allgemein bekannt, aber auch Tl_2AlF_5 und TlAlF_4 enthalten oktaedrisch koordiniertes Aluminium, durch Verknüpfung einer gemeinsamen Ecke zu Ketten oder über gemeinsame Ecken zu Schichten, wie es *Brosset*¹ bewiesen hat.

Wir haben uns die Frage gestellt, wie sich diese Geometrie in den IR-Spektren dieser Verbindungen theoretisch und praktisch widerspiegelt und ob bei Fluoro-gallaten und -indaten ähnliche Verhältnisse vorliegen. In der Literatur fanden wir in zwei Abhandlungen IR-spektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungen. *De Lattre*² gibt 599 cm^{-1} als die einzige gemessene Bande für Na_3AlF_6 und KAlF_4 an, *Peacock* und *Sharp*³ berichten über ν_3 -Schwingungen der MF_6^{3-} -Ionen mit den Werten 570 cm^{-1} für Al, 464 cm^{-1} für Ga und 446 cm^{-1} für In. Anscheinend auf Grund der Arbeit von *de Lattre*² stellen sie fest, daß die Verknüpfung der Oktaeder über gemeinsame Ecken die ν_3 -Schwingung nicht in größerem Ausmaß beeinflußt.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer-Modell 521-Gerät und im Bereich von 350 bis 59 cm^{-1} auf einem Beckman Model IR-11 in Nujol aufgenommen. Die Auflösung wurde bei unseren Untersuchungen im ersten Fall auf 2 cm^{-1} und im zweiten Fall auf 5 cm^{-1} geschätzt.

Für unsere Untersuchungen haben wir eine Auswahl unter den bisher bekanntesten Verbindungen dieser Gruppe synthetisiert. Die Ausgangsstoffe waren teilweise die gleichen wie in unserer 1. Mitt. angegeben⁴, ferner dienten uns für die Herstellung der entsprechenden Metall(I)fluoride Alkalimetallcarbonate (p. A.): Rb_2CO_3 99.8%, Cs_2CO_3 99.9% und Thallium 99.999% der Firma Koch-Light Laboratories, Colnbrook, England.

TlAlF_4 und Tl_2AlF_5 haben wir nach *Brosset*¹ hergestellt, NH_4AlF_4 und $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ nach *Novoselova*⁵ und Na_3AlF_6 nach *Tananaev* und *Leljšuk*⁶. Von den Fluorogallaten wurden hergestellt: $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ nach *Hannebohn* und *Klemm*⁷, Na_3GaF_6 nach *Pugh*⁸; K_2GaF_5 , RbGaF_4 und CsGaF_4 durch

¹ C. Brosset, Z. anorg. allgem. Chem. **235**, 139 (1937).

² A. de Lattre, J. Chem. Physics **19**, 1610 (1951); **20**, 1180 (1952).

³ R. D. Peacock und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. **1959**, 2762.

⁴ J. Šiřtar und P. Bukovec, Mh. Chem. **101**, 1184 (1970).

⁵ A. V. Novoselova, J. obščei chim. **10**, 1547 (1940).

⁶ I. V. Tananaev und Ju. L. Leljšuk, Dokl. Akad. Nauk SSSR **41**, 118 (1943).

⁷ O. Hannebohn und W. Klemm, Z. anorg. allgem. Chem. **229**, 335 (1936).

⁸ W. Pugh, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 1046.

Dehydratation von nach *Pugh*⁸ ausgefällten Hydraten bei 220° C. Diese Produkte sind identisch mit den Verbindungen, die *Chassaing*⁹ beim Studium der Systeme $MF-GaF_3$ erhalten hat. NH_4GaF_4 wurde ebenso durch Dehydratation von $NH_4GaF_4 \cdot 2 H_2O$ bei 150° C erhalten, das nach Angaben von *Tananaev* und *Vorotilina*¹⁰ hergestellt wurde.

Die Fluoroindate wurden auf Grund der folgenden Arbeiten hergestellt: $(NH_4)_3InF_6$ nach *Dejčman* und *Capkin*¹¹, Na_3InF_6 nach *Dejčman* und *Tananaev*¹², K_3InF_6 nach *Dejčman* und Mitarb.¹³, $CsInF_4$ durch Dehydratation bei 220° C des $CsInF_4 \cdot 2 H_2O$ (*Dejčman* und *Krysina*¹⁴). $TlInF_4$ und Tl_2InF_5 wurden durch Dehydratation von $TlInF_4 \cdot 2 H_2O$ bzw. $Tl_2InF_5 \cdot H_2O$ bei 300° C hergestellt, die nach *Dejčman* und Mitarb.¹⁵ gewonnen wurden. Auf Grund der Arbeit¹⁵ wurde auch Tl_3InF_6 erhalten.

Ferner wurden alle wasserfr. Hydrazinium(¹⁺ und ²⁺)-fluoro-aluminate, -gallate und -indate, die wir in unseren 1. und 2. Mitt.^{4, 16} beschrieben haben, zur Analyse ihrer IR-Spektren herangezogen.

Resultate

Wenn wir bei den untersuchten Hexafluorometallaten das MF_6^{3-} -Ion als isoliertes, nicht deformiertes Oktaeder betrachten, sind nur zwei Grundschnvingungen im IR-Spektrum aktiv. Wie allgemein bekannt, sind diese für die Punktgruppe O_h , Klasse F_{1u} eine Valenz- (ν_3) und eine Deformations-Schnvingung (ν_4). Bei einer kubischen Kristallstruktur ist keine Deformation der Oktaeder zu erwarten und deshalb keine Aufspaltung der Grundschnvingungen. Bei niedrigerer Kristallsymmetrie ist aber eine Deformation der Oktaeder zu erwarten und so ist die Aufspaltung der Grundschnvingungen, ihre Kombination oder die Aktivierung der inaktiven Schnvingungen möglich und durch ihre Lagesymmetrie bedingt.

Für K_3InF_6 haben wir auf Grund seiner Struktur (alle Strukturdaten sind aus dem Buch von *Wyckoff*¹⁷ entnommen, wenn nichts anderes angegeben ist) die Faktorgruppenanalyse ausgeführt. Wegen der 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle haben wir aktive acht F_u (äußere Translationen) und achtzehn F_u (innere Schnvingungen) bekom-

⁹ *J. Chassaing*, Rev. Chim. minérale **5**, 1115 (1968).

¹⁰ *I. V. Tananaev* und *T. B. Vorotilina*, Izv. Sib. Otdel. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. nauk Nr. 2, **1**, 3 (1968).

¹¹ *E. N. Dejčman* und *V. V. Capkin*, J. neorg. chim. **12**, 307 (1967).

¹² *E. N. Dejčman* und *J. V. Tananaev*, Himija redkih elementov **1**, 95 (1954), Akad. Nauk SSSR, Moskva.

¹³ *E. N. Dejčman*, *P. D. Jarceva* und *Ž. A. Ježova*, J. neorg. chim. **13**, 1404 (1968).

¹⁴ *E. N. Dejčman* und *L. S. Krysina*, J. neorg. chim. **10**, 476 (1965).

¹⁵ *E. N. Dejčman*, *R. D. Jarceva* und *P. A. Čeljanov*, J. neorg. chim. **13**, 2658 (1968).

¹⁶ *P. Bukovec* und *J. Šiftar*, Mh. Chem. **102**, 94 (1971).

¹⁷ *R. W. G. Wyckoff*, Crystal Structures, 2nd Ed., Vol. 3. New York: Interscience 1965.

men. Experimentell konnten wir aber nur drei Banden im untersuchten Gebiet finden. Deshalb gehen wir hier auf eine Faktorgruppenanalyse für K_3InF_6 nicht ein.

Die Faktorgruppenanalyse für Na_3AlF_6 ist in Tab. 1 gegeben; hier bedeuten die Symbole: n_i = Gesamtzahl der Schwingungen der Elementarzelle, T = Schwingungen der gesamten Elementarzelle, T' = äußere Translationen der Na^+ - und AlF_6^{3-} -Ionen, R' = äußere Rotationen der AlF_6^{3-} -Ionen, n_i' = innere Schwingungen der AlF_6^{3-} -Ionen und IR-a = im IR aktive Schwingungen.

Tabelle 1. Faktorgruppenanalyse von Na_3AlF_6

C_{2h}	n_i	T	T'	R'	n_i'	IR
A_g	12	0	3	3	6	
B_g	12	0	3	3	6	
A_u	18	1	8	0	9	a
B_u	18	2	7	0	9	a

Eine bessere Einsicht in die für uns interessantesten ν_3 - und ν_4 -Schwingungen des Ions AlF_6^{3-} im Na_3AlF_6 bekommen wir durch Korrelation zwischen der Lagesymmetrie O_h und C_i (Tab. 2).

Tabelle 2. Korrelationsschemata

$\nu (M^{III}-F)$		$\delta (F-M^{III}-F)$	
O_h	C_i	O_h	C_i
A_{1g}	A_g	F_{2g}	$3A_g$
E_g	$2A_g$	$F_{1u(a)}$	$3A_u(a)$
$F_{1u(a)}$	$3A_u(a)$	F_{2u}	$3A_u(a)$

Auf Grund dieser Tabelle mußte man die Aufspaltung der dreimal degenerierten ν_3 - und ν_4 -Schwingungen der Symmetrieklasse F_{1u} auf drei Komponenten der Symmetrieklasse A_u erwarten. In Tab. 3 sind die gemessenen Banden, ihre Intensitäten und Zuordnungen angeführt. Die Struktur von Na_3InF_6 wurde erst vor kurzem von *Grannec* und Mitarb.¹⁸ veröffentlicht. Die Schwingungen des NH_4^+ -Ions sind in dieser Tab. 3 nicht enthalten.

Von den untersuchten Pentafluorometallaten ist nur die Kristallstruktur von Tl_2AlF_5 (*Brosset*¹) bekannt. Diese Verbindung ist orthorhombisch, Raumgruppe D_2^5 , $Z = 4$. In der *Bravais*-schen Elementarzelle sind 2 Formeleinheiten mit der Lagesymmetrie C_2 enthalten. Die

¹⁸ *J. Grannec, J.-C. Champarnaud und J. Portier*, Bull. Soc. Chim. France **1970**, 3862.

Tabelle 3. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten*, Strukturen und Zuordnung der Bande für $M_3^I M III F_6$

	Na_3AlF_6 C_{2h}^7	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ O_h^5	Na_3GaF_6 **	$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ cub.	Na_3InF_6 C_{2h}^5	K_3InF_6 T_h^4	$(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ D_{4h}^5	Tl_3InF_6 cub.
ν_3	590 vs	570 vs	500 vs, b	470 s	467 vs	455 s	460 vs	410 vs
ν_4	390 m	385 m	308 vs	295 vs	250 s, vb	255 vs	235 s	200 vs
ω ($M III F_6 - M III F_6$)			235 s	235 s	140 vs	132 s	140 s, b	
ω ($M I - M III F_6$)	212 s	220 s, vb	200 s	210 s	116 vs			
ω ($M I - M I$)	180 s				210 s			
ω	260 s		162 s		182 w		190 s	96 vs
	103 m		82 m					

* Die Intensitäten und Bandenformen sind in dieser und den übrigen Tabellen auf international üblicher Weise beschrieben. Es bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mäßig, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, vb = sehr breit, sh = Schulter.

** Wahrscheinlich mon. C_{2h}^5 , wird veröffentlicht.

Faktorgruppenanalyse ist in Tab. 4, die Vibrationsanalyse in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Faktorgruppenanalyse von Ti_2AlF_5

D_2	n_i	T'	T''	$R'(z)$	n_i'	IR
A	10	0	4	0	6	
B_1	14	1	4	1	8	a
B_2	11	1	3	0	7	a
B_3	13	1	4	1	7	a

Tabelle 5. Vibrationsanalyse von Ti_2AlF_5 auf Grund der Lage-symmetrie

C_2	n_i	T	R	n_i'	$\nu(\text{Al—F})$	$\delta(\text{F—Al—F})$
A	9	1	1	7	4	3
B	12	2	2	8	2	6

In der Tab. 4 haben die Symbole die gleiche Bedeutung wie in der Tab. 1. In der Tab. 5 bedeuten: n_i = Gesamtzahl der Schwingungen des AlF_5^{2-} -Ions zusammen mit ihren Translationen (T') und Rotationen (R), n_i' = innere Schwingungen des AlF_5^{2-} -Ions, $\nu(\text{Al—F})$ und $\delta(\text{F—Al—F})$ = Valenz- bzw. Deformations-Schwingungen des AlF_5^{2-} -Ions. Das gleiche Resultat bekommen wir durch die Korrelations-Tab. 6 zwischen der Lage-symmetrie O_h und C_2 . In Tab. 7 sind unsere gemessenen Werte mit der Zuordnung angeführt.

Tabelle 6. Korrelationsschemata

O_h	$\nu(\text{Al—F})$	C_2	O_h	$\delta(\text{F—Al—F})$
				C_2
A_{1g}	A (a)		F_{2g}	A (a) + 2B (a)
E_g	2A (a)		F_{1u} (a)	A (a) + 2B (a)
F_{1u} (a)	A (a) + 2B (a)		F_{2u}	A (a) + 2B (a)

Von den behandelten Tetrafluorometallaten(III) sind die Strukturen der isomorphen Verbindungen $M^I\text{AlF}_4$ bekannt, wo $M^I = \text{Na, K, Rb, Tl}$ oder NH_4 sind. Isostrukturell mit diesen Verbindungen ist auch NH_4GaF_4 . Alle sind tetragonal, Raumgruppe D_{4h}^1 , $Z = 1$. In Tab. 8 ist die Faktorgruppenanalyse gegeben und in Tab. 9 Korrelation zwischen der Lage-symmetrie O_h und D_{4h} .

So ist für diese tetragonalen Tetrafluorometallate Aufspaltung der ν_3 - und ν_4 -Schwingungen in zwei Komponenten zu erwarten; zusätzlich

Tabelle 7. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten und Zuordnung der Bande für $M_2^I M^{III} F_5$

	Tl_2AlF_5	K_2GaF_5	Tl_2InF_5
ν_3	675 m	580 m	475 m
	540 vs, vb	545 s	430 s
		510 s	415 s
ν_4	390 w	308 s	215 vs
	350 vs	273 s	200 vs
	325 s	239 s	190 vs
$\omega (M^I - M^{III} F_5)$	230 w		
$\omega (M^I - M^I)$	109 s		105 s
	101 s		95 vs
	89 s		88 s
ω		160 s	148 s
		142 m	

Tabelle 8. Faktorgruppenanalyse von TlAlF_4 bzw. der isostrukturellen Verbindungen

D_{4h}	n_i	T	T'	R'	n_i'	IR
A_{1g}	1				1	
A_{2g}						
B_{1g}						
B_{2g}						
E_g	1			1		
A_{1u}						
A_{2u}	4	1	1		2	a
B_{1u}						
B_{2u}	1				1	
E_u		5	1	1		

Tabelle 9. Korrelationsschemata

O_h	$\nu (M^{III} - F)$	$\delta (F - M^{III} - F)$	
		D_{4h}	O_h
A_{1g}	A_{1g}	F_{2g}	$B_{2g} + E_g$
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	$F_{1u} (a)$	$A_{2u} (a) + E_u (a)$
$F_{1u} (a)$	$A_{2u} (a) + E_u (a)$	F_{2u}	$B_{2u} + E_u$

sind zwei Gitterschwingungen und eine Deformationsschwingung möglich. In Tab. 10 sind die Resultate an den untersuchten Tetrafluorometal-laten(III) angeführt.

Tabelle 10. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten und Zuordnung der Bande für $M^I M^{III} F_4$

	NH_4AlF_4	TlAlF_4	NH_4GaF_4	RbGaF_4	CsInF_4	TlInF_4
ν_3	690 vs, b 490 vs, b	700 vs 560 vs	570 s 520 s	595 s 520 s	490 vs, b	520 vs 485 vs 470 vs
ν_4	400 s 340 vs, b	400 s 336 vs, b	315 s 270 vs, b	325 m 255 s	298 s 235 s 190 vs	305 vw
$\omega (M^{III} F_4 - M^{III} F_4)$	250 s	231 s	*			*
$\delta (\text{F} - M^{III} - \text{F})$	210 vs	203 vs				
$\omega (M^I - M^{III} F_4)$	158 vs	105 s				
ω				210 s 126 m, sh 105 s 97 s 78 s	97 s 73 s 65 s	

* Nicht gemessen.

Tabelle 11. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten und Zuordnung der Bande für Hydraziniumverbindungen*

	$\text{N}_2\text{H}_6\text{AlF}_5$	$\text{N}_2\text{H}_6\text{GaF}_5$	$\text{N}_2\text{H}_5\text{GaF}_4$	$\text{N}_2\text{H}_5\text{InF}_4$
ν_3	670 s 630 vs 565 vs	545 m 505 vs, b	542 vs 490 vs	479 vs, b 402 s
$\nu (M^{III} - \text{F})$	440 m	380 m		
ν_4	400 s 360 s 337 s	300 s 270 m 228 s	315 s 284 s	365 s 310 s
$\omega (M^I - M^{III} F_5)$	250 s		**	**
$\omega (\text{N}_2\text{H}_6 - \text{N}_2\text{H}_6)$	188 s 115 m 83 vw	195 s 116 s 81 m		
ω	130 s	98 s		

* Innere Schwingungen der Hydrazinium-Ionen sind hier nicht angegeben.

** Nicht gemessen.

In Tab. 11 sind die Spektren der wasserfreien Hydrazinium(I^+ und 2^+)-Fluorometallate(III), die wir vor kurzem beschrieben haben^{4, 16}, angeführt. Die Valenz- und Deformationsschwingungen der Hydrazinium-

Ionen sind in unserer 1. und 2. Mitt. ohne Zuordnung gegeben. Eine wahrscheinliche Zuordnung ist möglich, aber wir sind der Meinung, daß es besser wäre, dieses Thema, der vielen veröffentlichten Angaben wegen, einer zusammenfassenden Untersuchung zu überlassen.

Der vielen hergestellten und gemessenen Ammoniumverbindungen wegen geben wir die beobachteten inneren Schwingungen mit einer Gitterschwingung (ν_6) des NH_4^+ -Ions in der Tab. 12 wieder, mit der versuchsweisen Zuordnung auf Grund der Arbeiten von *Wagner* und *Horning*¹⁹, *Baker* und *Haendler*²⁰ und *Smith*, *Stoessiger* und *Turnbull*²¹.

Tabelle 12. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten und Zuordnung der Bande für NH_4^+

	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$	NH_4AlF_4	NH_4GaF_4
ν_3	3250 vs	3220 vs	3190 vs	3230 vs	3235 vs
$\nu_2 + \nu_4$	3050 vs	3050 vs	3050 vs	3120 vs	3060 vs
$2\nu_4$	2860 m, sh	2890 vs	2870 vs	2860 m	2840 m, sh
$\nu_2 + \nu_6$	2080 vw	2100 w	2100 vw	2100 vw	
$\nu_4 + \nu_6$	1680 vw	1690 w	1690 w		1700 vw
ν_4	1435 vs	1430 vs	1430 vs	1425 vs	1428 vs

Diskussion

Zuerst möchten wir die interessantesten inneren Schwingungen der Fluorometallat-Ionen diskutieren. Bei allen Hexafluorometallaten haben wir nur zwei Schwingungen ν_3 und ν_4 festgestellt (Tab. 3). Das ist im Einklang mit der Theorie für die kubischen Hexafluorometallate, nicht aber für solche mit der niedrigeren Symmetrie. Die Breite der Bande deutet bei den kubischen Verbindungen auch auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den Oktaedern hin. Wir sind der Meinung, daß diese auch bei den anderen Hexafluorometallaten zu schwach ist, um eine Aufspaltung der Banden, die größer als 5 cm^{-1} ist, zu ergeben. Diese These wird unterstützt durch die stärker ausgeprägte Breite der Banden der Hexafluorometallate mit der niedrigeren Symmetrie im Vergleich mit den kubischen.

Bei den Pentafluorometallaten haben wir erwartungsgemäß Aufspaltung der ν_3 - und ν_4 -Schwingungen beobachtet (Tab. 7 und 11). Alle ν_4 -Schwingungen sind auf drei Banden aufgespalten, die ν_3 -Schwingungen bei drei der untersuchten Verbindungen ebenso auf drei Banden, bei

¹⁹ *E. L. Wagner* und *D. F. Horning*, *J. Chem. Physics* **18**, 269 (1950); **18**, 305 (1950).

²⁰ *E. Baker* und *H. M. Haendler*, *Inorg. Chem.* **1**, 127 (1962).

²¹ *P. W. Smith*, *R. Stoessiger* und *A. G. Turnbull*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3013.

zweien aber auf zwei Banden, von denen eine sehr breit ist. Bei den beiden Hydraziniumpentafluorometallaten haben wir auch eine Aktivierung einer inneren Schwingung des $M^{III}F_5^{2-}$ -Ions beobachtet.

Bei Tl_2AlF_5 , K_2GaF_5 und Tl_2InF_5 haben wir bei der niedrigeren Symmetrie aktivierte innere Schwingungen nicht gefunden; hier werden Raman-spektroskopische Untersuchungen notwendig sein. In dieser Gruppe ist nur die Struktur von Tl_2AlF_5 bekannt. Die experimentellen Befunde sind also *nicht* im Einklang mit den nach Lagesymmetrie berechneten Absorptionen (Tab. 5 oder 6).

Völlige Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Befunden haben wir bei tetragonalen Tetrafluorometallaten bekommen (Tab. 9 und 10). Die ν_3 - und ν_4 -Schwingungen sind auf zwei Banden aufgespalten. Auch alle übrigen Tetrafluorometallate — deren Struktur nicht bekannt ist — zeigen immer nur vier Banden, die wir als ν_3 - und ν_4 -Schwingungen signierten, wenn auch bei zwei Tetrafluorindaten mit anderer Aufspaltung (Tab. 10 und 11).

Unserer Meinung nach bestätigen die angeführten Befunde die in unserer 1. Mitt.⁴ aufgestellte These über oktaedrische Koordination in den hergestellten Hydraziniumfluorometallaten auch durch Vergleich der Lage der Banden vollkommen. Inzwischen haben wir weitere Fluorometallate mit den „unklassischen“ großen Kationen hergestellt und wir hoffen, in Kürze darüber mit einer wahrscheinlich neuen Koordinationsgeometrie berichten zu können.

Für die Gitterschwingungen gilt die allgemeine Feststellung, daß man meistens weniger Banden beobachtet als durch Faktorgruppenanalyse vorausgesagt wurden. Wieder sind die gemessenen Banden nur bei den tetragonalen Fluorometallaten im Einklang mit den beobachteten. Zur Zeit können wir nur in den zu kleinen Energieunterschieden zwischen verschiedenen Atomgruppen in den *Bravais*schen Elementarzellen die Ursache für die festgestellten Diskrepanzen suchen.

Natürlich ist es wünschenswert, die Korrelationen zwischen den gemessenen Wellenzahlen und anderen Größen festzustellen. Leider ist aber die Zahl der gemessenen isostrukturellen Verbindungen zu klein, um gut begründete Aussagen machen zu können. Für die Hexafluorometallate verläuft zwar die Abhängigkeit der Wellenzahl der inneren Schwingungen von den Radien der Na^+ , K^+ , NH_4^+ -Ionen parallel mit der Abszisse, doch fallen die Thallium-Verbindungen aus der Reihe. Für den ersten Fall konnte man so über einen Effekt der Kontraktion der Kristallgitter sprechen und als Beweis für erwartungsgemäße typisch ionische Bindung der Na^+ , K^+ - und NH_4^+ -Ionen betrachten. Bei dem Tl^+ -Ion haben noch andere Größen einen Einfluß. Eine ähnliche Abhängigkeit von den Ionenradien der M^{3+} , z. B. in Na_3MF_6 , zeigt stark fallende Tendenz, was wahrscheinlich mit den Eigenschaften der Bin-

zung $M^{III}-F$ zusammenhängt. Wir werden demnächst andere Fluorometallate(III) in unsere Untersuchungen einbeziehen und Raman-Spektren studieren, und hoffen, dadurch besser begründete Aussagen machen zu können.

Tab. 12, in welcher die Schwingungen des NH_4^+ -Ions angeführt und signiert sind, läßt sich auf Grund der schon zitierten Arbeiten¹⁹⁻²¹ deuten. In Ammoniumfluorometallaten tritt eine schwache Wasserstoffbindung auf, die genug stark ist, um eine freie Rotation des NH_4^+ -Ions zu behindern, aber zu schwach, um seine Symmetrie zu erniedrigen.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds „Boris Kidrič“.