

## IR-Spektren einiger hydratisierter Fluoro-aluminate, -gallate und -indate

Untersuchungen über Fluoro-metallate(III), 4. Mitt.\*

Von

P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar

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

(Eingegangen am 30. März 1972)

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

Interpretation of the IR spectra of several compounds of the stoichiometry  $M_2^I M^{III}F_5 \cdot H_2O$ ,  $M^I M^{III}F_4 \cdot 2 H_2O$  and their deuterated analogs proves the presence of the lattice water. Hydrogen bond is stronger in the case of fluorogallates in comparison to the similar fluoroaluminates and indates.

Die Analyse der IR-Spektren einer Auswahl der Verbindungen des Typs  $M_2^I M^{III}F_5 \cdot H_2O$  bzw.  $M^I M^{III}F_4 \cdot 2 H_2O$  und der entsprechenden Deuterohydrate führt zum Ergebnis, daß das Wasser nicht koordinativ gebunden, sondern als Gitterwasser auftritt. Bei den hydratisierten Fluorogallaten ist die Wasserstoffbindung stärker ausgeprägt als bei den entsprechenden Fluoro-aluminaten und -indaten.

Aus der Literatur ist eine Reihe von Verbindungen des Typs  $M_2^I M^{III}F_5 \cdot H_2O$  bzw.  $M^I M^{III}F_4 \cdot 2 H_2O$  bekannt, wo  $M^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$  und  $M^{III} = Al, Ga, In$  sind. Im Rahmen dieser Arbeit wünschen wir, durch Analyse der IR-Spektren zur Kenntnis der Wasserbindung in einigen dieser Verbindungen beizutragen.

Während unserer Untersuchungen ist eine Arbeit von *Petrov* und Mitarb.<sup>1</sup>, die über teilweise ähnliche Untersuchungen einiger hydratisierter Fluoro-gallate berichtet, erschienen. Diese Autoren finden Beweise dafür, daß das Wasser als Bestandteil der Oktaeder  $[GaF_5H_2O]^{2-}$  bzw.  $[GaF_4(H_2O)_2]^-$  auftritt.

Hinsichtlich der Struktur von  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  ist hingegen bekannt<sup>2</sup>, daß das Aluminium nur mit Fluor-Ionen oktaedrisch koordiniert ist,

\* 3. Mitt.: Mh. Chem. **102**, 885 (1971).

durch Verknüpfung einer gemeinsamen Ecke zu Ketten und daß zwischen diesen das Wasser als Gitterwasser auftritt. Die Struktur von  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  ist die einzige bekannte der hierhergehörigen Verbindungen. So ist es unserer Meinung nach wünschenswert, eine größere Anzahl solcher Verbindungen zu untersuchen, besonders mit IR-spektroskopischen Messungen im Gegensatz zu langwierigen röntgenstrukturanalytischen Arbeiten, um so wenigstens einen Einblick in diese Problematik zu erhalten.

### Experimenteller Teil

Die verwendeten Geräte und die Herstellung eines Teils der Verbindungen haben wir schon in unserer 3. Mitt.<sup>3</sup> angegeben, außer  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , das nach *Tananaev* und *Nekhamkina*<sup>4</sup> hergestellt wurde.

Um Deuterohydrate herzustellen, haben wir mit einem Mettler-Thermoanalyser<sup>5</sup> zuerst die thermoanalytischen Kurven der hydratisierten Verbindungen aufgenommen (TD1-Meßkopf, Aufheizgeschwindigkeit 6 °C/Min., trockene Luft-Atmosphäre) und danach in Platintiegeln bei der entsprechenden Temperatur im Trockenschrank eine Einwaage von ca. 1 g dehydratisiert, dann bei Zimmertemp. mit 2 ml D<sub>2</sub>O (minimale isotopische Reinheit 99,7%, B. D. H., Poole, England) übergossen und 24 Stdn. einwirken gelassen. Nach dem Trocknen hat die Gewichtskontrolle die vollkommene Deuterohydratation, ferner die *Guinier*-Aufnahme die gleichen Strukturen wie in den Ausgangshydraten gezeigt.

Tabelle 1. Faktorgruppenanalyse von  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$

$n_i$	T	T'	R'	$n_i'$	$\nu(H_2O)$	$\delta(H_2O)$	T'(H <sub>2</sub> O)	R'(H <sub>2</sub> O)	$n_i'$ (H <sub>2</sub> O)	IR
A <sub>g</sub>	9	3	2	4	1	0	1	1	3	
B <sub>1g</sub>	9	3	2	4	1	1	1	0	3	
B <sub>2g</sub>	5	1	3	1	0	0	0	1	1	
B <sub>3g</sub>	7	2	2	3	0	0	1	1	2	
A <sub>u</sub>	5	2	2	1	0	0	0	1	1	
B <sub>1u</sub>	10	1	3	0	6	0	1	1	2	a
B <sub>2u</sub>	12	1	4	0	7	1	1	0	3	a
B <sub>3u</sub>	9	1	3	1	4	1	1	1	3	a

Tabelle 2. Korrelationsschemata

$\nu(Al-F)$		$\delta(F-Al-F)$	
O <sub>h</sub>	C <sub>2h</sub>	O <sub>h</sub>	C <sub>2h</sub>
A <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	F <sub>2g</sub>	2B <sub>g</sub> + A <sub>g</sub>
E <sub>g</sub>	2A <sub>g</sub>	F <sub>1u</sub>	2B <sub>u</sub> (a) + A <sub>u</sub> (a)
F <sub>1u</sub> (a)	2B <sub>u</sub> (a) + A <sub>u</sub> (a)	F <sub>2u</sub>	2B <sub>u</sub> (a) + A <sub>u</sub> (a)

Tabelle 3. Gemessene Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensitäten und Zuordnung der Bande für  $Mg^{10}MgF_5 \cdot H_2O$   
bzw.  $Mg^{10}MgF_5 \cdot D_2O$

	$K_2AlF_5 \cdot H_2O$	$K_2AlF_5 \cdot D_2O$	$K_2GaF_5 \cdot H_2O$	$K_2GaF_5 \cdot D_2O$	$Tl_2InF_5 \cdot H_2O$	$Tl_2InF_5 \cdot D_2O$
$\nu_3(H_2O)$	3475 vs, b	2590 s	3090 vs, b	2360 s, sh	3355 vs, sh	2475 vs
$\nu_1(H_2O)$	3345 m	2540 s		2330 vs	3255 s, sh	
comb. $\nu_2(H_2O) +$						
lib. $(H_2O)$			2420 w, b		2200 w	
$\nu_2(H_2O)$	1670 vs	1225 s	1645 w	1200 w	1640 m	1210 m
lib. $(H_2O)$	715 m		860 m	610 m	800 vw	
			740 s	540 s, sh	705 w	
					660 m	
$\nu_3$	640 vs	645 vs	505 vs	490 vs	475 s, sh	480 vs, sh
	510 s	510 s	465 vs	450 vs	445 vs	450 vs
			430 m			
lib. $(H_2O)$	360 m, sh		350 w			
$\nu_4$	400 s	400 m	282 vs	270 vs	290 vs	
	330 vs	325 vs			205 vs, vb	
$\omega$					147 s	*

Es bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mäßig, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, vb = sehr breit,  
sh = Schulter.

\* Nicht gemessen.

## Resultate

In der Tab. 1 ist die Faktorgruppenanalyse von  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  angegeben, der einzigen hierhergehörigen Verbindung mit bekannter Struktur<sup>2</sup>. Dieses kristallisiert in der Raumgruppe  $D_{2h}^{17}$  mit zwei Formeleinheiten in der *Bravais*schen Elementarzelle. Tab. 2 gibt die Korrelation der Normalschwingungen zwischen der Lagesymmetrie  $O_h$  und  $C_{2h}$  für die isolierten Oktaeder  $AlF_6^{3-}$ .

In den Tab. 3 und 4 sind die gemessenen Banden, ihre Intensitäten und wahrscheinlichen Zuordnungen angeführt.

Tab. 5 gibt die grundlegenden thermoanalytischen Messungen wieder, welche wegen der Herstellung der Deuterohydrate aufgenommen wurden und einigermaßen einen Einblick in die thermische Stabilität dieser Verbindungen vermitteln.

## Diskussion

Die Grundfrage, welche wir uns gestellt haben, war die der Wasserbindung in den behandelten Verbindungen. Aus den Zuordnungen in den Tab. 3 und 4 folgt unserer Meinung nach, daß das Wasser als Gitterwasser auftritt. Diese Annahme unterstützen wir mit folgenden wichtigsten Tatsachen.

Beim  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  folgt aus der Struktur, daß das Wasser nicht als Komplexligand, sondern als Gitterwasser auftritt. Statt der drei Librationsschwingungen des Wassers haben wir nur zwei beobachtet. Ihre Zuordnung ist durch die Tatsache gestützt, daß jene im Spektrum des Deuterohydrates wegen der Verschiebung im Bereich der  $\nu_3(Al-F)$ - und  $\nu_4(Al-F)$ -Schwingungen fehlen. Zur Zuordnung der  $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Schwingungen ( $Al-F$ ) bemerken wir, daß diese mit der schon veröffentlichten Arbeit<sup>3</sup> über die dehydratierten Pentafluorometallate(III) und mit ihrer Invarianz auf die Deuteration bedingt ist. Die Verhältnisse sind sehr ähnlich bei  $Tl_2InF_5 \cdot H_2O$ , aber nicht bei  $K_2GaF_5 \cdot H_2O$ . Unserer Meinung nach tritt diese Ausnahme wegen der stärker ausgeprägten Wasserstoffbindung zwischen den Fluorogallat-Ionen und Wasser auf. Diese These ist unterstützt durch die Verbreiterung der  $\nu_3(H_2O)$ -Schwingung und ihre Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen. Außerdem tritt auch eine neue *lib*( $H_2O$ )-Schwingung bei  $860\text{ cm}^{-1}$  auf und eine Verschiebung von  $\nu_3(Ga-F)$  nach niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich mit  $K_2GaF_5$ <sup>3</sup>.

Zu den Dihydraten, die in der Tab. 4 angegeben sind, sei noch bemerkt: Die Spektren unterstützen wieder die stärkere Wasserstoffbindung bei den Gallaten im Vergleich mit den Indaten [siehe  $\nu_3(H_2O)$  und  $\nu_3(Me^{III}-F)$ ], weiter zeigt das Auftreten des aufgespaltenen  $\nu_2(H_2O)$  zusammen mit der zusätzlichen Librations-Schwingung bei  $900\text{ cm}^{-1}$ , daß die zwei Wassermoleküle zwar strukturell verschieden gebunden sind, aber noch immer als Gitterwasser<sup>6</sup>. Der Einfluß der

Tabelle 4. Gemessene Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensitäten und Zuordnung

	RbGaF <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	RbGaF <sub>4</sub> · 2 D <sub>2</sub> O	CsGaF <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$	3000 vs, vb	2370 vs, sh	3000 vs, vb
$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$		2260 vs	
comb. $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ + lib. (H <sub>2</sub> O)	2450 m, vb	1840 vs	2480 m
comb. lib. H <sub>2</sub> O + lib. H <sub>2</sub> O			1765 w
$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$	1580 m	1170 m	1640 m 1540 m
lib. (H <sub>2</sub> O)	945 m 825 s 710 s	680 m 610 vs 530 vs	900 s 760 vs 700 vs
$\nu_3$	485 vs 460 vs, sh	475 vs 450 vs	470 vs 440 vs
$\nu_4$	325 m 280 s, sh	325 s, sh 310 s	320 s 270 vs
$\omega$			

stärkeren Wasserstoffbindung ist auch aus dem Vergleich von RbGaF<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und TlInF<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O ersichtlich, welche nach Pulveraufnahmen isostrukturell sind.

Wir sind uns bewußt, daß die gestellte Frage exakt nur die Röntgenstrukturanalyse beantworten kann. Trotzdem meinen wir, daß die angeführten Tatsachen mit der Berücksichtigung der spektroskopischen Arbeiten zur Frage des koordinativ gebundenen Wassers und Gitter-

Tabelle 5. Temperaturen des Abbaus von Kristallhydraten

	Beginn der Entwäss. °C	Minimum des DTG-Peaks °C	Ende der Entwässerung °C
K <sub>2</sub> AlF <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	70	150	180
K <sub>2</sub> GaF <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	130	162	185
Tl <sub>2</sub> InF <sub>5</sub> · H <sub>2</sub> O	60	85	90
RbGaF <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	105	130	170
CsGaF <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	120	145	185
CsInF <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	70	100, 210	235
TlInF <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	60	80, 113	170

der Bande für  $M^I M^{III} F_4 \cdot 2 H_2 O$  bzw.  $M^I M^{III} F_4 \cdot 2 D_2 O$ 

$CsGaF_4 \cdot 2 D_2 O$	$CsInF_4 \cdot 2 H_2 O$	$CsInF_4 \cdot 2 D_2 O$	$TlInF_4 \cdot 2 H_2 O$	$TlInF_4 \cdot 2 D_2 O$
2380 vs	3200 vs	2390 s	3335 vs, b 3000 vs, b	2470 vs 2380 vs
2270 vs		2250 vs		2290 vs
1850 w	2435 s	1800 vw, b	2450 s, b	
1300 m			1880 w	
1220 m	1640 m, sh	1165 m	1630 m	1200 m
1160 s	1560 s	1140 w	1560 s	1160 m
650 s	915 m, sh		920 s	650 s, sh
560 vs	810 s	600 s, sh	830 s	600 s, sh
510 vs	740 s	530 s, sh	720 s	510 vs, sh
470 vs	490 m, sh	475 vs, sh	500 m	510 vs
425 s	445 vs	445 vs	435 vs	443 vs
	420 vs	420 vs, sh		
310 s	293 m	300 vw	304 m	
	235 m		204 m	
	190 vs		183 s	
			128 s	
			95 m	

wassers, die im Buch von *Nakamoto*<sup>7</sup> zusammenfassend angeführt sind, im Zusammenhang mit dem Einfluß der Wasserstoffbindung sowie mit dem thermischen Abbau und der Reversibilität der Hydratation, die Annahme von Gitterwasser in den untersuchten bzw. ähnlichen Verbindungen unterstützen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *K. I. Petrov, I. V. Tananaev und T. B. Vorotilina, J. neorg. khim.* **16**, 1534 (1971).
- <sup>2</sup> *R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd Ed., Vol. 3, New York: Interscience 1965. S. 574; C. Brosset, Dissertation, Univ. Stockholm 1942.*
- <sup>3</sup> *P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar, Mh. Chem.* **102**, 885 (1971).
- <sup>4</sup> *I. V. Tananaev und M. A. Nekhamkina, Izvest. Sektora Fiz.-Chim. Analiza, Akad. Nauk SSSR* **20**, 227 (1950).
- <sup>5</sup> *H. G. Wiedemann, Chemie-Ing. Techn.* **36**, 1105 (1964).
- <sup>6</sup> *J. van der Elsken und D. W. Robinson, Spectrochim. Acta* **17**, 1249 (1961).
- <sup>7</sup> *K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed. S. 166—168. New York: Wiley-Interscience. 1970.*