

## IR- und Raman-Spektren einiger Kaliumpentafluorometallate-monohydrate

Untersuchungen über Fluorometallate(III), 7. Mitt.\*

Von

P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar

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

(Eingegangen am 2. September 1974)

*Fluoro Metallates(III), VII: IR- and Raman Spectra of Some  
Potassium Pentafluorometallates Monohydrates*

The IR- and Raman Spectra of several compounds of the stoichiometry  $M_2^I M^{III} F_5 H_2 O$  and their deuterated analogs have been interpreted on the basis of their crystal structures. The compounds studied were divided into two classes regarding the bonding of water molecules. The main spectroscopic difference between the two classes was found in the region of  $H_2 O$  vibrations in good agreement with theoretical predictions. The metal—fluorine and metal—oxygen vibrations gave no direct information concerning the two types of water.

Das Wasser in anorganischen Salzen wird gewöhnlich als Gitterwasser oder als koordiniertes Wasser bezeichnet<sup>1</sup>. Der Unterschied zwischen beiden Arten ist nicht immer klar, da koordiniertes Wasser auch z. B. Wasserstoffbindungen im Kristall bilden kann. *Chidambaram* und Mitarb.<sup>2</sup> haben eine Klassifikation der Hydrate vorgeschlagen, die auf der Koordination der einsamen Elektronenpaarorbitale des Wassers basiert. Eine ausführliche Erklärung dieser Einteilung wurde von *Hamilton* und *Ibers* gegeben<sup>3</sup>.

Vor kurzem berichteten wir über IR-Spektren einiger hydratisierten Fluorometallate (Al, Ga, In)<sup>4</sup>. Aus Mangel an Strukturdaten war ein Vergleich verschiedener Spektren hinsichtlich der Wasserbindung erschwert. In der vorliegenden Abhandlung haben wir versucht, durch IR- und Raman-Spektren alle bekannten Kaliumpentafluorometallat-monohydrate der dritten Gruppe und der ersten Übergangsreihe nach *Chidambaram* zu klassifizieren.

\* 6. Mitt.: Mh. Chem. 105, 517 (1974).

Unter den Verbindungen  $M_2M^{III}F_5H_2O$  sind drei, die bekannte Strukturen haben:  $K_2AlF_5H_2O$ <sup>5</sup> und  $K_2MnF_5H_2O$ <sup>6</sup> enthalten  $MF_6^{3-}$ -Oktaeder, die durch gemeinsame Ecken zu Ketten verknüpft sind, zwischen denen  $H_2O$ -Moleküle liegen. Jedes  $H_2O$  ist zu zwei  $K^+$ -Ionen koordiniert, so daß man von einem  $sp^3$ -hybridisierten Sauerstoff sprechen kann<sup>3</sup>.  $K_2FeF_5H_2O$ <sup>7</sup> hat  $[FeF_5H_2O]^{2-}$ -Einheiten, die wieder ein verzerrtes Oktaeder bilden. Eine solche Bindung des  $H_2O$  erklären *Hamilton* und *Ibers*<sup>3</sup> durch ein teilweise  $sp^2$ -hybridisiertes Sauerstoffatom. Nach diesen Strukturdaten kann man nach der erwähnten Klassifikation  $K_2AlF_5H_2O$  und  $K_2MnF_5H_2O$  in Klasse 1,  $K_2FeF_5H_2O$  aber in Klasse 2 einordnen.

### Experimenteller Teil

Die Herstellung eines Teiles der Verbindungen haben wir schon in unserer 4. Mitt. angegeben<sup>4</sup>. Die übrigen nach Literaturdaten synthetisierten Verbindungen waren:  $K_2VF_5H_2O$ <sup>8</sup>,  $K_2CrF_5H_2O$ <sup>9</sup>,  $K_2MnF_5H_2O$ <sup>10</sup>,  $K_2FeF_5H_2O$ <sup>11</sup>. Deuterohydrate wurden durch Umkristallisation aus  $D_2O$  hergestellt, außer  $K_2MnF_5D_2O$ , bei dem das der Hydrolyse wegen nicht möglich war. In diesem Fall haben wir gesätt. Lösungen von KF in  $D_2O$  und von  $MnF_3 \cdot 3 H_2O$  in  $D_2O$  bereitet und so  $K_2MnF_5D_2O$  erhalten.

IR-Spektren wurden mit Geräten Perkin-Elmer Modell 180 und Modell 521 in Nujol aufgenommen.

Raman-Spektren wurden auf einem Jarell-Ash 25-300-Gerät aufgenommen. Mit Rücksicht auf die Probenfarbe wurde die blaue, rote oder grüne Argon-Linie verwendet. Die Substanzen wurden zu Scheiben gepreßt, unter einem Winkel von  $45^\circ$  mit Laserstrahlen beleuchtet und das Streulicht senkrecht zur Probenfläche gesammelt.

### Resultate

In Tab. 1 sind die Faktorgruppenanalysen von  $K_2MnF_5H_2O$  und  $K_2FeF_5H_2O$  angegeben. Die erste Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m(C_{2h}^2)$  mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle, und die zweite in der Raumgruppe  $C2/c(C_{2h}^6)$  mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Über die Faktorengruppenanalyse von  $K_2AlF_5H_2O$  wurde schon berichtet<sup>4</sup>.

Nach Röntgenpulveraufnahmen sind die Vanadium-, Chrom- und Gallium-Verbindungen mit jener von Eisen isostrukturell.

In den Tab. 2 und 3 sind die gemessenen Banden, ihre Intensitäten und wahrscheinliche Zuordnung angeführt. Die Daten für die IR-Spektren von  $K_2AlF_5H_2O$  und  $K_2GaF_5H_2O$  sind in unserer früheren Arbeit angegeben<sup>4</sup>.

### Diskussion

Bei den Kristallohydraten der Klasse 1 treten die  $H_2O$ -Schwingungen auf, die nach Frequenzen und Formen für das Gitterwasser charakteri-

Tabelle 1. Faktorgruppenanalysen von  $K_2MnF_5 \cdot H_2O$  und  $K_2FeF_5 \cdot H_2O$

$C_{2h}^2$	$n_i$	$T'$	$R'$	$R'$	$n_i'$	$\nu Fe-F$	$\nu Fe-O$	$\delta F-Fe-O$	$\delta F-Fe-F$	$\nu OH$	$\delta HOH(I)$	IR	$R$
Ag	14	6	4	2	2	4	0	2** (1)	2	0	1	0	a
Bg	10	3	1	0	1	6	1	2	0	2	0	1	a
Au	13	1	1	0	1	6	3	4	0	2	0	1	a
Bu	17	2	2	0	2	6	2	4	2	0	1	0	a

  

$C_{2h}^0$	$n_i$	$T'$	$R'$	$R'$	$n_i'$	$\nu Fe-F$	$\nu Fe-O$	$\delta F-Fe-O$	$\delta F-Fe-F$	$\nu OH$	$\delta HOH$	IR	$R$
Ag	15	4	1	1	10	3	1	1	2** (1)	1	1	a	
Bg	18	5	2	2	11	2	0	2	1	1	0	a	
Au	15	1	3	1	11	3	1	1	2	1	1	a	
Bu	18	2	4	2	12	2	0	2	2	1	0	a	

\* Zwei Möglichkeiten für  $H_2O$ -Orientierung sind berücksichtigt; || Wasserstoffatomschwingungen in der Symmetrieebene, I Wasserstoffatome senkrecht zur Symmetrieebene.  
 \*\* „redundancy condition“.

stisch sind. Außerdem erscheinen auch Librationsschwingungen im Bereich  $750\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  und bei etwa  $350\text{ cm}^{-1}$ . Diese Banden verschieben sich bei der Deuterierung um einen Faktor von  $\approx 1,38$  und erscheinen im Streulicht mit sehr schwacher Intensität, was eine Eigenschaft der Schwingungen ist, in denen das Wasserstoffion mit seiner kleinen Polarisierbarkeit mitwirkt.

Die von der Faktorgruppenanalyse vorhergesagten Aufspaltungen der  $\nu(MF_6)$  und  $\delta(MF_6)$  Schwingungen sind in den IR-Spektren sichtbar.

Tabelle 2. Gemessene Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensitäten und Zuordnung der Bande für die Verbindungen der Klasse I

	$K_2MnF_5H_2O$ IR	$K_2MnF_5D_2O$ IR	$K_2MnF_5H_2O$ Raman
$\nu(H_2O)$	3440 vs 3300 s, sh	2580 s 2510 s	
comb. $\delta(H_2O)$ + lib. $(H_2O)$	2160 w		
$\delta(H_2O)$	1660 s	1215 m	
$2\nu(MF_6)$	970 w		
lib. $(H_2O)$	730 s, sh 680 s		
$\nu(MF_6)$	580 vs 480 s, sh 410 s	580 vs 480 s 410 s	540 vs
lib. $(H_2O)$	370 m, sh		360 w, b
$\delta(MF_6)$	280 vs	280 s	300 s

$\nu s$  = sehr stark,  $s$  = stark,  $m$  = mäßig,  $w$  = schwach,  $\nu w$  = sehr schwach,  $b$  = breit,  $\nu b$  = sehr breit,  $sh$  = Schulter.

Die Raman-Spektren zeigen dagegen ein einziges Absorptionsband, das wir wegen seiner starken Intensität einer totalsymmetrischen Valenzschwingung des  $MF_6$  zuordnen.

Die Empfindlichkeit des Gerätes wurde wegen der Fluoreszenz erniedrigt, was auch die Ursache für die einsame Ramanfrequenz sein kann. Die Klassifikation der Librationsschwingungen nach twist, wag und rock ist nicht möglich, weil die Positionen der Protonen im Kristallgitter unbekannt sind.

Die Vibrationsfrequenzen des Wassers in Aquokomplexen wurden von *Sartori* und Mitarb.<sup>12</sup> auf Grund eines elektrostatischen Modells berechnet. Nach diesen Berechnungen erwartet man die Erniedrigung beider Valenzschwingungen um etwa  $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  und die Erhöhung der Deformationsschwingung um einige zehn  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabelle 3. Gemessene Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ), Intensitäten und Zuordnung der Bande für die Verbindungen der Klasse 2

	$\text{K}_2\text{FeF}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{FeF}_5\text{D}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{FeF}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{VF}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{VF}_5\text{D}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CrF}_5\text{D}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{GaF}_5\text{H}_2\text{O}$	
	IR	IR	Raman	IR	IR	IR	IR	IR	Raman
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3100 vs, vb	2350 s		3180 vs	2380 s	3100 vs	2330 s		
comb. $\delta(\text{H}_2\text{O}) +$ $+ \text{lib.}(\text{H}_2\text{O})$	2430 m			2450 w					
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1665 w			1670 w		1640 w			
$2\nu(\text{MF}_5)$	965 w			950 w	943 w				
	920 w				935 w				
lib. $(\text{H}_2\text{O})$	770 s, sh	600 m, sh		790 s, sh	600 m, sh	840 m, sh	620 m, sh		
	720 vs	550 s		725 vs		730 s			
$\nu(\text{MF}_5)$	515 vs, sh	510 vs, sh		525 vs	515 vs, b	520 vs	525 vs	532 vs	
	490 vs	480 vs		500 vs		450 w			
	450 vs	445 vs		450 vw					
lib. $(\text{H}_2\text{O})$	345 w			340 m		360 w		375 w	
								335 vw	
$\delta(\text{MF}_5)$	270 s	275 m		300 m	264 s	290 s	295 m	295 m	
				258 s	245 m			276 s	

Bei den Pentafluoroaquometallaten (Klasse 2) sind diese theoretischen Voraussagen tatsächlich bestätigt. Die Valenzschwingungen  $\nu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) treten bei ungefähr  $3100\text{ cm}^{-1}$  auf und sind sehr stark und breit. Deformationsschwingungen  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) liegen zwar in demselben Bereich wie bei der Klasse 1, sind aber sehr schwach und breit. Die Librationsschwingungen haben etwas höhere Frequenzen als die gleichen Schwingungen der Verbindungen in Klasse 1. Das ist im Einklang mit der Tatsache, daß die H-Bindungen, die zwischen Protonen des Wassers und benachbarten Fluoridionen wirksam sind, bei den Verbindungen der Klasse 2 stärker sind als bei Klasse 1 (der kürzeste O—F-Abstand für  $\text{K}_2\text{MnF}_5\text{H}_2\text{O}$  ist  $2,74\text{ \AA}$ , für  $\text{K}_2\text{FeF}_5\text{H}_2\text{O}$   $2,54\text{ \AA}$ ).

Man erwartet auch eine aktive  $M$ —O-Schwingung, die etwa im Bereich von  $M$ —F-Schwingung liegen soll. Wie bekannt, sind die  $M$ —O-Banden sehr breit und schwach<sup>13</sup> und oft nicht sichtbar, was auch bei den hier vorliegenden Verbindungen der Fall ist.

Die erwartete Aufspaltung von  $\nu$  ( $MF_5$ ) und  $\delta$  ( $MF_5$ ) für die Klasse 2 ist in IR- wie auch in Raman-Spektren sichtbar.

Es folgt daraus, daß für eine Klassifizierung dieser Verbindungen vor allem die  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionsbanden brauchbar sind, besonders  $\nu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Die  $M$ —F-Schwingungen bzw. ihre Aufspaltung geben keinen entsprechenden Aufschluß über die Art der Wasserbindung.

Wir sind der Meinung, daß die Spektren im fernen Infrarot die beste Möglichkeit zur spektroskopischen Aufklärung dieser Frage liefern werden. Über unsere Untersuchungen in dieser Richtung werden wir in Kürze berichten.

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

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2. Aufl., S. 166—168. New York: Wiley-Interscience. 1970.
- <sup>2</sup> R. Chidambaram, A. Sequeira und S. K. Sikka, *J. Chem. Phys.* **41**, 3616 (1964).
- <sup>3</sup> W. C. Hamilton und J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, S. 206. New York: Benjamin. 1968.
- <sup>4</sup> P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar, *Mh. Chem.* **104**, 194 (1973).
- <sup>5</sup> R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. Aufl., Vol. 3, S. 574. New York: Interscience. 1965.
- <sup>6</sup> A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2653.
- <sup>7</sup> A. J. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 816.
- <sup>8</sup> W. Liebe, E. Weise und W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.* **311**, 281 (1961).
- <sup>9</sup> J. Teich und E. Baumgärtel, *Z. anorg. allgem. Chem.* **386**, 279 (1971).

- <sup>10</sup> *W. G. Palmer*, Experimental Inorganic Chemistry, S. 479. Cambridge Univ. Press. 1954.
- <sup>11</sup> *B. Cox* und *A. G. Sharpe*, J. Chem. Soc. **1954**, 1798.
- <sup>12</sup> *G. Sartori*, *C. Furlani* und *A. Damiani*, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 119 (1958).
- <sup>13</sup> *I. Nakagawa* und *T. Shimanouchi*, Spectrochim. Acta **20**, 429 (1964).

*Doz. Dr. P. Bukovec*  
*Laboratorium für Anorganische Chemie*  
*Universität Ljubljana*  
*Murnikova 6*  
*YU-61001 Ljubljana*  
*Jugoslawien*