

## Tetramethylammonium-fluoroaluminat, -gallat und -indat

Untersuchungen über Fluoro-metallate(III), 8. Mitt.\*

Von

Peter Bukovec und Jože Šiftar

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

(Eingegangen am 2. September 1974)

### *Fluoro Metallates(III), VIII: Tetramethylammonium-fluoroaluminates, -gallates, and -indates*

Four new compounds have been isolated from the system  $MF_3-(CH_3)_4NF-HF-H_2O$  ( $M = Al, Ga, In$ ) and investigated by thermal analysis and IR spectroscopy. Tetrahedral coordination of Al(III) in  $(CH_3)_4NAlF_4$  seems most probable. This compound, the first known fluoroaluminat with tetrahedrally coordinated Al, shows greater thermal stability than other dehydrates. IR spectra of all the other compounds may be interpreted on the basis of a distorted octahedral coordination.

Tetramethylammonium wurde als Kation für die Synthese der Fluorometallaten(III) selten verwendet. *Olsson*<sup>1</sup> berichtet über  $(CH_3)_4NMnF_4 \cdot 2 H_2O$  und *Remy* und *Busch*<sup>2</sup> über  $(CH_3)_4NFeF_4 \cdot H_2O$ . In beiden Arbeiten sind nur die Synthesen und Analysendaten gegeben.

Dieses Kation ist wegen seiner Größe interessant, weil es dadurch die Stöchiometrie und Symmetrie des Anions beeinflussen kann.

### Experimenteller Teil

Über die Synthese von Aluminium-, Gallium- und Indium-trifluorid-Trihydrat wurde schon in unserer ersten Mitt. berichtet<sup>3</sup>.  $(CH_3)_4NF$  wurde durch Neutralisation von  $(CH_3)_4NOH$  (25%, B. D. H., Pool, England) mit 40proz. HF bei pH 5 hergestellt. Die gesätt. Lösungen der Metalltrifluoride bei verschiedenen HF-Konzentrationen wurden nach der Zugabe der entsprechenden Mengen von  $(CH_3)_4NF$  bei Zimmertemp. bzw. auf dem Wasserbad bis zur Kristallisation eingedampft.

\* 7. Mitt.: Mh. Chem. **105**, 1299 (1974).

Die Bestimmung von  $N(CH_3)_4^+$  wurde analog zur *Schall*-Methode<sup>4</sup> für die Kaliumbestimmung durchgeführt. Die Einwaage, die etwa 0,5 mMol  $N(CH_3)_4^+$  enthielt, wurde in wenig Wasser aufgelöst und nach Zugabe von 2 ml 20proz. NaOH und 15 ml Natriumtetraphenylborat (2,3 g/100 ml) auf 100 ml verdünnt. Nach 5—10 Min. wurde die Probe durch trockenes Filterpapier abfiltriert. 25 ml des Filtrats wurden nach Zugabe von Bromphenolblau mit Cetyltrimethylammoniumbromid (2,5000 g/100 ml) titriert. Die Natriumtetraphenylborat-Lösung wurde gegen KCl-Lösung (2,5000 g/150 ml) eingestellt.

Die übrigen analytischen Methoden, wie auch die Geräte und Arbeitsweise bei IR-spektroskopischen, röntgenographischen und thermoanalytischen Untersuchungen wurden schon beschrieben<sup>3, 5</sup>.

### Resultate und Diskussion

Im System  $AlF_3-(CH_3)_4NF-HF-H_2O$  wurde beim konstanten Molverhältnis  $AlF_3 : 3 (CH_3)_4NF$  die HF-Konzentration von 0—40% variiert. In allen Fällen kristallisiert die gleiche feste Phase mit der Formel  $(CH_3)_4NAlF_4 \cdot H_2O$  aus. Eine charakteristische Analyse ist: Al 13,94% (ber. 13,82);  $N(CH_3)_4$  37,85% (ber. 38,00); F 39,1% (ber. 38,95);  $H_2O$  (Differenz) 9,11% (ber. 9,23%). Die Verbindung ist in Wasser und in wäßr. HF-Lösungen sehr gut löslich.

Ähnlich ist das System  $GaF_3-(CH_3)_4NF-HF-H_2O$ . Bei dem Molverhältnis  $GaF_3 : 3 (CH_3)_4NF$  scheidet sich eine reine feste Phase mit der Zusammensetzung  $(CH_3)_4NGaF_4 \cdot H_2O$  nur aus, wenn die Lösungen höchstens 8% HF enthalten. Analyse: Ga 29,30% (ber. 29,31);  $N(CH_3)_4$  30,78% (ber. 31,17); F 32,0% (ber. 31,95);  $H_2O$  (aus Differenz) 7,92 (ber. 7,57). Diese Verbindung ist durch eine noch größere Löslichkeit gekennzeichnet.

Aus Lösungen, die mehr als 8% HF enthalten, kristallisiert  $GaF_3 \cdot 3 H_2O$  aus, weil die Löslichkeit von Galliumtrifluorid mit zunehmender HF-Konzentration bekanntlich geringer wird.

Im System  $InF_3-(CH_3)_4NF-HF-H_2O$  führt das isotherme Eindampfen der Lösungen beim Molverhältnis  $InF_3 : 3 (CH_3)_4NF$  bei Zimmertemperatur zu einer reinen Phase, wenn die HF-Konzentration zwischen 0 und 8% liegt. Die erhaltene feste Phase kann man auf Grund der analytischen Befunde als  $[(CH_3)_4N]_2InF_5 \cdot 4 H_2O$  formulieren. Die Analysenergebnisse sind: In 26,98% (ber. 26,68);  $N(CH_3)_4$  34,35% (ber. 34,48); F 22,0% (ber. 22,09);  $H_2O$  (Differenz) 16,67 (ber. 16,75). Die Verbindung ist hygroskopisch.

Anders als bei den entsprechenden Systemen von Al und Ga kristallisiert bei In eine neue Verbindung aus, wenn man die erwähnten Lösungen auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung der ersten Kristalle eindampft. Die Analyse dieser Phase ist: In 38,02% (ber. 38,13);  $N(CH_3)_4$  24,27% (ber. 24,64); F 25,9% (ber. 25,25);  $H_2O$  (aus Dif-

Tabelle 1. Röntgen-Pulveraufnahmen von isolierten Verbindungen

$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$
$(\text{CH}_3)_4\text{NAlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$							
8,17	5	4,27	2	3,40	2	2,50	2
7,14	5	4,07	2	3,28	2	2,38	1
6,97	2	3,96	2	3,04	1	2,37	1
6,57	4	3,90	3	2,87	2	2,19	1
5,52	5	3,86	3	2,71	1	2,11	1
4,52	3	3,48	2	2,66	1	2,10	1
4,39	2	3,44	2	2,58	1	1,487	1
4,33	1						
$(\text{CH}_3)_4\text{NGaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$							
8,28	5	3,91	4	2,63	1	2,04	1
7,19	5	3,57	1	2,59	1	2,02	2
7,03	3	3,50	4	2,54	1	1,987	2
6,65	4	3,44	3	2,45	1	1,966	2
5,60	5	3,37	1	2,41	2	1,889	1
5,19	2	3,32	3	2,29	1	1,821	1
4,57	3	3,07	1	2,24	1	1,805	1
4,45	2	3,01	1	2,22	2	1,752	1
4,34	2	2,92	1	2,19	1	1,716	2
4,30	2	2,84	1	2,15	2	1,675	1
4,13	2	2,81	1	2,13	1	1,645	1
4,01	3	2,68	2	2,12	1	1,305	1
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{InF}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$							
11,50	1	3,86	3	2,35	2	1,843	2
9,12	2	3,81	2	2,15	1	1,794	1
7,29	5	3,61	1	2,14	2	1,688	1
6,01	1	3,38	3	2,10	2	1,668	2
5,69	3	3,09	3	2,04	1	1,586	2
5,02	1	2,94	1	2,02	2	1,565	2
4,70	1	2,84	1	2,00	1	1,522	1
4,63	1	2,80	1	1,982	1	1,398	1
4,56	1	2,75	1	1,970	1	1,385	1
4,20	4	2,64	2	1,928	1	1,374	1
3,91	1	2,42	1	1,906	2	1,312	1
$(\text{CH}_3)_4\text{NInF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$							
7,10	5	2,83	4	2,09	3	1,712	2
5,62	3	2,81	1	2,00	3	1,682	2
5,51	3	2,75	3	1,987	2	1,670	2
5,31	3	2,69	2	1,945	2	1,647	2
4,54	5	2,67	2	1,929	2	1,637	2
4,27	3	2,63	3	1,904	1	1,621	2
4,01	4	2,52	2	1,893	1	1,605	2
3,96	3	2,50	2	1,863	1	1,570	2

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$
3,87	2	2,40	3	1,853	2	1,541	1
3,79	4	2,36	2	1,835	2	1,478	1
3,59	2	2,31	3	1,815	3	1,463	1
3,49	4	2,67	2	1,781	1	1,355	2
3,24	2	2,22	2	1,772	2	1,336	1
3,14	2	2,20	2	1,745	1	1,298	1
2,92	1	2,13	2	1,730	2	1,270	1

Tabelle 2. Temperaturen des Abbaues von isolierten Verbindungen

	Beginn der Ent- wäss., °C	Minimum der $DTG$ - Peaks, °C	Ende der Ent- wäss., °C	Beginn der Zers.* °C	% $H_2O$
$(CH_3)_4NAlF_4 \cdot H_2O$	60	105	120	420	9,2
$(CH_3)_4NGaF_4 \cdot H_2O$	110	170	200	310	7,7
$(CH_3)_4NInF_4 \cdot 2 H_2O$	80	125	170	260	12,2
$[(CH_3)_4N]_2InF_5 \cdot 4 H_2O$	30	75, 120	190	270	17,0

\* der wasserfr. Verbindungen.

ferenz) 11,81% (ber. 11,97), was einer Formel  $(CH_3)_4NInF_4 \cdot 2 H_2O$  entspricht. Bei größeren HF-Konzentrationen kristallisiert auch in diesem Fall  $InF_3 \cdot 3 H_2O$  aus.

Alle so isolierten Verbindungen wurden mit Röntgenpulveraufnahmen untersucht, um ihre Individualität zu beweisen (Tab. 1). Die Pulveraufnahmen beweisen auch die Isotypie von  $(CH_3)_4NAlF_4H_2O$  und  $(CH_3)_4NGaF_4H_2O$ .

Durch den thermischen Abbau dieser Hydrate kann man auch wasserfreie Verbindungen herstellen; diese sind aber sehr hygroskopisch. Resultate der thermischen Analyse zeigen (Tab. 2), daß  $H_2O$  am schwächsten in der Al-Verbindung gebunden ist, dagegen zeigt aber  $(CH_3)_4NAlF_4$  größere thermische Stabilität als die anderen wasserfreien Verbindungen (Ga, In).

Die IR-Spektren der isolierten Verbindungen, ihrer Deuterohydrate sowie der wasserfreien Fluorometallate sind in den Tab. 3 und 4 zusammengefaßt. Die Banden des tetraedrischen  $N(CH_3)_4^+$  stimmen mit Literaturangaben gut überein<sup>6</sup>. Das Spektrum des  $(CH_3)_4NAlF_4 \cdot H_2O$  zeigt eine Reihe von  $AlF_6$ -Valenz- und Deformationsschwingun-

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

	$(\text{CH}_3)_4\text{NAlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NAlF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NAlF}_4$	$(\text{CH}_3)_4\text{NGaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NGaF}_4 \cdot \text{D}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NGaF}_4$
$\nu (\text{H}_2\text{O})$	3240 vs 3140 vs 3030 s	2420 vs 2340 s 3035 s		3150 vs, b 3030 vs	2370 s 2300 s, sh 3030 s	3045 s 3020 s
$\delta (\text{H}_2\text{O})$ $\delta (\text{CH}_3)$	1560 m 1490 vs	1160 w 1495 vs	1490 vs	1555 m 1485 vs	1160 w 1495 vs	1510 vs, sh 1500 vs 1490 vs, sh
$\rho_r (\text{CH}_3)$	950 vs	950 vs	945 vs	945 vs	950 vs	965 s, sh 955 vs 950 s, sh
lib. ( $\text{H}_2\text{O}$ )	912 m 825 m			930 m, sh 830 m 642 m	700 w 625 m	
$\nu (\text{M}-\text{F})$	660 vs 628 vs 590 vs 482 m	675 vs 610 vs 580 vs 480 m	780 vs	555 vs 525 s 470 vs	560 vs 525 vs 470 vs	540 s 520 vs 470 m, sh
$\delta (\text{NC}_4)^+$ $\delta (\text{M}-\text{F})$	455 m 390 s 355 m 330 w	450 m 385 s 350 m 330 w	290 vs	322 vs	315 s	295 m

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

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

	$(\text{CH}_3)_4\text{NInF}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NInF}_4$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{InF}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{InF}_5 \cdot 4 \text{D}_2\text{O}$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{InF}_5$
$\nu (\text{H}_2\text{O})$	3000 vs, vb		3400 vs, vb	2500 vs 2395 vs 3030 s	3020 vs
$\nu (\text{CH}_3)$			3020 m		
comb. $\delta (\text{H}_2\text{O}) + \text{lib.} (\text{H}_2\text{O})$	2470 w, b		1660 m	1235 w	
$\delta (\text{H}_2\text{O})$	1620 w 1555 m 1480 vs		1630 m 1470 vs	1220 m 1500 vs 1490 s, sh	1490 vs
$\delta (\text{CH}_3)$		1500 vs		960 vs	955 vs 945 vs
$\nu (\text{CH}_3)$	950 vs 945 vs	960 s 953 s	940 vs 930 vs		
lib. $(\text{H}_2\text{O})$	820 s 760 s, sh 720 m		790 m, sh 710 s		
$\nu (\text{M}-\text{F})$	430 vs	507 m, sh 475 s	680 m, sh 465 s, sh 450 s	535 s, b	500 vs 465 vs
$\delta (\text{M}-\text{F})$			410 s, sh 380 w, sh		355 s 320 s

gen, die auf eine stark verzerrte oktaedrische Koordination hinweisen. Nach der Dehydratation verschwinden alle Banden des  $\text{AlF}_6$ , es erscheinen aber zwei neue, sehr starke Banden bei 780 und 290  $\text{cm}^{-1}$ . Die Änderung im Spektrum ist durch Erniedrigung der Koordinationszahl bzw. durch Entstehen der isolierten  $\text{AlF}_4$ -Tetraeder erklärbar. Wir ordnen die höhere Bande als  $\nu_3$  und die niedrigere als  $\nu_4$  des  $\text{AlF}_4^-$  mit einer  $T_d$ -Lagesymmetrie zu.  $(\text{CH}_3)_4\text{NAlF}_4$  ist das einzige Fluoroaluminat mit tetraedrischer Koordination; wir haben deshalb versucht, eine Korrelation der IR-Spektren von oktaedrischen und tetraedrischen Halogenometallaten aufzufinden (Tab. 5). Um eine möglichst reguläre Symmetrie zu haben, wurden Verbindungen mit isolierten Oktaedern bzw. Tetraedern gewählt.

Tabelle 5. Korrelation der IR-Spektren von oktaedrischen und tetraedrischen Halogenometallaten  $\text{MX}_4$

<i>M</i>	<i>X</i>	$\frac{\text{Atommasse } M}{\text{Atommasse } X}$	$\left(\frac{\nu_3}{\nu_4}\right)_{\text{okt}}$	$\left(\frac{\nu_3}{\nu_4}\right)_{\text{tetr}}$	$\frac{\nu_3 \text{ tetr.}}{\nu_3 \text{ okt.}}$	Literatur
Al	F	1,42	1,51	2,66	1,32	<sup>7</sup> , diese Arbeit
Si	F	1,47	1,53	2,64	1,39	<sup>8, 9</sup>
Fe	Cl	1,57	1,37	2,40	1,55	<sup>8, 9</sup>

Bei dem Spektrum von  $(\text{CH}_3)_4\text{NGaF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Vergleich mit der Al-Verbindung müssen wir die Isotypie beider Verbindungen betonen. Bei der Dehydratation bleibt die oktaedrische Koordination bestehen, dagegen weist das Kation eine 2—3mal größere Zahl der Banden auf, was auf vergrößerte Wirkung zwischen den Ionen zurückzuführen ist.

Den Hauptunterschied zwischen beiden In-Verbindungen sieht man im Bereich der  $\text{H}_2\text{O}$ -Valenzschwingungen. Die Erniedrigung der  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  kann durch Wasserstoffbrückenbindung oder Koordination des  $\text{H}_2\text{O}$  verursacht sein. Auf Grund dieser Daten ist es aber nicht möglich, die Rolle beider Faktoren zu diskutieren. In—F-Schwingungen der Hydrate und der wasserfreien Verbindungen zeigen eine oktaedrisch verzerrte Koordination.

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

### Literatur

- <sup>1</sup> F. Olsson, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 313 (1930).
- <sup>2</sup> H. Remy und H. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. **66 B**, 961 (1933).
- <sup>3</sup> J. Šiftar und P. Bukovec, Mh. Chem. **101**, 1184 (1970).

- <sup>4</sup> *E. D. Schall*, *Anal. Chem.* **29**, 1044 (1957).  
<sup>5</sup> *P. Bukovec* und *J. Šiftar*, *Mh. Chem.* **102**, 94 (1971).  
<sup>6</sup> *E. A. V. Ebsworth* und *N. Sheppard*, *Spectrochim. Acta* **13**, 261 (1959).  
<sup>7</sup> *P. Bukovec*, *B. Orel* und *J. Šiftar*, *Mh. Chem.* **102**, 885 (1971).  
<sup>8</sup> *J. F. Ferraro*, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 118, 123. New York: Plenum Press. 1971.  
<sup>9</sup> *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, S. 66. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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