

**Untersuchungen von Fluorometallaten(III), 11. Mitt.<sup>1</sup>:  
Synthese und Kristallstruktur von Guanidinium  
Hexafluoroaluminat, -gallat und -indat**

**Kurze Mitteilung**

**Peter Bukovec**

Institut für Anorganische Chemie und Institut „Jožef Stefan“, E. Kardelj  
Universität, 61001 Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen 27. November 1982. Angenommen 14. Januar 1983)

*Fluorometallates(III), XI: Synthesis and Crystal Structure of Guanidinium  
Hexafluoro-aluminate, -gallate and -indate (Short Communication)*

The complexes  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{MF}_6$ ,  $M = \text{Al, Ga, In}$  have been isolated from aqueous solutions of the corresponding fluorides. The compounds are isostructural and crystallize in the cubic space group  $\text{Pa}\bar{3}$  with  $a = 13.933$  (1) Å for  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{AlF}_6$ ,  $a = 14.065$  (1) Å for  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{GaF}_6$ ,  $a = 14.340$  (1) Å for  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{InF}_6$  and  $Z = 8$ . The  $\text{MF}_6^{3-}$  anions are arranged as  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  in the  $\text{NaCl}$  lattice. Guanidinium cations are distributed on 24-fold general positions.

(Keywords: Crystal data; Fluorometallates; Guanidinium)

**Einleitung**

Große Kationen werden für die Synthese der Fluorometallate selten verwendet. Mit Guanidiniumfluorid wurden nur die Systeme  $\text{VOF}_2-\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{F}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}^2$  und  $\text{MnF}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{F}-\text{HF}-\text{H}_2\text{O}^3$  ausführlich beschrieben, wobei  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{VOF}_5$  und  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{MnF}_6$  isoliert wurden. Da wir die Fluorometallate der dritten Gruppe bereits untersucht haben, konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf die Frage, ob mit  $\text{MF}_3$  ( $M = \text{Al, Ga, In}$ ) analoge Verbindungen auftreten und welche Strukturen diese neuen Fluoride aufweisen.

### Experimenteller Teil

Über die Synthese von Aluminium-, Gallium- und Indiumtrifluorid Trihydrat wurde schon in unserer ersten Mitt. berichtet<sup>4</sup>.  $C(NH_2)_3F$  wurde durch Neutralisation von  $[C(NH_2)_3]_2CO_3$  (B.D.H., Pool, England) mit 20% HF bei  $pH$  5 hergestellt. Die gesättigten Lösungen der Metalltrifluoride in 20% HF wurden nach der Zugabe von  $C(NH_2)_3F$  (Molverhältnis  $MF_3:C(NH_2)_3F = 1:10$ ) bei Zimmertemperatur bis zur Kristallisation eingedampft. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Exsiccator über KOH getrocknet.

In den erhaltenen Produkten wurden Metall, Stickstoff und Fluor nach Standardmethoden bestimmt.

Für röntgenographische Untersuchungen wurde eine *Guinier-de Wolff*- und eine *Weissenberg*-Kamera mit  $CuK\alpha$ -Strahlung angewandt. Die Dichte wurde pyknometrisch mit Xylol bei 22 °C bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen festen Phasen werden auf Grund der analytischen Befunde formuliert.

$[C(NH_2)_3]_3 AlF_6$ : Al 8,35% (ber. 8,40); N 39,05% (ber. 39,25); F 35,35% (ber. 35,49).  $[C(NH_2)_3]_3 GaF_6$ : Ga 19,24% (ber. 19,16); N 34,52% (ber. 34,64); F 31,26% (ber. 31,32).  $[C(NH_2)_3]_3 InF_6$ : In 28,13% (ber. 28,07); N 30,63% (ber. 30,82); F 27,75% (ber. 27,87).

Metrik und Raumgruppe für alle drei Verbindungen wurden Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen entnommen. Die Auslöschungen  $h00$  nur mit  $h = 2n$ ,  $0k0$  nur mit  $k = 2n$ ,  $00l$  nur mit  $l = 2n$ ,  $hk0$  nur mit  $h = 2n$ ,  $0kl$  nur mit  $k = 2n$ ,  $h0l$  nur mit  $l = 2n$  verweisen auf die Raumgruppe  $Pa\bar{3}$ . *Guinier*-Aufnahmen (Eichung mit  $\alpha$ -Quarz) konnten lückenlos kubisch indiziert werden. Gitterparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

	$a$ (Å)	$d_{\text{exp.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	$d_{\text{röntg.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	$Z$
$[C(NH_2)_3]_3 AlF_6$	13,933 (1)	1,57	1,578	8
$[C(NH_2)_3]_3 GaF_6$	14,065 (1)	1,74	1,738	8
$[C(NH_2)_3]_3 InF_6$	14,340 (1)	1,84	1,843	8

Nach dem Vergleich von Gitterkonstanten, Raumgruppe und *Guinier*-Aufnahmen konnte man feststellen, daß alle drei Verbindungen dem  $[C(NH_2)_3]_3 MnF_6$  isostrukturell sind. Die Kristallstruktur von Fluoromanganat wurde durch dreidimensionale Diffraktometerdaten gemessen an dem Einkristall bestimmt.

Die Kristallstruktur von  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3 \text{MF}_6$  ( $M = \text{Al, Ga, In, Mn}$ ) ist aus isolierten  $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$  und  $\text{MF}_6^{3-}$ -Ionen aufgebaut. Die Metallatome der  $\text{MF}_6^{3-}$ -Oktaeder besetzen die beiden speziellen Positionen 4 a und 4 b mit den Koordinaten 0, 0, 0 und  $1/2, 1/2, 1/2$ .

So bilden die  $\text{MF}_6^{3-}$ -Oktaeder die NaCl Gitter.  $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$  liegen auf 24 zähligen allgemeinen Positionen mit C-Atomen in der Nähe von 0,25 0,25 0,00.

Der Forschungsgemeinschaft Sloweniens danken wir für die finanzielle Unterstützung.

### Literatur

- <sup>1</sup> 10. Mitt.: Bukovec P., Šiftar J., Monatsh. Chem. **108**, 387 (1977).
- <sup>2</sup> Demšar A., Bukovec P., Vest. Slov. Kem. Drus. **26**, 401 (1979).
- <sup>3</sup> Bukovec P., Golič L., International Symposium on Fluorine Chemistry, Avignon, 3.—7. September 1979.
- <sup>4</sup> Šiftar J., Bukovec P., Monatsh. Chem. **101**, 1184 (1970).