

InBF₄, das erste komplexe Fluorid mit Indium(I)

H. Fitz und B. G. Müller*

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Justus-Liebig-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1996.

Inhaltsübersicht. InBF₄ wurde erstmals durch Umsetzung von metallischem Indium mit BF₃ und wasserfreier HF in Form farbloser, transparenter Einkristalle erhalten. Es kri-

stallisiert orthorhombisch, R. G. Pnma – D_{2h}¹⁶ (Nr. 62) mit a = 919,1(2), b = 577,1(1) und c = 737,0(2) pm, Z = 4 und ist isotyp zu KBF₄ bzw. damit dem Baryt-Typ.

InBF₄, the First Complex Fluoride with Indium(I)

Abstract. InBF₄ has been obtained for the first time by reaction of indium metal with anhydrous HF and BF₃ in form of colourless, transparent single crystals. It crystallizes orthorhombic, space group Pnma – D_{2h}¹⁶ (Nr. 62) with a = 919.1(2), b = 577.1(1) and c = 737.0(2) pm, Z = 4 and it is isotypic to KBF₄ respectively to baryt-typ.

Keywords: Indium(I) tetrafluoroborate; single crystal structure

1 Einleitung

Während zahlreiche Fluoride mit Tl^I seit langem bekannt sind, fehlen bislang derartige Angaben über die entsprechenden Verbindungen mit In^I oder Ga^I. Dies entspricht der eher allgemeinen Beobachtung, daß Fluorverbindungen – anders als die Verbindungen der übrigen Halogene – in hohen Oxidationsstufen meist leicht zugänglich sind, die Synthese solcher in niederen Valenzzuständen dagegen ausgesprochen schwierig ist oder bis heute gar erfolglos blieb. So kennt man beispielsweise noch immer keine binären oder komplexen Fluoride mit Cu^I, Au^I, In^I, Ga^I u. a.

Im Anschluß an die Darstellung einiger Fluorokomplexe mit V²⁺ und Ti²⁺ [1] wurden ähnliche Versuche, (d. h. die Stabilisierung niedriger Valenzzustände durch Einbau der betreffenden Kationen in vorgegebene, stabile Strukturtypen mit schwer reduzierbaren Partnern) zur Synthese von Verbindungen mit In^I bzw. Ga^I unternommen.

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. B. G. Müller
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
der Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Gießen

2 Darstellung von InBF₄

Auf Indiummetall (99,99%, Alfa Products) wurden unter trockenem Argon zunächst HF (über K₂NiF₆ getrocknet) und dann durch Tieftemperaturdestillation gereinigtes BF₃ bei T = –196 °C in einen PFA-Finger kondensiert. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich unter Gasentwicklung (H₂) ein farbloses Reaktionsprodukt. Nach Abpumpen von überschüssiger HF bzw. BF₃ erhielt man farbloses, teils mikrokristallines, teils einkristallines InBF₄. Nach Guinierdaten sind diese Proben einheitlich. InBF₄ ist luftempfindlich, es muß daher unter trockenem Schutzgas gehandhabt werden.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Nach Präzessionsaufnahmen (hk0, hk1, 0kl, 1kl) kristallisiert InBF₄ orthorhombisch. Die Auslöschungen 0kl (k + l = 2n), hk0 (h = 2n) verweisen auf die R. G. Pnma – D_{2h}¹⁶ (Nr. 62) bzw. Pna2₁ – C_{2v}⁹ (Nr. 33) mit a = 919,1(2), b = 577,1(1) und c = 737,0(2) pm, Z = 4. Die anschließenden Strukturberechnungen mittels zweier Datensätze (Raumtemperaturmessung, Tieftemperaturmessung bei T = –120 °C) bestätigen die zentrosymmetrische Aufstellung und damit die Isotypie zu KBF₄ bzw. BaSO₄. Die kristallographischen Daten bzw. Meßdaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt; den Abstandsrechnungen wurden die aus Guinier-de Wolff-

Tabelle 1 Kristallographische Daten von InBF_4

	Raumtemperaturmessung	Tieftemperaturmessung
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)	$\text{Pnma} - D_{2h}^{16}$ (Nr. 62)
Gitterkonstanten		
1) Guinier-Simon-Daten	a = 919,1(2) pm b = 577,1(1) pm c = 737,0(2) pm	
2) Vierkreisdiffraktometer	a = 921,4(8) pm b = 579,0(3) pm c = 739,7(6) pm	a = 913,7(3) pm b = 572,7(2) pm c = 734,9(2) pm
Röntgenographische Dichte	3,394 g/cm ³	3,482 g/cm ³
Zahl der Formeleinheiten	4	4
F (0 0 0)	360	360
Molares Volumen (röntgenographisch)	59,41 cm ³ /mol	57,90 cm ³ /mol
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos	unregelmäßig, farblos
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2)	Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED 2) T = -120 °C
Linearer Absorptionskoeffizient μ (MoK α)	5,98 mm ⁻¹	5,98 mm ⁻¹
Strahlung	MoK α ; $\lambda = 71,073$ pm	MoK α ; $\lambda = 71,073$ pm
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- und Lorentzkorrektur	Polarisations- und Lorentzkorrektur
Meßbereich	4,4 $\leq 2\theta \leq 60,29$ -12 $\leq h \leq 12$ -8 $\leq k \leq 8$ -10 $\leq l \leq 10$	4,4 $\leq 2\theta \leq 59,82$ -12 $\leq h \leq 12$ -8 $\leq k \leq 6$ -10 $\leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen $I_o(\text{hkl})$	5510	3719
Interner R-Wert	10,08%	15,19%
Lösungsverfahren	Patterson- und Differenzfouriersynthese	Patterson- und Differenzfouriersynthese
Nicht berücksichtigte Reflexe $I_o(\text{hkl})$	0	0
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	636	619
Anzahl der freien Parameter	34	34
Absorptionskorrektur	empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans)	keine
Gütefaktor	wR(F ²) = 10,39% R(F) = 4,55%	wR(F ²) = 10,88% R(F) = 5,45%
Max. und min. Restelektronendichte	1,52/-1,68 e/Å ³	1,72/-4,18 e/Å ³

Aufnahmen (Raumtemperaturmessung) bzw. Diffraktometerdaten (Tieftemperaturmessung) abgeleiteten Gitterkonstanten zu Grunde gelegt (vgl. auch Tab. 1).

4 Strukturdiskussion

Der Baryt-Typ ist gut bekannt. Dennoch wurde er wiederholt an verschiedener Stelle ausführlich diskutiert, vgl. z. B. [2], eine erneute, eingehende Beschreibung erübrigt sich. In Abb. 1 ist daher lediglich die Struktur (Projektion [010]) wiedergegeben. Da es sich hier um den ersten definierten Fluorokomplex mit In^{I} handelt, seien einige Punkte jedoch kurz zusammengefaßt:

1. Die Tieftemperaturmessung belegt, daß die großen Auslenkungsparameter bei Raumtemperatur auf thermische Effekte, nicht aber auf Fehlordnung bzw. die Abwesenheit von Symmetrieelementen (Spiegelebenen) zurückzuführen sind. Wie auch die übrigen Ergebnisse von Strukturberechnungen in $\text{Pna}2_1$ zeigen, ist InBF_4 damit nicht isotyp zu SmBeF_4 [3].

2. Alle interatomaren Abstände bzw. Winkel innerhalb des $[\text{BF}_4]^-$ Tetraeders (vgl. Tab. 2 und Tab. 3) sind mit $d(\text{B-F}) = 138\text{--}140$ pm bzw. Winkel von $\text{F-B-F} =$

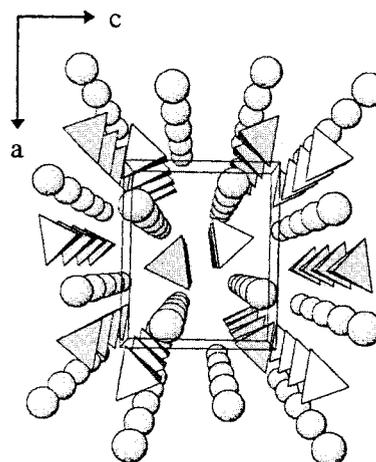


Abb. 1 InBF_4 , Projektion entlang [010]

109–111° von etwa der gleichen Größe, wie sie für KBF₄ bzw. auch RbBF₄ gefunden werden [4].

Tabelle 2 Abstände (in pm) des [BF₄]⁻ Tetraeders in InBF₄ der Tieftemperaturmessung, Werte in Klammern gelten für Raumtemperaturmessung

Abstand d(B-F)	F1(1)	F2(2)	F3(3)	F3(4)
B	138,0 (137,6)	138,2 (136,3)	139,8 (138,1)	139,8 (138,1)

Tabelle 3 Winkel des [BF₄]⁻ Tetraeders in InBF₄ der Tieftemperaturmessung, Werte in Klammern gelten für Raumtemperaturmessung

Winkel F-B-F	F2(2)	F3(3)	F3(4)
F1(1)	111,3 (111,2)	108,9 (108,3)	108,9 (108,3)
F2(2)		109,6 (110,1)	109,6 (110,1)
F3(3)			108,3 (108,8)

Tabelle 4 Lageparameter und „anisotrope Temperaturfaktoren“ (Å²) von InBF₄ der Tieftemperaturmessung, Standardabweichung zweite Zeile

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
In	4c	,18569 ,00004	1/4	,16638 ,00006	,0238 ,0004	,0279 ,0003	,0283 ,0004	0	-,0011 ,0002	0
B	4c	,0622 ,0008	1/4	,6883 ,0009	,030 ,004	,023 ,003	,029 ,004	0	-,002 ,002	0
F1	4c	,1728 ,0005	1/4	,5605 ,0007	,057 ,003	,039 ,002	,035 ,003	0	,016 ,002	0
F2	4c	-,0740 ,0005	1/4	,6066 ,0008	,040 ,003	,057 ,003	,064 ,004	0	-,023 ,003	0
F3	8d	,0766 ,0003		,7982 ,0005	,043 ,002	,028 ,002	,043 ,002	,009 ,001	,003 ,002	,001 ,001

Der „anisotrope Temperaturfaktor“ hat die Form: $T_{\text{anis}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Tabelle 5 Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN und MeFIR (pm), Koordinationszahlen (C.N.) und Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder von InBF₄ der Tieftemperaturmessung

	F(1)	F(2)	F(3)	C.N.	ECoN ^{a)}	MeFIR ^{a)}
In	3/3 289,9 2×323,7	3/3 297,4 2×346,8	6/3 2×294,1 2×296,7 2×309,8	12	10,8	170,0
B	1/1 138,0	1/1 138,2	2/1 2×139,8	4	3,9	5,96
C.N.	4	4	4			
ECoN ^{b)}	3,7	3,2	3,9			
MeFIR ^{b)}	134,8	138,1	131,7			

a) nur F⁻ als Liganden; b) nur Kationen als Liganden
Als Startwerte dienten r(F⁻) = 133 pm, r(In⁺) = 132 pm; r(B³⁺) = 23 pm.

3. Indium(I) ist irregulär von 12 nächsten F⁻ in Abständen von d(In-F) = 291–346 pm umgeben (vgl. Abb 2). Allerdings belegt der ECoN-Wert von 10,8, daß die beiden F⁻ im Abstand von d(In-F) = 346 pm (ECoN-Beiträge 0,341) dabei eher willkürlich der Koordinationssphäre zugeordnet sind. Mit einem Ionen-

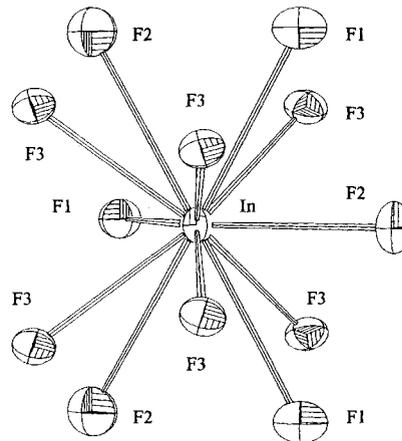


Abb. 2 Koordinationssphäre um In⁺

Tabelle 6 MAPLE-Werte für InBF_4

	MAPLE (binär) [kcal/mol]	MAPLE (ternär) [kcal/mol]	Abweichung
InBF_4	2150,6	2143,7 ^{a)}	0,32%

^{a)} MAPLE-Wert der InBF_4 -Tiefemperaturparameter
Die MAPLE-Werte wurden unter der Annahme berechnet, daß das noch unbekanntes „InF“ dem NaCl-Typ entspricht (R.G. Fm3m, $a = 604$ pm, MAPLE-Wert: 190,4 kcal/mol), während der Wert für BF_3 (1960,2 kcal/mol) aus der Differenz der MAPLE-Werte von RbBF_4 (2165,4 kcal/mol) und RbF (205,2 kcal/mol) erhalten wurde. Die daraus resultierende Abweichung von 0,32% belegt die Güte der Strukturbestimmung.

radius von $r = 166$ pm ist In^+ bemerkenswert groß und damit zwischen Cs^+ (mit $r = 187$ pm), Tl^+ (mit $r = 167$ pm) einerseits und Rb^+ ($r = 164$ pm) einzuordnen (alle Werte wurden für die entsprechenden Tetrafluoroborate für Raumtemperatur nach dem Konzept MeFIR [5] berechnet). Ähnlich wie in komplexen Fluoriden mit Pb^{2+} (Schrägbeziehung) ist auch hier ein sterischer Einfluß des freien Elektronenpaares nicht zu beobachten.

5 Schlußbemerkung

Im Anschluß an die gezielte Synthese von InBF_4 lag es nahe:

1. InBF_4 thermisch abzubauen, um so noch unbekanntes InF zu erhalten. Erste Versuche hierzu (ein-

mal mittels DTA und Thermogravimetrie, zum anderen im offenen Ta-Rohr bei $p \approx 10^{-3}$ bar, $T \approx 100$ °C, $t \approx 6$ d) führten bislang nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Die grauen Produkte enthielten nach Guinier-Aufnahmen metallisches Indium. Daneben aber konnten weder InF_3 noch ein der Hoch- oder Raumtemperaturform von TlF oder dem NaCl-Typ entsprechendes Indium(I)fluorid eindeutig nachgewiesen werden. Ferner ließen sich die Reflexe in ihrer Abfolge auch nicht den zu TlF_2 (= TlTlF_4) bzw. Tl_2F_3 (= Tl_3TlF_6) isotypen Varianten „ InF_2 “ bzw. „ In_2F_3 “ zuordnen.

2. Entsprechende Versuche mit Gallium durchzuführen. Das unter vergleichbaren Bedingungen isolierte farblose Produkt enthielt neben Resten von metallischem Gallium sowie GaF_3 noch zusätzliche, bislang nicht identifizierbare Produkte (Guinieraufnahmen). Mit weiteren Untersuchungen hierzu sowie Versuchen zu Synthesen von InMF_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) unter ähnlichen Bedingungen sind wir z. Z. noch beschäftigt.

Literatur

- [1] H. Bialowons, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1187.
- [2] J. Arlt, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 321.
- [3] J. Köhler, J.-H. Chang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 179.
- [4] M. J. R. Clark, H. Lynton, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 2579.
- [5] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.