Die Struktur des $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ions im $\text{K}_2\text{Na}[\text{TiF}_6]$

P. BURKERT, H. P. FRITZ und G. STEFANIAK

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 23 b, 872—873 [1968]; eingegangen am 20. Januar 1968)

Aus den FIR- und ^{19}F -Breitlinien-KMR-Spektren sowie der magnetischen Suszeptibilität folgt für das $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ion im $\text{K}_2\text{Na}[\text{TiF}_6]$ die Struktur eines gestauchten Oktaeders.

Nach dem Theorem von JAHN und TELLER wird sich die Elektronenstruktur des Ti(III) -Ions in kubischen Ligandenfeldern verzerren. Ein Komplex $[\text{Ti}^{III}\text{L}_6]$ sollte daher nicht oktaedrisch, sondern etwa tetragonal oder trigonal gebaut sein. Wie das Termschema (Abb. 1) zeigt, spalten für den Fall einer tetragonalen Komponente des Ligandenfeldes (D_{4h} -Symmetrie) sowohl der ${}^2\text{T}_{2g}$ - als auch der ${}^2\text{E}_g$ -Term auf. Im Fall einer trigonalen Feldkomponente (D_{3d} -Symmetrie) spaltet nur der dreifach bahnentartete Grundterm des „ursprünglich“ oktaedrischen Ligandenfeldes auf.

Abb. 1. Term-aufspaltungen eines oktaedrischen d^1 -Systems in tetragonalem bzw. trigonalem Ligandenfeld.

Dementsprechend wurden bereits früher im Elektronenspektrum des $\text{K}_2\text{Na}[\text{TiF}_6]$ zwei Banden bei 18 900 und 16 000 cm^{-1} beobachtet¹, d. h. der angeregte ${}^2\text{E}_g$ -Term ist aufgespalten und man kann eine trigonale Symmetrieverzerrung ausschließen. Eine röntgenographische Strukturuntersuchung ergab jedoch, daß das $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ion im Kristall auf einem oktaedrischen Gitterplatz gefunden wird². In Analogie zu der von meh-

rerer anderen $\text{K}_2\text{Na}[\text{MF}_6]$ - und $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ -Komplexen bevorzugt eingenommenen Kryolith-Struktur, $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{X}_6$ ³, darf diese Struktur sicherlich auch für $\text{K}_2\text{Na}[\text{TiF}_6]$ und das früher untersuchte $(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_6]$ ⁴ angenommen werden.

Abb. 2. Kryolith-Gitter $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{X}_6$.

Wegen der regulären Anordnung der Nachbarionen kann dann aber kein Kristallfeldeinfluß tetragonaler oder trigonaler Symmetrie auf das $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ion einwirken. Offensichtlich ist dann die gegebenenfalls zur Verzerrung der Elektronenstruktur nach D_{4h} parallel auftretende Symmetrierniedrigung des komplexen Ions so schwach, daß sie röntgenographisch nicht mehr nachweisbar ist.

Daher schien es besonders lohnend, mittels spektroskopischer Methoden die Symmetrie der Atomlagen im $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ion zu bestimmen, und somit erstmals die Nachweisempfindlichkeit der röntgenographischen und der spektroskopischen Symmetriestimmungen bei einer Jahn-Teller-verzerrten Struktur zu vergleichen.

Zunächst ergab sich für $\text{K}_2\text{Na}[\text{TiF}_6]$ auf der Gouy-schen Waage ein $\mu_{\text{eff}} = 1,79$ BM bei Raumtemperatur, d. h. praktisch der reine Spinwert für ein ungepaartes Elektron. Das Fehlen eines Bahnmomentbeitrages zeigt also, daß der Grundzustand nicht wie im oktaedrischen Ligandenfeld dreifach bahnentartet ist.

Eine tatsächliche Verzerrung der Anordnung der Fluorliganden im $\text{K}_2\text{Na}[\text{TiF}_6]$ aus der oktaedrischen Lage heraus, ließ sich an Hand des IR-Spektrums der Verbindung nachweisen. Für die auf Grund des oben Erwähnten in Frage kommende Struktur des $[\text{TiF}_6]^{3-}$ -Ions mit D_{4h} -Symmetrie sind nach den spektroskopischen Auswahlregeln 5 IR-aktive Normalschwingungen zu erwarten, im Gegensatz zu nur zwei nach O_h . Das IR-Spektrum, Tab. 1, zeigt deutlich eine Aufspaltung der beiden T_{1u} -Schwingungen des Oktaeders (515 und 506 cm^{-1} , bzw. 235 und 226 cm^{-1}); die fünfte Bande stammt aus der im „Oktaeder“-IR-inaktiven T_{2u} -Schwingung (294 cm^{-1}).

Damit ist der $[\text{TiF}_6]$ -Gruppierung eine D_{4h} -Symmetrie zuzuordnen, da die Alternative der D_{3d} -Symmetrie an Hand des Elektronenspektrums ausgeschlossen werden muß.

¹ H. D. BEDON, S. M. HORNER u. S. Y. TYREE JR., Inorg. Chem. 3, 647 [1964].

² K. KNOX, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in loc. cit.¹.

³ Vgl. etwa: A. F. WELLS, „Structural Inorganic Chemistry“, Clarendon Press, Oxford 1962, S. 369.

⁴ H. L. SCHLÄFER u. H. P. FRITZ, Spectrochim. Acta [London] 23 A, 1409 [1967].

	D_{4h}	Zuordnung nach	O_h
552 w—m	—		—
515 s, br	E_u		T_{1u}
506 s, sh	A_{2u}		
294 m	E_u	—	(T_{2u})
235 s, br	E_u		T_{1u}
226 m, sh	A_{2u}		
146 s, br	Gitterschwingungen		
136 w, br			

Tab. 1. FIR-Spektrum des $K_2Na[TiF_6]$ in polykristalliner Probe.

Innerhalb der D_{4h} -Symmetrie bleibt dann aber noch ungeklärt, ob eine Stauchung oder Streckung des „Oktaeders“ vorliegt. Diese Frage läßt sich auf Grund des ^{19}F -Breitlinien-KMR-Spektrums, Abb. 3, beantworten.

Abb. 3. ^{19}F -Breitlinien-KMR-Spektrum von $K_2Na[TiF_6]$.

In ihm beobachtet man eine Verschiebung des Schwerpunktes des Resonanzsignals um 1,8 Gauß nach tieferen Feldern, bezogen auf einen C_6F_6 -Standard, wie es die Kontaktverschiebung dieser paramagnetischen Verbindung erwarten läßt. Das unsymmetrische Signal resultiert aus der Überlagerung zweier Absorptionen im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:2. Damit ist zunächst eine Struktur mit D_{3d} -Symmetrie und gleichen Ti-F-Abständen auszuschließen. Die Aufspaltung des ^{19}F -Signals ist wegen der gemessenen Linienform nicht auf einen anisotropen Abschirmungstensor zurückzuführen⁵. Das schwächere, den beiden axialen Fluoratom zuzuordnende Signal ist gegenüber dem stärkeren Signal der vier äquatorialen F-Atome um 4 Gauß nach tieferen Feldern verschoben. Daraus folgt, daß die axialen Fluorliganden näher am paramagnetischen Zentrum, dem Ti(III)-Ion, angeordnet sind. Das bedeutet, daß das $[TiF_6]^{3-}$ -Ion im $K_2Na[TiF_6]$ die Gestalt eines gestauchten Oktaeders aufweist.

Die Darstellung von $K_2Na[TiF_6]$ erfolgte durch langsames Zufließenlassen einer verdünnten wäßrigen $TiCl_3$ -Lösung zu einer mit HF neutralisierten Lösung aus KF und NaF im Molverhältnis 2:1. Die Fluoride waren dabei in zwei- bis dreifachem Überschuß vorhanden. Das FIR-Spektrum wurde mit einem IR-11-Spektrometer der Fa. Beckman Instruments, das ^{19}F -KMR-Spektrum mit einem VF 16 der Fa. Varian Associates aufgenommen. Über weitere, umfassende Untersuchungen dieses Systems wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, ermöglichte diese Arbeit durch Überlassung des Breitlinien-KMR-Spektrometers und durch finanzielle Unterstützung des einen von uns (P. B.). Ein Teil der Arbeit wurde durch die Scientific Affairs Division der NATO, Brüssel, unterstützt. Für alles sei herzlich gedankt.

⁵ Vgl. R. BLINC, V. MARINKOVIČ, E. PIRKMAJER, I. ZUPANČIČ u. S. MARIČIČ, J. chem. Physics **38**, 2474 [1963].