

## Zur Kenntnis der thermischen Zersetzung von Ammoniumhexafluoroscandiat, -titanat, -vanadat und -chromat

Untersuchungen der Fluoro-metallate(III), 5. Mitt.\*

Von

**P. Bukovec und J. Šiftar**

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Februar 1974)

*Fluoro Metallates(III), V: The Investigation of Thermal Decomposition of Ammonium Hexafluoro-scandate, -titanate, -vanadate, and -chromate*

Thermal analysis supported by kinetic calculations was applied exhaustively to these compounds.

Under dynamic conditions, tetrafluorometallates(III), which as intermediates, could not be isolated, for the first three compounds. In each case, the final step was the pure metal(III) fluoride.

Ammonium hexafluorochromate(III) decomposed directly to the pure chromium(III) fluoride. The decomposition rate of all compounds slowed down towards the end, probably for kinetic reasons.

Polymorphic transitions of ammonium hexafluorotitanate(III) were observed at 35 and 100 °C. Ammoniumhexafluoroscandate(III) underwent polymorphic transition at 47 °C. The decomposition patterns for all these compounds were similar. Conditions for the preparation of pure ammonium tetrafluorometallates(III) of Sc, Ti and V are described.

Die thermische Zersetzung der Ammoniumfluorometallate(III) wurde bis jetzt nur wenig untersucht.

Als einzige Verbindung aus der ersten Periode der Übergangselemente ist Ammoniumhexafluoroferrat, von *Shinn* und Mitarb.<sup>1</sup>, untersucht, welche zwei reine Phasen, u. zw. Ammoniumtetrafluoroferrat und Eisen(III)-fluorid, isolierten. Vom Ammoniumhexafluoroscandiat berichtet *Hajek*<sup>2</sup>, daß es zwischen 260 und 350 °C in Ammoniumtetrafluoroscandiat übergeht, das zwischen 350 und 440 °C Scandium(III)-fluorid bildet. *Sturm*

\* 4. Mitt.: Mh. Chem. **104**, 194 (1973).

und *Sheridan*<sup>3</sup> haben beim Erwärmen von Ammoniumhexafluorovanadat in inerte Atmosphäre auf 500—600 °C Vanadium(III)-fluorid erhalten. *Sturm*<sup>4</sup> auf ähnliche Weise Chrom(III)-fluorid bei 450—500 °C. In unserer Untersuchung über den thermischen Abbau von Ammoniumhexafluoroaluminat, -gallat und -indat haben wir festgestellt, daß die Zersetzung zu Ammoniumtetrafluorometallaten und reinen Metall(III)-fluoriden führt<sup>5</sup>. Der ähnliche Verlauf der Zersetzung wurde auch durch kinetische Berechnungen belegt.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir die Verhältnisse bei den Verbindungen einiger Übergangselemente feststellen, bei welchen die Ammoniumhexafluorometallate(III) bekannt sind.

### Experimenteller Teil

Alle Verbindungen wurden aus wäßr. Lösungen der entsprechenden Metall(III)-fluoride und von  $\text{NH}_4\text{F}$  nach *Ivanov-Bmin*<sup>6</sup> für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ , *Nassiff* und Mitarb.<sup>7</sup> für  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ , *Passerini* und *Pirani*<sup>8</sup> für  $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$  und *Teich* und *Baumgürtel*<sup>9</sup> für  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$  hergestellt. Die Produkte wurden im Vakuumexikator über festem  $\text{NaOH}$  getrocknet und analytisch und durch Röntgen-Pulveraufnahmen kontrolliert; sie erwiesen sich als rein.

Für thermoanalytische Messungen wurde der von *Wiedemann*<sup>10</sup> beschriebene Mettler-Thermoanalyzer mit einem kombinierten *TG*- und *DTA*-Tiegelträger (TD 1) mit Platintiegeln benutzt. Versuchsbedingungen: HT-Ofen, Aufheizgeschwindigkeit 0,5, 1, 2, 4, 6, 10 °C/min, im Argonstrom (5 l/Stde.), Einwaage 100 mg; die gleiche Einwaage von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Vergleichssubstanz bei den *DTA*-Messungen, Meßbereiche für den TD 1 Tiegelträger *TG* 100 mg, *DTG* 5 mg/min und *DTA* 100  $\mu\text{V}$ . Alle Einwaagen wurden vor der Messung 1 Min. vibriert. Reine Zwischen- und Endphasen wurden auch in einem Rohrofen unter isothermen Bedingungen hergestellt (Digital-Regulator, Mettler TM 16).

Die angewendeten analytischen und röntgenographischen Methoden bzw. Geräte sind in Mitteilung<sup>11</sup> angegeben.

### Ergebnisse

Abb. 1 zeigt als Beispiel eine der aufgenommenen *TG*- und *DTG*-Kurven für  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ . In der ersten Stufe der Zersetzung entsteht Ammoniumtetrafluoroscandat, in der zweiten eine Mischung von  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  und  $\text{ScF}_3$ , in der dritten Scandium(III)-fluorid. Die erwähnten Stufen sind nur auf der *DTG*-Kurve sichtbar; aus der thermogravimetrischen Kurve kann man aber einen Schluß auf Zersetzung in *einer* Stufe ziehen. Umfangreiche Versuche des isothermen Abbaus bei tieferen Temperaturen zeigen, daß das Tetrafluoroscandat durch Erwärmen auf 130 °C während drei Wochen isolierbar ist. Diese Verbindung zeigt die gleiche Röntgenpulveraufnahme wie die aus der wäßr. Lösung isolierte<sup>6</sup>. Bei 150 °C zerfällt  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  schon merklich (etwa 0,5%/24 Stdn.). Das Temperaturintervall (260—350 °C), das für die Entstehung von  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  von *Hajek*<sup>2</sup> gegeben wurde, ist — wie auch aus der Abb. 1 ersichtlich — nur der Bereich der Entstehung von  $\text{NH}_4\text{ScF}_4$  unter dynamischen Bedingungen, nicht aber der Bereich, in dem

die Verbindung stabil ist. Die Temperaturen der *DTG*-Effekte sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°/min erhaltene *TG*- und *DTG*-

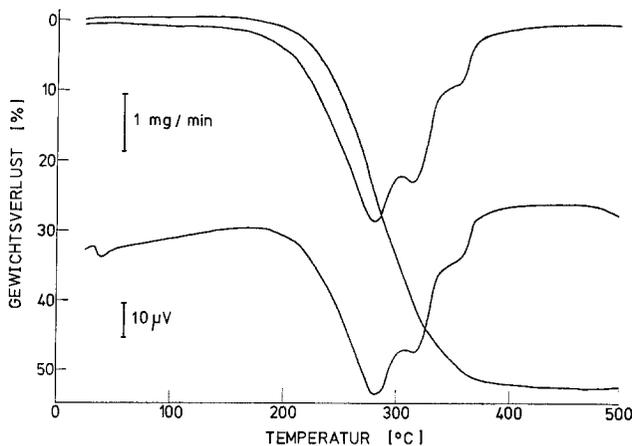


Abb. 1. Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ . Argonatmosphäre, Einwaage 100,0 mg, Aufheizgeschwindigkeit 6°/min

Tabelle 1. Temperaturen der *DTG*-Peaks für die Zersetzungen der Ammoniumhexafluorometallate

	Aufheiz- geschwindigkeit (°C/min)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)
$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$	10	293	330	365
	6	280	315	355
	4	273	300	332
	0,5	228	245	
$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$	10	320	390	440
	6	305	370	420
	4	302	365	407
$(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$	10	390	538	
	6	375	530	
	4	368	523	
	2	347	515	
	0,5	310	493	

Kurven für Ammoniumhexafluorotitanat sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die *TG*-Kurve zeigt eine Zersetzung in drei Stufen, die auch bei kleinen Aufheizgeschwindigkeiten (0,5°/min) nicht wesentlich besser trennbar sind. In der ersten Stufe entsteht  $\text{NH}_4\text{TiF}_4$ , welches in etwa 10 Tagen bei

170 °C (in Argon) rein entsteht. In der nächsten Stufe beginnt die Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{TiF}_6$  zu  $\text{TiF}_3$ . Noch vor dem Ende dieses Abbaus beginnt aber  $\text{NH}_4\text{TiF}_6$  zu sublimieren. Außer Röntgenpulveraufnahmen der

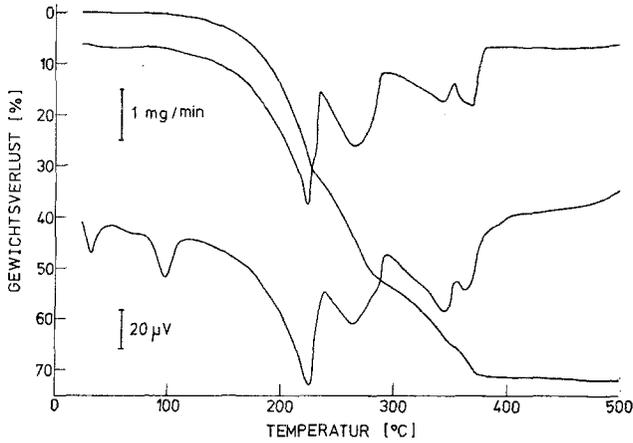


Abb. 2. Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$ . Argon-atmosphäre, Einwaage 100,0 mg, Aufheizgeschwindigkeit 4°/min

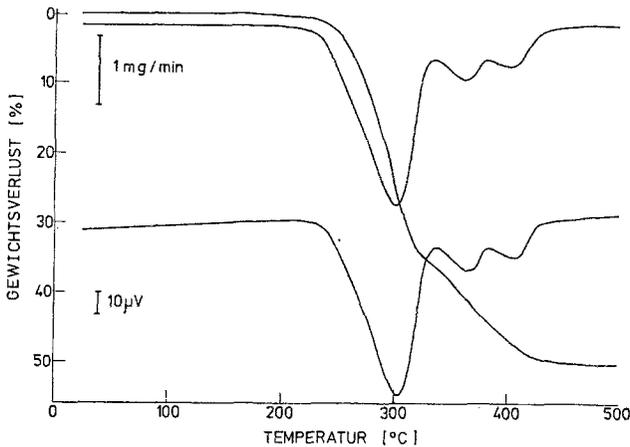


Abb. 3. Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von  $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ . Argon-atmosphäre, Einwaage 100,0 mg, Aufheizgeschwindigkeit 4°/min

violetten Substanz, die sich an kalten Wänden des Ofens abscheidet, bestätigt dies auch die Gewichtsabnahme bei dynamischen Messungen. Diese Gewichtsverluste sind etwa 20% größer als die theoretischen und ver-

größern sich mit der Verringerung der Aufheizgeschwindigkeit. Wenn man einen der zwei letzten *DTG*-Effekte der Sublimation von  $\text{NH}_4\text{TiF}_6$  zuschreibt, bekommt man das gleiche Bild wie bei der Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ . Die Temperaturen der *DTG*-Peaks und die Gewichtsabnahmen für die Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$  in Argon sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die *TG*- und *DTG*-Kurven für die thermische Zersetzung von Ammoniumhexafluorovanadat in Argonatmosphäre bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  zeigt Abb. 3. Aus der thermogravimetrischen Kurve sieht man deutlich die Entstehung einer Zwischenphase, die dann (langsamer) weiter zerfällt. Diese Phase ist  $\text{NH}_4\text{VF}_4$ , als Endprodukt entsteht aber  $\text{VF}_3$ . Obwohl mit der zweiten Stufe zwei *DTG*-Effekte verbunden sind, entsteht in diesem Temperaturbereich keine neue Phase, sondern nur ein Gemenge von  $\text{NH}_4\text{VF}_4$  und  $\text{VF}_3$ .

Tabelle 2. Temperaturen der *DTG*-Peaks und Gewichtsverluste für die Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$

Aufheizgeschwindigkeit ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_3$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_4$ ( $^\circ\text{C}$ )	Gewichtsverlust (%)
6	230	275	350	370	71,3
4	225	265	345	367	71,8
2	208	247	320	350	73,1
0,5	170; 178	215	285	330	77,6

$\text{NH}_4\text{VF}_4$  kann man isotherm bei  $170^\circ\text{C}$  durch 10täg. Erhitzen in Argon darstellen. Die Temperaturen der *DTG*-Peaks sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Die thermische Zersetzung von  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$  zeigt Abb. 4. Diese Verbindung unterscheidet sich von den anderen untersuchten Verbindungen durch direkten Abbau zu  $\text{CrF}_3$ . Der erste *DTG*-Peak spaltet sich auch bei einer Aufheizgeschwindigkeit von  $0,5^\circ/\text{min}$  nicht. Der zweite kleinere *DTG*-Peak ist, ähnlich wie in den vorherigen Fällen, nicht mit der Entstehung einer neuen Phase verbunden. Die Temperaturen der *DTG*-Effekte zeigt Tab. 1.

Auf den Abb. 1—4 sind auch die simultan mit den *TG*-Kurven aufgenommenen *DTA*-Kurven wiedergegeben. Alle Effekte sind endotherm und die Temperaturen der *DTA*-Peaks sind mit den Temperaturen der *DTG*-Peaks (in den Grenzen  $1^\circ\text{C}$ ) gleich.  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  hat einen zusätzlichen endothermen Effekt bei  $47^\circ\text{C}$ , den wir dem Übergang der tetragonalen in die kubische Struktur zuschreiben. Bode und Voss<sup>12</sup> sprechen nur über Tief- und Hoch-Temperatur-Modifikationen, über die Umwandlungstemperatur machen sie keine Angaben, sondern geben nur an, daß es einmal durch Auskristallisieren bei erhöhter Temperatur gelungen ist, die kubische (Hoch-Temperatur-)Form zu erhalten.  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$  hat neben den *DTA*-Peaks, die parallel mit den *DTG*-Peaks verlaufen, noch zwei endotherme Effekte bei  $35$  und  $100^\circ\text{C}$ , die nicht mit Gewichtsverlust verbunden sind; man kann sie also enantiotropen Phasenumwandlungen zu-

schreiben. Eine Polymorphie von  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$  ist in der Literatur noch nicht erwähnt. Zur Zeit befassen wir uns eingehender mit dieser Frage.

Kinetische Berechnungen waren nur für die erste Stufe, daß heißt für den Zerfall von Ammoniumhexafluorometallat zu Tetrafluorometallat erfolgreich. Eine Ausnahme ist  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ , das direkt zu  $\text{CrF}_3$  zerfällt. Für die kinetischen Berechnungen nach der Methode von *Freeman* und *Carroll*<sup>13</sup> wurden die bei allen angegebenen Aufheizgeschwindigkeiten erhaltenen exper. Daten verwendet (Tab. 3).

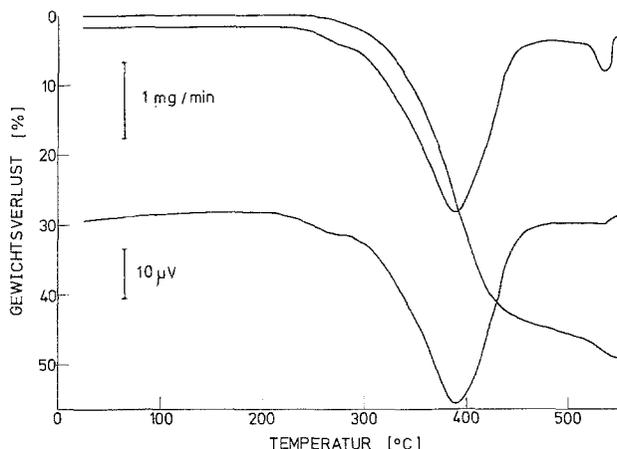


Abb. 4. Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ . Argonatmosphäre, Einwaage 100,0 mg, Aufheizgeschwindigkeit  $10^\circ/\text{min}$

Tabelle 3. Resultate der kinetischen Berechnungen der Zersetzung von Ammoniumhexafluorometallaten

	Aktivierungsenergie $E$ (kcal/Mol)	Reaktionsordnung $n$
$(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$	16,8—18,0	0,64—0,72
$(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_6$	13,0—15,2	0,33—0,54
$(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$	22,0—25,7	0,70—1,00
$(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$	16,9—20,2	0,44—0,64

### Diskussion

Von den untersuchten Verbindungen zeigen drei, und zwar Ammoniumhexafluoroscandat, -titanat und -vanadat, eine ziemliche Gleichförmigkeit bei der thermischen Analyse. Bei allen entstehen als erste Produkte Ammoniumtetrafluorometallate. Der Verlauf der thermischen Zersetzung von Ammoniumhexafluorotitanat ist wegen

der Sublimation von  $\text{NH}_4\text{TiF}_6$  etwas komplizierter als bei den anderen. Die Abgabe des letzten Mols  $\text{NH}_4\text{F}$  verläuft stufenweise, aber die Röntgenpulveraufnahmen zeigen keine neue Phase. Ammoniumhexafluorochromat zerfällt direkt zu Chromtrifluorid, doch merkt man auch in diesem Fall am Ende einen langsameren Abbau. Ähnliche Beobachtungen haben wir schon bei dem thermischen Abbau von Ammonium-Tetrafluoro-Metallaten(III), ( $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}$  oder  $\text{In}$ ) gemacht und den topochemischen Faktoren zugeschrieben. Wir sind der Meinung, daß auch in diesen Fällen kinetische Störungen wegen der Verwandtschaft der ortsgelassenen Phasen eine große Rolle spielen.

Es sei noch bemerkt, daß auch alle kinetischen Berechnungen für die thermische Zersetzung von Ammoniumhexafluorometallaten(III), die in der vorliegenden Arbeit und in <sup>5</sup> durchgeführt wurden, die Verwandtschaft dieser Verbindungen bestätigen. Wahrscheinlich ist die Abspaltung und Sublimation von Ammoniumfluorid mit einigen kinetischen Störungen der Hauptfaktor.

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

### Literatur

- <sup>1</sup> D. B. Shinn, D. S. Crockett und H. H. Haendler, Inorg. Chem. **5**, 1927 (1966).
- <sup>2</sup> B. Hajek, Z. Chem. **5**, 341 (1965).
- <sup>3</sup> B. I. Sturm und C. W. Sheridan, Inorg. Syn. **7**, 87 (1963).
- <sup>4</sup> B. I. Sturm, Inorg. Chem. **1**, 665 (1962).
- <sup>5</sup> P. Bukovec und J. Šiftar, Proc. 3rd International Conference on Thermal Analysis, Davos, 1971, Vol. 2, S. 321. Basel: Birkhäuser. 1972.
- <sup>6</sup> B. N. Ivanov-Emin, T. N. Susanina und A. I. Ežov, J. Neorg. Him. **12**, 23 (1967).
- <sup>7</sup> P. J. Nassiff, T. W. Couch, W. E. Hatfield und J. E. Villa, Inorg. Chem. **10**, 368 (1971).
- <sup>8</sup> L. Passerini und R. Pirani, Gazz. Chim. Ital. **62**, 279 (1932).
- <sup>9</sup> I. Teich und E. Baumgärtel, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 279, 285 (1971).
- <sup>10</sup> H. G. Wiedemann, Chemie — Ing. Techn. **36**, 1105 (1964).
- <sup>11</sup> J. Šiftar und P. Bukovec, Mh. Chem. **101**, 1184 (1970).
- <sup>12</sup> H. Bode und E. Voss, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 1 (1957).
- <sup>13</sup> E. S. Freeman und B. Carroll, J. Phys. Chem. **62**, 394 (1958).

Prof. Dr. J. Šiftar  
Laboratorium für Anorganische Chemie  
Universität Ljubljana  
Murnikova 6  
YU-61001 Ljubljana  
Jugoslawien