

## *Kurze Mitteilung*

# Untersuchungen der Hydroxylammonium-Aluminate

Milena Pintarič<sup>a</sup>, Svetozar Miličev<sup>b</sup> und Bogdan Volavšek<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Technische Fakultät, Universität Maribor, Yu-62000 Maribor,

<sup>b</sup>Institut „Jožef Stefan“, Yu-61000 Ljubljana, Jugoslawien

### Investigations of the Hydroxylammonium-Aluminates (Short Commun.)

**Summary.** Two microcrystalline phases have been isolated from aqueous solutions:  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$  (A) and  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (B). They crystallize in the orthorhombic system with cell parameters for A:  $a = 6.475(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.295(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.827(5) \text{ \AA}$ , and for B:  $a = 7.003(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.489(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.745(5) \text{ \AA}$ . The Hydroxylammonium-aluminates were characterized by vibrational spectroscopy and their thermal decomposition studied by DSC and TG analysis.

**Keywords.**  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$ ,  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Hydroxylammonium-compounds; Fluoroaluminates; Thermal decomposition.

### Einleitung

Hydroxylamin ist in der Natur z. B. im Seewasser in Spuren vorhanden. Es ist unbeständig und zersetzt sich zu  $\text{N}_2\text{O}$  [1]. Hydroxylammonium-Verbindungen sind beständiger als freies Hydroxylamin. In der Literatur fanden wir nur wenige Angaben über Hydroxylammonium-Fluormetalate [2–6], über Hydroxylammonium-Aluminate wurde noch nicht berichtet. Wir untersuchten das System  $\text{AlF}_3 - \text{NH}_2\text{OH} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  und isolierten aus wäßrigen Lösungen zwei mikrokristalline Phasen:  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$  und  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten Aluminium Metall (purum) und Hydrogenfluorid (40%, zur Analyse) der Firma Kemika Zagreb. Das verwendete Hydroxylamin-hydrochlorid stammte von der Firma Fluka.

Hydroxylamin wurde aus Hydroxylammoniumchlorid nach Umsetzung mit Na-Ethylat isoliert [7] und in der Lösung in Ethylalkohol weiter verwendet.  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde durch Auflösen von Al-Folie in 15% HF hergestellt und im Eiskasten auskristallisiert [8].

Aluminiumfluorid wurde in Flußsäure gelöst und nach Zugabe von alkoholischer Hydroxylamin-Lösung bei Zimmertemperatur in einer Platinschale bis zur Kristallisation eingedampft. Die Produkte wurden auf einer Teflonnutsche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über festem NaOH getrocknet. Das Verhältnis  $\text{Al} : \text{NH}_2\text{OH} : \text{F}^-$  wurde variiert. In den Produkten wurde Hydroxylamin volumetrisch

mit  $\text{KMnO}_4$  [9] und Fluor nach Pietzka und Ehrlich [10] bestimmt. Aluminium wurde gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin bestimmt [11].

Von den isolierten Produkten wurden IR-Spektren in Nujol mit einem Perkin-Elmer-Gerät FTIR-1710 aufgenommen. Röntgenographische Untersuchungen wurden mit einer Guinier-de Wolff-Kammer ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) durchgeführt. Die Röntgenpulveraufnahmen wurden mit NaCl geeicht und mit Programmen nach Haendler [12] indiziert. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der Kleinsten Quadrate errechnet. Die thermische Zersetzung der isolierten Produkte wurde mit dem TA 3000-System der Firma Mettler untersucht. Die Thermische Analyse wurde in der Atmosphäre von Stickstoff (200 ml/min) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

Variationen der Versuchsbedingungen führten im System  $\text{AlF}_3 - \text{NH}_2\text{OH} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  zu zwei Produkten. Beim Molverhältnis  $\text{Al} : \text{NH}_2\text{OH} : \text{F}$  gleich  $1 : 4.9 : 22.7$  kristallisiert die Verbindung  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$  aus, mit den Analysenwerten:  $\text{NH}_2\text{OH} = 33.3\%$  (ber. 34.76),  $\text{Al} = 14.4\%$  (ber. 14.20),  $\text{F} = 52.1\%$  (ber. 49.98) und beim Molverhältnis  $1 : 1.4 : 8.8$  die Verbindung  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit den Analysenwerten:  $\text{NH}_2\text{OH} = 21.8\%$  (ber. 21.30),  $\text{Al} = 17.5\%$  (ber. 17.40),  $\text{F} = 49.8\%$  (ber. 49.02),  $\text{H}_2\text{O} =$  (aus der Differenz)  $10.9\%$  (ber. 11.62).

Die isolierten Verbindungen wurden mit Pulveraufnahmen röntgenographisch untersucht, um ihre Identität zu beweisen. Die indizierten Röntgenogramme sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Die Röntgenogramme beider Verbindungen wurden orthorhombisch indiziert, die errechneten Gitterkonstanten sind für  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$ :  $a = 6.475 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.295 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.827 \pm 0.005 \text{ \AA}$  und für  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $a = 7.003 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.489 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.745 \pm 0.005 \text{ \AA}$ .

Die IR-Spektren der isolierten Verbindungen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Der Vergleich mit einigen in der Literatur beschriebenen Hydroxylammonium-Verbindungen:  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{UF}_5$  [5],  $\text{NH}_2\text{OH} - \text{HF}$  [13] und  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  [14] bestätigt die Existenz von  $\text{HN}_3\text{OH}^+$ -Ionen. Die Unterschiede in der Auf-

**Tabelle 1.** Pulveraufnahme von  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$

<i>h k l</i>	<i>d (exp.)</i>	<i>d(ber.)</i>	<i>I</i>	<i>h k l</i>	<i>d(exp.)</i>	<i>d(ber.)</i>	<i>I</i>
0 1 1	6.042	6.049	10	3 0 1	2.114	2.117	6
0 0 2	5.411	5.413	9	1 3 2	2.100	2.098	3
0 2 0	3.642	3.647	8	1 2 4	2.061	2.060	1
0 0 3	3.596	3.609	2	3 0 2	2.004	2.005	1
0 1 3	3.239	3.235	10	2 3 0	1.947	1.944	4
2 0 1	3.102	3.102	10	1 2 5	1.788	1.789	6
1 2 1	3.064	3.049	10	2 3 3	1.713	1.712	5
0 2 2	3.014	3.024	4	3 0 4	1.686	1.687	2
2 1 0	2.957	2.959	2	4 0 1	1.603	1.601	4
2 0 2	2.770	2.779	1	1 2 6	1.569	1.569	1
0 0 4	2.702	2.707	1	2 1 6	1.541	1.541	1
0 1 4	2.544	2.538	4	3 1 5	1.497	1.496	2
2 0 3	2.408	2.410	7	1 4 4	1.473	1.473	2
1 2 3	2.386	2.385	6	1 5 0	1.423	1.423	1
1 1 4	2.368	2.363	7	4 3 1	1.337	1.337	2
2 2 1	-	2.363	1	5 4	1.259	1.260	1
2 1 3	2.287	2.288	2	2 1 8	1.230	1.231	1
1 3 0	2.271	2.276	4	3 5 1	1.201	1.201	2

Tabelle 2. Pulveraufnahme von  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

<i>h k l</i>	<i>d(exp.)</i>	<i>d(ber.)</i>	<i>I</i>	<i>h k l</i>	<i>d(exp.)</i>	<i>d(ber.)</i>	<i>I</i>
1 0 0	6.992	7.002	10	1 4 0	2.026	2.031	1
1 0 1	5.906	5.867	7	1 4 1	1.996	1.996	1
1 1 0	5.438	5.402	1	0 3 4	1.949	1.948	3
0 0 2	5.379	5.373	3	3 2 2	1.911	1.911	1
1 2 0	3.639	3.630	1	1 3 4	1.878	1.877	1
0 0 3	3.587	3.582	8	0 0 6	1.793	1.791	7
2 0 0	3.493	3.501	8	1 0 6	1.735	1.735	6
2 1 0	3.234	3.237	1	4 0 1	1.729	1.728	4
1 0 3	3.191	3.189	10	2 4 2	1.719	1.719	3
2 1 1	3.098	3.099	2	4 1 1	1.694	1.693	1
1 2 2	3.018	3.008	2	4 1 2	1.634	1.633	1
1 1 3	2.975	2.985	1	4 2 1	1.601	1.600	2
2 0 2	2.927	2.933	1	1 5 2	1.576	1.577	4
1 3 1	2.542	2.548	3	2 3 5	1.539	1.538	1
2 0 3	2.503	2.504	3	4 0 4	1.464	1.467	1
2 2 2	2.413	2.413	3	4 3 2	1.435	1.435	1
1 1 4	2.408	2.405	1	3 0 6	1.418	1.421	2
2 1 3	2.392	2.401	5	3 3 5	1.380	1.380	1
3 0 0	2.334	2.334	3	4 4 0	1.350	1.350	1
3 0 1	2.285	2.281	1	5 2 1	1.320	1.320	1
0 2 4	2.267	2.270	4	4 4 3	1.264	1.264	2
0 3 3	2.220	2.220	3	2 5 5	1.246	1.245	3
2 3 1	2.154	2.156	6	3 5 4	1.223	1.222	1
1 3 3	2.118	2.116	7	0 6 5	1.181	1.187	1
1 0 5	2.058	2.054	4				

Tabelle 3. Lagen und Intensitäten der Absorptionsbanden (Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$	
3200 vs,br,	2726 m, 1625 sh, 1597 m,br, 1521 s,br, 1303 vw, 1207 s,
1189 sh,	1020 s, 722 s, 620 sh, 590 vs, 560 sh, 346 s,sh
$(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
3240 sh,	3181 s, 3070 sh, 1640 m, 1619 w, 1548 m, 1542 m,sh, 1515 s,
1305 vw,	1219 m, 1189 m, 1027 s, 722 vs, 695 sh, 595 vs,br, 341 vs,br

s stark, m mittelstark, w schwach, sh Schulter, vs sehr stark, vw sehr schwach

spaltung der Banden ist wohl mit den Unterschieden in der Struktur bedingt. Im Bereich unter der Wellenzahl  $900 \text{ cm}^{-1}$ , wo die Al-F- und Al-O-Schwingungen vorkommen, sind die Spektren denen der oktaedrisch koordinierten Fluoroaluminat-:  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  [15],  $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15],  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15], und  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  [16] ähnlich. Das deutet auf eine Struktur von verknüpften Fluoroaluminat- bzw. Fluoro-aquo-aluminat-Oktaedren.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Bei beiden Verbindungen verläuft die thermische Zersetzung in drei Stufen und ist bei  $430^\circ\text{C}$  beendet. Der Gesamtgewichtsverlust entspricht der Zersetzung zu  $\text{AlF}_3$ :  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5 \Delta m = 55.6\%$  (ber. 55.79%) und  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \Delta m = 45.80\%$ . Der Gewichtsverlust der ersten Zersetzungsstufe von

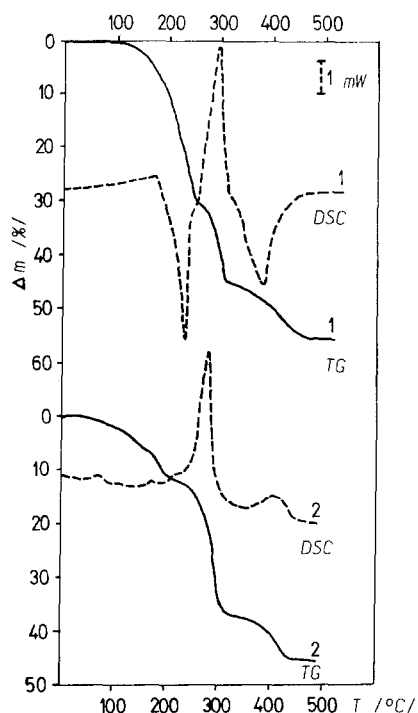


Abb. 1. Thermische Analyse von  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AlF}_5$  (1) und  $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)

$(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die bei  $220^\circ\text{C}$  endet, entspricht der Abspaltung von einem Mol  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta m = 11.6\%$  (ber. 11.60).

### Dank

Dem Fonds der Forschungsgemeinschaft Sloveniens wird für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

### Literatur

- [1] Butler J. H. (1986) Avail. Microfilms, Int. Order No. DA 8619195 Diss. Abstr. Int. B, 47 (6)
- [2] Ebler E., Schott E. (1908) J. Pr. Chemie **2** (78): 340
- [3] Sahoo B., Patnaik D. (1961) Current Sci. **30**: 293
- [4] Lukyanichev Yu. A., Nikolaev N. S., Mihailov Yu. N. (1963) Zh. Neorg. Khim. **8**: 1617
- [5] Frlec B., Hyman H. H. (1967) J. Inorg. Nucl. Chem. **29** (8): 2112
- [6] Frlec B., Hyman H. H. (1967) Inorg. Chem. **6** (12): 2233
- [7] Brauer G. (1960) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. 1. Enke, Stuttgart
- [8] Ehret W. F., Frere F. J. (1945) J. Am. Chem. Soc. **67**: 64
- [9] Furman N. H. (1962) Standard Methods of Chemical Analysis, 6th edn., Vol. 1. Van Nostrand, Princeton
- [10] Pietzka G., Ehrlich P. (1953) Angew. Chem. **65**: 131
- [11] Chemikerausschuß (1961) Analyse der Metalle, 2. Aufl. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg
- [12] Haendler H. M., Coonay W. A. (1967) Acta Crystallogr. **16**: 1243
- [13] Frlec B., Hyman H. H. (1967) J. Inorg. Nucl. Chem. **29** (8): 2124
- [14] Frasco D. L., Wagner E. J. (1959) J. Chem. Phys. **30**: 1124
- [15] Bentrup U., Stodolski R., Kolditz L. (1986) Z. Chem. **26**: 187
- [16] Reisfeld M. J. (1973) R. Spectrochim. Acta **29 A**: 1923

Eingegangen 15. November 1989. Angenommen 28. Januar 1990