

Über das Hydroxylammonium-Fluorotitanat (IV)

Irena Bajc¹, Svetozar Milićev² und Bogdan Volavšek^{1,*}

¹ Technische Fakultät, Universität Maribor, YU-62000 Maribor

² Institut „Jožef Stefan“, YU-61000 Ljubljana, Jugoslawien

On the Hydroxylammonium-Fluorotitanate (IV)

Summary. The microcrystalline phase $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ has been isolated from aqueous solution. It crystallizes in the tetragonal system with cell parameters: $a = 9.654 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 11.546 \pm 0.010 \text{ \AA}$. The hydroxylammonium fluorotitanate was characterized by vibrational spectroscopy and its thermal decomposition studied by DSC and TG analysis.

Keywords. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$; Hydroxylammonium-compounds; Fluorotitanates.

Einleitung

Über ein Hydroxylammonium-Fluorotitanat der Zusammensetzung $(\text{NH}_3\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{TiF}_6$ berichteten Ebler und Schott im Jahre 1908 [1]. Die Verbindung wurde jedoch nicht eingehender charakterisiert. Wir untersuchten das System $\text{NH}_2\text{OH} - \text{TiF}_4 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ und isolierten aus wäßriger Lösung die mikrokristalline Phase $(\text{NH}_3\text{OH})_2 \cdot \text{TiF}_6$.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten Titan Metall (purum) der Firma Merck, Hydrogenfluorid (40%, zur Analyse) der Firma Kemika Zagreb und Hydroxylamin-hydrochlorid (zur Analyse) der Firma Fluka.

Hydroxylamin wurde aus Hydroxylammoniumchlorid nach Umsetzung mit Na-Ethylat isoliert [2] und in der Lösung in Ethylalkohol weiter verwendet.

Titan 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 $\text{NH}_2\text{OH} : \text{Ti} : \text{F}^-$ wurde variiert. In den Produkten wurde Hydroxylamin volumetrisch mit KMnO_4 [3] und Fluor nach Pietzka und Ehrlich [4] bestimmt. Titan wurde gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin bestimmt [5].

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 (CuK_α -Strahlung) durchgeführt. Die Röntgenpulveraufnahmen wurden mit NaCl geeicht und mit Programmen nach Haendler [6] 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 10 K/min durchgeführt.

Tabelle 1. Pulveraufnahme des $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$

<i>h k l</i>	<i>d</i> (exp.)	<i>d</i> (ber.)	<i>I</i>	<i>h k l</i>	<i>d</i> (exp.)	<i>d</i> (ber.)	<i>I</i>
1 1 1	5814	5876	9	3 3 0	2283	2276	5
0 0 2	5717	5773	10	2 2 4	2206	2204	2
1 0 2	5016	4955	7	4 2 1	2123	2122	2
2 0 0	4817	4827	7	2 0 5	2077	2083	3
1 2 1	4051	4044	4	4 0 3	2042	2045	4
0 0 3	3821	3849	7	2 4 2	2025	2022	5
1 0 3	3590	3575	10	1 4 3	2002	2000	6
1 2 2	3488	3458	1	5 0 0	1935	1931	6
2 2 1	3271	3273	1	0 0 6	1921	1924	5
1 3 0	3054	3053	4	1 0 6	1885	1887	2
0 2 3	3028	3009	7	1 5 1	1868	1868	5
1 3 1	2961	2952	7	1 4 4	1816	1818	5
2 2 2	2937	2938	5	2 1 6	1764	1758	3
0 0 4	2905	2886	5	3 2 5	1752	1749	3
1 2 3	2874	2873	7	1 5 3	1695	1699	2
0 3 2	2800	2811	7	2 2 6	1681	1676	2
1 0 4	2767	2766	5	3 3 5	1620	1621	2
1 1 4	2641	2659	1	1 5 4	1580	1583	3
3 2 1	2612	2608	5	1 6 1	1568	1572	4
2 2 3	2545	2554	4	6 0 2	1550	1550	1
2 0 4	2487	2477	3	6 1 2	1533	1530	2
3 0 3	2464	2469	3	4 0 6	1501	1505	1
4 0 1	2375	2362	3	3 3 6	1468	1469	3
1 4 0	2342	2341	3	4 5 2	1457	1459	1
1 4 1	2294	2295	5	3 6 0	1438	1439	2

Ergebnisse und Diskussion

Beim Molverhältnis $\text{NH}_2\text{OH} : \text{TiF}_4 : \text{HF}$ gleich 2 : 1 : 9 bis 2 : 1 : 15 kristallisiert die Verbindung $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ aus, mit den Analysenwerten: $\text{NH}_3\text{OH}^+ = 28.8\%$ (ber. 29.60), $\text{Ti}^{4+} = 20.2\%$ (ber. 20.83), $\text{F}^- = 47.6$ (ber. 49.57).

Die isolierte Verbindung wurde mit Pulveraufnahmen röntgenographisch untersucht. Das indizierte Röntgenogramm ist in der Tabelle 1 wiedergegeben. Das Röntgenogramm wurde tetragonal indiziert, die errechneten Gitterkonstanten sind: $a = 9.654 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 11.546 \pm 0.010 \text{ \AA}$.

Das IR-Spektrum der isolierten Verbindung ist in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Der Vergleich mit einigen in der Literatur beschriebenen Hydroxylammonium-Verbindungen $(\text{NH}_3\text{OH})\text{UF}_5$ [7], $(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_5$ [8], NH_3OHF [9], NH_3OHCl [9] bestätigt die Existenz von NH_3OH^+ -Ionen. Im Bereich unter der Wellenzahl 900 cm^{-1} , wo die Ti–F-Schwingungen vorkommen, ist das Spektrum denen der oktaedrisch koordinierten Fluorotitanate: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [10] ähnlich. Das deutet auf eine Struktur mit isolierten Fluorotitanat-Oktaedern [11].

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Der endotherme DSC-Effekt bei 64.7°C entspricht dem Schmelzpunkt der Verbindung.

Tabelle 2. Infrarot- und Raman-Spektren von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ im Vergleich mit anderen Hydroxylammonium-Verbindungen

$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$		$(\text{NH}_3\text{OH})\text{UF}_5$ [7]	$(\text{NH}_3\text{OH})\text{AlF}_5$ [8]	NH_3OHF [9]	NH_3OHCl [9]	Zuordnung
IR	Raman	IR	IR	Raman	Raman	
3 078 vs	3 180 w, vb	3 170 m, b	3 200 vs, b	3 195 w, vb	3 200 w, b	(OH) s
3 022 m	3 030 vw, b			3 048 w, b	2 953 m, vb	(NH) s
2 911 w						
2 733 w		2 730 w	2 726 m			
2 667 m						
1 622 sch	1 602 vw, b	1 630 sch 1 618 s	1 625 sch	1 605 vw, b	1 625 vw, b	(NH) d
1 494 s		1 600 sch	1 597 m, b			(OH) b
1 467 s	1 542	1 545 sch		1 542 vw, b	1 533 vw, b	(NH) d
1 200 s		1 529 m	1 521 s, b			
		1 505 w	1 303 vw			
1 172 m		1 221 s	1 207 s			(OH) b
1 000 vs		1 180 m	1 189 sch			(NH) b
	1 205 vw, b	1 030 sch		1 195 vw, b	1 205 vw, vb	
	1 014 vvs	1 020 s	1 020 s	1 017 vvs, sh	1 006 vvs, sh	(NO) s

Intensitäten: *v* sehr, *s* stark, *m* mäßig, *w* schwach

Bandenformen: *v* sehr, *m* mäßig, *b* breit, *sh* scharf, *sch* Schulter

Zuordnung: *s* Valenzschwingung, *d* Deformationsschwingung, *b* nichtebene Deformationsschwingung

Tabelle 3. Infrarot- und Raman-Spektren von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ im Vergleich mit anderen Hexafluorotitanaten

$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$		$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ [10]		K_2TiF_6 [10]		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
	612 s		609		613	ν_1
567 vs, b		588		597		ν_3
	414 w		454		455	ν_2
311 m		290		297		ν_4
	284 m		285		293	ν_5

Zuordnung: ν_1 symmetrische Valenzschwingung, ν_2 degenerierte Valenzschwingung, ν_3 dreimal degenerierte Valenzschwingung, ν_4 dreimal degenerierte Deformationsschwingung, ν_5 dreimal degenerierte Deformationsschwingung

Das wurde durch Messungen am Schmelzmikroskop bestätigt. Die thermische Zersetzung beginnt bei 125 °C, verläuft in zwei Stufen und ist bei 420 °C beendet. Bei der thermischen Zersetzung wird das $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ zum Teil reduziert und zum TiF_3 abgebaut.

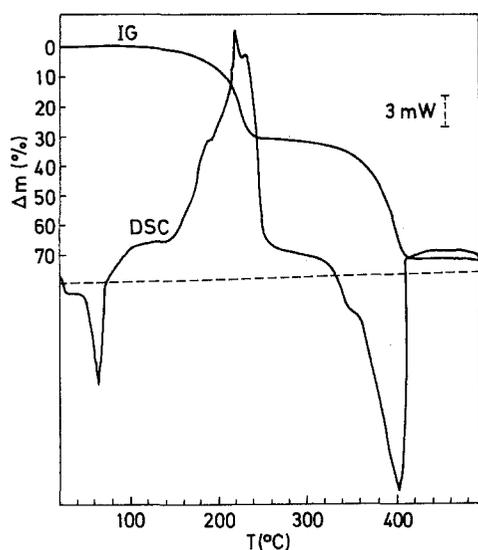


Abb. 1. Thermische Analyse von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$

Dank

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

Literatur

- [1] Ebler E., Schott E. (1908) J. Pr. Chemie 2, **78**: 340
- [2] Brauer G. (1975) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1. Bd. Enke, Stuttgart
- [3] Furman N. H. (1962) Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed. Vol. 1. Van Nostrand, Princeton, N. J.
- [4] Pietzka G., Erlich P. (1953) Angew. Chem. **65**: 131
- [5] Berg R., Teitelbaum M. (1930) Z. Analyt. Chemie **81** (1–8)
- [6] Haendler H. M., Conay W. A. (1967) Acta Crystallogr. **16**: 1243
- [7] Frlec B., Hyman H. H. (1967) J. Inorg. Nucl. Chem. **29** (8): 2112
- [8] Pintarič M., Miličev S., Volavšek B. (1990) Monatsh. Chemie **121**: 357–360
- [9] Frlec B., Hyman H. H. (1967) J. Inorg. Nucl. Chem. **29**: 2124
- [10] Lane A. P., Sharp D. W. A. (1969) J. Chem. Soc. A: 2942
- [11] Nakamoto K. (1978) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd edn. Wiley – Interscience

Eingegangen 13. Juni 1991. Angenommen 27. Juni 1991