

Beitrag zur Synthese des Hydroxylammoniumfluorids

M. Kristl¹, L. Golič² und B. Volavšek^{1,*}

¹ Technische Fakultät, Universität Maribor, SLO-62000 Maribor, Slowenien

² Abteilung für Chemie und Chemische Technologie, Universität Ljubljana, SLO-61000 Ljubljana, Slowenien

On the Synthesis of Hydroxylammonium Fluoride

Summary. Hydroxylammonium fluoride was prepared in aqueous solution by the reaction of hydroxylamine with aqueous hydrogen fluoride. The solubility in water (148.7 g/100 g) and ethanol (0.146 g/100 g), the density (1.621 ± 0.005 g/cm³) and the melting point (97.8 ± 2 °C) of the compound have been determined. [NH₃OH]F crystallizes orthorhombic, P_{abc}, $a = 6.490(1)$ Å, $b = 9.799(1)$ Å, $c = 13.519(2)$ Å.

Keywords. [NH₃OH]F; Hydroxyl ammonium fluoride; Crystal structure.

Einleitung

Über die Synthese von Hydroxylammoniumfluorid berichteten *Frlec* und *Hyman* [1]. Sie synthetisierten es aus Hydroxylammoniumchlorid durch Umsetzung mit wasserfreier Flußsäure. Diese elegante Synthese wird in einem Metall-Vacuum-System ausgeführt und ist für die Bereitung größerer Mengen etwas aufwendig. Da wir für unsere Untersuchungen von Hydroxylammonium-Fluorometallaten [2, 3] größere Mengen von Hydroxylammoniumfluorid brauchten, versuchten wir eine Synthese in wässriger Lösung.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten Hydroxylaminhydrochlorid (zur Analyse) der Firma Merck, Natrium (in Stangen) der Firma Merck und Fluorwasserstoffsäure (40%, zur Analyse) der Firma Kemika Zagreb.

Hydroxylamin wurde aus Hydroxylammoniumchlorid durch Umsetzung mit Na-Ethylat isoliert [4] und als Lösung in Ethylalkohol weiter verwendet. In der Lösung wurde der Gehalt von Hydroxylamin analytisch bestimmt [5]. Der berechneten Menge von Flußsäure wurde in einer Polyethylenschale die Lösung des Hydroxylamines tropfenweise unter Eiskühlung zugesetzt. Das ausgefallene Hydroxylammoniumfluoride wurde abfiltriert, wieder in Wasser gelöst und durch Eindampfen über konzentrierter Schwefelsäure umkristallisiert.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde eine bei 20 °C gesättigte Lösung bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft.

Die Dichte wurde nach der Flotationsmethode durch Schweben in einem Gemisch von Bromoform und Toluol bestimmt [6].

Die thermische Analyse wurde auf einem METTLER TA 3000 System im Stickstoffstrom (200 ml/min) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt.

Hydroxylamin wurde volumetrisch mit KMnO_4 [5] und Fluor nach *Pietzka* und *Ehrlich* [7] bestimmt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle wurden durch vorsichtiges Eindampfen einer wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Ein fast kugelförmiger Teil eines Kristalles mit dem Durchmesser 0.8 mm wurde in einem Markröhrchen fixiert und für die Messung der Daten auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (ENRAFNONIUS) bei $20(1)^\circ$ mit MoK_α Strahlung und Graphitmonochromator verwendet. Genaue Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen im Bereich $12^\circ < \theta < 18^\circ$ durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ermittelt. Drei Kontrollreflexe nach je 20000 s der Messzeit ergaben eine Intensitätsabnahme von 1.3% während der gesamten Messdauer. Die Orientierung des Kristalles wurde nach jedem 300. Reflex erneut ermittelt. Die Startkoordinaten wurden mit direkten Methoden mit dem Programm MULTAN88 [8] erhalten. Die Lagen der Wasserstoffatome ergaben sich aus der Differenz-Fourier-Synthese. Die Bearbeitung und Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programmsystem XTAL3.0 [9]. Atomformfaktoren für Wasserstoffatome wurden nach *Stewart, Davidson* and

Tabelle 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung

Summenformel	$[\text{NH}_3\text{OH}]\text{F}$
molare Masse	53.036
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P_{bac} (No.: 61)
Gitterkonstanten	$a = 6.490(1) \text{ \AA}$ $b = 9.799(1) \text{ \AA}$ $c = 13.519(2) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$859.7(2) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	16
F(000)	448.0
röntgenographische Dichte	1.639 Mg/m^3
lineare Absorptionskoeffizient	0.1885 mm^{-1}
Messbereich	$1 < \theta < 30^\circ$ $-10 < h < 1, -1 < k < 14, -19 < l < 19$
Abtastung, Abtastbreite	$\omega - 2\theta, 0.8 + \text{tg } \theta,$
Abtastgeschwindigkeit	min $1.85^\circ/\text{min}$, max $16.64^\circ/\text{min}$
Anzahl der Reflexe	2462 gemessen 1249 symmetrieunabhängig 188 davon mit $I < 3\sigma(I)$
R_{int}	0.016
Absorptionskorrektur	keine
Anzahl der freien Parameter	88
berücksichtigte Reflexe	1125
Extinktionskorrektur	<i>Larson</i> [12] $g = 0.96(21)$
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ im letzten Cyclus	0.018
R-Wert	0.031
w_R -Wert	0.029
Güte der Anpassung	0.969
Restelektronendichte	$-0.28 < \Delta\rho < 0.34 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Simpson [10], für die übrigen Atome nach *Cromer* und *Mann* [11] verwendet. Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) an $|F_0|$ mit anisotropen Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome mit wichtung der Reflexe nach dem Schema $w = 17.11 \times W_f \times W_s$, $W_f(|F_0| < 4.0) = (|F_0|/4.0)^2$, $W_f(|F_0| > 16.0) = (16.0/|F_0|)^2$, $W_f(4.0 < |F_0| < 16.0) = 1.0$ und $W_s(\sin \theta < 0.53) = (\sin \theta/0.35)^{3.5}$, $W_s(\sin \theta > 0.68) = (0.45/\sin \theta)^{3.5}$, $W_s(0.053 < \sin \theta < 0.68) = 1.0$. Weitere Einzelheiten zur Strukturermittlung enthält die Tabelle 1.

Ergebnisse und Diskussion

Nach der beschriebenen Methode kann Hydroxylammoniumfluorid mit einer Ausbeute von 50% hergestellt werden. Die chemische Analyse ($\text{NH}_3\text{OH}^+ = 63.60\%$, ber. 64.27%; $\text{F}^- = 35.39\%$, ber. 35.73%) bestätigt die Identität des Produktes.

Die Löslichkeit des Hydroxylammoniumfluorids, die von *Frlec* und *Hyman* nur geschätzt wurde, wurde genauer bestimmt: in Wasser beträgt sie bei 20 °C 148.7 g/100 g Wasser und in Ethanol 0.15 g/100 g Ethanol.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Der Schmelzpunkt wurde als Mittelwert der differentialthermischen (99.0 °C) und dilatometrischen (96.5 °C) Analyse zu 97.8 ± 2 °C berechnet. Er ist höher als der von *Frlec* und *Hyman* in Kel-F-Kapillaren bestimmte (90 ± 2 °C).

Die Dichte des Hydroxylammoniumfluorides beträgt 1.621 ± 0.005 g/cm³. Abb. 2 zeigt die stereoskopische Projektion der halben Elementarzelle längs [001]. Fraktionelle Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter finden sich in der Tabelle 2, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel und Wasserstoffbrückenlängen mit den zugehörigen Winkeln sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Hydroxylammoniumfluorid kristallisiert orthorhombisch mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Das Hauptmerkmal der Struktur sind die

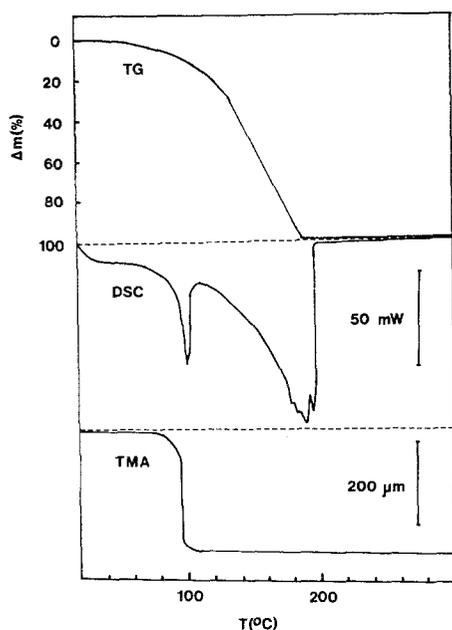


Abb. 1. Thermische Analyse von $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{F}$; TG: Thermogravimetrische Analyse; DSC: differential thermische Analyse; TMA: dilatometrische Analyse

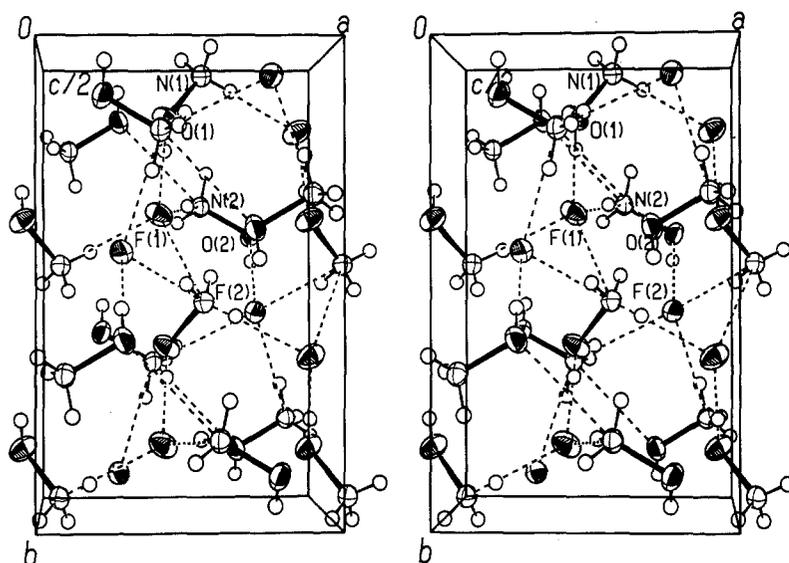


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle bis $c/2$. Die Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] mit Standardabweichungen (* $U = U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$)

	x	y	z	U
F(1)	0.42265(11)	0.34213(6)	0.35164(5)	*0.03496(19)
F(2)	0.78000(9)	0.56718(6)	0.40734(4)	*0.02863(16)
O(1)	0.44138(12)	0.14018(8)	0.24386(6)	*0.03129(20)
O(2)	0.78378(11)	0.38516(8)	0.53420(6)	*0.02879(19)
N(1)	0.56966(12)	0.04097(8)	0.28733(6)	*0.02245(19)
N(2)	0.59343(11)	0.31596(8)	0.52954(6)	*0.02195(19)
H(1)	0.675(3)	0.0721(19)	0.3108(13)	0.031(3)
H(2)	0.504(3)	0.0011(18)	0.3312(13)	0.029(3)
H(3)	0.598(3)	-0.0149(18)	0.2408(14)	0.031(3)
H(4)	0.438(3)	0.2047(24)	0.2845(16)	0.044(5)
H(5)	0.5389(25)	0.3178(18)	0.4703(14)	0.031(3)
H(6)	0.6200(25)	0.2353(19)	0.5466(12)	0.028(3)
H(7)	0.510(3)	0.3535(18)	0.5685(14)	0.032(4)
H(8)	0.778(3)	0.4486(22)	0.4915(16)	0.042(4)

Anisotrope Temperaturfaktoren [\AA^2] mit Standardabweichungen der Nichtwasserstoffatome

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
F(1)	0.0410(4)	0.0304(3)	0.0335(3)	0.00970(25)	-0.01336(25)	-0.00328(22)
F(2)	0.0260(3)	0.0266(3)	0.0332(3)	-0.00135(20)	0.00396(21)	-0.00098(21)
O(1)	0.0383(4)	0.0285(3)	0.0271(3)	0.0101(3)	-0.00896(25)	-0.00197(25)
O(2)	0.0211(3)	0.0292(3)	0.0361(3)	-0.00489(24)	-0.00564(25)	0.0038(3)
N(1)	0.0209(3)	0.0225(3)	0.0239(3)	0.00034(25)	-0.00144(25)	-0.00022(25)
N(2)	0.0192(3)	0.0236(3)	0.0230(3)	0.00001(25)	-0.00109(25)	-0.00046(25)

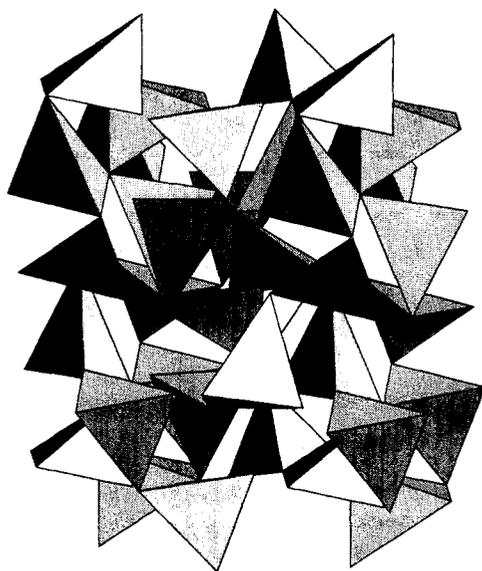


Abb. 3. Projektive Wiedergabe der F-Tetraeder über 8 ($2a \cdot 2b \cdot 2c$) Elementarzellen. Blick in a -Richtung. Die Hydroxylammoniumionen sind nicht dargestellt

Tabelle 3. Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]

O(1)–N(1)	1.4085(11)	O(2)–N(2)	1.4106(10)
O(1)–H(4)	0.838(23)	O(2)–H(8)	0.849(22)
N(1)–H(1)	0.811(19)	N(2)–H(5)	0.876(18)
N(1)–H(2)	0.829(18)	N(2)–H(6)	0.842(18)
N(1)–H(3)	0.854(18)	N(2)–H(7)	0.841(18)
N(1)–O(1)–H(4)	105.2(15)	N(2)–O(2)–H(8)	106.3(15)
O(1)–N(1)–H(1)	113.6(13)	O(2)–N(2)–H(5)	112.6(12)
O(1)–N(1)–H(2)	108.6(12)	O(2)–N(2)–H(6)	105.1(11)
O(1)–N(1)–H(3)	105.1(12)	O(2)–N(2)–H(7)	109.1(12)
H(1)–N(1)–H(2)	109.3(18)	H(5)–N(2)–H(6)	110.7(16)
H(1)–N(1)–H(3)	110.6(18)	H(5)–N(2)–H(7)	107.5(17)
H(2)–N(1)–H(3)	109.5(17)	H(6)–N(2)–H(7)	111.8(16)
Wasserstoffbrückenabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]			
F(1)··O(1)	2.4605(10)	F(2)··O(2)	2.4746(10)
F(1)··H(4)	1.627(23)	F(2)··H(8)	1.626(22)
F(1)··O(4)–O(1)	172.7(23)	F(2)··H(8)–O(2)	176.5(22)
F(1)··N(2)	2.6605(11)	F(2)··N(1) ^{III}	2.6998(10)
F(1)··H(5)	1.789(18)	F(2)··H(2) ^{III}	1.902(18)
F(1)··H(5)–N(2)	173.4(17)	F(2)··H(2) ^{III} –N(1) ^{III}	161.3(18)
F(1)··N(1) ^I	2.7049(11)	F(2)··N(2) ^{IV}	2.7102(10)
F(1)··H(1) ^I	1.898(19)	F(2)··H(6) ^{IV}	1.877(18)
F(1)··H(1) ^I –N(1) ^I	173.1(18)	F(2)··H(6) ^{IV} –N(2) ^{IV}	170.6(17)
F(1)··N(1) ^{II}	2.8700(10)	F(2)··N(2) ^V	2.8130(10)
F(1)··H(3) ^{II}	2.194(18)	F(2)··H(7) ^V	2.060(18)
F(1)··H(3) ^{II} –N(1) ^{II}	136.0(16)	F(2)··H(7) ^V –N(2) ^V	148.7(17)

(Continued)

Tabelle 3. (Continued)

O(1)·F(1)·N(2)	115.93(3)	O(2)·F(2)·N(1) ^{III}	97.27(3)
O(1)·F(1)·N(1) ^I	101.07(3)	O(2)·F(2)·N(2) ^{IV}	115.28(3)
O(1)·F(1)·N(1) ^{II}	98.16(3)	O(2)·F(2)·N(2) ^V	95.26(3)
F(2)·F(1)·N(1) ^I	133.17(4)	N(1) ^{III} ·F(2)·N(2) ^{IV}	109.34(3)
N(2)·F(1)·N(1) ^{II}	121.25(3)	N(1) ^{III} ·F(2)·N(2) ^V	160.39(3)
N(1) ^I ·F(1)·N(1) ^{II}	77.50(3)	N(2) ^{IV} ·F(2)·N(2) ^V	78.43(3)
	O(2)·N(2) ^{III}	2.8154(11)	
	O(2)·H(6) ^{III}	2.486(17)	
	O(2)·N(6) ^{III} –N(2) ^{III}	104.3(13)	

Symmetrieeoperationen:

I $-1/2 + x, 1/2 - y, z$	III $1/2 + x, 1/2 - y, z$	V $1 - x, 1 - y, 1 - z$
II $x, 1/2 + y, 1/2 - z$	IV $3/2 - x, 1/2 + y, 1 - z$	VI $2 - x, 1 - y, 1 - z$

verzernten Tetraeder, die die Fluoratome (F(1) und F(2)) mit vier Wasserstoffbrücken bis zu 2.9 Å zu je einem Sauerstoffatom mit Abständen 2.4605(10) und 2.4746(10) Å und zu drei Stickstoffatomen mit Abständen im Längsbereich von 2.6605(11) bis 2.8700(10) Å bilden. Alle Wasserstoffbrückenbindungen bis 2.72 Å werden durch die Wasserstoffatome H(4), H(5), H(1)^I, H(8), H(2)^{III} und H(6)^{IV} gebildet, was auch die Winkel an diesen Atomen bestätigen. Bei etwas längeren Wasserstoffbrücken (F(1)·N(1)^{II} mit 2.8700(10) Å und F(2)·N(2)^V mit 2.8130(18) Å) zeigen die entsprechenden Wasserstoffatome kleinere Winkel. Die hier aufgeführten Wasserstoffbrückenabstände liegen in Wertebereichen, wie sie in der Literatur für vergleichbare Verbindungen angegeben sind [13–16]. Die Verzerrung und die Verknüpfung der Tetraeder ist in Abb. 3 dargestellt. Beim F(1)-Atom ist im Bereich bis 3.2 Å noch ein Sauerstoffatom O(1)^{II} mit Abstand 3.1956(10) Å, beim F(2) sind noch vier Atome N(1)^{II}, O(1)^{II}, O(2)^{VI} und O(1)^{III} mit Abständen von 2.9759(10) bis 3.1796(10) Å beteiligt. Deswegen ist die Verzerrung des Tetraeders am F(2) grösser.

Dank

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Technologie der Republik Slowenien für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Frlec B., Hyman H. H. (1967) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**: 2124
- [2] Pintarič M., Miličev S., Volavšek B. (1990) *Monatsh. Chem.* **121**: 357–360
- [3] Bajc I., Miličev S., Volavšek B. (1992) *Monatsh. Chem.* **123**: 321–324
- [4] Brauer G. (1975) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 1. Bd. Enke, Stuttgart
- [5] Furman N. H. (1962) *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th ed, Vol. 1. Van Nostrand, Princeton, N.J.
- [6] Čeh M. (1967) *Laboratorijski priročnik*, SKD, Ljubljana
- [7] Pietzka G., Erlich P. (1953) *Angew. Chem.* **65** (1–8)

- [8] Debaerdemaeker T., Germain G., Main P., Refaat L. S., Tate C., Woolfson M. M. (1988) MULTAN88. Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data. University of York, England
- [9] Hall S. R., Stewart J. M. (1990) Xtal3.0 Reference Manual, Universities of Western Australia and Maryland, Lamb: Perth
- [10] Stewart R. F., Davidson E. R., Simpson W. T. (1956) *J. Chem. Phys.* **42**: 3175
- [11] Cromer D. T., Mann J. B. (1968) *Acta Cryst.* **A24**: 321
- [12] Larson A. C. (1969) In: Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P. (eds.) *Crystallographic Computing*. Munksgaard, Copenhagen, pp 291–294
- [13] Adrian H. W. W., Feil D. (1969) *Acta Cryst.* **A25**: 438
- [14] Kronberg M. L., Harker D. (1942) *J. Chem. Phys.* **10**: 309
- [15] Mootz D., Phol W. (1984) *Z. Naturforschung* **39**: 290, 1300
- [16] Sarin V. A., Dudarev V. Y., Dobrynina T. A., Zavodnik V. E. (1979) *Kristallographiya* **24**: 824

Received November 11, 1993. Accepted November 29, 1993