

Untersuchungen der Hydroxylammonium-Fluorozirconate(IV)

I. Ban¹, L. Golič², S. Miličev³ und B. Volavšek^{1,*}

¹ Fakultät für Chemie und Chemische Technologie, Universität Maribor, SLO-62000 Maribor, Slovenia

² Fakultät für Chemie und Chemische Technologie, Universität Ljubljana, SLO-61000 Ljubljana, Slovenia

³ Institut „Jožef Stefan“, Universität Ljubljana, SLO-61111 Ljubljana, Slovenia

On Hydroxylammonium-Fluorozirconates(IV)

Summary. Hydroxylammonium fluorozirconates have been investigated. Two new microcrystalline phases have been isolated from aqueous solutions: $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ (**1**) and $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ (**2**). The crystals were prepared by slow evaporation of the solution of NH_2OH , Zr, and HF. Different compositions of the crystals were achieved by varying the molar ratios of the components. They were characterized by thermal analysis, vibrational spectroscopy, and structure (single crystal x-ray methods). $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ (**1**) crystallizes triclinic, $\bar{P}1$ (No.: 2), $a = 7.400(2)$, $b = 7.609(2)$, $c = 7.887(2)$ Å, $\alpha = 57.29(3)^\circ$, $\beta = 62.16(3)^\circ$, $\gamma = 67.83(2)^\circ$. $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ (**2**) crystallizes triclinic, $\bar{P}1$ (No.: 2), $a = 7.128(1)$, $b = 7.989(1)$, $c = 8.888(1)$ Å, $\alpha = 109.72(1)^\circ$, $\beta = 91.01(1)^\circ$, $\gamma = 104.27(1)^\circ$.

Keywords. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$; $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$; Hydroxylammonium compounds; Fluorozirconates; Crystal structure; IR spectroscopy.

Einleitung

Die Synthesen von Ammoniumfluorozirconaten(IV) und Hydraziniumfluorozirconaten(IV) sind in der Literatur beschrieben [1–4]. Da analoge Verbindungen des Hydroxylamins noch nicht untersucht wurden, versuchten wir, analog zu Hydroxylammonium-Fluoroaluminat(III) und Hydroxylammonium-Fluorotitanat(IV) [5, 6] Hydroxylammonium-Fluorozirconaten(IV) zu synthetisieren.

Experimentelles

Als Ausgangsstoffe dienten Zirconiumpulver (lab.), Hydrogenfluorid (40%, zur Analyse) der Firma Merck und Hydroxylamin-hydrochlorid (zur Analyse) der Firma Fluka. Hydroxylamin wurde aus Hydroxylammoniumchlorid nach Umsetzung mit Na-Ethylat isoliert [7] und in der Lösung in Ethylalkohol weiter verwendet. In der Lösung wurde der Gehalt von Hydroxylamin analytisch bestimmt [8].

Zirconiumpulver wurde in Flußsäure gelöst; nach Zugabe von alkoholischer Hydroxylaminlösung wurde das Reaktionsgemisch durch intensives Kühlen in einer Platinschale zur Kristallisation

gebracht. Die ausgefallenen Produkte wurden auf einer Teflonnutsche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Sie wurden dann wieder in Wasser gelöst und durch Eindampfen bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure umkristallisiert. Das Ausgangsverhältnis $\text{NH}_2\text{OH}:\text{Zr}:\text{F}^-$ wurde variiert. In den Produkten wurde Hydroxylamin volumetrisch mit KMnO_4 [8] und Fluor nach *Pietzka* und *Ehrlich* [9, 10] bestimmt. Zirconium wurde gravimetrisch mit Kupferron als ZrO_2 bestimmt [8].

Die thermische Zersetzung der isolierten Produkte wurde mit dem TA 3000-System der Firma Mettler untersucht. Die thermische Analyse wurde in einer Stickstoffatmosphäre (200 ml/min) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle wurden durch Eindampfen einer wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Die Kristalle (1 und 2) wurden für die Messung der Daten auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) bei 20 °C mit $\text{MoK}\alpha$ Strahlung und Graphitmonochromator verwendet. Die Startkoordinaten wurden mit Schweratommethoden erhalten. Die Lagen der Wasserstoffatome ergaben sich aus der Differenz-Fourier-Synthese. Die Bearbeitung und Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programmsystem XTAL 3.0 [11]. Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate an $|F_0|$ mit anisotropen Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome. Für Einzelheiten zur Strukturermittlung siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung

Summenformel	$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$	$(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$
molare Masse	273.29	326.28
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No.: 2)	$P\bar{1}$ (No.: 2)
Gitterkonstanten	$a = 7.400(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 57.29(3)^\circ$ $b = 7.609(2) \text{ \AA}$ $\beta = 62.16(3)^\circ$ $c = 7.887(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 67.83(2)^\circ$	$a = 7.128(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 109.72(1)^\circ$ $b = 7.989(1) \text{ \AA}$ $\beta = 91.01(1)^\circ$ $c = 8.888(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 104.27(1)^\circ$
Zellvolumen	$325.7(7) \text{ \AA}^3$	$458.9(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
$F(000)$	264	319.9
röntgenographische Dichte	2.786 Mg/m^3	2.361 Mg/m^3
Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)	CAD4 (Enraf-Nonius)
Linearer	1.744 mm^{-1}	1.282 mm^{-1}
Absorptionskoeffizient		
Strahlung, Monochromator	Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit	Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit
Messbereich	$1 < \theta < 30^\circ$	$1 < \theta < 30^\circ$
Abtastung, Abtastbreite	$\omega - 2\theta, 0.8 + 0.3\text{tg}\theta$	$\omega - 2\theta, 0.8 + 0.3\text{tg}\theta$
Abtastblende	$2.4 + 0.9\text{tg}\theta$	$2.4 + 0.9\text{tg}\theta$
Anzahl der Reflexe	3817 gemessene 1895 symmetrieunabhängige 1802 berücksichtigte 1714 beobachtete	5344 gemessene 2654 symmetrieunabhängige 2620 berücksichtigte 2597 beobachtete
Absorptionskorrektur	analytisch (ABSORB, XTAL 3.2), $T_{\min} = 0.678, T_{\max} = 0.831$	analytisch (ABSORB, XTAL 3.2), $T_{\min} = 0.678, T_{\max} = 0.831$
Anzahl der freien Parameter	131	163
R-Wert	0.018	0.022
w_R -Wert	0.015	0.020
Güte der Anpassung	0.992	0.904
Restelektronendichte	$-1.32 < \Delta\rho < 0.435 \text{ e\AA}^{-3}$	$-1.2 < \Delta\rho < 0.64 \text{ e\AA}^{-3}$

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer – Gerät FTIR 1710 in Nujol und Perfluorobutadien aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Variationen der Molverhältnisse der Reaktanten führten im untersuchten System zu zwei Produkten. Beim Molverhältnis $\text{Zr}:\text{NH}_2\text{OH}:\text{HF}$ gleich $1:2:18$ bis $1:2:24.8$ kristallisiert die Verbindung $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ mit den Analysenwerten $\text{NH}_3\text{OH}^+ = 25.45\%$ (ber. 24.91%), $\text{F}^- = 42.15\%$ (ber. 41.71%), $\text{Zr}^{4+} = 33.05\%$ (ber. 33.38%), beim Molverhältnis $\text{Zr}:\text{NH}_2\text{OH}:\text{HF}$ gleich $1:2:14$ bis $1:2:18$ die Verbindung $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ mit den Analysenwerten $\text{NH}_3\text{OH}^+ = 31.28\%$ (ber. 31.26%), $\text{F}^- = 40.47\%$ (ber. 40.75%), $\text{Zr}^{4+} = 28.03\%$ (ber. 27.95%).

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 1 und Abb. 2 wiedergegeben. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ ist bis 110°C thermisch stabil (in Stickstoffatmosphäre). Oberhalb dieser Temperatur beginnt sich die Verbindung allmählich zu zersetzen. Die Zersetzung verläuft in drei Stufen bis 400°C . Der endotherme Effekt bei 190°C entspricht dem Schmelzpunkt; die dilatometrische Analyse ergibt 191.2°C .

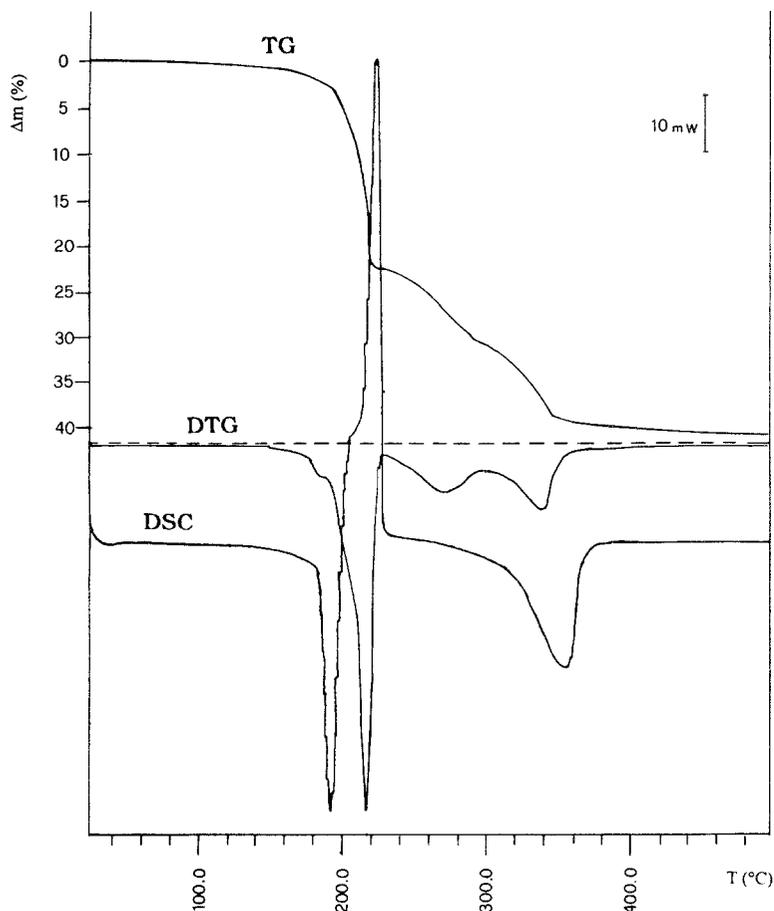


Abb. 1. Thermische Analyse von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$; TG: thermogravimetrische Analyse, DSC: differentialthermische Analyse, DTG: differenzierte thermogravimetrische Analyse

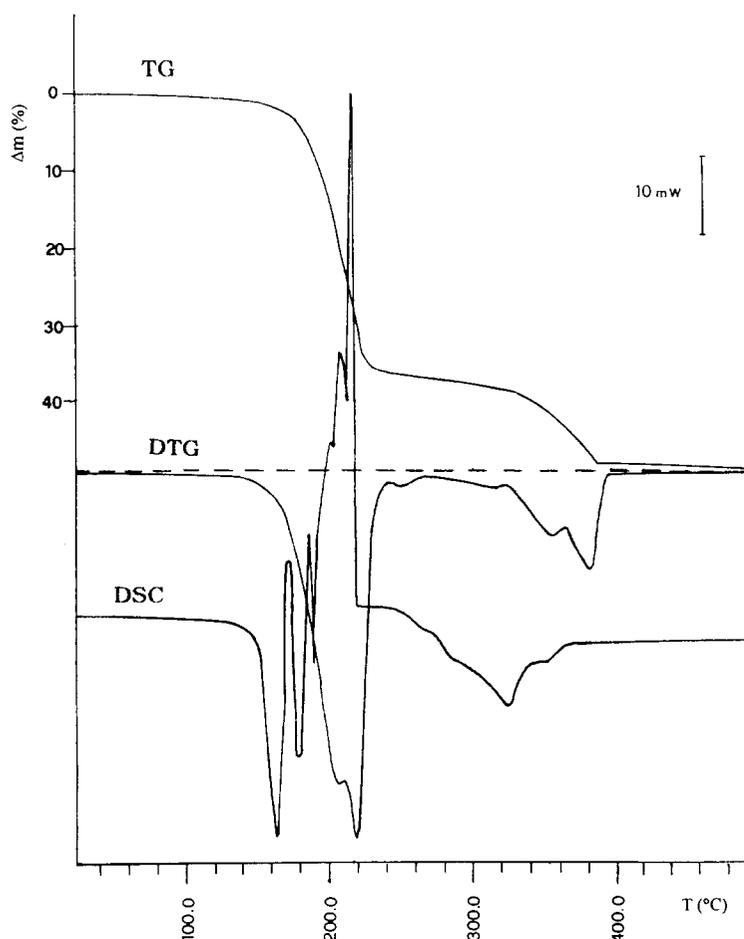


Abb. 2. Thermische Analyse von $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$; TG: thermogravimetrische Analyse, DSC: differentialthermische Analyse, DTG: differenzierte thermogravimetrische Analyse

$(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ ist bis 90°C thermisch stabil. Oberhalb dieser Temperatur beginnt sich die Verbindung allmählich zu zersetzen. Die Zersetzung verläuft in zwei Stufen bis 400°C . Der endotherme Effekt bei 162°C entspricht dem Schmelzpunkt; die dilatometrische Analyse ergibt 162.7°C . Der Gesamtgewichtverlust für die beiden Substanzen entspricht der thermischen Zersetzung über Ammoniumkomplexe [12] bis zum ZrF_4 als Endprodukt. Abb. 3 und Abb. 4 zeigen die Projektionen der beiden Elementarzellen. Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 2 und 3, die wichtigsten Bindungsabständen und die Wasserstoffbrückenlängen in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Beiden Verbindungen kristallisieren triklin mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur beider Verbindungen besteht aus Koordinationspolyedern mit $KZ = 8$. In $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ sind die Polyeder über zwei gemeinsame Kanten miteinander verbunden; es liegt eine Kettenstruktur vor. Die Ketten sind miteinander über Wasserstoffbrücken von NH_3OH^+ -Ionen verbunden (Abb. 5).

In $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ sind zwei Polyeder über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden; es liegen Polyederpaare vor. Die Paare sind miteinander über Wasser-

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) mit Standardabweichungen für $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ ($*U = U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

	x/a	y/b	z/c	U
Zr	0.498299(19)	0.750647(19)	0.502935(20)	*0.01071(4)
F(1)	0.32145(13)	0.55572(14)	0.51694(14)	*0.0170(4)
F(2)	0.46836(15)	0.91102(13)	0.68558(14)	*0.0180(4)
F(3)	0.79778(14)	0.72598(15)	0.46654(17)	*0.0214(4)
F(4)	0.57052(17)	0.82810(15)	0.19420(15)	*0.0233(4)
F(5)	0.20318(14)	0.89372(16)	0.55108(19)	*0.0245(5)
F(6)	0.44081(16)	0.53277(15)	0.81108(14)	*0.0221(4)
O(1)	0.96826(19)	0.49828(20)	0.82704(21)	*0.0259(5)
N(1)	0.84658(22)	0.69406(22)	0.82141(23)	*0.0228(6)
O(2)	0.92479(22)	0.03722(24)	0.83241(25)	*0.0350(7)
N(2)	0.76613(22)	0.18903(23)	0.88814(22)	*0.0232(6)

Tabelle 3. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) mit Standardabweichungen für $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ ($*U = U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$)

	x/a	y/b	z/c	U
Zr	0.392907(16)	0.288562(15)	0.326632(13)	*0.01117(4)
F(1)	0.48004(12)	0.59592(11)	0.42762(9)	*0.01730(23)
F(2)	0.19725(13)	0.15122(12)	0.45888(11)	*0.02116(25)
F(3)	0.13562(12)	0.37233(12)	0.33097(11)	*0.02022(25)
F(4)	0.68648(14)	0.36097(16)	0.29569(12)	*0.0282(3)
F(5)	0.50870(15)	0.08076(13)	0.34813(14)	*0.0286(3)
F(6)	0.39903(14)	0.37677(13)	0.13068(10)	*0.02308(25)
F(7)	0.23860(19)	0.06254(15)	0.14164(13)	*0.0346(3)
O(1)	0.15102(20)	0.78887(17)	0.33040(15)	*0.0283(4)
O(2)	0.82903(18)	0.38709(18)	0.04663(15)	*0.0266(4)
O(3)	0.74792(18)	0.78764(22)	0.23173(15)	*0.0308(4)
N(1)	0.14089(18)	0.73889(18)	0.46845(15)	*0.0206(4)
N(2)	0.96670(18)	0.28227(17)	0.02125(16)	*0.0210(4)
N(3)	0.54909(18)	0.74964(17)	0.17852(14)	*0.0196(4)

stoffbrücken von NH_3OH^+ -Ionen verbunden (Abb. 6). Die Wasserstoffbrückenabstände liegen in Wertebereichen, wie sie in der Literatur für vergleichbare Verbindungen angegeben sind [13–17].

Die Schwingungsspektren, die in Abb. 7 und in Tabelle 6 wiedergegeben sind, zeigen die Banden des gestörten Hydroxylammonium-Kations und des Fluorozirconat-Anions. Bei 829 cm^{-1} ist im Spektrum des $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ ein scharfes mittelstarkes Band bemerkbar, das analog zu anderen $M=\text{O}$ Schwingungen [18] der Absorption der $\text{Zr}=\text{O}$ Doppelbindung zugeordnet werden kann. Das deutet auf Spuren von Hydrolyse des Fluorokomplexes hin, zu der es bei der Synthese aus wässrigen Lösungen kommen kann.

Tabelle 4. Wichtigste Bindungsabstände (Å) für $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$

Zr–F(5)	1.9941(10)	
Zr–F(4)	2.0084(13)	
Zr–F(6)	2.0120(9)	
Zr–F(3)	2.0443(13)	
Zr–F(2)	2.2385(15)	
Zr–F(1)	2.2534(14)	
Zr–F(2)	2.2133(11)	1 – x, 2 – y, 1 – z
Zr–F(1)	2.2563(11)	1 – x, 1 – y, 1 – z
O(1)–N(1)	1.4090(20)	
O(2)–N(2)	1.3962(22)	
Wasserstoffbrückenabstände [Å]		
O(1)…F(1) ^a	2.5962(15)	
N(1)…F(6) ^b	2.7403(16)	
N(1)…O(2) ^c	2.931(3)	
N(1)…F(3)	2.8575(25)	
O(2)…F(3) ^d	2.5884(18)	
N(2)…F(4) ^e	2.8348(19)	
N(2)…F(1) ^f	2.9456(21)	
N(2)…O(1)	2.960(3)	

Symmetrieoperationen: ^a 1 + x, y, z; ^b 1 – x, 1 – y, 2 – z; ^c x, 1 + y, z; ^d 2 – x, 1 – y, 1 – z; ^e x, – 1 + y, 1 + z; ^f 1 – x, 1 – y, 1 – z

Tabelle 5. Wichtigste Bindungsabstände (Å) für $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_7$

Zr–F(7)	2.0316(9)	
Zr–F(4)	2.0782(10)	
Zr–F(6)	2.0851(11)	
Zr–F(5)	2.0876(12)	
Zr–F(3)	2.0982(10)	
Zr–F(1)	2.1450(8)	1 – x, 1 – y, 1 – z
Zr–F(2)	2.1690(10)	
Zr–F(1)	2.2277(8)	
O(1)–N(1)	1.4105(21)	
O(2)–N(2)	1.4143(20)	
O(3)–N(3)	1.4114(18)	
Wasserstoffbrückenabstände [Å]		
O(1)…F(2) ^a	2.6607(15)	
N(1)…F(5) ^b	2.7330(15)	
N(1)…F(3)	2.7568(16)	
N(1)…F(2) ^c	2.7772(17)	
O(2)…F(4)	2.5027(18)	
N(2)…F(7) ^d	2.6593(14)	
N(2)…F(3) ^e	2.7687(16)	
O(3)…F(2) ^b	2.6295(17)	
N(3)…F(6) ^f	2.6564(15)	
N(3)…F(5) ^a	2.6557(16)	
N(3)…F(6)	2.7851(16)	

Symmetrieoperationen: ^a x, 1 + y, z; ^b 1 – x, 1 – y, 1 – z; ^c – x, 1 – y, 1 – z; ^d 1 – x, – y, – z; ^e 1 + x, y, z; ^f 1 – x, 1 – y, – z

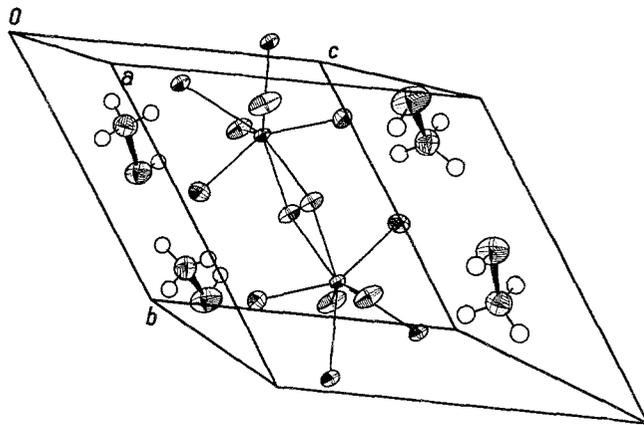


Abb. 3. Darstellung der Elementarzelle von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$

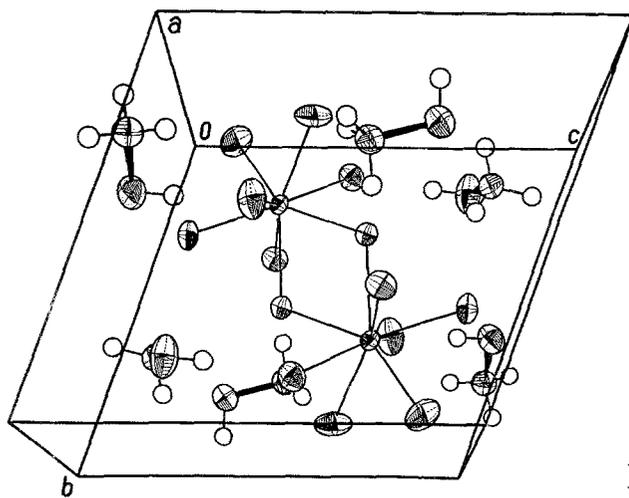


Abb. 4. Darstellung der Elementarzelle von $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$

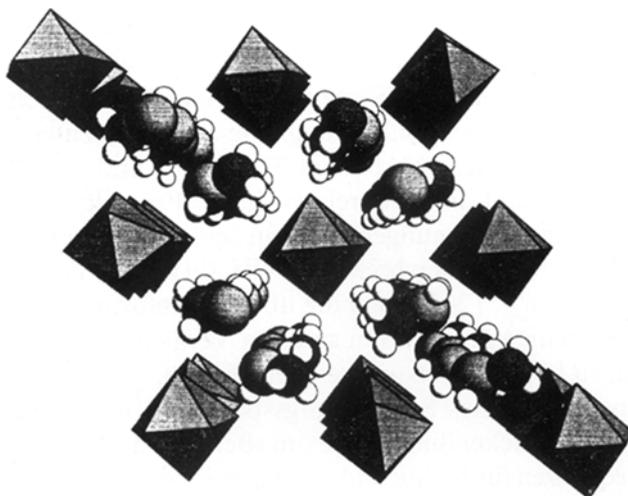


Abb. 5. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$: Projektive Wiedergabe der F-Polyeder und Hydroxylammoniumionen

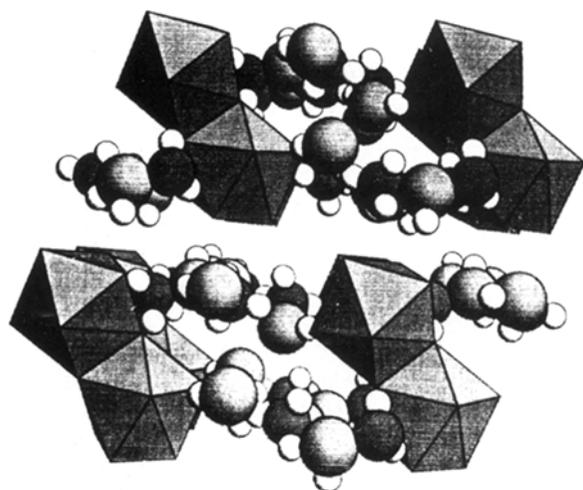


Abb. 6. $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$: Projektive Wiedergabe der F-Polyeder und Hydroxylammoniumionen

In den Kristallstrukturen sowie in den Schwingungsspektren kann man den Einfluß schwacher bis mittelstarker Wasserstoffbindungen feststellen, die in Verbindung **2** etwas stärker ausgeprägt sind als in Verbindung **1**. Das Hydroxylamin in **2** ist an beiden Enden etwas stärker mit Wasserstoffbindungen in die Struktur ein gebunden. So ist die kürzeste Bindungslänge $\text{O} \cdots \text{F}$ 2.5027(18) Å (die Summe der *van der Waals*-Radien von O und F ist 2.8 Å [19]), und sogar drei der $\text{N} \cdots \text{F}^-$ Bindungslängen (2.6593(14), 2.6564(15), 2.6557(16) Å) sind um mehr als 0.24 Å kürzer als die Summe der *van der Waals*-Radien von N und F, die 2.9 Å beträgt [19]. In Verbindung **1** ist die kürzeste $\text{O} \cdots \text{F}^-$ Bindungslänge 2.5884(18) Å, und nur eine der $\text{N} \cdots \text{F}^-$ Bindungslängen ist so kurz (2.7403(16) Å), daß sie ohne Zweifel auf die Beteiligung der $-\text{NH}_3^+$ Gruppe in den Wasserstoffbindungen deutet. Im Einklang damit sind auch alle $\text{N} \cdots \text{O}$ -Bindungslängen in allen Hydroxylammoniumionen und, außer einer, alle $\text{Zr} \cdots \text{F}_{\text{terminal}}$ -Bindungslängen in Verbindung **2** größer als in Verbindung **1**. Die $\text{N} \cdots \text{O}$ -Bindungslängen betragen in **2** 1.4105(21) Å, 1.4143(20) Å und 1.4114(18) Å, in **1** 1.4090 (20) Å und 1.3962(22) Å. Der Mittelwert der $\text{Zr} \cdots \text{F}$ -Bindungslängen in Verbindung **2** ist 2.12(6) Å, in Verbindung **1**, 2.13(12) Å. Die Verlagerungen der Banden in den Schwingungsspektren stehen damit im Einklang. So verlagert sich der Schwerpunkt der starken Absorption der Wasserstoffstreckschwingungen ($\nu(\text{OH})$, $\nu_{\text{deg.}}(\text{NH}_3^+)$, $\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_3^+)$) von ca. 3080 cm^{-1} ($\nu_{1/2} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) in **1** auf ca. 2960 cm^{-1} ($\nu_{1/2} \sim 720 \text{ cm}^{-1}$) in **2**. Die Werte zeigen eine im Vergleich zu NH_3OHCl und NH_3OHBr stärkere Wasserstoffbindung. Die aus dem Schwingungsspektrum von NH_3OHBr abgeschätzten Werte sind 3100 cm^{-1} und $\nu_{1/2} \sim 280 \text{ cm}^{-1}$ [20]. Das ist auch der Grund für die relativ hohe Frequenz des mittelstarken breiten Bandes der Torsionsschwingungen $\tau(\text{OH})$ in beiden Komplexen. Diese werden von den zwischenmolekularen Kräften beeinflusst: NH_3OHCl , 585 cm^{-1} ; NH_3OHBr , 535 cm^{-1} ; NH_3OHI , 495 cm^{-1} [20]. Auch die übrigen Deformationsschwingungen der NH_3^+ Gruppe in beiden Komplexen sind, im Vergleich mit den Hydroxylammoniumhalogeniden, zu höheren Frequenzen verschoben.

In dem dem Anion zugeordneten Teil des Schwingungsspektrums liegen die Valenzschwingungen der End- und Brückenfluoratome im Bereich der in der Literatur [21, 22] angegebenen Frequenzen für binäre und polymere Fluorozirkonate.

Tabelle 6. Infrarotspektren von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ und $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ in Vergleich mit NH_3OHBr (cm^{-1})

$\text{NH}_3\text{OHBr}^{\text{a,b}}$	$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$	$(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$	Zuordnung ^c
3152 s	3171 vs 3107 sh	3254 s } 3142 sh } 3102 vs }	$\nu(\text{OH})$
3046 vs	3020 sh 2944 s	3000 vs } 2971 sh }	$\nu_{\text{deg}}(\text{NH}_3^+)$
3005 vs	2804 m 2730 m	2819 s } 2747 vs }	$\nu_{\text{sym}}(\text{NH}_3^-)$
2900 sh 2768–2651 w-m 1860 w 1760 vw		2056 w } 1999 vw } 1973 w }	Kombinationsbande
1568 w-m 1550 sh	1610 w-m 1564 m	1640 w-m } 1614 s }	$\delta_{\text{deg}}(\text{NH}_3^-)$
1475 sh 1460 m-s	1529 m-s 1503 m-s	1522 s } 1500m }	$\delta_{\text{sym}}(\text{NH}_3^-)$
1187 m-s 1152 s	1206 m 1180 m-s	1256 m-s 1214 s } 1196 m-s }	$\delta(\text{OH})$ $\rho_{\text{deg}}(\text{NH}_3)$
994 s	1023 m 1016 m-s	1015 m } 1007 s }	$\nu(\text{NO})$
		829 m-s	$\nu(\text{ZrO})^{\text{d}}$
535 m-s, br	719 sh 684 m, br	721 w } 683 m } 652 sh }	$\tau(\text{OH})$
	557 sh 499 vs, br	548 w-m } 448 vs, br }	$\nu(\text{ZrF})_{\text{terminal}}$
	446 m-s 395 w-m	413 sh } 388 sh }	$\nu(\text{ZrF})_{\text{brücken}}$
	323 w-m 242 s	312 m, br } 249 vs, br }	$\delta(\text{ZrF})$

^a s: stark, m: mäßig, w: schwach, v: sehr, br: breit; ^b aus Lit. [20]; ^c ν : Valenzschwingung, δ : Deformationsschwingung, ρ : Beugeschwingung, τ : Torsionsschwingung, deg: degenerierte Schwingung, sym: Symmetrieschwingung; ^d Spuren von Hydrolyse

Die Valenzschwingungen der Endfluoratome im liegen Spektrum des $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ bei höheren Frequenzen als beim $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$. Das steht im Einklang mit dem diskutierten Einfluß der Wasserstoffbindungen.

Während die Zuordnung der Valenzschwingungen der Brückenfluoratome (446 cm^{-1} , 395 cm^{-1}) beim $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ noch möglich ist, liegen diese beim $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$ im Bereich des starken asymmetrischen Bandes der Endfluoratome.

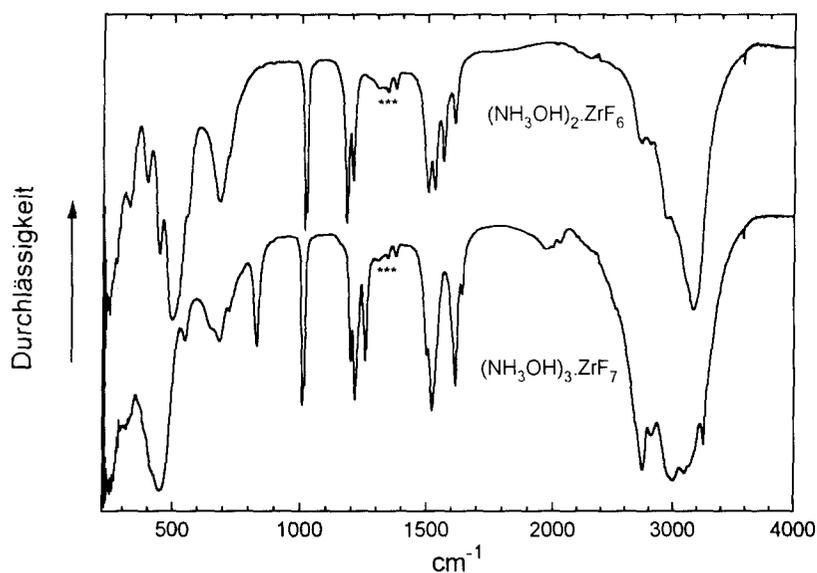


Abb. 7. Infrarotspektren von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{ZrF}_6$ und $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{ZrF}_7$

Somit ist die Zuordnung der Valenzschwingungen der Brückenfluoratome in Tabelle 6 als nicht gesichert zu betrachten.

Dank

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

Literatur

- [1] Haendler HM et al. (1952) *J Am Chem Soc* **74**: 2352
- [2] Slivnik J, Šmalc A, Sedej B, Vilhar M (1964) *Bull Slow Chem Soc* **11**: 53
- [3] Slivnik J, Jerković B, Sedej B (1966) *Monatsh Chem* **97**: 820
- [4] Slivnik J, Volavšek B (1968) NIJS Report R-548
- [5] Pintarič M, Miličev S, Volavšek B (1990) *Monatsh Chem* **121**: 357
- [6] Bajc I, Miličev S, Volavšek B (1992) *Monatsh Chem* **123**: 321
- [7] Brauer G (1975) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd 1. Enke, Stuttgart
- [8] Furman NH (1982) *Standard methods of chemical analysis*, vol 1, 6th ed. Van Nostrand, Princeton, NJ
- [9] Pietzka G, Erlich P (1953) *Angew Chem* **65**: 131
- [10] Geyer R (1944) *Z Anorg Chem* **252**: 42
- [11] Hall SR, Stewart JM (1990) *Xtal3.0 Reference Manual*, Universities of Western Australia and Maryland. Lamb, Perth
- [12] Volavšek B, Dobčnik D (1971) *J Inorg Nucl Chem* **34**: 2483
- [13] Huheey JE (1978) *Inorganic chemistry-principles of structure and reactivity*, 2nd ed. Harper, New York
- [14] Wels AF (1962) *Structural inorganic chemistry*, 3rd ed. Oxford University Press, London
- [15] MacDermott T (1973) *Coord Chem Rev* **11**: 1
- [16] Kojič-Prodič B, Ščavničar S, Matkovič B (1971) *Acta Cryst* **B27**: 638
- [17] Kristl M, Golič L, Volavšek B (1994) *Monatsh Chem* **125**: 1207

- [18] Siebert H (1966) *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*. Springer, Berlin Heidelberg New York
- [19] Pauling L (1960) *The nature of chemical bond*, 3rd ed. Cornell Univ Press, Ithaca, NY
- [20] Frasco DL, Wagner EL (1959) *J Chem Phys* **30**: 1124
- [21] Rahten A, Leban I, Milićev S, Žemva B (1990) *J Cryst Spectr Res* **20**: 9
- [22] Smith PW, Stoessiger R, Turnbull AG (1968) *J Chem Soc (A)*: 3013

Received May 2, 1995. Accepted May 15, 1995