

# Untersuchungen des Hydroxylammonium-Fluorogallats

M. Kristl<sup>1</sup>, B. Volavšek<sup>1,\*</sup> und L. Golič<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fakultät für Chemie und Chemische Technologie, Universität Maribor, SLO-62000 Maribor, Slowenien

<sup>2</sup> Abteilung für Chemie und Chemische Technologie, Universität Ljubljana, SLO-61000 Ljubljana, Slowenien

## On the Synthesis of Hydroxylammonium Fluorogallate

**Summary.** Crystals of  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$  have been isolated from aqueous solution. The compound crystallizes triclinic, with cell parameters  $a = 6.539(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.924(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.403(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.01(9)^\circ$ ,  $\beta = 83.98(8)^\circ$ ,  $\gamma = 70.28(8)^\circ$ . The thermal decomposition was studied by TG and DSC analysis.

**Keywords.**  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$ ; Hydroxylammonium compounds; Fluorogallates; Crystal structure.

## Einleitung

In der Literatur fanden wir nur wenige Angaben über Hydroxylammonium-Fluorometallate [1–6], über Hydroxylammonium-Fluorogallate wurde noch nicht berichtet. Wir untersuchten das System  $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{GaF}_3\cdot\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und isolierten aus wässriger Lösung die Kristalle von  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Beim Molverhältnis  $\text{NH}_3\text{OH}:\text{Ga}:\text{HF}$  gleich 3:1:6 bis 3:1:18 kristallisiert die Verbindung  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$  mit den Analysewerten  $\text{NH}_3\text{OH}^+ = 35.2\%$  (ber. 35.7%),  $\text{Ga}^{3+} = 23.9\%$  (ber. 24.4%),  $\text{F}^- = 39.2\%$  (ber. 39.9%) aus.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Der endotherme DSC-Effekt bei  $171^\circ\text{C}$  entspricht dem Schmelzpunkt der Verbindung, was auch durch Messungen am Schmelzmikroskop bestätigt wurde. Die thermische Zersetzung beginnt bei  $150^\circ\text{C}$ , verläuft in zwei Stufen und ist bei  $500^\circ\text{C}$  beendet. Als Endprodukt erhielten wir unreines  $\text{GaF}_3$ .

Die Dichte des Hydroxylammonium-Fluorogallates beträgt  $2.367 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$ . Abb. 2 zeigt die stereoskopische Projektion der Elementarzelle längs [100]. Die Atomkoordinaten und thermische Parameter finden sich in Tabelle 1, die wichtigsten Bindungsabstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Verbindung kristallisiert triklin mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur besteht aus  $\text{GaF}_6^{3-}$ -Polyedern, die über Wasserstoffbrücken von

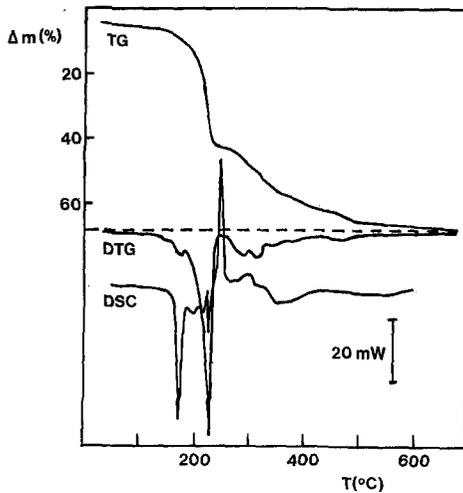


Abb. 1. Thermische Analyse von  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$ ; TG: thermogravimetrische Analyse; DTG: differenzierte thermogravimetrische Analyse; DSC: differentialthermische Analyse

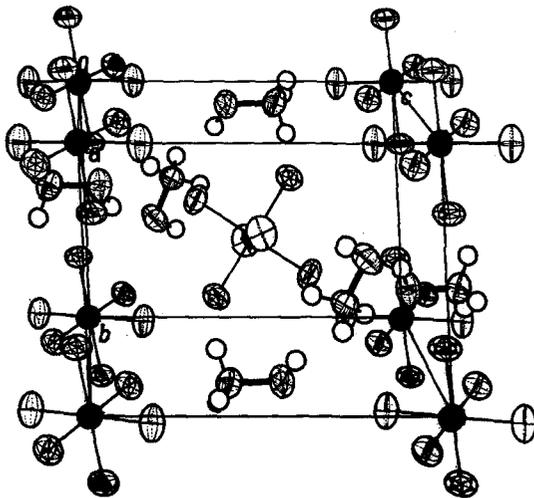


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$

$\text{NH}_3\text{OH}^+$ -Ionen miteinander verbunden sind. Das Hauptmerkmal der Struktur ist die Orientierung des Polyeders im Zentrum der Elementarzelle, die sich von der Orientierung der Polyeder an den Ecken unterscheidet (Abb. 3). Die gemessenen F-Ga-F Bindungswinkel in den  $\text{GaF}_6^{3-}$ -Polyedern liegen im Bereich von  $89.11(6)^\circ$ – $90.89(6)^\circ$ . Die gemessenen Bindungswinkel für die H–O–N, H–N–O und H–N–H Bindungen im  $\text{NH}_3\text{OH}^+$  Ion liegen zwischen  $109.20(16)^\circ$  und  $109.76(18)^\circ$ . Alle aufgeführten Bindungsabstände und -winkel liegen in Wertebereichen, die in der Literatur für vergleichbare Verbindungen angegeben sind [7–9].

### Experimentelles

Als Ausgangsstoffe dienen Galliummetall (purum), Hydrogenfluorid (40%, zur Analyse) und Hydroxylamin-Hydrochlorid, alle von der Firma Merck. Hydroxylamin wurde aus Hydroxylammoniumchlorid nach Umsetzung mit Na-Ethylat isoliert [10]. Die Lösung von  $\text{NH}_2\text{OH}$  in Ethylal-

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

	x/a	y/b	z/c	U
Ga(1)	0.00000	1.00000	1.00000	0.0129(5)*
F(1)	0.14555(21)	0.96229(21)	0.16757(13)	0.0228(8)*
F(2)	0.25992(19)	0.01000(18)	0.88905(13)	0.0192(9)*
F(3)	0.09592(23)	0.71343(18)	0.97320(14)	0.0229(3)*
Ga(2)	0.50000	0.50000	0.50000	0.0124(4)*
F(4)	0.47020(20)	0.27443(18)	0.61761(13)	0.0198(1)*
F(5)	0.19741(20)	0.60985(21)	0.49458(14)	0.0228(8)*
F(6)	0.47793(22)	0.65402(20)	0.66567(13)	0.0226(5)*
O(1)	0.57226(25)	0.68069(25)	0.94862(16)	0.0220(5)*
N(1)	0.55197(28)	0.68398(27)	0.09948(18)	0.0219(4)*
O(2)	−0.01318(28)	0.58231(23)	0.21939(17)	0.0235(1)*
N(2)	0.08271(27)	0.38469(24)	0.27698(17)	0.0184(2)*
O(3)	0.20951(29)	0.04541(23)	0.45318(16)	0.0229(6)*
N(3)	0.19690(28)	0.04299(26)	0.60398(18)	0.0212(5)*
H(1)	0.683(4)	0.689(4)	0.131(2)	0.017(1)
H(2)	0.525(3)	0.564(2)	0.136(5)	0.017(1)
H(3)	0.434(3)	0.802(3)	0.131(3)	0.017(1)
H(4)	0.694(1)	0.560(4)	0.916(5)	0.018(3)
H(5)	0.142(3)	0.394(5)	0.363(2)	0.013(8)
H(6)	−0.025(4)	0.321(1)	0.297(3)	0.013(8)
H(7)	0.195(1)	0.305(5)	0.210(4)	0.013(8)
H(8)	−0.129(1)	0.664(1)	0.288(3)	0.019(1)
H(9)	0.215(3)	0.164(1)	0.634(1)	0.016(5)
H(10)	0.058(2)	0.038(1)	0.642(4)	0.016(5)
H(11)	0.308(2)	0.926(2)	0.636(1)	0.016(5)
H(12)	0.094(4)	0.166(2)	0.420(1)	0.019(1)

**Tabelle 2.** Ausgewählte Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ )

Ga(1)–F(1)	1.8870(13)	Ga(2)–F(4)	1.9184(13)
Ga(1)–F(2)	1.9150(13)	Ga(2)–F(5)	1.8702(12)
Ga(1)–F(3)	1.8903(12)	Ga(2)–F(6)	1.8992(13)
O(1)–N(1)	1.4115(23)	O(2)–N(2)	1.4049(21)
O(1)–H(4)	0.9786(14)	O(2)–H(8)	0.9795(15)
N(1)–H(1)	0.9503(20)	N(2)–H(5)	0.9505(18)
N(1)–H(2)	0.9481(20)	N(2)–H(6)	0.9508(19)
N(1)–H(3)	0.9484(15)	N(2)–H(7)	0.9477(15)
O(3)–N(3)	1.4113(22)		
O(3)–H(12)	0.9797(14)		
N(3)–H(9)	0.9500(20)		
N(3)–H(10)	0.9491(19)		
N(3)–H(11)	0.9474(15)		

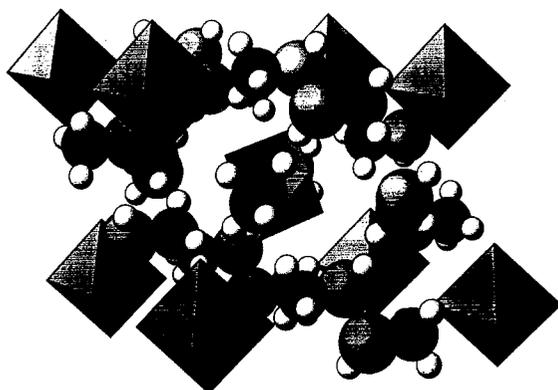


Abb. 3. Projektive Wiedergabe der F-Polyeder und Hydroxylammoniumionen in der Elementarzelle von  $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{-GaF}_6$ ; Blick in  $a$ -Richtung

kohol wurde unter Eiskühlung tropfenweise der berechneten Menge von Flußsäure zugesetzt [11]. Das ausgefallene  $\text{NH}_3\text{OHF}$  wurde abfiltriert, umkristallisiert und zur Synthese weiterverwendet.

Zur Synthese des Hydroxylammonium-Fluorogallates wurden zwei Methoden verwendet. Nach der ersten Methode wurde Gallium in einer Pt-Schale in Flußsäure gelöst. Nach Zugabe von festem  $\text{NH}_3\text{OHF}$  wurde die Lösung bei Zimmertemperatur eingedampft. Nach der zweiten Methode wurde zuerst  $\text{NH}_3\text{OHF}$  in einer Pt-Schale mit Flußsäure vermischt und danach das Ga zugefügt. Das Gallium

Tabelle 3. Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung

Summenformel	$(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{GaF}_6$
molare Masse	287.827
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P_1$ (No.: 2)
Gitterkonstanten	$a = 6.539(1) \text{ \AA}$ $b = 6.924(1) \text{ \AA}$ $c = 9.403(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.01(1)^\circ$ $\beta = 83.98(1)^\circ$ $\gamma = 70.28(1)^\circ$
Zellvolumen	$398.5(1) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2
F(000)	284
röntgenographische Dichte	$2.382 \text{ Mg/m}^3$
linearer Absorptionskoeffizient	$3.534 \text{ mm}^{-1}$
Strahlung, Monochromator	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ), Graphit
Messbereich	$1 < \theta < 30^\circ$ $-9 < h < 9, -8 < k < 9, -13 < l < 13$
Abtastung, Abtastbreite	$\omega - 2\theta, 0.8 + 0.3 \cdot \text{tg}\theta$
Anzahl der Reflexe	4638 gemessen 2304 symmetrieunabhängig 275 davon mit $I < 2.5\sigma(I)$
Absorptionskorrektur	analytisch (ABSORB, XTAL 3.2)
Anzahl der freien Parameter	122
berücksichtigte Reflexe	2154
Extinktionskorrektur	Larson [17], $g = 1.37$
R-Wert	0.035
$w_R$ -Wert	0.028
Güte der Anpassung	0.965

löste sich in diesem Gemisch viel schneller auf als in reiner Flußsäure. Die Lösung wurde ebenfalls bei Zimmertemperatur eingedampft.

In beiden Fällen erhielten wir farblose Kristalle. Die Produkte wurden auf einer Teflonnutsche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Verhältnis Ga:NH<sub>3</sub>OHF:HF wurde variiert. In den Produkten wurde Hydroxylamin volumetrisch mit KMnO<sub>4</sub> [12] und Fluor nach Pietzka und Erlich [13] bestimmt. Gallium wurde gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin bestimmt [14]. Die Dichte wurde nach der Flotationsmethode durch Schweben in einem Gemisch von Bromoform und Toluol bestimmt [15].

Die Thermische Analyse (TG und DSC) wurde auf einem Mettler TA 3000-System im Stickstoffstrom (100 ml/min) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt.

Die Messung der Strukturdaten erfolgte auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) mit MoK<sub>α</sub> Strahlung und Graphitmonochromator. Für die Messung der Daten wurde ein Teil eines Kristalles mit irregulärer Form und mit Abmessungen 0.46 × 0.53 × 0.52 mm verwendet. Genaue Gitterkonstanten wurden aus 74 Reflexen im Bereich 10° < θ < 17° durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ermittelt. Drei Kontrollreflexe nach je 20000 s Meßzeit ergaben keine Intensitätsabnahme während der Meßdauer. Die Orientierung des Kristalles wurde nach jedem 500. Reflex erneut ermittelt.

Die Startkoordinaten wurden mit den Schweratommethoden erhalten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit der Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. Die Bearbeitung und Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programmsystem XTAL 3.0 [16]. Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) an |F<sub>0</sub>| mit anisotropen Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome. Die Wichtung der Reflexe erfolgte nach dem Schema  $w = 11.5 \times W_f \times W_s$ ,  $W_f (|F_0| < 5.5) = (|F_0|/5.5)^2$ ,  $W_f (|F_0| > 16.5) = (16.5/|F_0|)^3$ ,  $W_f (5.5 < |F_0| < 16.5) = 1.0$  und  $W_s (\sin \theta < 0.053) = (\sin \theta / 0.60)^4$ ,  $W_s (\sin \theta > 0.68) = (0.95 / \sin \theta)$ ,  $W_s (0.053 < \sin \theta < 0.68) = 1.0$ . Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung finden sich in Tabelle 3.

## Dank

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

## Literatur

- [1] Ebler E, Schott E (1908) J Pr Chem **78**: 340
- [2] Sahoo B, Patnaik D (1961) Curr Sci **30**: 293
- [3] Frlec B, Hyman HH (1967) J Inorg Nucl Chem **29**: 2124
- [4] Pintarič M, Miličev S, Volavšek B (1990) Monatsh Chem **121**: 357
- [5] Bajc I, Miličev S, Volavšek B (1992) Monatsh Chem **123**: 321
- [6] Ban I, Golič L, Miličev S, Volavšek B (1995) Monatsh Chem **126**: 1279
- [7] Schwarzmann S (1964) Z Kristallogr **120**: 286
- [8] Soldatov EN et al. (1978) Dok Akad Nauk SSSR **241**: 357
- [9] Meden A, Golič L, Šiftar J (1992) Vest Slov Kem Društva **39**: 319
- [10] Brauer G (1975) Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd 1. Enke, Stuttgart
- [11] Kristl M, Golič L, Volavšek B (1994) Monatsh Chem **125**: 1207
- [12] Furman NH (1962) Standard methods of chemical analysis, vol 1, 6th edn. Van Nostrand, Princeton, NJ
- [13] Pietzka G, Erlich P (1953) Angew Chem **65**: 131
- [14] Kolthoff IM, Sandell EB (1945) Textbook of quantitative inorganic analysis. Macmillan, New York

- [15] Čeh M (1967) Laboratorijski priročnik. SKD, Ljubljana
- [16] Hall SR, Stewart JM (1990) Xtal 3.0 Reference Manual. Universities of Western Australia and Maryland Lamb, Perth
- [17] Larson AC (1969) In: Ahmed FR, Hall SR, Huber CP (eds) Crystallographic computing. Munksgaard, Copenhagen, pp 291–294

*Received November 27, 1995. Accepted December 5, 1995*