

Kristallstruktur und thermische Analyse von Hydroxylammonium-hexafluorotitanat(IV)-dihydrat und Hydroxylammonium-hexafluoroindat(III)

Irena Ban^{1,*}, Matjaž Kristl¹, Bogdan Volavšek¹ und Ljubo Golič²

¹ Fakultät für Chemie und Chemische Technologie, Universität Maribor, SLO-2000 Maribor, Slovenia

² Fakultät für Chemie und Chemische Technologie, Universität Ljubljana, SLO-1000 Ljubljana, Slovenia

Crystal Structure and Thermal Analysis of Hydroxylammonium Hexafluorotitanate(IV) Dihydrate and Hydroxylammonium Hexafluoroindate

Summary. Crystals of $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been isolated. The compound crystallizes in the monoclinic system ($P2_1/c$, No. 15) with cell parameters of $a = 6.203(1) \text{ \AA}$, $b = 10.057(1) \text{ \AA}$, $c = 7.464(1) \text{ \AA}$, and $\beta = 110.653(6)^\circ$. Reactions in the system $\text{In}(\text{OH})_3 - \text{NH}_3\text{OH} - \text{HF}$ have been investigated. Crystals of $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$ were isolated from aqueous solution. The compound crystallizes in the trigonal system ($R\bar{3}c$) with $a = b = c = 7.764(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 97.21(4)^\circ$. The thermal decomposition of both compounds was studied by TG and DSC analysis; the decomposition products were characterized by X-ray powder diffraction.

Keywords. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$; Hydroxylammonium compounds; Fluorotitanates; Fluoroindates; Crystal structure; Thermal analysis.

Einleitung

Wir haben vor einiger Zeit über die Synthese des mikrokristallinen Hydroxylammonium-hexafluorotitanats berichtet [1]. Versuche, zum Zweck einer Röntgenstrukturanalyse Einkristalle dieser Verbindung zu isolieren, sind mißlungen; über die Struktur des Dihydrats wird in dieser Arbeit berichtet.

Synthesen und Untersuchungen von Ammoniumfluoroindaten und Hydraziniumfluoroindaten sind in der Literatur beschrieben [2–4]; über analoge Hydroxylaminverbindungen wurde hingegen noch nicht berichtet. Deshalb versuchten wir, analog zu einigen schon bekannten Hydroxylammonium-fluorometallaten [1, 5–10] das Hydroxylammonium-fluoroindat zu synthetisieren.

* Corresponding author

Ergebnisse und Diskussion

$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Rekristallisation von mikrokristallinem $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ [1] aus wässriger Lösung isoliert. Die Einkristalle unterscheiden sich röntgenographisch eindeutig von der mikrokristallinen Phase.

$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Daten zur Strukturanalyse sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben. Abbildung 1 zeigt die stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Die Struktur besteht aus isolierten $[\text{TiF}_6]^{2-}$ -Oktaedern, die über Wasserstoffbrücken mit NH_3OH^+ -Ionen und H_2O -Molekülen miteinander verbunden sind. Alle ermittelten Bindungsabstände und -winkel liegen in Bereichen, die in der Literatur für vergleichbare Verbindungen angegeben sind [7, 10–15]. Auch in der mikrokristallinen wasserfreien Phase $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ deuten die IR- und Raman-Spektren auf isolierte $[\text{TiF}_6]^{2-}$ -Oktaeder und NH_3OH^+ -Ionen hin.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 2 wiedergegeben. Der endotherme DSC-Effekt bei 65.6°C entspricht dem Schmelzpunkt der Verbindung; bei dieser Temperatur beginnt aber auch die Abspaltung des Wassers. Der Massenverlust im Bereich von $25\text{--}155^\circ\text{C}$ beträgt 15.7% und entspricht ungefähr

Tabelle 1. Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung

Summenformel	$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$
Molare Masse	265.96	330.93
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P2_1/c$ (No. 15)	$R3c$ (No. 161)
Gitterkonstanten	$a = 6.203(1) \text{ \AA}$, $b = 10.057(1) \text{ \AA}$, $c = 7.464(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 110.653(6)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$	$a = b = c = 7.764(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 97.21(4)^\circ$
Zellvolumen	$435.7(1) \text{ \AA}^3$	$455.8(5) \text{ \AA}^3$
Formeleinheiten pro Zelle	2	2
F(000)	268	319.9
Röntgenographische Dichte	2.027 Mg/m^3	2.411 Mg/m^3
Linearer Absorptionskoeffizient	1.7446 mm^{-1}	2.68 mm^{-1}
Strahlung, Monochromator	MoK_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit	MoK_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphit
Messbereich	$1^\circ < \theta < 30^\circ$	$1^\circ < \theta < 30^\circ$
Abtastung, Abtastbreite	$\omega - 2\theta$, $0.8 + 0.3\text{tg}\theta$	$\omega - 2\theta$, $0.8 + 0.3\text{tg}\theta$
Anzahl der Reflexe	5103 gemessen 1229 symmetrieunabhängig 1194 berücksichtigte	5346 gemessen 510 symmetrieunabhängig 451 berücksichtigte
Absorptionskorrektur	keine	analytisch (ABSORB, XTAL 3.2)
Anzahl der freien Parameter	85	41
R-Wert	0.029	0.025
w_R -Wert	0.021	0.019
Güte der Anpassung	0.831	0.975

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (Å²) mit Standardabweichungen für (NH₃OH)₂TiF₆ · 2H₂O

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
Ti	0	0	0	0.01543(7) ¹
F(1)	0.05147(12)	-0.11794(7)	0.19895(9)	0.03790(20) ¹
F(2)	0.01237(16)	0.13684(7)	0.15989(12)	0.04542(25) ¹
F(3)	0.31232(10)	0.02827(7)	0.06457(10)	0.03623(20) ¹
N	0.39217(15)	0.19733(9)	0.78686(11)	0.02589(23) ¹
O	0.36661(17)	0.14946(8)	0.60394(11)	0.03641(25) ¹
O(1)	0.74994(13)	0.10791(8)	0.40782(11)	0.02937(22) ¹
H(1)	0.489(4)	0.2557(22)	0.815(3)	0.039(4)
H(2)	0.428(5)	0.143(3)	0.858(4)	0.053(5)
H(3)	0.271(4)	0.2265(23)	0.788(3)	0.045(5)
H(4)	0.338(4)	0.071(3)	0.605(3)	0.051(5)
H(11)	0.831(4)	0.1253(21)	0.352(3)	0.040(4)
H(12)	0.813(4)	0.1285(22)	0.514(4)	0.042(4)

$$^1 U = U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabelle 3. Wichtigste Bindungsabstände (Å) für (NH₃OH)₂TiF₆ · 2H₂O

Ti–F(1)	1.8384(7) ^a
Ti–F(1)	1.8384(7) ^b
Ti–F(2)	1.8408(9) ^a
Ti–F(2)	1.8408(9) ^b
Ti–F(3)	1.8460(7) ^a
Ti–F(3)	1.8460(7) ^b
N–O	1.4030(12) ^c
Wasserstoffbrückenabstände (Å)	
O(1)···F(1)	2.7554(10) ^d
N···F(1)	2.9029(13) ^e
O(1)···F(2)	2.7582(15) ^b
N···F(2)	2.8808(13) ^f
N···F(3)	2.8560(12) ^g
N···F(3)	2.8817(11) ^b
O···O(1)	2.6805(12) ^h
N···O(1)	2.8572(12) ^d

Symmetrioperationen: ^a1+x, 1/2-y, 1/2+z; ^b1-x, 1/2+y, 1/2-z; ^c1-x, 1-y, 1-z; ^dx-1, 1/2-y, z-1/2; ^ex, 1/2-y, z-1/2; ^f-x, 1-y, 1-z; ^gx-1, 1/2-y, z-1/2; ^h1-x, -y, 1-z

dem berechneten Massenverlust von 13.57% für die Zersetzung nach Gl. (1).



Der exotherme DSC-Effekt bei 221°C entspricht der Zersetzung des (NH₃OH)₂TiF₆. Der Massenverlust im Bereich von 155–260°C beträgt 27.8% und entspricht ungefähr dem berechneten Massenverlust von 30.5% für die Zersetzung nach Gl. (2).

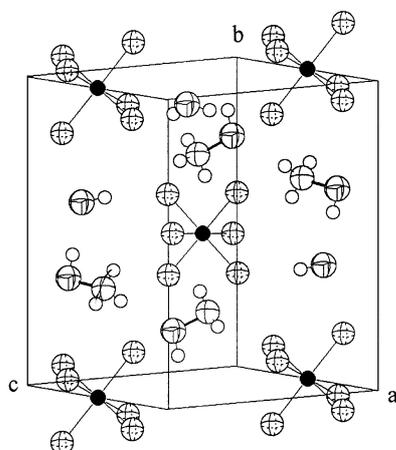


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

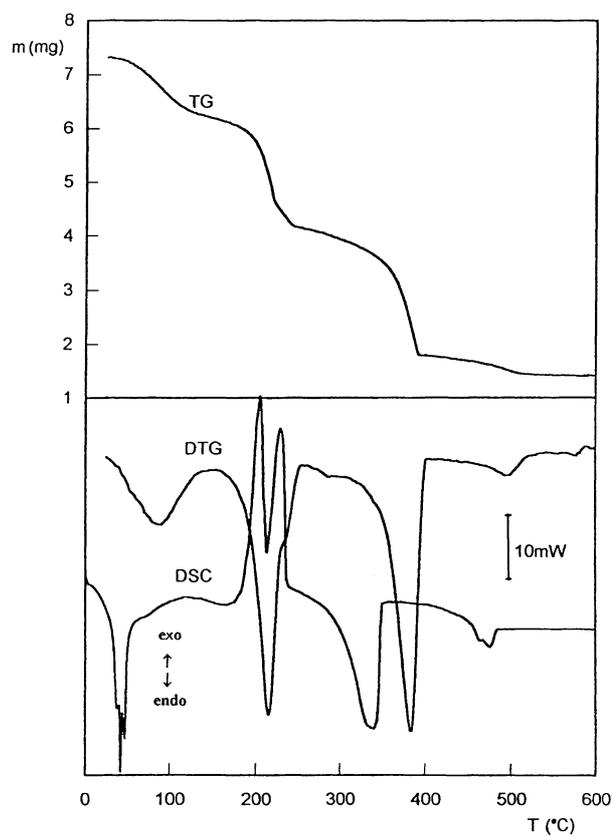


Abb. 2. Thermische Analyse von $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; TG: thermogravimetrische Analyse, DTG: differentielle thermogravimetrische Analyse, DSC: differentialthermische Analyse



Eine Probe wurde eine Stunde bei 210°C getempert und röntgenographisch untersucht. Das Röntgenogramm wurde mit dem μPDSM -Programm [16] analysiert. Neben $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ wurde auch TiO_2 (Brookit) gefunden. Das deutet darauf hin, daß gleichzeitig auch Hydrolyse von TiF_4 stattfindet (Gl. (3)).



Die erwartete Menge von TiO_2 (Anatas) ist auch das Endprodukt der thermischen Zersetzung bei 500°C.

Den exothermen DSC-Effekt bei 245.4°C könnte man der Kristallisation von $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ zuordnen. Der endotherme DSC-Effekt bei 351.6°C entspricht dann der Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Der Massenverlust im Bereich von 260–535°C beträgt 36.9% und entspricht damit dem Wert von 35.8%, der für die Hydrolyse des TiF_4 (11.4%) und die Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (24.8%) berechnet wurde (Gl. (4)).



$(\text{NH}_3\text{OH})\text{InF}_6$

Aus den Reaktanden NH_4OH und $\text{In}(\text{OH})_3$ entstand unabhängig vom Molverhältnis (2:1 bis 4:1) und von den Versuchsbedingungen immer nur ein Produkt mit der Zusammensetzung $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$. Die Analyse ergab 30.5% NH_3OH^+ (ber.: 30.8%), 34.4% In^{3+} (ber.: 34.7%) und 33.9 F^- (ber.: 34.5%).

Abb. 3 zeigt die stereoskopische Projektion der Elementarzelle von $(\text{NH}_3\text{OH})\text{InF}_6$. Die Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4, die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Verbindung kristallisiert trigonal mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur besteht aus InF_6^{3-} -Polyedern, die über Wasserstoffbrücken von NH_3OH^+ -Ionen miteinander verbunden sind. Alle gemessenen Bindungsabstände und -winkel liegen in Wertebereichen, die für vergleichbare Verbindungen in der Literatur angegeben sind [17, 18].

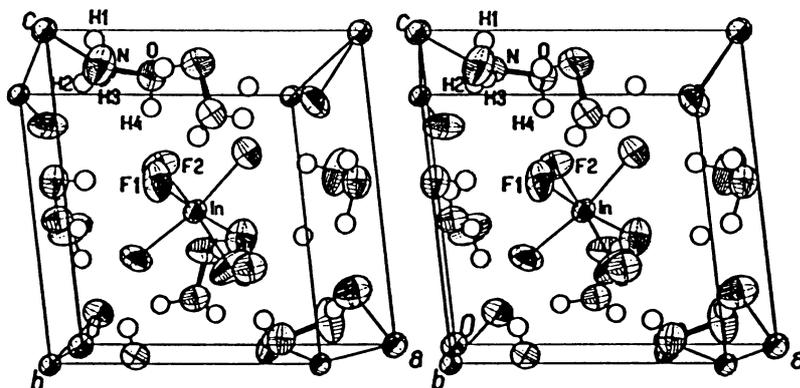


Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$

Tabelle 4. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) mit Standardabweichungen für $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$

	x/a	y/b	z/c	U
In	0.496(2)	0.496(2)	0.496(2)	0.01512(9) ¹
F(1)	0.342(2)	0.287(2)	0.565(2)	0.0325(5) ¹
F(2)	0.429(2)	0.685(2)	0.682(2)	0.0315(6) ¹
O	0.421(2)	0.618(2)	0.989(2)	0.0365(5) ¹
N	0.245(2)	0.555(2)	1.000(2)	0.0234(4) ¹
H(1)	0.231(3)	0.557(3)	0.099(3)	0.025(7)
H(2)	0.183(3)	0.617(9)	0.961(2)	0.025(7)
H(3)	0.215(7)	0.414(8)	0.939(3)	0.025(7)
H(4)	0.412(2)	0.645(9)	0.880(5)	0.036(4)

$$^1U = U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabelle 5. Wichtigste Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$) für $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$

In–F(1)	2.0573(19)	F(1)–In–F(2)	95.7(12)
In–F(2)	2.0874(19)		
O–N	1.4109(19)	N–O–H(4)	101.4(15)
O–H(4)	0.8898(13)	O–N–H(1)	110.2(12)
N–H(1)	0.7908(13)	O–N–H(2)	109.5(14)
N–H(2)	0.7880(14)	O–N–H(3)	109.1(17)
N–H(3)	1.1129(12)	H(1)–N–H(2)	105.6(16)
		H(1)–N–H(3)	106.7(14)
		H(2)–N–H(3)	115.7(12)

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Abb. 4 wiedergegeben. Die thermische Zersetzung beginnt bei 105°C und verläuft in mehreren Stufen, welche auch bei geringerer Aufheizgeschwindigkeit schlecht trennbar sind. Aufgrund der Zersetzungskurven und der röntgenographischen Untersuchungen sind folgende Prozesse wahrscheinlich: bei 235°C entsteht durch Disproportionierung des Hydroxylamins Ammoniumfluorindat und InF_3 ; in den folgenden Schritten zersetzt sich $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ zu InF_3 und NH_4F , eventuell über NH_4InF als Zwischenstufe. Als Endprodukt erhielten wir bei 380°C unreines InF_3 mit Spuren von InOF .

Vergleich

Der Vergleich der beiden Strukturen ergab einige Ähnlichkeiten, aber auch bedeutende Unterschiede. Beide Verbindungen kristallisieren mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und ähnlichen Zellvolumina. Beide Strukturen bestehen aus isolierten Oktaedern (TiF_6^{2-} bzw. InF_6^{3-}), die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Der Unterschied liegt in der Orientierung der Polyeder. Die niedrigere Symmetrie der Verbindung $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist

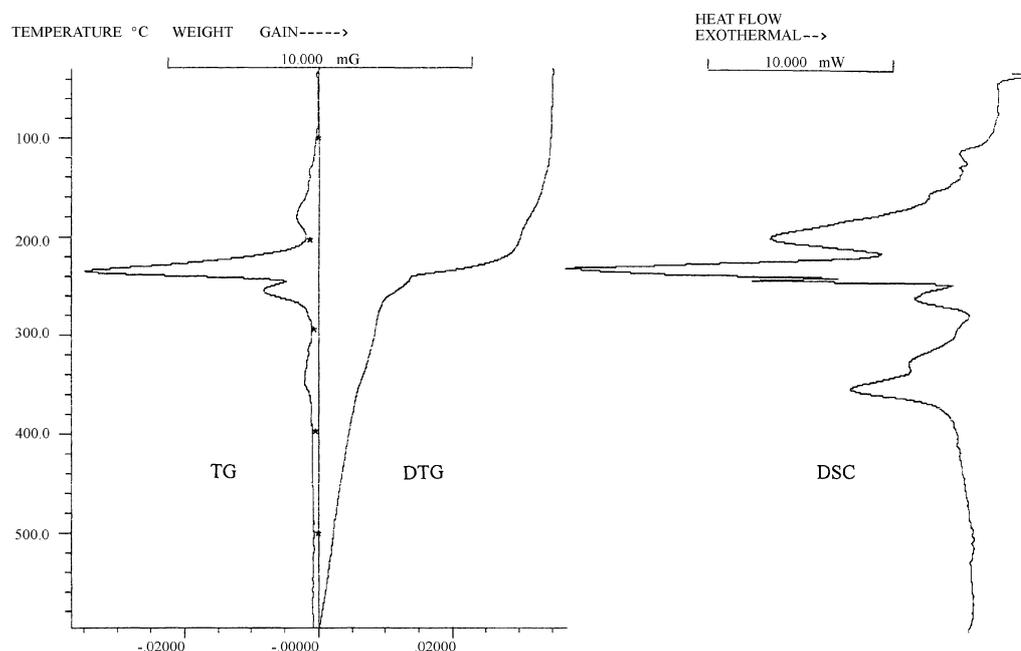


Abb. 4. Thermische Analyse von $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$

wahrscheinlich die Folge der zusätzlichen Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen. In der Verbindung $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$ ist die Symmetrie höher, alle Polyeder sind gleich orientiert.

Experimentelles

$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{TiF}_6$ wurde wie in der Literatur beschrieben synthetisiert [1], in Wasser aufgelöst, bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft und zur Kristallisation gebracht. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden mit Alkohol gewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Für die Synthese von $(\text{NH}_3\text{OH})_3\text{InF}_6$ wurden Indiummetall (Pulver, 99.99%, Aldrich), $\text{In}(\text{OH})_3$ (99.9%, Aldrich), Fluorwasserstoff (40%, zur Analyse, Merck) und Hydroxylaminhydrochlorid (zur Analyse, Merck) verwendet.

Hydroxylamin wurde aus Hydroxylammoniumchlorid nach Umsetzung mit Na-Ethylat isoliert [2]. Die alkoholische Lösung wurde der berechneten Menge von Flußsäure zugesetzt; das ausgefallene NH_3OHF wurde abfiltriert, umkristallisiert, getrocknet und zur weiteren Synthese verwendet [13]. Versuche, Indiummetall in Flußsäure unter Zugabe von H_2O_2 zu lösen [19], blieben auch bei Variation der Versuchsbedingungen erfolglos. Deshalb wurde $\text{In}(\text{OH})_3$ in überschüssiger heißer Flußsäure gelöst. Nach Zugabe der entsprechenden Menge NH_3OHF wurden die Lösungen isotherme bei Zimmertemperatur bis zur Kristallisation eingeeengt. Das Verhältnis $\text{In}:\text{NH}_3\text{OHF}$ wurde variiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden auf einer Teflonnutsche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über konz. H_2SO_4 getrocknet.

In den erhaltenen Produkten wurden Hydroxylamin volumetrisch mit KMnO_4 [20] und Fluor potentiometrisch bestimmt [21]. Für die Bestimmung von Indium wurde die Einwaage in einem Pt-Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht und danach bis zu konstantem Gewicht geglüht. Das erhaltene Oxid wurde gewogen [3].

Die Röntgenstrukturanalyse für beide Verbindungen erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) bei 20°C mit MoK_α -Strahlung und einem Graphitmonochromator. Die Startkoordinaten wurden mit Schweratommethoden erhalten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach der Differenz-*Fourier*-Synthese ermittelt.

Die Bearbeitung und Verfeinerung der Daten erfolgte mit dem Programmsystem XTAL 3.0 [22]. Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate an F_0 mit anisotropen Temperaturfaktoren für Nichtwasserstoffatome und isotropen Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome. Die Einzelheiten zur Strukturermittlung sind in Tabelle 1 enthalten.

Die thermische Analyse (TG und DSC) wurde auf einem Mettler TA 4000-System in Stickstoffatmosphäre (100 ml/min) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt.

Röntgenpulveraufnahmen der Zwischenprodukte der thermischen Zersetzung wurden mit einer Guinier-de-Wolff-Kamera (CuK_α -Strahlung) aufgenommen und mit Hilfe des Programmes μPDSM [16] analysiert.

Dank

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

Literatur

- [1] Bajc I, Miličev S, Volavšek B (1992) *Monatsh Chem* **123**: 321
- [2] Brauer G (1975) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd 1. Enke, Stuttgart
- [3] Šiftar J, Bukovec P (1970) *Monatsh Chem* **101**: 1184
- [4] Šiftar J, Bukovec P (1971) *Monatsh Chem* **102**: 94
- [5] Ebler E, Schott E (1908) *J Pr Chem* **78**: 340
- [6] Sahoo B, Patnaik D (1961) *Curr Sci* **30**: 293
- [7] Ban I, Golič L, Miličev S, Volavšek B (1995) *Monatsh Chem* **126**: 1279
- [8] Frlec B, Hyman HH (1967) *J Inorg Nucl Chem* **29**: 2124
- [9] Pintarič M, Miličev S, Volavšek B (1990) *Monatsh Chem* **121**: 357
- [10] Kristl M, Golič L, Volavšek B (1996) *Monatsh Chem* **127**: 581
- [11] Huheey JE (1978) *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*, 2nd edn. Harper, New York
- [12] Wells AF (1962) *Structural Inorganic Chemistry*, 3rd edn. Oxford University Press, London
- [13] Kristl M, Golič L, Volavšek B (1994) *Monatsh Chem* **125**: 1207
- [14] Kai-Liang S, Rui-Quin W, Mak TCW (1987) *J Molec Struct* **160**: 109
- [15] Kojić-Prodić B, Ščavničar S, Mathković B (1971) *Acta Cryst* **B27**: 635
- [16] Fein-Marquart Associates (1995) μPDSM -Micro-Powder diffraction file
- [17] Bode VH, Voss E (1957) *Z Anorg Allg Chem* **290**: 1
- [18] Budonec P, Golič L (1982) *Acta Crystallographica B* **24**: 1668
- [19] Dejčman EN, Tananajev IV (1954) *Himija redkih elementov* **1**: 95
- [20] Furman NH (1962) *Standard Methods of Chemical Analysis*, vol 1, 6th edn. Van Nostrand, Princetone, NJ
- [21] ORION (1991) *Combination Fluoride Electrodes Instruction Manual*
- [22] Hall SR, Stewart JM (1990) *Xtal 3.0 Reference Manual*. Universities of Western Australia and Maryland Lamb, Perth

Received June 2, 1998. Accepted (revised) September 17, 1998