

Über die Synthese von Hydrazinium-Fluorohafnaten

Von

J. Slivnik, B. Jerković und B. Sedej

Aus dem Nuklearinstitut „Jožef Stefan“, Ljubljana

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. März 1966)

Die komplexen Salze $N_2H_6HfF_6$ und $(N_2H_6)_3Hf_2F_{14}$ wurden aus wäßr. Lösung von Hafniumdioxid in Fluorwasserstoffsäure und Hydraziniumfluorid, ähnlich wie bei der Synthese von Hydrazinium-Fluorozirkonaten, isoliert. Die thermische Beständigkeit der Produkte wurde mit einer Quarzspiralfeder-Thermowaage untersucht.

The complex salts $N_2H_6HfF_6$ and $(N_2H_6)_3Hf_2F_{14}$ have been prepared from aqueous solution of hafnium dioxide in hydrofluoric acid and hydrazine fluoride. The thermal stabilities have been studied by a quartz spring thermobalance.

In der Literatur sind das Ammoniumhexa- und das Ammoniumheptafluorohafnat beschrieben¹⁻³.

Diese Verbindungen kann man aus wäßrigen Lösungen isolieren. Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen bekommt man wasserfreies Hafniumtetrafluorid. Da in unseren Laboratorium schon die den Ammoniumverbindungen ähnlichen Hydrazinium-fluorozirkonate⁴ synthetisiert worden waren, versuchten wir nun auch die Hydrazinium-Fluorohafnate herzustellen und deren thermische Zersetzung zu untersuchen.

¹ O. Hassel und H. Mark, Z. Physik **27**, 89 (1924).

² G. v. Hevesy, J. A. Christiansen und V. Berglund, Z. anorg. Chem. **144**, 69 (1925).

³ G. v. Hevesy und R. Wagner, Z. anorg. Chem. **191**, 194 (1930).

⁴ J. Slivnik, A. Šmalc, B. Sedej und M. Vilhar, Vestnik SKD (Bull. Soc. Chim. Slovène) **11**, 53 (1964).

Experimentelles

Hafniumdioxid, das wir aus Hafnylnitrat (A. D. Mackay, New York) hergestellt haben, wurde in einer Platinschale in überschüss. 40proz. Fluor-

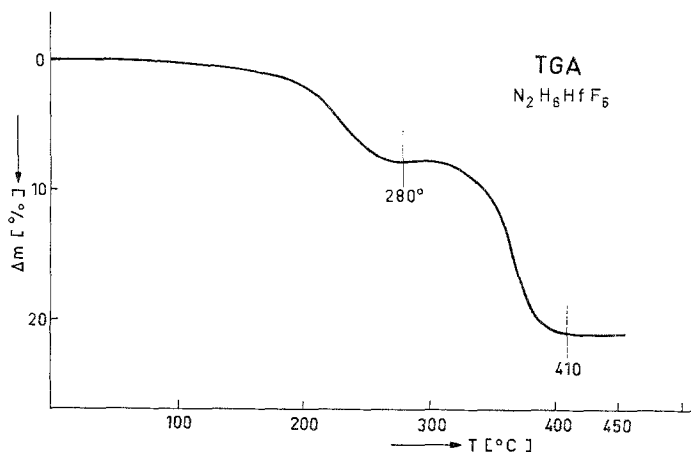


Abb. 1

wasserstoffsäure (Riedel de Haën, Seelze b. Hannover) gelöst und anschließend wiederholt eingedampft und verdünnt, um die überschüssige Fluorwasser-

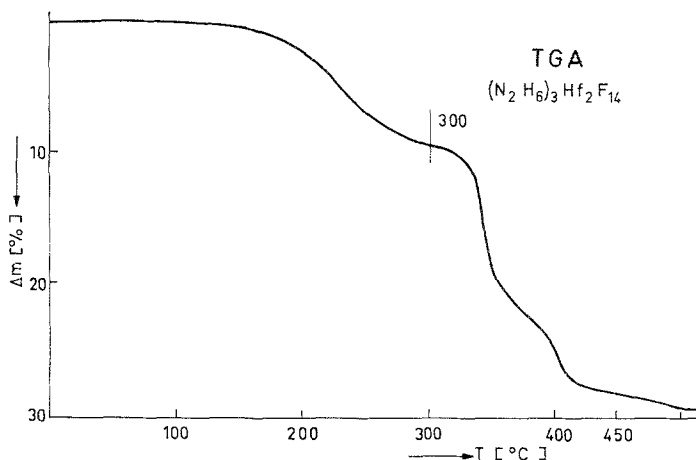


Abb. 2.

stoffsäure zu entfernen. Schließlich wurde die Lösung soweit verdünnt, daß sie ungefähr 10% Hf enthielt.

Eine wäßr. Lösung von Hydrazinhydrat wurde mit 40proz. HF neutralisiert und rasch abgekühlt, wobei das Hydraziniumfluorid in farblosen Kristallen ausfiel. Die Kristalle wurden abgesaugt und im Vakuumexikkator über festem NaOH getrocknet. Das Produkt wurde analytisch kontrolliert. Aus diesem $N_2H_6F_2$ wurde eine gesättigte Lösung (20° C) hergestellt.

Die Stammlösungen wurden in einer Polythenschale in bestimmten Verhältnissen gemischt und bei Zimmertemp. im Vakuumexikkator über festem NaOH langsam eingedampft. Nach einigen Tagen wurde die Mutterlauge dekantiert, die ausgeschiedenen Kristalle mit Äthanol gewaschen und im Vak. getrocknet. In den Reaktionsprodukten wurde das Hydrazin potentiometrisch mit Kaliumjodat titriert. Fluor wurde nach *Pietzka* und *Ehrlich*⁵ als Kieselfluorwasserstoffsäure isoliert und anschließend mit Thoriumnitrat volumetrisch bestimmt. Hafnium wurde gravimetrisch als HfO₂ bestimmt.

Die thermische Zersetzung der Produkte wurde an einer Quarzspiralfeder-Thermowaage in Argon-Atmosphäre untersucht. Die Aufheizgeschwindigkeit war 2,5° C/Min.

Ergebnisse und Diskussion

Mischt man die Lösungen von Hydraziniumdifluorid und HfO₂ in HF im Molverhältnis 1:1 (pH = 1), so scheiden sich beim Eindampfen der Lösung bis 3 mm große farblose Kristalle aus, deren Zusammensetzung der Bruttoformel N₂H₆HfF₆ entspricht.

Gefunden: N₂H₄ = 9,6 ± 0,2%, Hf = 54,5 ± 0,3%, F = 34,5 ± 0,5%.

Berechnet: N₂H₄ = 9,81%, Hf = 54,68%, F = 34,89%.

Molverhältnis: N₂H₄:Hf:F = 0,98:1:5,94.

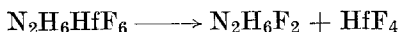
Mischt man die Lösungen von Hydraziniumdifluorid und Hafniumdioxid in HF im Molverhältnis 3,5:2, so erhält man beim Eindampfen schöne farblose Kristalle der Zusammensetzung (N₂H₆)₃Hf₂F₁₄.

Gefunden: N₂H₄ = 13,2 ± 0,2%, Hf = 49,2 ± 0,3%, F = 36,8 ± 0,5%.

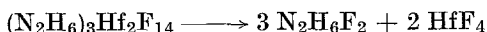
Berechnet: N₂H₄ = 13,26%, Hf = 49,24%, F = 36,67%.

Molverhältnis: N₂H₄:Hf:F = 1,49:1:7,03.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind in den Abb. 1 und 2 widergegeben. Die Zersetzung beginnt bei ca. 110° C und verläuft stufenweise, bei ca. 380° C ist sie beendet. Das Endprodukt wurde in beiden Fällen als Hafniumtetrafluorid analytisch bestimmt. Die gemessenen Gewichtsverluste bei der thermischen Zersetzung sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.



Gewichtsverlust: berechnet 22,0%, gefunden 21,0%.



Gewichtsverlust: berechnet 29,8%, gefunden 30,0%.

Unsere Untersuchungen haben also gezeigt, daß Hafnium (ähnlich wie das Zirkonium) mit Hydraziniumdifluorid komplexe Verbindungen bildet, die man aus wäßriger Lösung isolieren kann. Die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen entspricht weitgehend der Beständigkeit analoger Hydrazinium-fluorzirkonate.

⁵ G. Pietzka und P. Ehrlich, *Angew. Chem.* **65**, 131 (1953).