

Über die Synthese von Hydrazinium-monofluorid

(Kurze Mitteilung)

Von

Peter Glavič und **Jože Slivnik**

Nuklearni inštitut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 16. März 1967)

Im Jahre 1890 publizierten *Curtius* und *Schulz*¹ die Ergebnisse systematischer Untersuchungen der Halogenverbindungen des Hydrazins. Von den Verbindungen mit Fluor gelang es ihnen nur, Hydraziniumdifluorid, bei den anderen Halogenen aber auch Hydraziniummonohalogenide zu isolieren. Über die Synthese von Hydraziniummonofluorid ist bis heute, soweit uns bekannt ist, noch nicht berichtet worden.

Bei Untersuchungen des Systems Wasserfreies Hydrazin—Uran-tetrafluorid² versuchten wir auch die Löslichkeit des Hydraziniumdifluorids in wasserfreiem Hydrazin zu bestimmen. Dabei bekamen wir ein kristallines Produkt, dessen chemische Zusammensetzung der Formel N_2H_5F entspricht. Wir verwendeten dabei wasserfreies Hydrazin, das wir aus Hydrazinhydrat durch mehrfache Destillation über festem $NaOH$ ³ gewonnen hatten. Hydraziniumdifluorid stellten wir durch Neutralisation des Hydrazinhydrates mit Fluorwasserstoffsäure dar⁴.

In eine Glasampulle wurden ungefähr 5 g Hydraziniumdifluorid abgewogen. Die Ampulle wurde dann an ein Vakuumsystem angeschlossen und evakuiert. Aus einer zweiten Ampulle destillierten wir ungefähr 25 g wasserfr. Hydrazin in das Gefäß mit Hydraziniumdifluorid, indem wir die Vorlage mit flüssigem Stickstoff auf $-196^\circ C$ abkühlten. Bei der Erwärmung des Gefäßes auf $50^\circ C$ löste sich das Hydraziniumdifluorid voll-

¹ *Th. Curtius* und *H. Schulz*, *J. prakt. Chemie* **42**, 521 (1890).

² *B. S. Brčić*, *J. Slivnik*, *D. Kolar*, *B. Frlc*, and *P. Glavič*, *Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 3rd, Geneva 1964, 702 (1964).

³ *L. F. Audrieth* und *B. Ackerson-Ogg*, *The Chemistry of Hydrazine*, Wiley, New York 1951.

⁴ *M. L. Kronberg* und *D. Harker*, *J. Chem. Phys.* **10**, 309 (1942).

kommen im Hydrazin. Bei ungefähr 30° C kristallisierten aus der Lösung millimeterlange Nadeln. Nach einigen Stdn. wurde die Mutterlauge abdekantiert und das Produkt im Vak. (10^{-5} Torr) getrocknet. Das so gewonnene Produkt wurde chemisch, differentiell-thermisch und IR-spektroskopisch analysiert. Hydrazin wurde potentiometrisch⁵, Fluor nach *Pietzka* und *Ehrlich*⁶ bestimmt. Die Ergebnisse der chemischen Analyse gibt Tabelle 1.

Tabelle 1

	% N ₂ H ₄	% F
ber.	61,54	36,54
gef.	61,0 ± 0,2	36,0 ± 0,3

Tabelle 2

N ₂ H ₅ Cl ⁷		N ₂ H ₅ F		N ₂ H ₅ F ₂ ⁸	
ω [cm ⁻¹]	Rel. Int.	ω [cm ⁻¹]	Rel. Int.	ω [cm ⁻¹]	Rel. Int.
3250	vs	3250	vs	3020	m
3140	s	3140	s	2959	m
		3033	s, b	2871	m, b
2933	s, vb	2944	s, b	2812	m
2708	s	2701	s	2549	s, vb
2588	s	2590	s	2310	s, b
				2192	s, b
1990	m, vb	1980	m	2069	s, b
1758	w, b	1750	w, b	1800	m, b
				1670	w
				1555	s, d
1635	m	1630	m	1170	vs, n
1598	m	1600	m		
1560	m, n	1560	s		
1498	s, n	1490	s, n		
1414	m, n	1408	m, n		
		1354	m, n		
1250	m	1246	m, n		
		1146	s		
1116	s, n	1109	s, n		
1090	s, n	1085	s, d		
960	s, n	953	s, n		

s = stark

m = mittelstark

w = schwach

b = breit

n = eng

v = sehr

d = doppelt

⁵ *W. R. McBride, R. A. Henry, and S. Skolnik, Anal. Chem.* **23**, 890 (1951).

⁶ *G. Pietzka und P. Ehrlich, Angew. Chem.* **65**, 131 (1953).

⁷ *J. C. Decius und D. P. Pearson, J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2436 (1952).

⁸ *R. G. Snyder und J. C. Decius, Spectrochimica Acta* **13**, 280 (1959).

Die *DTA* an der Luft (Heizgeschwindigkeit $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$) zeigt beim Hydraziniummonofluorid zwei endotherme Effekte (bei 98°C und 260°C), beim Hydraziniumdifluorid liegt der erste Effekt bei ungefähr 160°C und der zweite bei 260°C . Die Bestimmung des Schmelzpunktes an der Luft auf der *Kofler*-Heizbank ergab beim Monofluorid 101°C und beim Difluorid 160°C .

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer Perkin-Elmer 521 mit NaCl-Fenster in Form des Nujol-Mulls aufgenommen. Die gemessenen Werte gibt die Tab. 2 wieder.

Die strukturellen Untersuchungen des Präparates sind im Gang.

Herrn Direktor Prof. Dr. Ing. *M. Osredkar* danken wir für sein förderndes Interesse an der Arbeit. Die vorliegende Untersuchung wurde durch finanzielle Mittel des Fonds „Boris Kidrič“ ermöglicht.