

Über Synthesen der Verbindungen von Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn mit Hydrazidokohlensäure¹

Von

J. Slivnik, A. Rihar und B. Sedej

Aus dem Nuklearnstitut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slowenien, Jugoslawien

(Eingegangen am 21. Oktober 1966)

Die Synthesen und einige Eigenschaften der Verbindungen von zweiwertigem Mn, Cu, Fe, Co, Ni und Zn mit Hydrazidokohlensäure werden beschrieben. Die Verbindungen von Fe, Co, Ni und Zn sind Hydrazinium-hydrazidocarbonato-metallate(II) der allgemeinen Formel $N_2H_5[Me^{II}(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O$, die von Mn und Cu sind aber einfache Hydrazido-carbonate der Formel $Me^{II}(N_2H_3COO)_2 \cdot n H_2O$. Die Ergebnisse magnetochemischer Messungen sowie der orientierender Messungen der thermischen Eigenschaften werden angegeben.

The syntheses and some properties of the compounds of bivalent Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn with hydrazido-carbonic acid are described. The compounds of Fe, Co, Ni and Zn are hydrazinium hydrazido-carbonato-metallates(II) with the formula $N_2H_5[Me^{II}(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O$. The compounds of Mn and Cu are hydrazido-carbonates $Me^{II}(N_2H_3COO)_2 \cdot n H_2O$. The results of magnetic and preliminary measurements of thermal properties are given.

Nach der Durchführung von Synthesen von Hydrazinium-fluorozirkonaten¹ und Hydrazinium-fluorohafnaten², über die wir kürzlich berichtet hatten, versuchten wir, analoge Verbindungen der Elemente der ersten Übergangsreihe zu synthetisieren. Bei Versuchen, diese Verbindungen auf demselben Wege wie die Fluorozirkonate und Fluoro-

* Referiert am II. Jugosl. Kongreß für reine und angewandte Chemie, Beograd, Juni 1966.

¹ J. Slivnik, A. Šmalc, B. Sedej und M. Vilhar, Vestnik SKD (Bull. Soc. chim. Slovène) **11**, 53 (1964).

² J. Slivnik, B. Jerkovič und B. Sedej, Mh. Chem. **97**, 820 (1966).

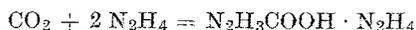
hafnate zu synthetisieren, haben wir keinen Erfolg erzielt. Deswegen änderten wir die Reaktionsbedingungen. So haben wir z. B. einen großen Überschuß von Hydrazinhydrat auf eine Lösung von Nickel in Fluorwasserstoffsäure einwirken lassen, wobei nach einigen Tagen millimetergroße dunkelblaue Kristalle erhalten wurden. Die Analyse zeigte, daß diese Kristalle kein Fluor, sondern nur Kohlendioxid (das sich bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf das Produkt entwickelt) enthielten.

Das Molverhältnis zwischen den Komponenten $N_2H_4 : Ni : CO_2$ wurde mit etwa 4 : 1 : 3 festgestellt.

Ebler und *Schott*³ haben schon im Jahre 1909 das Produkt, welches bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Zink an der Luft entsteht, beschrieben; es wurde als $Zn(N_2H_4)_2(N_2H_3COO)_2$ identifiziert. In den Jahren 1959—1962 haben *Tsitsishvili*⁴ und *Gogrishvili*⁵ ähnliche Verbindungen von Nickel und Kobalt beschrieben. *Braibanti* und Mitarbeiter⁶ veröffentlichten im Jahre 1965 die Synthese und Strukturuntersuchungen der Verbindungen von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink, die der allgemeinen Formel $Me^{II}(N_2H_4)_2(N_2H_3COO)_2$ entsprechen. Da die Analysen der in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit unseren nicht übereinstimmten, haben wir uns entschlossen, die Synthese der Nickelverbindung und von eventuellen ähnlichen Verbindungen zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Die Hydrazido-kohlensäure bzw. ihr Hydraziniumsalz haben wir durch Einleiten von CO_2 in eine Hydrazinhydrat-Lösung hergestellt. Aus der Literatur^{7, 8} ist bekannt, daß in wäßriger Lösung die Reaktion nach folgender Gleichung stattfindet:



Wir haben aber festgestellt, daß die Reaktion bei 20° C nicht quantitativ verläuft, sondern ungefähr ein Viertel des theoret. notwendigen Hydrazinhydrates nicht umgesetzt wird.

Eine so hergestellte Hydrazinium-hydrazidocarbonat-Lösung ließen wir auf die Chloride von Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink ein-

³ *E. Ebler* und *E. Schott*, J. prakt. Chem. [2] **79**, 72 (1909).

⁴ *L. D. Tsitsishvili*, Trudy Inst. Chim., Akad. Nauk Gruz. SSR **16**, 15 (1962).

⁵ *P. V. Gogrishvili* und *M. G. Tsgitishvili*, Soobshzh. Akad. Nauk Gruz. SSR **23**, 281 (1959).

⁶ *A. Braibanti*, *G. Bigliardi* und *R. Canali Padovani*, Gazz. Chim. Ital. **95**, 877 (1965).

⁷ *R. Stolle* und *K. Hoffmann*, Ber. dt. chem. Ges. **37**, 4523 (1904).

⁸ *L. F. Audrieth* und *B. Ackerson Ogg*, Chem. of Hydrazine, New York 1951.

Tabelle 1. Analysenergebnisse der synthetisierten Verbindungen

Element	N ² H ₄ , %		Metall, %		CO ₂ , %		Wasser, %		Gef. Verhältnis N ₂ H ₄ : Me : CO ₂ : H ₂ O
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
Mn	25,75	26,4	22,79	22,4	36,51	36,4	14,95	14,8	2,02 : 1 : 2,03 : 2,01
Fe	38,00	39,3	16,82	17,1	39,75	39,4	5,43	4,2	4,01 : 1 : 2,92 : 0,76
Co	37,65	37,6	17,59	17,5	39,39	39,9	5,38	5,0	3,96 : 1 : 3,05 : 0,94
Ni	37,68	38,0	17,53	17,2	39,42	39,4	5,38	5,4	4,05 : 1 : 3,05 : 1,02
Zn	36,94	37,0	19,14	19,3	38,65	38,7	5,27	5,0	3,92 : 1 : 2,98 : 0,94
Cu	27,88	28,0	28,55	28,5	39,52	39,7	4,05	3,8	1,95 : 1 : 2,01 : 0,47

wirken. Bei Mn, Fe, Co, Ni und Zn erhielten wir eine Lösung, aus der sich nach einigen Tagen kristalline Produkte bildeten, die wir im Exsikkator über H₂SO₄ getrocknet und analysiert haben.

Bei der Einwirkung von Hydrazinium-hydrazidocarbonat-Lösung auf CuCl₂ fand jedoch zunächst immer Reduktion statt. Erst als wir das Reagens in eine 2proz. CuSO₄-Lösung sehr vorsichtig zugaben, erhielten wir einen hellblauen Niederschlag; er wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und dann wie die vorher beschriebenen Produkte weiterbehandelt. Außer im Falle des Kupfers können die Produkte aber auch bei der Einwirkung der Hydrazinium-hydrazidocarbonat-Lösung auf die Chloride der vorher erwähnten Elemente erhalten werden. Die Verbindungen von Nickel und Kobalt können auch aus frisch gefällten Hydroxiden und basischen Carbonaten gewonnen werden, die Zinkverbindung schon aus dem käuflichen Zinkoxid. Die Synthese der Eisen-Verbindung aus dem basischen Carbonat ist uns dagegen nicht gelungen, da es dabei zur Oxydation des Eisens kommt. Auch das bei der Einwirkung von Hydrazinium-hydrazidocarbonat-Lösung auf FeCl₂ gewonnene Produkt oxydierte an der Luft in wenigen Tagen. Schließlich konnten wir auch die Mangan-Verbindung aus dem basischen Carbonat nicht herstellen. Bei allen Produkten haben wir die magnetische Suszeptibilität nach *Gouy* gemessen sowie orientierende Messungen mit *TGA* und *DTA* durchgeführt.

Der pH-Wert aller Lösungen war vor der Kristallisation gleich 7, in der Mutterlauge nach beendeter Kristallisation betrug er aber ungefähr 8.

Hydrazin wurde potentiometrisch⁹ und gasvolumetrisch bestimmt, CO₂ nach Absorption in Ba(OH)₂-Lösung gravimetrisch, außerdem nach *Dumas*. Die Metalle wurden komplexometrisch mit EDTA, das Wasser aus der Differenz bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der chemischen Analyse und die daraus berechneten Molverhältnisse sind aus Tab. 1 ersichtlich.

⁹ *W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik, Anal. Chem. 23, 890 (1951).*

Bei den Verbindungen von Fe, Co, Ni und Zn ist das Molverhältnis $N_2H_4 : Me : CO_2 : H_2O = 4 : 1 : 3 : 1$, entsprechend der allgemeinen Formel $N_2H_5[Me^{II}(N_2H_3COO)_3] \cdot H_2O$. Im Falle des Cu und Mn ist aber das Verhältnis $2 : 1 : 2 : n$, was der Formel $Me^{II}(N_2H_3COO)_2 \cdot n H_2O$ ($n_{Cu} = 0,5$; $n_{Mn} = 2$) entspricht.

Die magnetochemischen Messungen bestätigten, daß die Metalle in allen erwähnten Verbindungen zweiwertig sind. Die gemessenen Werte sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Temp., (°K)	$\mu_{eff.}$ (B. M.)	χ_g (emü/g)
Ni	286	$3,3 \pm 0,1$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
Co	285	$4,8 \pm 0,1$	$2,88 \cdot 10^{-5}$
Fe	285	$5,4 \pm 0,05$	$3,92 \cdot 10^{-5}$
Cu	289	$1,7 \pm 0,1$	$0,69 \cdot 10^{-5}$
Zn	295		$-0,29 \cdot 10^{-6}$

Orientierende Messungen mit *DTA* und *TGA* in Argon-Atmosphäre haben gezeigt, daß die thermische Zersetzung aller Verbindungen schon bei $110^\circ C$ beginnt und bei ungefähr $400^\circ C$ beendet ist. Die thermische Zersetzung der Verbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel ergab als Endprodukt die Metalle in Pulverform.

Die Nickelverbindung haben wir auch elektrolysiert, wobei sich gezeigt hat, daß das Nickel in einem komplexen Anion gebunden ist; es handelt sich also um ein Hydrazinium-hydrazidocarbonato-niccolat(II).

Wir danken dem Fonds Boris Kidrič für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.