

Über die Synthese von Hydrazinium-hexafluorovanadat(III) und Hydrazinium-hexafluorochromat(III)

(Kurze Mitteilung)

Von

J. Slivnik, J. Pezdič und B. Sedej

Nuklearni inštitut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slowenien, Jugoslawien

(Eingegangen am 21. Oktober 1966)

In der Literatur sind Synthesen von Ammonium-hexafluorovanadat-(III) und Ammonium-hexafluorochromat(III) beschrieben¹. Seinerzeit haben wir Synthesen von Hydrazinium-fluorozirkonaten² und Hydrazinium-fluorohafnaten³ veröffentlicht, die der Synthese des entsprechenden Ammoniumsals analog sind. Obwohl bekannt ist, daß Synthesen von Fluorometallaten der vierten Nebengruppe des Periodensystems leichter verlaufen als von Fluorometallaten anderer Nebengruppen, haben wir uns entschlossen, die Synthese von Hydrazinium-fluorovanadat(III) bzw. Hydrazinium-fluorochromat(III) zu versuchen.

Bei Zugabe von einer Hydraziniumfluorid-Lösung zur Lösung von Vanadium bzw. Chrom in Fluorwasserstoffsäure wurde kein Erfolg erzielt. Darum haben wir die Bedingungen der Synthese insofern verändert, daß wir anstatt des Hydrazinium(+2)-fluorids Hydrazinium(+1)-Ionen in die Lösung eingeführt haben.

Lösungen von V^{3+} und Cr^{3+} wurden so hergestellt, daß die Metalle in 35proz. Flußsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbad gelöst wurden; diesen Lösungen wurde ein wenig gesättigte wäßrige Hydraziniumfluorid-Lö-

¹ E. Petersen, J. prakt. Chem. [2] **40**, 44, 193, 271 (1889); Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 3257 (1888); **24**, 1307 (1891). L. Passerini und R. Pirani, Gazz. chim. Ital. **62**, 279 (1932); R. Pirani, Gazz. chim. Ital. **62**, 380 (1932); G. Fabris, Gazz. chim. Ital. **20**, 582 (1890); N. Costachescu, Ann. Univ. Jassy **7**, 87 (1912); **8**, 16 (1914); R. Wagner, Ber. dt. chem. Ges. **19**, 896 (1886); H. v. Helmholt, Z. anorg. Chem. **3**, 125 (1893).

² J. Slivnik, A. Šmalc, B. Sedej und M. Vilhar, Vestnik SKD (Bull. Soc. Chim. Slovène) **11**, 53 (1964).

³ J. Slivnik, B. Jerkovič und B. Sedej, Mh. Chem. **97**, 820 (1966).

sung zugefügt, dann die Lösungen 2 Stdn. auf dem Wasserbad und weiter bei Zimmertemp. (einige Tage) bis fast zur Trockene eingedampft. Das auf diese Weise hergestellte Gemenge von Metallfluoriden und Hydraziniumfluorid wurde in Hydrazinium-hydrazidocarbonat-Lösung aufgelöst. Die Lösung von Hydraziniumhydrazidocarbonat wurde so hergestellt, daß eine verdünnte Lösung von Hydrazinhydrat (1:5) bei 20° C mit CO₂ gesättigt wurde. Diese Lösung enthält neben dem Hydraziniumhydrazidocarbonat noch freies Hydrazinhydrat (etwa $\frac{1}{4}$ der verwendeten Menge).

Nach Zugabe der beschriebenen Lösung zur Vanadium(III)- bzw. Chrom(III)-Lösung in Fluorwasserstoffsäure bildeten sich in einigen Tagen Kristalle, die im Falle der Vanadium-Verbindung hellgrün, bei der Chrom-Verbindung aber dunkelgrün waren. Diese Kristalle wurden im Exsikkator über festem NaOH getrocknet und nachher analysiert, wobei das Fluor nach *Pietzka* und *Ehrlich*⁴ Hydrazin potentiometrisch⁵ und zur Kontrolle noch gasvolumetrisch bestimmt wurde. Die Metalle wurden komplexometrisch mit

Tabelle 1

Me	N ₂ H ₄		Me		F		Molverhältnis N ₂ H ₄ : Me: F
	ber. (%)	gef. (%)	ber. (%)	gef. (%)	ber. (%)	gef. (%)	
V	36,40	36,3 ¹	19,29	19,3	43,16	43,1	3,08:1:5,99 ¹
		35,9 ²					2,96:1:5,99 ²
Cr	36,26	35,8 ¹	19,61	19,8	42,99	43,1	2,93:1:5,96 ¹
		35,7 ²					2,92:1:5,96 ²

¹ potentiometrisch bestimmt

² gasvolumetrisch bestimmt

EDTA bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen und die daraus berechneten Molverhältnisse zwischen den Komponenten sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Mittelwerte von jeweils 10 Analysen sind in der Tabelle wiedergegeben; die maximale Abweichung vom Mittelwert beträgt $\pm 0,2\%$. Auf Grund dieser Daten können wir dem Hydrazinium-fluorovanadat(III) bzw. Hydrazinium-fluorochromat(III) die allgemeine Formel $(N_2H_5)_3Me^{III}F_6$ zuschreiben. Auch Messungen der magnetischen Suszeptibilität nach *Gouy* haben gezeigt, daß die beiden Elemente in diesen Verbindungen dreiwertig sind. Für das Hydrazinium-fluorovanadat beträgt $\chi_{Mol} 2967 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\mu_{eff} = 2,6$ BM. Für das Hydrazinium-fluorochromat beträgt $\chi_{Mol} 709 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\mu_{eff} = 4,3$ BM.

Es hat sich also gezeigt, daß Hydrazinium-fluorovanadat(III) und Hydrazinium-fluorochromat(III) durch Zusatz von Hydrazinium-(+2)-fluorid-Lösung zu einer Lösung von Vanadium bzw. Chrom in Fluorwasserstoffsäure nicht synthetisiert werden können, sondern daß Hydrazinium(+1)-Ionen in die Lösung eingeführt werden müssen.

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

⁴ *G. Pietzka* und *P. Ehrlich*, *Angew. Chem.* **65**, 131 (1953).

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