

Die Synthese von Hydrazinium(+2)-fluoromagnesat

Von

Jože Slivnik, Mateja Žvanut und Borka Sedej

Aus dem Nuklearinstitut „Jožef Stefan“, Ljubljana

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. März 1968)

Die Reaktion zwischen $MgCO_3$ und wässrigen Lösungen von Hydraziniumdifluorid und Flußsäure führt zum Hydraziniumfluoromagnesat. Diese Verbindung ist auch aus Magnesiumchlorid- und Hydraziniumdifluorid-Lösungen herstellbar. Es werden röntgenographische, IR-spektrographische und thermogravimetrische Untersuchungen dieser Verbindung angegeben.

Hydrazinium(+2) fluoromagnesate is formed in the reaction between $MgCO_3$ and hydrazinium difluoride dissolved in hydrogen fluoride. The reaction of magnesium chloride and an aqueous solution of hydrazinium difluoride yields the same product. The results of X-ray diffraction studies, IR spectroscopical studies and thermogravimetric investigation are given.

Für die Herstellung von Ammoniumfluoromagnesat sind in der Literatur zwei Methoden beschrieben. *Dergunov* und *Bergman*¹ haben Ammoniumfluoromagnesat nur als Zwischenprodukt bei der Synthese des reinen Magnesiumfluorids gebraucht. Das Salz wurde aus Flußsäure, $MgCO_3$ und Ammoniumcarbonat hergestellt. *Haendler*, *Johnson* und *Crocket*² haben das Salz aus der Methanol-Lösung von Magnesiumbromid und Ammoniumfluorid isoliert. Auf Grund der Erfahrungen, die wir bei den Synthesen von Fluorometallaten des Zirkoniums³, Titans⁴, Vanadiums⁵, Chroms⁵

¹ E. P. Dergunov und A. G. Bergman, Zhur. fiz. khim. **22**, 625 (1948).

² H. M. Haendler, F. A. Johnson und D. S. Crocket, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2662 (1958).

³ J. Slivnik, A. Šmalc, B. Sedej und M. Vilhar, Vestnik Slov. kem. društva (Bull. Soc. chim. Slovène) **11**, 53 (1964).

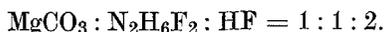
⁴ J. Slivnik und B. Volavšek, Hydrazinium Fluorometallates of Ti, Zr, Hf and Cr (referiert an Euchem Inorganic Fluorine Conference, Leicester, 10. bis 12. April 1967).

⁵ J. Slivnik, J. Pezdič und B. Sedej, Mh. Chem. **98**, 204 (1967).

und Hafniums⁶ erhielten, und der beschriebenen Methoden für die Herstellung von Ammoniumfluoromagnesat entschlossen wir uns zur Untersuchung der Möglichkeit der Synthese von Hydraziniumfluoromagnesat. Obwohl es uns gelang, das Ammoniumfluoromagnesat nur nach *Haendler*, das ist aus Methanol, zu reproduzieren, wurden die Versuche für die Herstellung von Hydraziniumfluoromagnesat in wässrigen Lösungen ausgeführt.

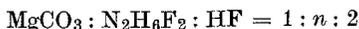
Experimenteller Teil

Um bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Magnesiumcarbonat, Flußsäure und Hydraziniumdifluorid die Bildungsbedingungen genauer festzustellen, wurde die Menge der Reaktanten variiert. Bei dem orientierenden Versuch wurde ein Produkt nach folgendem Molverhältnis isoliert:



Die wässrige Lösung von Hydraziniumdifluorid (0,4*m*) wurde mit der ber. Menge Flußsäure gemischt; der Lösung wurde unter kräftigem Rühren stufenweise MgCO_3 zugefügt. Nach Entweichen von CO_2 wurde die Suspension nach 1stdg. Stehen filtriert und das Produkt mit dest. Wasser unter Zusatz von etwas Flußsäure ausgewaschen. Dann wurde es im Vakuumexsikkator über festem NaOH getrocknet und analysiert; es ist an der Luft beständig.

Zur Feststellung des Einflusses von Hydraziniumdifluorid auf seine Bildung wurde die Menge von Hydraziniumdifluorid in den Molverhältnissen „*n*“ = 0,5, 0,75, 1,375, 1,5, 3 und 5 variiert.



Der Einfluß der Flußsäure auf die Bildung des Hydraziniumfluoromagnesates wurde mit verschiedenen Mengen von Flußsäure bei gleichbleibendem Molverhältnis $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ untersucht:

- I. $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 : \text{HF} = 1 : 0,5 : n$,
wo „*n*“ 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 und 130 ist.
- II. $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 : \text{HF} = 1 : 0,75 : n$,
wo „*n*“ 5, 10, 20, 30, 35, 40, 60 und 130 ist.
- III. $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 : \text{HF} = 1 : 1 : n$,
wo „*n*“ 5, 10 und 20 ist.
- IV. $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 : \text{HF} = 1 : 1,25 : n$,
wo „*n*“ 5, 10 und 20 ist.
- V. $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 : \text{HF} = 1 : 2 : n$,
wo „*n*“ 3,5, 10 und 20 ist.

Die thermogravimetrische Analyse wurde auf einer Quarzspiralfeder-Thermowaage ausgeführt, deren maximale Belastung 5 g, Empfindlichkeit 3,4 cm/g, die maximale Dehnbarkeit aber 20 cm betrug. Die Aufheizgeschwindigkeit war 2° C/Min. Das Produkt wurde bis 520° C erhitzt.

⁶ J. Slivnik, B. Jerkovič und B. Sedej, Mh. Chem. 97, 820 (1966).

Die Synthese wurde noch auf zwei Wegen ausgeführt: durch die Reaktion zwischen den Lösungen von Magnesiumchlorid (1*m*) und Hydraziniumdifluorid (1*m*) im Molverhältnis $\text{MgCl}_2 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 = 1 : 1,5$ und durch die Reaktion zwischen den Lösungen von Magnesiumchlorid (1*m*), Hydrazinhydrat (2*m*) und einer berechneten Menge von Flußsäure im Molverhältnis



Analyse: Hydrazin wurde potentiometrisch⁷, Magnesium komplexometrisch⁸, Fluor nach *Pietzka* und *Ehrlich*⁹ bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Das isolierte Produkt aus dem Reaktionsgemisch mit dem Molverhältnis $\text{MgCO}_3 : \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2 : \text{HF} = 1 : 2 : 2$ zeigt das Verhältnis $\text{N}_2\text{H}_4 : \text{Mg} : \text{F} = 1 : 2 : 6$, entsprechend der Formel $\text{N}_2\text{H}_6(\text{MgF}_3)_2$. Ber. N_2H_4 16,28,

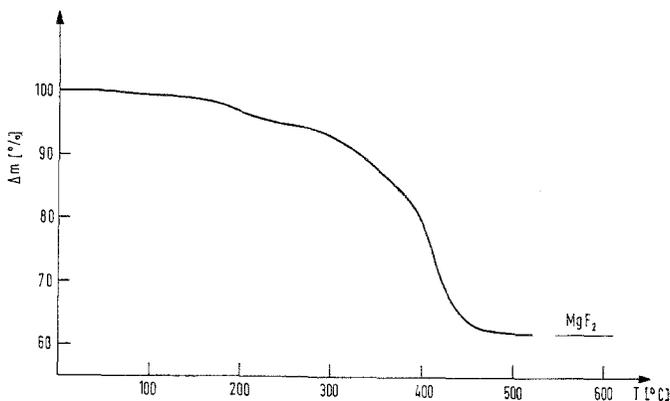


Abb. 1. Thermogravimetrische Analyse von $\text{N}_2\text{H}_6(\text{MgF}_3)_2$

gef. N_2H_4 16,3, ber. Mg 24,72, gef. Mg 24,4, ber. F 57,99, gef. F 57,2. Das Debyeogramm zeigte spezifische Linien, das Produkt kann also kein Gemenge von Magnesiumdifluorid und Hydraziniumdifluorid sein. In Tab. 1 sind die Gitterabstände des Produktes angegeben. Auch das IR-Spektrum (Tab. 2) zeigt, daß es sich um Hydrazinium(+2)-fluoromagnesat handelt.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung ist in der Abb. 1 wiedergegeben; sie beginnt bei etwa 100° C und verläuft bis gegen 500° C. Als Endprodukt wurde Magnesiumdifluorid durch chemische und röntgeno-

⁷ W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik, *Anal. Chem.* **23**, 890 (1951).

⁸ F. J. Welcher, *Analytic. Uses of EDTA*, Van Nostrand, New York 1958, S. 117.

⁹ G. Pietzka und P. Ehrlich, *Angew. Chem.* **65**, 131 (1953).

graphische Analyse identifiziert. Aus der Abb. 2 ist der Einfluß der Konzentration des Hydraziniumdifluorids auf die Bildung des Produktes ersichtlich. Daraus folgt, daß man für die Herstellung des Hydrazinium-

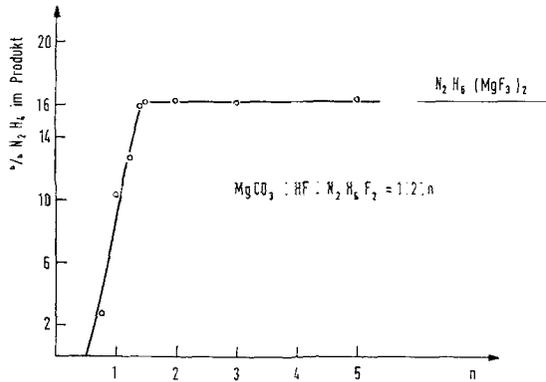


Abb. 2. Einfluß des Zusatzes von Hydraziniumdifluorid auf die $N_2H_6(MgF_3)_2$ -Bildung

fluoromagnesates wenigstens 175% Überschuß von Hydraziniumdifluorid benötigt, wenn die beiden anderen Komponenten im äquivalenten Verhältnis sind.

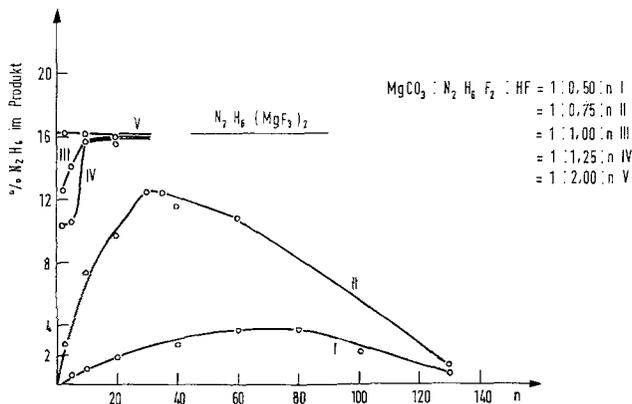


Abb. 3. Einfluß des Zusatzes von Fluorwasserstoffsäure auf die Bildung von $N_2H_6(MgF_3)_2$

Der Einfluß der Konzentration der Flußsäure auf die Bildung des Hydraziniumfluoromagnesates ist aus der Abb. 3 ersichtlich. Bei 50% Überschuß von Hydraziniumdifluorid kann kein Hydraziniumfluoro-

magnesat entstehen. Bei 100 und 150% Überschuß von Hydraziniumdifluorid fällt das Produkt bei höheren HF-Konzentrationen aus. Bei 175% Überschuß von Hydraziniumdifluorid hat der Überschuß von Flußsäure keinen Einfluß mehr.

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

Tabelle 1. *Debye—Scherrer*-Aufnahme des Hydrazinium-fluoromagnesats

d , [Å]	Int.	d , [Å]	Int.	d , [Å]	Int.
5,968	sst	1,434	st	0,9565	s
3,415	ss	1,335	st	0,9249	s
3,114	sst	1,282	m	0,9065	ss
2,944	st	1,253	s	0,8960	m
2,562	st	1,209	st	0,8799	s
2,349	m	1,177	m	0,8683	m
2,247	ss	1,147	m	0,8549	m
2,090	st	1,126	m	0,8460	m
1,970	st	1,094	ss	0,8319	m
1,815	sst	1,075	s	0,8239	ss
1,734	st	1,047	s	0,8109	s
1,621	s	1,031	s	0,8049	ss
1,545	st	1,006	s	0,7854	s
1,478	s	0,9904	m	0,7826	s

sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach und ss = sehr schwach.

Tabelle 2. Infrarotspektrum von $N_2H_6(MgF_3)_2$

[cm^{-1}]	Relat. Int.
2645	m, sb
2280	s
2145	m
1995	s
1855	ss, b
1595	sst
1150	m
970	s
885	ss
480	sst, b
435	s, sh
260	st, b

sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; ss = sehr schwach; b = breit und sh = Schulter.