

## Synthesen und einige thermische und strukturelle Eigenschaften von Hydraziniumfluorotitanaten(IV)

Von

J. Slivnik\*, J. Maček\*\*, B. Orel\*\*\* und B. Sedej\*\*

Aus der Chemischen Abteilung der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1972)

### *The Synthesis and Some Thermal and Structural Properties of Hydrazinium Fluorotitanates(IV)*

The synthesis of  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{HF}$  and  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  is described. The thermal properties and infrared spectra of the obtained compounds are discussed. Disproportionation of hydrazinium into nitrogen and ammonia is observed. The assignation of the bands in infrared spectra  $[4000$  to  $250\text{ cm}^{-1}]$  of the first two compounds is consistent with the presence of hydrazinium<sup>1+</sup> ion.

Die Synthesen von  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6 \cdot 2\text{HF}$  und  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  sind beschrieben, die thermischen Eigenschaften, die Infrarotspektren werden diskutiert. Eine Disproportionierung von Hydrazin in Stickstoff und Ammoniak wurde festgestellt. Die Zuordnung der Infrarotbanden ( $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ ) deutet bei den ersten zwei Verbindungen auf die Hydrazinium<sup>1+</sup>-Verbindungen hin.

Die Synthesen von Hydrazinium-fluorozirkonaten(IV)<sup>2</sup> sowie die Synthesen von Hydrazinium-fluorohafnaten(IV)<sup>3</sup> veranlaßten uns zu Untersuchungen über die mögliche Existenz analoger Titan(IV)-Verbindungen. Die einzige bis 1964 in der Literatur bekannte Titan(IV)-Verbindung dieses Typs war Hydrazinium<sup>1+</sup>-hexafluorotitanat(IV)-Dihydrat, das im Jahre 1910 von *Ebler* und *Schott*<sup>1</sup> beschrieben wurde. Diese Verbindung war außerdem bis 1964 die einzige Hydraziniumverbindung eines Übergangselements. Später sind mehrere Verbindungen dieses Typs isoliert worden<sup>4-9</sup>.

\* Laboratorium für Anorganische Chemische Technologie, Universität Ljubljana und Institut „Jožef Stefan“, Universität Ljubljana.

\*\* Institut „Jožef Stefan“, Universität Ljubljana.

\*\*\* Institut „Boris Kidrič“, Ljubljana.

### Experimenteller Teil

Titan(IV)-oxid (BDH) wurde in einem Platintiegel in 40proz. HF gelöst. Die Lösung wurde mehrere Male zur Trockene eingedampft und der Rückstand in destill. Wasser gelöst. Eine gemessene Menge der wäßr. Lösung von Hexafluorotitan(IV)säure wurde mit einer Lösung von Hydrazinhydrat (Methode A) oder von Hydrazinium<sup>2+</sup>-fluorid (Methode B) in Reaktion gebracht. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Indikatorpapier festgestellt. In beiden Fällen wurden nach mehrtägigem Eindunsten bei Zimmertemp. farblose Kristalle erhalten; sie wurden in einem Vakuumexikkator über NaOH getrocknet.

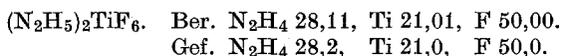
Alle Bestandteile dieser Verbindungen wurden mittels chemischer Analyse bestimmt. Das Hydrazinium-Ion wurde potentiometrisch<sup>10</sup>, Titan gravimetrisch, das Fluorid-Ion nach der modifizierten Methode von Winter—Winkler<sup>11</sup> bestimmt.

Infrarotspektren wurden als Suspensionen in Nujol oder Perfluorokerosen mit einem Perkin-Elmer 521-Gerät aufgenommen (4000—250 cm<sup>-1</sup>). Die Röntgenpulveraufnahmen wurden in einer Guinier-Kamera mit CuK $\alpha$ -Strahlen aufgenommen.

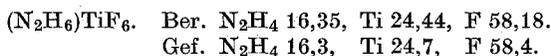
Die thermischen Analysen wurden auf einem Mettler-Thermoanalysator<sup>12</sup> durchgeführt. Experimentelle Bedingungen: Pt-Tiegel, TD-1 und TD-Ma, Tiegelhalter, Argon-Atmosphäre (Durchflußgeschwindigkeit 5 l/h), HT-Ofen, Heizgeschwindigkeit 2 °C/Min., gleiche Einwaagen von Probe und Vergleichsubstanz  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 mg); Bereiche für TD-1 = 100 mg, DTG = 20 mg/Min., DTA = 200  $\mu$ V; Bereiche für TD-Ma: TG = 1000 mg, DTG = 50 mg/Min.

### Ergebnisse und Diskussion

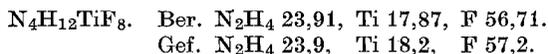
Bei der Umsetzung einer Lösung von Hexafluorotitan(IV)-säure mit Hydrazinhydratlösung (bis pH 5; Methode A) wurden farblose Kristalle isoliert, die nach gründlichem Trocknen folgende Zusammensetzung hatten: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : Ti : F = 2,00 : 1,00 : 6,00.



Nach Methode B (Molverhältnis N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> = 1 : 1) wurden farblose Kristalle folgender Zusammensetzung erhalten: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : Ti : F = = 0,98 : 1,00 : 5,96.



Die Analyse der Kristalle, welche bei der Reaktion der Lösungen von Hydrazinium<sup>2+</sup>-fluorid und Hexafluorotitan(IV)säure im Molverhältnis N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> = 2 : 1 (oder größer) erhalten wurden, ergab hingegen folgende Zusammensetzung: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : Ti : F = 1,96 : 1,00 : 7,92.



Während die Analysen der beiden zuerst genannten Verbindungen eindeutig auf die angegebenen Formeln hinweisen, kann die Zusammensetzung der dritten auf drei Arten interpretiert werden, nämlich als (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> · 2 HF, (N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>8</sub> oder (N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)TiF<sub>6</sub> · N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub>.

Eine anschließende IR-spektroskopische Untersuchung sprach für die Zusammensetzung  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  der dritten Verbindung, wie am Schluß der vorliegenden Abhandlung angeführt werden wird.

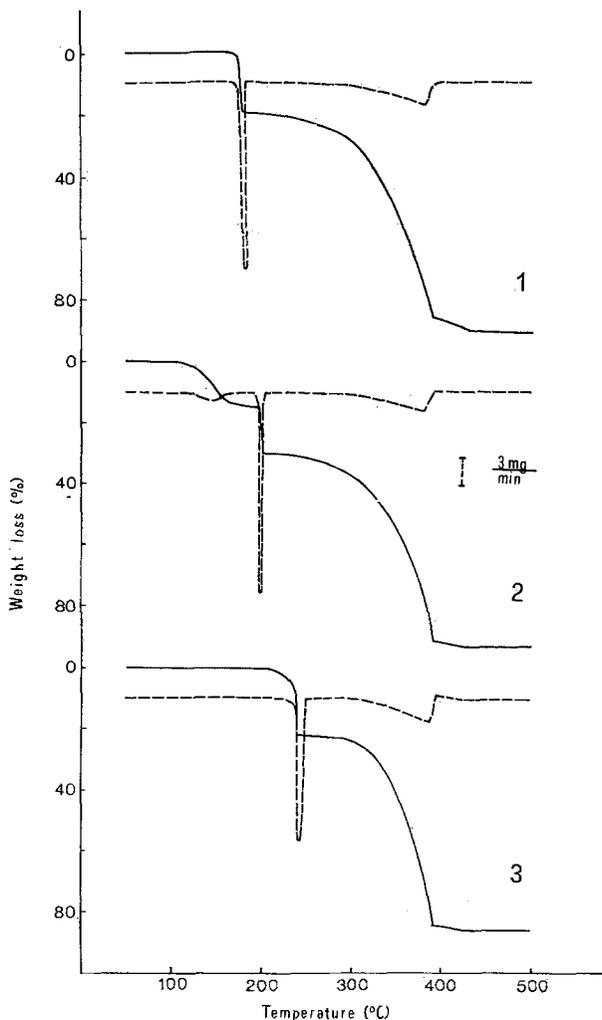


Abb. 1. TGA- und DTG-Kurven von  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6$  (1),  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  (2) und  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  (3). Argonatmosphäre, Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ\text{C}/\text{Min}$ .

Alle unsere Bemühungen, die von *Ebler* und *Schott*<sup>1</sup> beschriebene Synthese von Hexazinium<sup>1+</sup>-Hexafluorotitanat(IV)-dihydrat zu reproduzieren, blieben erfolglos. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von *Ebler* und *Schott* und unseren wäre, daß die genannten Autoren das Fluorid-Ion nur indirekt bestimmten<sup>1</sup>.

Gesichert ist aber, daß aus den gleichen Komponenten drei verschiedene Produkte isoliert werden konnten, je nachdem, welches Molverhältnis der Ausgangsreagentien gewählt wird.

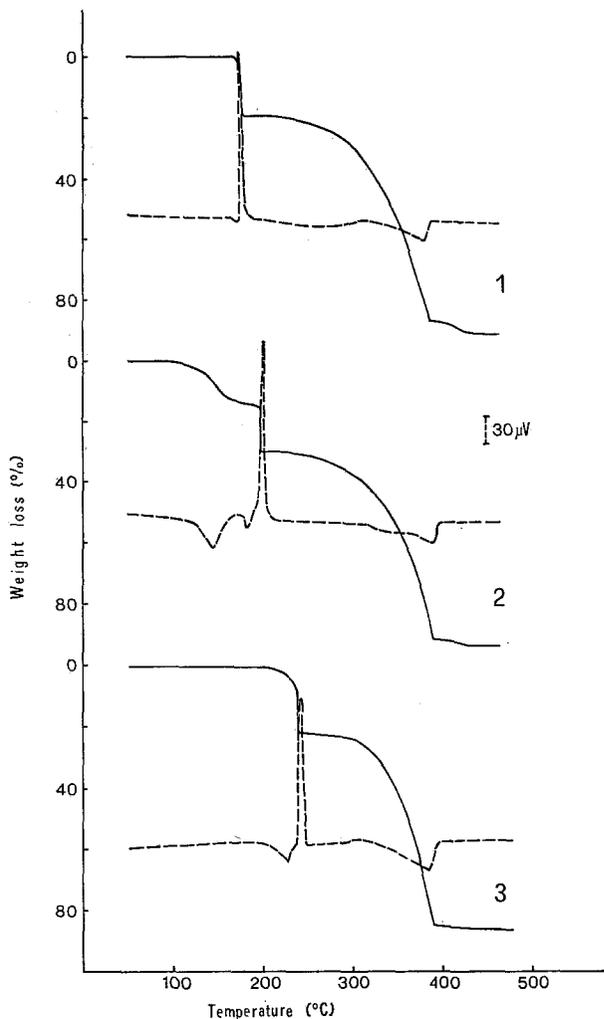


Abb. 2. TGA- und DTA-Kurven von  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6$  (1),  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  (2) und  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  (3). Argonatmosphäre, Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ\text{C}/\text{Min}$ .

Die Ergebnisse der thermischen Analyse dieser Verbindungen sind aus den Abb. 1 und 2 ersichtlich.

$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6$  ist thermisch stabil bis  $155^\circ\text{C}$  (in trockener Argonatmosphäre). Oberhalb dieser Temperatur beginnt sich die Verbindung allmählich zu zersetzen. Bei  $185^\circ\text{C}$  verläuft die Zersetzung sehr schnell, so daß die

Gewichtsänderung bei dieser Temperatur fast momentan erfolgt. Die chemische Analyse des Zersetzungsendproduktes ergibt:

$$\text{N}_2\text{H}_4 = 0\%, \text{NH}_4 = 14,2\%, \text{Ti} = 27,1\%, \text{F} = 57,8\%.$$

Auf Grund dieser Zahlen und der Größe des Gewichtsverlustes kann man annehmen, daß im Verlaufe dieser Reaktion Disproportionierung des Hydrazins in Ammoniak und Stickstoff eintritt. Der feste Rückstand dieser Reaktionsstufe besteht aus  $\text{NH}_4\text{TiF}_5$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  im Molverhältnis 1 : 1. Mit steigender Temperatur nimmt auch der Gewichtsverlust zu.

Die Verbindung  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  beginnt sich bei 80 °C zu zersetzen. Der Gewichtsverlust bis 180 °C entspricht sehr gut der Abspaltung von 2 Mol HF pro Mol der Ausgangsverbindung, was auch durch die chemische Analyse des Endproduktes bestätigt wurde.

$$\begin{array}{l} (\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6. \text{ Ber. N}_2\text{H}_4 \text{ 28,11, Ti 21,01, F 50,00.} \\ \text{Gef. N}_2\text{H}_4 \text{ 27,5, Ti 21,0, F 51,0.} \end{array}$$

Bei weiter ansteigender Temperatur verhält sich die Substanz ähnlich wie  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6$ , obwohl die Temperatur der Disproportionierungen 10 °C höher liegt. Die chemische Analyse des Endproduktes der Zersetzung ergab folgende Werte:

$$\text{N}_2\text{H}_4 = 0\%, \text{NH}_4 = 13,5\%, \text{Ti} = 27,5\%, \text{F} = 57,9\%.$$

$\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  ist thermisch stabil bis 180 °C, dann beginnt es sich zu zersetzen. Die Ergebnisse der chemischen Analyse des nach 7% Gewichtsverlust erhaltenen Produktes sind folgende:

$$\text{N}_2\text{H}_4 = 12,2\%, \text{NH}_4 = 25,7\%, \text{F} = 55,3\%.$$

Bei 240 °C nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit rasch zu. Das Zersetzungprodukt der bei 240° untersuchten Verbindung hat eine Zusammensetzung, die etwa  $\text{NH}_4\text{TiF}_5$  entspricht:

$$\begin{array}{l} \text{Ber. N}_2\text{H}_4 = 0\%, \text{NH}_4 = 11,20\%, \text{Ti} = 29,76\%, \text{F} = 59,02\%. \\ \text{Gef. N}_2\text{H}_4 = 0\%, \text{NH}_4 = 10,2\%, \text{Ti} = 30,1\%, \text{F} = 58,6\%. \end{array}$$

Je höher die Zersetzungstemperatur der eingesetzten Verbindung liegt [185 °C, 195 °C bzw. 240 °C für die Verbindungen  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  bzw.  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$ ], desto mehr  $\text{NH}_4\text{TiF}_5$  bzw. weniger  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  enthielt das Zersetzungprodukt.

Bei höher steigender Temperatur unterliegt das Zersetzungprodukt weiterer Zersetzung.

Die Disproportionierung des Hydrazinium-Ions wird in allen drei Fällen von einem intensiven exothermen Effekt begleitet und somit bestätigt. Die Disproportionierung des Hydrazinium-Ions in seinen Verbindungen wurde erst vor kurzem beobachtet<sup>9, 13</sup>.

Die Lage der IR-Schwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ), die relativen Intensitäten und Bandenformen und die Zuordnungen für die Verbindungen  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6$ ,  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  und  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Struktur der Verbindung  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  wurde von *Kojić-Prodíć, Matković* und *Ščavničar*<sup>14</sup> bestimmt. Sie kristallisiert kubisch,  $a = 10\,404 \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $\text{T}_h^7$  (Ia3, Nr. 206) mit vier Formeleinheiten in der *Bravais*schen Einheitszelle.

Tabelle I. I.R.-Spektren

$(N_2H_5)_2TiF_6$		$(N_2H_5)_2TiF_6 \cdot 2HF$		$N_2H_6TiF_6$	
Schwingungen	Zuordnung	Schwingungen	Zuordnung	Schwingungen	Zuordnung
3360 ms, sh	$[NH_2]_s$	3370 ms, sh		2960 vs, vbr	
3340 ms, sh		3340 ms, sh		2900 vs, vbr	$[NH_3^+]_s$
3300 s, msh		3220 s, msh		2800 vs, vbr	
3200 s, msh	$[NH_3^+]_s$	3130 s, msh		2720 vs, vbr	
3135 vs, msh		3040 vs, mbr		2636 vs, vbr	
3030 vs, mbr		2960 vs, mbr		2125 ms, mbr	
2955 vs, mbr		2650 vs, br		1980 ms, mbr	Kombina- tionsschwin- gen
2620 vs, br		2400 s, br		1865 ms, mbr	
1640 w, sho	$[NH_2]_d$	2020 s, br	Kombinations- schwingungen	1560 w, sho	
1595 s, msh		1580 vs, msh		1500 s, sh	$[NH_3^+]_d$
1550 ms, sho	$[NH_3^+]_d$	1530 w, sh		1285 w, sh	
1520 s, msh		1490 mw, vsh		1122 vs, sh	$[NH_3^+]_b$
1490 mw, vsh		1480 mw, sh		1060 w, sh	
1480 mw, vsh		1420 w, vsh		550 vs, mbr	
1420 w, vsh	$[NH_2]_b$	1290 vw, sh		525 vs, sho	$[TiF_6^{2-}]_s$
1235 w, msh		1155 w, sh			
1120 ms, sh	$[NH_3^+]_d$	1115 w, sh			
1090 vs, sh		1085 w, sh			
990 s, vsh		1050 vvw, sh			
975 s, sh	$[N-N]_s$	970 w, sh			
950 ms, vsh		950 mw, sh			
610 vs, sho		755 w, sho			
560 vvs, br		580 vvs, sh			
480 s, sho	$[TiF_6^{2-}]_s$	545 vvs, br			
		400 w, vvsh			
		300 w, br			
					$[TiF_6^{2-}]_d$

Intensitäten: v = sehr, s = stark, m = mäßig, w = schwach.

Bandenformen: v = sehr, m = mäßig, br = breit, sh = scharf, sho = Schulter.

Zuordnungen: s = Valenzschwingung, d = Deformationsschwingung, b = nichtebene Deformationsschwingung.

Die Struktur dieser Verbindung besteht aus losen  $\text{TiF}_6^{2-}$ -Oktaedern mit der Punktgruppe  $C_{3i}$  und aus  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Ionen der gleichen Punktgruppe. Die Stickstoffatome besetzen spezielle Lagen (16 c). Die Ergebnisse der Faktorgruppenanalyse und der Punktgruppenanalyse sind in den Tab. 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2. Faktorgruppenanalyse von  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$ 

$T_h^7$	$n_i$	$T''$	$T'$	$R'$	$n_i$	$[\text{TiF}_6]_s$	$[\text{TiF}_6]_d$	$[\text{N—N}]_s$	$[\text{NH}_3]_s$	$[\text{NH}_3]_d$	IR	Raman
$A_g$	7	0	2	5	1	2		1	1	1		
$1E_g$	7	0	2	5	1	2		0	1	1		
$2E_g$	7	0	2	5	1	2		0	1	1		
$F_g$	21	0	6	15	3	6 [2]		1	3	3		a
$A_u$	8	2	0	6	1	2		0	1	1		
$1E_u$	8	2	0	6	1	2		0	1	1		
$2E_u$	8	2	0	6	1	2		0	1	1		
$F_u$	24	1	5	0	18	3	6	0	3	3		a

$n_i$  = Gesamtzahl der Schwingungen der Elementarzelle,  $T$  = akustische Schwingungen,  $T''$ ,  $T'$  = Translationsgitterschwingungen,  $R'$  = Rotationsgitterschwingungen,  $n_i'$  = innere Schwingungen, a = infrarot- (und Raman-) aktive Schwingungen, s, d und b bedeuten innere Koordinaten der Valenz-, Deformations- und nichtebenen Deformationschwingung.

Tabelle 3. Punktgruppenanalyse von  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$ 

$C_{3i}$	$n_i$	$T$	$R$	$n_i'$	$[\text{TiF}_6]_s$	$[\text{TiF}_6]_d$	$n_i$	$T$	$R$	$n_i'$	$[\text{N—N}]_s$	$[\text{NH}_3]_s$	$[\text{NH}_3]_d$	IR	Raman
$A_g$	3	1	2	1	2''[1]	4	1	3	1	1	1	1	1		a
$1E_g$	3	1	2	1	2''[1]	4	1	3	0	1	1	1	1		a
$2E_g$	3	1	2	1	2''[1]	4	1	3	0	1	1	1	1		a
$A_u$	4	1	3	1	2	4	1	3	0	1	1	1	1		a
$1E_u$	4	1	3	1	2	4	1	3	0	1	1	1	1		a
$2E_u$	4	1	3	1	2	4	1	3	0	1	1	1	1		a

### Diskussion der Infrarotspektren

Im Bereich der Valenzschwingungen der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe wurden drei Banden auf Grund der Faktorgruppenanalyse erwartet. Tatsächlich wurde aber nur ein breites intensives Band mit Feinstruktur in diesem Bereich gefunden. Einige andere Banden, die außer den genannten drei postulierten  $[\text{NH}_3^+]_s$ -Schwingungen auftreten, könnten als Kombinationschwingungen bzw. Obertöne betrachtet werden.

Beim Übergang von der kubischen Struktur des  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  zur monoklinen und orthorhombischen Struktur<sup>15</sup> des  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6$  bzw.  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  wird Aufspaltung der Valenzschwingungen erwartet.

In unserem Fall waren diese Spaltungen wegen der großen Anzahl von Kombinationsschwingungen und Obertönen in diesem Bereich nicht sehr klar zu sehen.

Im Spektrum von  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  ist diese Bande noch intensiver und breiter, was andererseits auf das Vorhandensein von Additionsschwingungen deutet, die von interstitiären HF-Molekülen im Kristallgitter stammen.

Außer der unterschiedlichen Intensität und Breite der Banden in diesem Bereich deuten auch andere Eigenschaften in der Struktur des  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6 \cdot 2 \text{HF}$  auf das Vorhandensein von  $\text{N}_2\text{H}_5$ -Ionen. Die thermische Zersetzung wies darauf hin, daß HF-Moleküle aus der Verbindung abgespalten werden können. Die Spektren der so erhaltenen Verbindung und des  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{TiF}_6$  stimmen sehr gut überein, was auch für die angenommene Formel spricht. Mit der chemischen Analyse sind ja noch zwei andere Formeln verträglich,  $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{TiF}_8$  und  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6 \cdot \text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ , die aber an Hand der erhaltenen Ergebnisse ausgeschlossen sind.

Die für  $[\text{NH}_3^+]_d$ -Schwingungen in den Spektren aller untersuchten Verbindungen gefundenen Banden stimmen mit den auf Grund der Punktgruppenanalyse vorausgesagten gut überein. Im Spektrum von  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  wurden drei Banden bei 1560, 1500 und 1112  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, die den  $\text{NH}_3^+$ -Deformationsschwingungen entsprechen. Die Spaltung der beiden dreifach entarteten  $[\text{NH}_3^+]_d$ -Schwingungen ( $F_u$ ) wurde in den Spektren beider Verbindungen beobachtet, was andererseits auch für eine niedrigere Symmetrie dieser Verbindungen spricht. Im Spektrum von  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  ist sehr interessant, daß keine N—N-Valenzschwingung im Bereich von 900 bis 1050  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden ist, die sonst in Spektren anderer Hydraziniumfluorometallaten in *cis*- $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Verbindungen auftritt. In der Arbeit von *Kojić-Prodić*<sup>14</sup> wurde eine Transkonfiguration des  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Ions in der Struktur nachgewiesen.

Das Nichtvorhandensein der  $[\text{N—N}]_s$ -Schwingung im Spektrum des  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  bestätigt obige Behauptung. In den Spektren der beiden anderen Verbindungen wurden nämlich solche Banden gefunden.

Die letzte Erscheinung, die diskutiert werden soll, betrifft die Schwingungen des  $\text{TiF}_6^{2-}$ -Ions. Von drei erwarteten Banden der  $[\text{Ti—F}]_s$ -Schwingung konnten im Spektrum des  $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$  wegen der Auswahlregeln der  $(C_{3i})$ -Punktgruppe nur zwei gefunden werden.

Für eine vollständigere Erklärung der Schwingungen des  $\text{TiF}_6^{2-}$ -Ions sind noch weitere Angaben nötig, so z. B. Deformationsschwingungen. Die Arbeit über Spektren im entfernten Infrarot ist im Gange.

Wir danken Frau Dr. *B. Kojić-Prodić* und Herrn Dr. *B. Volavšek* für die Röntgenaufnahmen und dem Fonds Boris Kidrič für die finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- <sup>1</sup> E. Ebler und E. Schott, J. Prakt. Chem. **81**, 552 (1910).
- <sup>2</sup> J. Slivnik, A. Šmalc, B. Sedej und M. Vilhar, Vestnik SKD **11**, 53 (1964).
- <sup>3</sup> J. Slivnik, B. Jerkovič und B. Sedej, Mh. Chem. **97**, 820 (1966).
- <sup>4</sup> J. Slivnik, J. Pezdič und B. Sedej, Mh. Chem. **98**, 204 (1967).
- <sup>5</sup> J. Slivnik, M. Žvanut und B. Sedej, Mh. Chem. **99**, 1713 (1968).
- <sup>6</sup> J. Šiftar und P. Bukovec, Mh. Chem. **101**, 1184 (1970).
- <sup>7</sup> B. Frlec und M. Vilhar, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 4069 (1971).
- <sup>8</sup> M. Bertoncelej und B. Frlec, 6th Internat. Symp. on Fluorine Chem., Durham 18th—23th July 1971, IJS Report R — 603.
- <sup>9</sup> B. Volavšek, D. Dobčnik und J. Slivnik, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2483 (1972).
- <sup>10</sup> W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik, Anal. Chem. **23**, 890 (1951).
- <sup>11</sup> G. Pietzka und P. Ehrlich, Angew. Chem. **65**, 131 (1953).
- <sup>12</sup> H. G. Wiedemann, Chemie-Ing. Techn. **36**, 1105 (1964).
- <sup>13</sup> M. Milojević und J. Slivnik, 3rd Internat. Conf. Therm. Anal., Davos, 23th—28th Aug. 1971.
- <sup>14</sup> B. Kojić-Prodić, B. Matković und S. Ščavničar, Acta Cryst. **27**, 635 (1971).
- <sup>15</sup> J. Slivnik und B. Volavšek, EUCHEM. Inorg. Fluorine Conference, Leicester, 10th—13th April 1967.