

Hydrazinium^(1+ und 2+)-fluorochromate(III)

Untersuchungen über Fluoro-metallate(III), 6. Mitt.*

Von

P. Bukovec

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie
und dem Institut „Jožef Stefan“, Universität Ljubljana, Jugoslawien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Februar 1974)

Fluoro Metallates(III), VI: Hydrazinium^(1+ und 2+)-fluorochromates(III)

$N_2H_6CrF_5H_2O$ has been isolated for the first time from the system $CrF_3-N_2H_4-HF-H_2O$.

We have investigated this compound and the already known $(N_2H_5)_3CrF_6$, by thermal analysis and IR spectroscopy.

We have proved that the thermal decomposition of $(N_2H_5)_3CrF_6$ is accompanied by the disproportionation of hydrazinium⁽¹⁺⁾ ions. This was not the case with $N_2H_6CrF_5H_2O$. The final product of the thermal decomposition was impure CrF_3 for either compound.

We have analysed the IR spectrum of $(N_2H_5)_3CrF_6$ with reference to the known structure. The number of observed bands was smaller than required by the site symmetry. IR spectra suggested a strong deformation of the octahedron for $N_2H_6CrF_5H_2O$. *Trans*-configuration was assigned to the hydrazinium⁽²⁺⁾ ion.

Die Synthese von Hydrazinium⁽¹⁺⁾-hexafluorochromat haben *Slivnik* und Mitarb. beschrieben¹. Da damals das Hydrazinium⁽¹⁺⁾-fluorid noch unbekannt war, wurde der für die Synthese notwendige pH-Wert durch Auflösen eines Gemenges von Chrom(III)-fluorid- und Hydrazinium⁽²⁺⁾-fluorid-Lösungen in Hydrazinium⁽¹⁺⁾-hydrazidocarbonat-Lösung erzielt.

Später wurde die Kristallstruktur von Hydrazinium⁽¹⁺⁾-hexafluorochromat bestimmt². Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist durch CrF_6^{3-} -Oktaeder und drei kristallo-

* 5. Mitt.: Mh. Chem. **105**, 510 (1974).

graphisch verschiedene $N_2H_5^+$ -Kationen gekennzeichnet, die durch N—H . . . F-Wasserstoffbrücken-bindungen verknüpft sind.

Inzwischen wurde die Herstellung des Hydrazinium⁽¹⁺⁾-fluorid beschrieben³, die Untersuchungen der entsprechenden Systeme mit GaF_3 und InF_3 haben aber interessante Verbindungen ergeben, sowohl bei der Synthese⁴ wie auch bei dem thermischen Abbau⁵. Deshalb entschlossen wir uns zur genaueren Untersuchung des Systems $CrF_3-N_2H_4-HF-H_2O$.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe dienten: $CrF_3 \cdot 3,5 H_2O$ (Alfa Inorganics-Ventron Beverly, Mass.), Hydraziniumhydrat (80%) und Hydrogenfluorid (40% z. A.: Riedel de Haën, Seelze bei Hannover).

Aus dem $CrF_3 \cdot 3,5 H_2O$ haben wir gesätt. Lösungen in wäßr. HF verschiedener Konzentrationen (maximal 40%) hergestellt. Sonst haben wir die gleiche Arbeitsweise bei präparativen, analytischen, IR-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen angewendet wie in der schon zitierten Arbeit⁴.

Chrom wurde jodometrisch, nach Oxidation zu Chromat, mittels Ammoniumperoxodisulfat bestimmt.

Für die thermoanalytischen Messungen wurde ein Mettler-Thermoanalyser⁶ mit einem makrothermogravimetrischen Meßkopf (TDMa) und einem kombinierten Mikro *DTA-TG*-Meßkopf (TD 1) benutzt. Versuchsbedingungen: Hochtemperaturofen, Aufheizgeschwindigkeit 1 °C/min, Argonatmosphäre, Strömungsgeschwindigkeit 5 l/Stde.; Einwaage 1 g für TDMa und 100 mg für TD 1. Bei Messungen mit dem Meßkopf TD 1 diente als Vergleichssubstanz eine gleich große Einwaage von $\alpha-Al_2O_3$.

Resultate und Diskussion

Aus den wäßr. Lösungen von CrF_3 und $N_2H_6F_2$ (Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 3) bildet sich nach dem Eindampfen nur eine viskose Masse. Nimmt man N_2H_5F statt $N_2H_6F_2$ unter gleichzeitiger Vergrößerung des Molverhältnisses auf 1 : 10, dann kristallisieren einige Millimeter große Kristalle des schon beschriebenen Hydrazinium⁽¹⁺⁾-hexafluorochromates aus. Bei der Vergrößerung des Molverhältnisses auf 1 : 25 scheidet sich ein Gemenge von $(N_2H_5)_3CrF_6$ und $N_2H_6F_2$ aus, beim Molverhältnis 1 : 50 nur $N_2H_6F_2$.

Kristallisation in Lösungen von CrF_3 in 8—40proz. wäßr. HF (Molverhältnisse $CrF_3 : N_2H_6F_2$, 1 : 1 bis 1 : 3) führen immer zu einer festen Phase mit der Formel $N_2H_6CrF_5H_2O$. Analyse: Cr 25,87% (ber. 26,12), N_2H_4 16,1% (ber. 16,10), F 47,8% (ber. 47,71) und H_2O (aus der Differenz) 9,22% (ber. 9,05). Die Gitterabstände von Hydrazinium⁽²⁺⁾-pentafluorochromat-monohydrat sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Thermische Analyse

Die Resultate der thermischen Analyse beider Hydraziniumfluorochromate sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

Hydrazinium⁽¹⁺⁾-hexafluorochromat schmilzt bei 125 °C. Der thermische Abbau setzt zwar vor dem Schmelzen ein, aber der Gewichts-

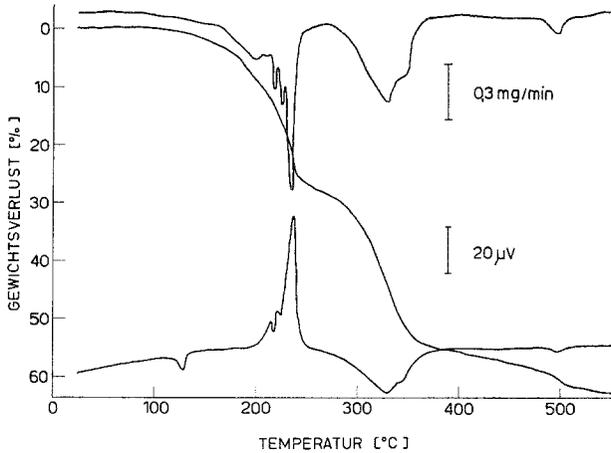


Abb. 1. Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$. Argonatmosphäre, Einwaage 100,0 mg, Aufheizgeschwindigkeit 1°/min

Tabelle 1. Röntgen-Pulveraufnahme des $\text{N}_2\text{H}_6\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$

| d (Å) | I |
|---------|-----|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
| 5,16 | 5 | 3,57 | 1 | 2,68 | 1 | 1,958 | 2 |
| 4,77 | 4 | 3,51 | 2 | 2,58 | 4 | 1,945 | 1 |
| 4,64 | 3 | 3,27 | 3 | 2,50 | 1 | 1,926 | 2 |
| 4,56 | 3 | 3,22 | 2 | 2,40 | 1 | 1,896 | 1 |
| 4,45 | 4 | 3,04 | 1 | 2,28 | 1 | 1,875 | 1 |
| 4,34 | 2 | 3,03 | 1 | 2,26 | 1 | 1,848 | 1 |
| 3,85 | 4 | 2,95 | 1 | 2,09 | 3 | 1,801 | 1 |
| 3,78 | 1 | 2,86 | 1 | 2,08 | 2 | 1,780 | 1 |
| 3,71 | 2 | 2,85 | 1 | 2,04 | 3 | 1,719 | 1 |

verlust bis zum Schmelzpunkt beträgt nur etwa 1%. Die weitere Gewichtsabnahme bis zum ersten *DTG*-Minimum ist wahrscheinlich mit einer Sublimation von $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}$ verbunden. Wenn man die Ausgangsverbindung 24 Stdn. auf 130 °C isotherm erhitzt, nimmt das Gewicht

um 18,2% ab; das Produkt enthält aber noch immer 27,65% Hydrazin. Das IR-Spektrum ist dem von $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$ ähnlich, nur sind die Banden etwa 2mal breiter. Man kann daraus schließen, daß in diesem Temperaturbereich noch immer die Ausgangsverbindung anwesend ist. Beim ersten *DTG*-Minimum (200 °C) beginnt eine exotherme Reaktion, das zweite *DTG*-Minimum (236 °C) fällt mit einem starken exothermen Effekt zusammen. Bei 217 und 225 °C beobachteten

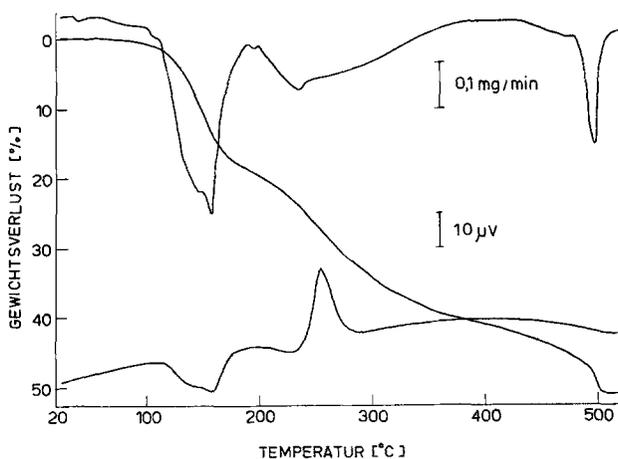
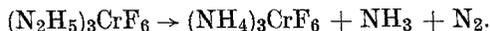


Abb. 2. Thermogravimetrische, differenzthermogravimetrische und differenzthermoanalytische Zersetzungskurven von $\text{N}_2\text{H}_6\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$. Argonatmosphäre, Einwaage 100,0 mg, Aufheizgeschwindigkeit 1°/min

wir noch zwei kleinere *DTG*-Peaks. Den exothermen Effekt können wir der Disproportionierung von Hydrazinium-Ion in Ammonium-Ion bzw. Ammoniak und Stickstoff zuschreiben:



Disproportionierung des Hydrazinium-Ions wurde schon früher in ähnlichen Verbindungen festgestellt^{7, 8, 9}. Für unsere Annahme sprechen die folgenden Befunde: die bei 230 °C isolierte Phase hat 14,63% NH_4^+ und die Röntgenpulver- und IR-Aufnahmen entsprechen denen von $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$. Der weitere thermische Abbau ähnelt dem beim reinen $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ ⁹, er liefert unter Sublimation von NH_4F unreines CrF_3 . *DTG*-Minima treten bei 330, 342 und 510 °C auf. Die gesamte Massenabnahme ist 63,1%, ber. bis CrF_3 58,89%. Die Röntgenpulveraufnahme des Endproduktes hat sechs schwache Linien, von denen die drei stärksten dem CrF_3 entsprechen; die drei übrigen kann man aber noch keiner bekannten Chromverbindung zuschreiben.

Die thermische Zersetzung des Hydrazinium⁽²⁺⁾-pentafluorochromat-monohydrats beginnt bei 80 °C. Das erste *DTG*-Minimum, das teilweise aufgespalten ist (135 und 157 °C), entspricht nach dem Massenverlust (19,10%) der Abnahme von 1 Mol H₂O und 1 Mol HF. Wenn man die Probe 24 Stdn. isotherm auf 130 °C erhitzt, beträgt die Massenabnahme 19,0%, das entwickelte Gas enthält aber 9,5% Fluorid (ber. für die Reaktion N₂H₆CrF₅H₂O → N₂H₅CrF₄ + HF + H₂O: 9,55%). Im Gegensatz zu den bisherigen Tatsachen zeigt die Analyse 0% N₂H₄. Um eine zusätzliche Information über die Reaktion in dieser Stufe zu bekommen, wurden IR-Spektren der Zersetzungsprodukte nach Gewichtsverlusten von 6,5 bzw. 21,0% aufgenommen. Die beiden Spektren sind gleich dem der Ausgangssubstanz, aber die relativen Intensitäten der Deformationsschwingungen von Hydrazinium sind verändert. Zusätzlich erscheinen in den Spektren der beiden Zersetzungsprodukte noch zwei schwache Banden bei 940 und 990 cm⁻¹, die im Bereich der N—N-Valenzschwingung liegen. IR-Spektren weisen darauf hin, daß sich in dieser Stufe der Zersetzung Hydrazinium⁽²⁺⁾-Ion nicht merklich ändert, oder daß Bildung von Hydrazinium⁽¹⁺⁾-Ion möglich wäre. Die erwähnten analytischen Befunde (Hydrazin-Bestimmung) kann man vielleicht durch eine koordinative Bindung von Hydrazin mit Chrom(III)-Ion erklären. Daß in diesem Fall aber ein ganz anderer Chemismus vorliegt, zeigt der weitere Verlauf der Zersetzung. In der nächsten Stufe, die ein breites *DTG*-Minimum bei 235 °C und einen exothermen Effekt bei 255 °C hat, zersetzt sich das Hydrazinium-Ion. Das IR-Spektrum der Probe (Massenabnahme 35,9%) zeigt keine Deformationsschwingungen des Hydraziniums mehr an, es erscheint aber eine neue Bande bei 1430 cm⁻¹, die zwar schwach ist, aber als ν₃ (NH₄⁺) zugeordnet werden könnte. Die Analyse und Röntgenpulveraufnahme dieser Probe beweisen, daß kein (NH₄)₃CrF₆ vorliegt. Der letzte *DTG*-Peak erscheint bei 497 °C, das Endprodukt ist wieder unreines CrF₃. Der gesamte Gewichtsverlust beträgt 50,8%, ber. auf CrF₃ sind aber 45,25%.

IR-Spektren

Die orthorhombische Kristallstruktur von Hydrazinium⁽¹⁺⁾-hexafluorochromat enthält isolierte CrF₆³⁻-Oktaeder und drei kristallographisch verschiedene N₂H₅⁺-Kationen². Die Oktaeder sind deformiert und besitzen nach *Halford*¹⁰ eine C₁-Lagesymmetrie mit 6 Valenz- und 9 Deformationsschwingungen, die alle IR-aktiv sind. Das gleiche Resultat bekommt man durch die Korrelation zwischen der Lagesymmetrie O_h und C₁ (Tab. 2).

Im Hydrazinium⁽¹⁺⁾-Ion mit C₁-Lagesymmetrie sind alle Grund-

schwingungen IR-aktiv, und zwar 5 NH_2 - bzw. NH_3^+ -Valenz-, 8 NH_2 - bzw. NH_3^+ -Deformationsschwingungen, 1 N—N-Valenz- und 1 Torsionsschwingung¹¹.

Die IR-Spektren beider Hydraziniumfluorochromate sind in Tab. 3 wiedergegeben. Die wahrscheinliche Zuordnung der Banden wurde durch Vergleich mit bekannten Spektren ähnlicher Verbindungen festgestellt^{8, 11, 12}.

Das Spektrum des $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$ enthält eine Reihe von N—H-Schwingungen wegen der drei nicht äquivalenten N_2H_5^+ -Ionen. Die N . . . F-Abstände liegen bei 2,655—3,205 Å; nach *Hamilton* und *Ibers*¹³

Tabelle 2. *Korrelationsschemata*

| ν (Cr—F) | | δ (F—Cr—F) | |
|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
| O_h | C_1 | O_h | C_1 |
| A_{1g} | A (a) | F_{2g} | 3 A (a) |
| E_g | 2 A (a) | F_{1u} (a) | 3 A (a) |
| F_{1u} (a) | 3 A (a) | F_{2u} | 3 A (a) |

sind die N—H-asymmetrischen Valenzschwingungen im Bereich von 2600—3400 cm^{-1} zu erwarten, was im Einklang mit den beobachteten Banden ist. Die N—H-Valenzschwingungen liegen höher, die Deformationsschwingungen aber etwas niedriger als bei Hydrazinium-monofluorid¹¹. Es ist deswegen wahrscheinlich, daß die Wasserstoffbindungen bei $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$ nicht so stark sind wie bei $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}$. Wie bekannt², hat $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$ drei verschiedene N_2H_5^+ -Kationen mit N—N-Abständen von 1,390, 1,433 und 1,466 Å, was sich durch zwei N—N-Valenzschwingungen bei 950 und 975 cm^{-1} zeigt. Die Torsionsschwingung des N_2H_5^+ liegt^{11, 12} zwischen 500 und 650 cm^{-1} . Eine solche Schwingung wurde nicht gefunden bzw. könnte durch CrF_6^{3-} -Schwingungen verdeckt sein. Die Banden bei 540 und 500 cm^{-1} wurden durch den Vergleich mit den Spektren von Na_3CrF_6 , K_3CrF_6 und $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ ^{9, 14} als CrF_6^{3-} -Valenzschwingungen erkannt. Nach der Lagesymmetrie erwartet man zwar mehr CrF_6^{3-} -Valenzschwingungen, es ist aber offenbar, daß die CrF_6^{3-} -Oktaeder nicht so stark deformiert sind, um alle vorausgesagten Schwingungen zu aktivieren. Solche Fälle sind bei anderen Hexafluorometallaten niedrigerer Symmetrie bekannt¹⁵. Ähnlich wie bei den CrF_6^{3-} -Valenz- wurden auch Deformationsschwingungen bei 300 und 235 cm^{-1} zugeordnet. Vier restliche Banden unter 200 cm^{-1} wurden als Gitterschwingungen angenommen.

Tabelle 3. Gemessene Wellenzahlen (cm⁻¹), Intensitäten und Zuordnung der Banden für Hydraziniumfluorochromate

| (N ₂ H ₅) ₃ CrF ₆ | | N ₂ H ₆ CrF ₅ H ₂ O | |
|--|--|---|--|
| Schwingungen | Zuordnung | Schwingungen | Zuordnung |
| 3360 vs | | 3400 s, sh | |
| 3340 vs | (NH ₂) _s | 3220 s | (NH ₃ ⁺) _s |
| 3260 vs | | 3070 vs | bzw. (OH) _s |
| 3100 vs, vb | | 2980 vs | |
| 2950 vs | | 2840 s | (NH ₃ ⁺) _s |
| 2900 vs, sh | | 2630 s | |
| 2760 s | (NH ₃ ⁺) _s | | |
| 2670 s | | 2480 s, sh | Kombinations- |
| 2600 m, sh | | 2100 w, vb | schwingungen |
| 2510 w | | | |
| 2350 vw | Kombinations- | 1650 w | (H ₂ O) _d |
| 2030 w | schwingungen | 1610 m | |
| 1640 m | (NH ₂) _d | 1560 vs | (NH ₃ ⁺) _d |
| | | 1540 s, sh | |
| | | 1510 s | |
| 1610 s | | | |
| 1590 s | (NH ₃ ⁺) _d | 1185 m | |
| 1560 vs | | 1165 s | |
| 1540 s, sh | | 1140 vs | (NH ₃ ⁺) _b |
| | | 1125 s | |
| 1505 w, sh | (NH ₂) _b | 1090 m | |
| 1415 w | | | |
| | | 680 m | (H ₂ O) _{lib} |
| 1125 s | (NH ₃ ⁺) _b | 550 vs | (CrF ₆ ³⁻) _s |
| 1095 vs | | 510 vs | |
| 975 s | (N—N) _s | | (CrF ₆ ³⁻) _s |
| 950 s | | 425 w | od.(Cr—O) _s |
| 540 vs, sh | (CrF ₆ ³⁻) _s | 320 vs | |
| 500 vs | | 275 s | (CrF ₆ ³⁻) _d |
| | | 210 s | |
| 300 m | (CrF ₆ ³⁻) _d | | |
| 235 m | | 190 m | |
| | | 170 m | Gitter- |
| 190 w | | 137 m | schwingungen |
| 153 w | Gitter- | 75 m | |
| 100 m | schwingungen | | |
| 70 m | | | |

s = stark, m = mäßig, w = schwach, v = sehr, b = breit, sh = Schulter.

Im Spektrum des $\text{N}_2\text{H}_6\text{CrF}_5\text{H}_2\text{O}$ kann man die drei höchsten Frequenzen nicht eindeutig zuordnen. In diesem Bereich liegen¹² sowohl N—H-Valenzschwingungen des $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ wie auch OH-Valenzschwingungen des H_2O der hydratisierten Fluorometallate¹⁶. Andere $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Schwingungen stimmen mit den bekannten gut überein. N—N-Valenzschwingung wurde nicht gefunden, so daß man, wie im Fall von $\text{N}_2\text{H}_6\text{TiF}_6$ ⁸, auf eine *Trans*-Konfiguration des $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ schließen kann. Die Lage der Cr—F-Schwingungen deutet auf eine oktaedrische Koordination des Chroms. Die Aufspaltung der CrF_6^{3-} -Valenzschwingungen ist bei dieser Verbindung viel deutlicher als bei $(\text{N}_2\text{H}_5)_3\text{CrF}_6$, wo die 540 cm^{-1} -Frequenz nur als Schulter auftritt. Die größere Aufspaltung ist durch die größere Deformation der Oktaeder erklärbar, was eine Folge ihrer Verknüpfung oder der koordinativen Bindung des Wassers ist. Für die Zuordnung der Schwingung bei 425 cm^{-1} bestehen zwei Möglichkeiten (Tab. 3). Die CrF_6^{3-} -Valenz- und auch die Deformationsschwingungen weisen auf eine größere Verzerrung der Oktaeder hin.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds „Boris Kidrič“.

Literatur

- ¹ J. Slivnik, J. Pezdič und B. Sedej, Mh. Chem. **98**, 204 (1967).
- ² B. Kojič-Prodič, S. Ščavničar, R. Liminga und M. Šljukić, Acta Cryst. **B 28**, 2028 (1972).
- ³ P. Glavič und J. Slivnik, Mh. Chem. **98**, 1978 (1967).
- ⁴ J. Šiftar und P. Bukovec, Mh. Chem. **101**, 1184 (1970).
- ⁵ P. Bukovec und J. Šiftar, Mh. Chem. **102**, 94 (1971).
- ⁶ H. G. Wiedemann, Chemie-Ing.-Techn. **36**, 1105 (1964).
- ⁷ B. Frlec, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 2112 (1967).
- ⁸ J. Slivnik, J. Maček, B. Orel und B. Sedej, Mh. Chem. **104**, 624 (1973).
- ⁹ P. Bukovec, Dissertation, Universität Ljubljana, 1972.
- ¹⁰ R. S. Halford, J. Chem. Phys. **14**, 8 (1946).
- ¹¹ P. Glavič und D. Hadži, Spectrochim. Acta **28 A**, 1963 (1972).
- ¹² A. V. R. Warriar und P. S. Narayanan, Indian J. Pure Appl. Physics **5**, 216 (1967).
- ¹³ W. C. Hamilton und J. A. Ibers, Hydrogen Bonding in Solids, S. 87. New York: Benjamin. 1968.
- ¹⁴ R. D. Peacock und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. **1959**, 2762.
- ¹⁵ P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar, Mh. Chem. **102**, 885 (1971).
- ¹⁶ P. Bukovec, B. Orel und J. Šiftar, Mh. Chem. **104**, 194 (1973).

Dr. P. Bukovec
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Ljubljana
Murnikova 6
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien