

Die Synthese und einige Eigenschaften von Hydraziniumfluoroscandaten(III)

Von

J. Slivnik, M. Bohinc und A. Rahten

Aus dem Institut „Jožef Stefan“ und der Abteilung für Chemie
der Universität Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 19. April 1974)

The Synthesis and Some Properties of Hydrazinium Fluoro- scandates(III)

The synthesis of $N_2H_5ScF_4 \cdot 0.5 HF \cdot 0.5 H_2O$, $N_2H_5ScF_4$, and $N_2H_6ScF_5$ is described. The thermal properties and infrared spectra of the compounds obtained are discussed. The assignation of the bands in infrared spectra (4000 to 250 cm^{-1}) of the first two compounds is consistent with the presence of hydrazinium⁺¹ ion and for the third one with the presence of hydrazinium⁺² ion.

Experimenteller Teil

Bekannte Mengen von Scandium(III)-oxid (Koch & Light, 99% Sc_2O_3) wurden in Scandium(III)-chlorid übergeführt.

In Versuchsreihe I wurde die wäßr. Lösung von Scandium(III)-chlorid mit Hydrazinhydrat (BDH, 80% $N_2H_4 \cdot H_2O$) im Molverhältnis 1:2,5 versetzt, der Niederschlag* abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in der ber. Menge einer Hydrazinium-difluorid-Lösung gelöst. Der gewünschte pH-Wert der Lösung (pH = 2) wurde durch Zusatz von Flußsäure mit Indikatorpapier eingestellt.

Die nach einigen Tagen der Verdampfung bei Raumtemp. ausgeschiedenen farblosen nadelförmigen Kristalle A wurden im Vakuumexikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

In Versuchsreihe II wurde Scandium(III)-chlorid in einer Platinschale mehrmals mit 40proz. Flußsäure übergossen, und auf dem Sandbad eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit einer bekannten überschüss. Menge von festem Hydraziniumdifluorid geschmolzen, die Schmelze nach dem Erstarren zerkleinert und im Hochvak. bei $70^\circ C$ von überschüss. Hydraziniumdifluorid befreit. Das weiße homogene Reaktionsprodukt B reagiert im Verlauf von 4 Tagen mit wasserfr. Fluorwasserstoff

* Der so erhaltene Niederschlag (Scandiumhydroxid) enthielt ungefähr 5% Hydrazin, aber keine Chloridionen. Da wir dieses Produkt nur als Zwischenprodukt verwendeten, haben wir es nicht untersucht.

(Molverhältnis 1:10) in einem geschlossenen Reaktionsgefäß aus Kel-F unter Bildung einer neuen Verbindung C.

Die isolierten Verbindungen wurden analysiert. Hydrazin wurde in stark salzsaurem Medium¹ potentiometrisch mit Kaliumjodat, Scandium gravimetrisch oder komplexometrisch mit Methylthymolblau² bestimmt. Beide Methoden haben sich als gleich gut erwiesen. Fluor wurde nach einer modifizierten Destillation (*Willard—Winter*) mit Thoriumnitrat und Alizarinrot S als Indikator titriert³.

Die Infrarot-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 521-Gerät mit Suspensionen in Nujol und in Hexachlorbutadien aufgenommen. Röntgen-Pulveraufnahmen wurden mit CuK α -Strahlung aufgenommen, thermische Untersuchungen auf dem Mettler-Thermoanalysator durchgeführt⁴ (Plattintiegel, Argon-Atmosphäre, Argon-Durchfluß 5 l/h, HT-Ofen, Aufheizgeschwindigkeit 4°/min, Referenzsubstanz 100 mg Al₂O₃, Einwaage: 100 mg).

Ergebnisse und Diskussion

Die in Versuchsreihe I erhaltenen farblosen Kristalle A waren nach dem Trocknen im Molverhältnis N₂H₄:Sc:F = 1:1:4,5, zusammengesetzt. Dabei mußte man darauf achten, daß der pH-Wert möglichst nahe dem Wert 2 gehalten wird. Bei niedrigerem pH scheidet sich neben Hydrazinium-fluoroscandaten auch Scandium(III)-fluorid aus, bei höheren pH-Werten bleibt die Kristallisation ganz aus. Wenn die Verbindung A längere Zeit im Hochvak. (etwa 10⁻⁴ mm Hg) bei 70 °C gehalten wurde, spalteten sich gasförmige Produkte (Fluorwasserstoff und Wasser) ab, die auch im Infrarot-Spektrum der ursprünglichen Verbindung A nachweisbar waren, deren chemische Zusammensetzung der Formel N₂H₅ScF₄ · 0,5 HF · 0,5 H₂O entsprach:

Ber. N₂H₄ 18,50%; Sc 25,99%; F* 49,43%; HF 5,78%; H₂O 5,20%;
Gef. N₂H₄ 19,0%; Sc 25,5%; F 48,8%; HF 5,6%; H₂O** 5,7%.

Der bei 70 °C nichtflüchtige Rückstand D hatte die Zusammensetzung N₂H₅ScF₄

Ber. N₂H₄ 20,81%; Sc 29,19%; F 49,35%;
Gef. N₂H₄ 20,6%; Sc 29,7%; F 48,7%;
Molverhältnis: N₂H₄:Sc:F = 0,98:1,00:3,89.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse zeigen also, daß der in der Verbindung A enthaltene Fluorwasserstoff wie auch Wasser bei 70 °C im Hochvakuum abgespalten wird.

Das Reaktionsprodukt B der Versuchsreihe II [Schmelzen von Scandium(III)-fluorid mit Hydraziniumdifluorid] hatte nach dem

* Einschließlich des als HF gebundenen Fluors.

** (Aus der Differenz).

Absublimieren von überschüss. Hydraziniumdifluorid (4 g Probe 20 Stdn. bei 70 °C/10⁻⁴ mm Hg) die Zusammensetzung N₂H₅ScF₄:

Ber.	N ₂ H ₄ 20,81%; Sc 29,19%; F 49,35%;
Gef.	N ₂ H ₄ 20,4%; Sc 29,4%; F 49,3%;
Molverhältnis:	N ₂ H ₄ : Sc : F = 0,97 : 1,00 : 3,99.

Bei dieser Umsetzung muß man darauf achten, daß die Schmelze ganz klar wird (daß die Reaktion zwischen Scandiumfluorid und Hydraziniumdifluorid beendet ist). Vor dem Absublimieren von überschüss. Hydraziniumdifluorid muß sie gründlich zerkleinert werden.

Die so erhaltene pulverförmige Verbindung N₂H₅ScF₄ ging in einer gesätt. wäbr. Hydraziniumdifluorid-Lösung (0,5 g N₂H₅ScF₄ + 5,8 ml N₂H₆F₂-Lösung) im Laufe von 5 Tagen in eine kristalline Form über, deren Zusammensetzung wieder der Formel N₂H₅ScF₄ · 0,5 HF · 0,5 H₂O entsprach (chemische Analyse, Infrarot-Spektrum).

Wenn N₂H₅ScF₄ mit überschüss. wasserfr. Fluorwasserstoff umgesetzt wurde, entstand eine neue Verbindung C, die (nach dem Abpumpen von überschüss. Fluorwasserstoff) der Formel N₂H₅ScF₄ · HF oder N₂H₆ScF₅ entspricht:

Ber.	N ₂ H ₄ 18,42%; Sc 25,84%; F 54,59%;
Gef.	N ₂ H ₄ 18,3%; Sc 26,2%; F 53,3%;
Molverhältnis:	N ₂ H ₄ : Sc : F = 0,98 : 1,00 : 4,81.

Das Infrarot-Spektrum dieser Verbindung spricht für die zweite der obengenannten Formeln, also N₂H₆ScF₅.

Die Verbindung A, N₂H₅ScF₄ · 0,5 HF · 0,5 H₂O, ist bis 70 °C stabil (in Argon-Atmosphäre). Der Gewichtsverlust bis 180 °C beträgt 10,8% und entspricht der Abspaltung von 0,5 Mol HF und 0,5 Mol H₂O per Mol Verbindung (ber. 10,98%). Weitere thermische Zersetzung (bis 500 °C) führt zum Scandium(III)-fluorid als Endprodukt (Gewichtsverlust 41,4%, ber. 41,04%).

Die Verbindung B*, N₂H₅ScF₄, ist bis 115 °C thermisch stabil. Von 115° bis 400 °C verläuft die thermische Zersetzung in einer Stufe zum Endprodukt Scandium(III)-fluorid (Gewichtsverlust bei 400 °C 33,1%, ber. 33,78%).

Die Verbindung C, N₂H₆ScF₅, ist stabil bis 70 °C. Im Bereich von 70° bis 155 °C entspricht der Gewichtsverlust der Abspaltung eines Mols HF per Mol C (beob. 11,2%, ber. 11,49%). Oberhalb 155 °C verläuft die thermische Zersetzung sehr ähnlich wie bei N₂H₅ScF₄. Auch die Infrarot-Spektren bestätigen, daß nach dem Abspalten von Fluorwasserstoff reines N₂H₅ScF₄ zurückbleibt. Als Endprodukt der thermi-

* Identisch mit D.

schen Zersetzung wurde bei 500 °C Scandium(III)-fluorid erhalten (beob. Gewichtsverlust 41,4%, ber. 41,41%).

Die Daten aus den *Debye—Scherrer*-Aufnahmen (Gitterabstände und relative Intensitäten) sind in Tab. 1 angegeben, die infrarot-

Tabelle 1. *Röntgen-Pulveraufnahmen des Hydrazinium⁺¹- und ⁺²-fluoroscandat(III)*

A		B		C	
N ₂ H ₅ ScF ₄ · 0,5 HF · 0,5 H ₂ O		N ₂ H ₅ ScF ₄		N ₂ H ₆ ScF ₅	
		<i>d</i> (Å)	<i>I</i>		
6,94	5	7,33	4	8,91	5
3,91	5	4,01	4	5,37	1
3,58	3	3,52	5	5,10	1
3,48	5	3,18	2	4,61	1
3,18	3	2,84	3	4,41	1
2,89	3	2,52	2	4,37	1
2,52	1	2,41	3	4,08	5
2,45	1	2,31	1	3,79	1
2,39	1	2,22	1	3,70	1
2,21	1	2,07	2	3,51	4
2,05	2	2,00	4	3,21	1
1,99	3	1,93	3	2,81	2
1,89	2	1,79	1	2,47	1
1,78	2	1,74	3	2,06	1
1,73	2	1,65	3	1,99	3
1,63	3	1,60	1	1,93	1
1,60	1	1,53	1	1,79	3
1,55	2	1,44	1	1,70	1
1,50	1	1,41	1	1,64	2
1,47	1	1,39	1	1,60	1
1,44	1	1,34	1		
1,39	2	1,32	1		
		1,27	1		

spektroskopischen Daten für die Verbindungen A, N₂H₅ScF₄ · 0,5 HF · 0,5 H₂O, B, N₂H₅ScF₄, und C, N₂H₆ScF₅, in der Tab. 2.

Die im Infrarot-Spektrum von A, N₂H₅ScF₄ · 0,5 HF · 0,5 H₂O, auftretenden Banden bei 1650 cm⁻¹, 790—650 cm⁻¹ und 300—531 cm⁻¹ stammen von Wasser und Fluorwasserstoff, die Banden im Bereich zwischen 2000 und 2600 cm⁻¹ sind aber den Kombinationsschwingungen und der Wasserstoffbindung zuzuschreiben. Für eine Wasserstoffbindung zwischen den Wasserstoffatomen von HF bzw. H₂O und den Stickstoffatomen des Hydrazinium⁺¹-ions spricht auch die Erhöhung der Valenzschwingung (N—N)_s von 955 cm⁻¹ bei N₂H₅ScF₄, auf 985 cm⁻¹ in N₂H₅ScF₄ · 0,5 HF · 0,5 H₂O.

Tabelle 2. Infrarot-Spektrum

A		B		C	
$N_2H_5ScF_4 \cdot 0,5 HF \cdot 0,5 H_2O$	Zuordnung	$N_2H_5ScF_4$	Zuordnung	$N_2H_6ScF_5$	Zuordnung
Schwingungen		Schwingungen		Schwingungen	
3300 vs, msh		3355 vs, sh		3028 ms, br	(NH_3^+) _s
3230 vs, br	(NH_2) _s	3210 vs, sho	(NH_2) _s	2950 s, br	
3090 vs, br		3140 vs, vbr			
2630 vs, sho	(NH_3^+) _s	2750 ms, br	(NH_3^+) _s		
2350 s, sho		2655 ms, msh			
2220 ms, br	Kombinations- schwingungen			2528 vs, br	
2030 ms, br				2435 vs, sho	
1650 ms, msh	($H-O-H$) _d	1600 s, msh		2302 vs, sh	Kombinations- schwingungen
1585 vs, sh	(NH_2) _d	1540 s, msh	(NH_2) _d	2187 vs, sh	
1525 vs, sh		1420 vw, msh		2056 s, sh	
				1800 w, sh	
1330 w, sh	(NH_2) _b			1665 w, sh	
1275 w, sh		1220 vw, msh	(NH_2) _b	1552 vs, vsh	(NH_3^+) _d
1165 vs, vsh				1500 w, sho	
1125 vs, vsh	(NH_3^+) _b				
1115 vs, vsh				1172 vs, vsh	(NH_3^+) _b
985 vs, vsh	($N-N$) _s				
790 s, msh	(H_2O) _{fb}	1110 s, sho	(NH_3^+) _b		
715 vw, msh		1090 vs, vsh	($N-N$) _s		
650 w, msh		955 w, bsb			
300—531 vs, br		500 vs, br	(ScF_6) _s ³⁻	500 vs, br	(ScF_6) _s ³⁻

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

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

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

Ein zusätzlicher Beweis für die Wechselwirkung zwischen HF bzw. H_2O und N_2H_5^+ -Gruppe ist die Spaltung der Knickschwingung $(\text{NH}_3^+)_b$. Im Bereich $300\text{--}531\text{ cm}^{-1}$ befindet sich eine sehr breite Bande, die aus der Valenzschwingung, nichtebenen Deformationsschwingung des $(\text{ScF}_6)^{3-}$ -Oktaeders und Gitterschwingungen zusammengesetzt ist. Eine endgültige Erläuterung wird aber erst dann möglich sein, wenn die Struktur aufgeklärt wird. Im Spektrum von $\text{N}_2\text{H}_5\text{ScF}_4$ sind die Banden vorhanden, die für das N_2H_5^+ -Ion ohne Wasserstoffbindung charakteristisch sind. Die Bande bei 500 cm^{-1} ist wahrscheinlich den $(\text{ScF}_6)^{3-}$ -Schwingungen zuzuschreiben, endgültig kann dies erst geklärt werden, wenn mehr Daten über die Struktur dieser Verbindung bekannt sind. Das Infrarot-Spektrum der Verbindung **D**, die bei der isothermen Zersetzung von **A**, $\text{N}_2\text{H}_5\text{ScF}_4 \cdot 0,5\text{ HF} \cdot 0,5\text{ H}_2\text{O}$, bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvak. entsteht, ist identisch mit dem Infrarot-Spektrum von **B**, $\text{N}_2\text{H}_5\text{ScF}_4$, welches aus der Schmelze mit Hydraziniumdifluorid gewonnen wurde.

Das Infrarot-Spektrum der Verbindung **C**, $\text{N}_2\text{H}_6\text{ScF}_5$, zeigt alle charakteristischen Banden für das $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Ion mit starken Wasserstoffbindungen. Es ist bemerkenswert, daß **C** bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ im Vak. sehr leicht quantitativ in $\text{N}_2\text{H}_5\text{ScF}_4^*$ übergeht, was auch mit dem Infrarot-Spektrum bestätigt wurde.

Auch aus den Röntgen-Pulveraufnahmen nach *Debye—Scherrer*, kann der Schluß gezogen werden, daß **A**, **B** und **C** drei verschiedene Verbindungen sind, was gleichfalls mit den obigen Feststellungen im Einklang ist.

Wir danken dem Fonds Boris Kidrič für die Bereitstellung der Mittel.

Literatur

- ¹ *W. R. McBride, R. A. Henry und S. Skolnik*, Anal. Chem. **23**, 890 (1951).
- ² *T. S. West*, Complexometry with EDTA and related reagents, S. 202. Poole: BDH Chemicals Ltd. 1969.
- ³ *G. Pietzka und P. Ehrlich*, Angew. Chem. **65**, 131 (1953).
- ⁴ *H. G. Wiedemann*, Chemie-Ing.-Techn. **36**, 1105 (1964).

*Prof. Dr. J. Slivnik
Institut „Jožef Stefan“
Universität Ljubljana
P.O. Box 537
Murnikova 6
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien*

* Identisch mit **B** und **D**.