

Die Kristallstruktur von Azidoformamidinium-chlorid, $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]\text{Cl}$

VON HENNING HENKE UND HARTMUT BÄRNIGHAUSEN

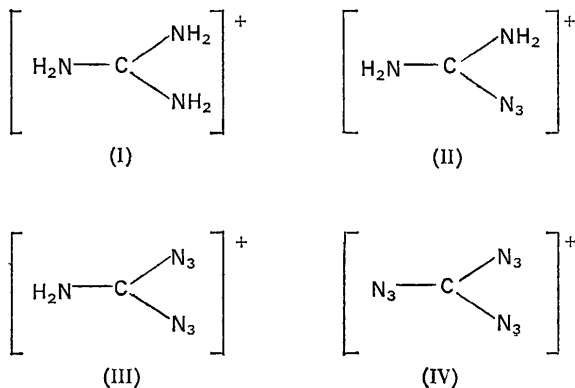
Institut für Anorganische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe, Englerstrasse 11, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 18. August 1971)

$[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]\text{Cl}$ crystallizes in the non-centrosymmetric space group Cc with 4 formula units per unit cell; the lattice parameters are $a=5.116$, $b=10.737$, $c=9.707$ Å and $\beta=92.2^\circ$. The crystal structure has been determined by means of Patterson and least-squares methods; a difference Fourier synthesis revealed the positions of the hydrogen atoms (final R value 3.2%, 780 reflexions). The structure consists of $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]^+$ and Cl^- ions connected by hydrogen bonds. A consideration of the interatomic distances shows that the $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}$ part and the N_3 part of the cation belong to almost independent π -bonding systems. The bond lengths of the azido group are very similar to those found in methyl azide. Since the arrangement of the ions bears some resemblance to the NiAs structure an estimation of the lattice energy is possible. It seems that this energy accounts for the remarkably high thermal stability of azidoformamidinium chloride.

Einleitung

Um genauere Aufschlüsse über die Struktur und die Bindungsverhältnisse in der Reihe der Kationen (I) bis (IV) zu erhalten,



führte Schmidt (1967) eine infrarot-spektroskopische Untersuchung durch. Seinen Ergebnissen zufolge ist jedes der vier Kationen planar gebaut und durch die Ausbildung eines umfassenden π -Elektronen-Systems stabilisiert. Während sich diese Auffassung für Verbindungen des Kations (I), also für Guanidiniumsalze, auch an Hand einer Reihe von röntgenographischen Strukturbestimmungen belegen liess (z. B. Guanidiniumchlorid nach Haas, Harris & Mills, 1965), fehlte für die übrigen drei Kation-Typen noch entsprechendes Material.

In unserem Arbeitskreis wurde durch die Aufklärung der Kristallstruktur von Triazidocarbonium-hexachloroantimonat zunächst ein Beispiel für das Kation (IV) genauer untersucht (Müller & Bärnighausen, 1970). Neben der Bestätigung dafür, dass sämtliche Atome des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions angenähert in einer Ebene liegen, war die Feststellung interessant, dass die N_3 -Gruppen im Kation (IV) nicht die typischen Bindungsver-

hältnisse kovalent gebundener Azide aufweisen, sondern vielmehr als N -Diazonium-Gruppen aufgefasst werden müssen.

Die vorliegende Arbeit über die Kristallstruktur von Azidoformamidiniumchlorid behandelt nun den Fall eines Kations vom Typ (II). Ausser dem eingangs umrissenen allgemeinen Strukturproblem interessiert uns, ob auch hier schon die N -Diazonium-Form der N_3 -Gruppe auftritt. Ferner sollte geklärt werden, inwieweit strukturelle Parallelen zwischen dem Azidoformamidinium-Kation und dem isoelektronischen Molekül Dicyandiamid bestehen, dessen Kristallstruktur bereits bekannt ist (Rannev, Ozerov, Datt & Kshnyakina, 1966).

Experimentelles und Kristalldaten

Das zu dieser Arbeit verwendete Präparat von Azidoformamidinium-chlorid $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]\text{Cl}$ war uns freundlicherweise von Dr A. Schmidt (Stuttgart) überlassen worden. Geeignete Einkristalle der Verbindung erhielten wir durch Umkristallisieren aus Äthanol. Um einer Zersetzung an der Luft vorzubeugen, schlossen wir die Kristalle in dünnwandige Glaskapillaren ein. Im Anschluss an die Ableitung der Kristalldaten aus einem Satz von Buerger- und Weissenberg-Filmen verfeinerten wir die zunächst erhaltenen Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Hand von 62 koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (AEG-Kamera nach Hofmann & Jagodzinski, 1955; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung mit $\lambda=1,54051$ Å; α -Quarz als Eichsubstanz mit $a=4,9126$ und $c=5,4043$ Å):

$$a = 5,116 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad b = 10,737 \pm 0,003 \text{ \AA}, \\ c = 9,707 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad \beta = 92,2 \pm 0,1^\circ, \quad V = 532,8 \text{ \AA}^3.$$

Die den Einkristallaufnahmen entnommene Flächenstatistik (hkl nur mit $h+k=2n$ und $h0l$ nur mit $l=2n$ vorhanden) führte zunächst auf die Raumgruppen Cc

(Nr. 9) und $C2/c$ (Nr. 15). Da aber ein Test auf piezoelektrisches Verhalten deutlich positiv ausfiel, kam nur noch die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Cc in Betracht. Unter der Annahme, dass die Zähligkeit 4 der einzigen in dieser Raumgruppe möglichen Punktlage zugleich die Anzahl der Formeleinheiten $[(H_2N)_2C-N_3]Cl$ in der Elementarzelle wiedergibt, errechnet sich die Dichte D_x zu $1,524 \text{ g.cm}^{-3}$. Dieser Wert stimmt gut mit der nach der Schwebemethode ermittelten Dichte $D_m = 1,515 \text{ g.cm}^{-3}$ überein.

Von einem Einkristall mit den Abmessungen $0,5 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}^3$ (längste Ausdehnung in a -Richtung) wurden die Intensitäten von 780 kristallographisch unabhängigen Reflexen mit Hilfe des automatischen Stoe-Vierkreisdiffraktometers nach der ω - 2θ -Technik gemessen. Die verwendete Primärstrahlung (Mo- $K\alpha$) wurde an einem Graphit-Kristall monochromatisiert. Cu- $K\alpha$ -Strahlung kam nicht in Frage, weil sich schon während der vorbereitenden Röntgenaufnahmen gezeigt hatte, dass diese Strahlung auf Azidoformaminidinium-chlorid zersetzend wirkt. Bei der Korrektur der gemessenen Reflexintensitäten berücksichtigten wir den Untergrund, den Lorentzfaktor sowie den Polarisationsfaktor unter Einschluss der Vorpolarisation durch den Monochromator. Absorptionseinflüsse durften im Hinblick auf die günstige Kristallform und den relativ niedrigen Absorptionskoeffizienten $\mu(\text{Mo-}K\alpha) = 6,0 \text{ cm}^{-1}$ vernachlässigt werden. Insgesamt 60 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben (in Tabelle 3 mit * gekennzeichnet), wurden bei den späteren R -Wert-Berechnungen als 'nicht beobachtet' eingestuft, ohne jedoch deren gemessene Intensität durch einen einheitlich festgelegten Wert zu ersetzen.

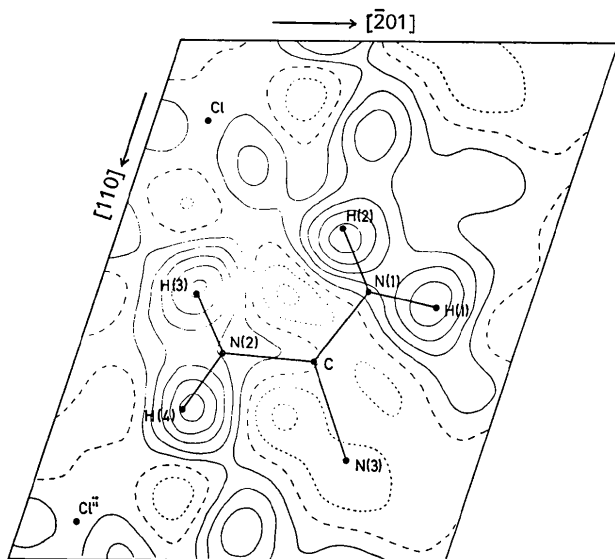


Fig. 1. Ausschnitt aus der abschliessenden Differenz-Fourier-Synthese. Der parallel zur Kristallfläche $(1\bar{1}2)$ verlaufende Schnitt erfasst in guter Näherung die Elektronendichtemaxima der vier kristallographisch ungleichwertigen H-Atome. Die aus der Strukturverfeinerung erhaltenen Atomlagen (Tabelle 1) wurden senkrecht zu $(1\bar{1}2)$ auf die Zeichenebene abgebildet und durch Punkte markiert.

Strukturbestimmung

In der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cc muss der Nullpunkt der Elementarzelle, der sich auf der Gleitspiegelebene c befindet, durch Definition der Koordinaten x und z eines Atoms festgelegt werden. Wir wählten für das 'Schweratom' Cl die Werte $x=0$ und $z=\frac{1}{2}$, also eine Position, die in der zentrosymmetrischen Obergruppe $C2/c$ auf der zweizähligen Achse [spezielle Punktlage (e)] liegt. Diese Festlegung ist zweckmässig, denn sie hat zur Folge, dass für alle Reflexe der Beitrag des Schweratoms zum Imaginärteil des Strukturformfaktors verschwindet. Der freie Parameter y des Chlors liess sich unmittelbar aus der Harker-Geraden $P(0y\frac{1}{2})$ der Patterson-Synthese entnehmen.

Um die Lageparameter der übrigen Atome zu bestimmen, konstruierten wir aus den Diagrammen der dreidimensionalen Patterson-Synthese die Minimumfunktion nach Buerger (1967). Mit dem gewählten Verschiebungsvektor $[0, 2y(\text{Cl}), \frac{1}{2}]$ erhielten wir erwartungsgemäss ein Bild, das eine Überlagerung der Struktur mit ihrer Inversen darstellte. Unter Zuhilfenahme chemischer Argumente konnte dieses Bild zweifelsfrei entschlüsselt werden. Die erhaltenen Koordinaten aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome verfeinerten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Minimalisiert wurde der Ausdruck $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$, wobei wir zunächst für ω Einheitsgewichte einsetzen, im Endstadium aber die stärksten Reflexe ($F_o > 50$) mit niedrigeren Gewichten ($\omega < 0,1$) belegten, um die bei diesen Reflexen beobachtete starke Zunahme der Differenzen $||F_o| - |F_c||$ auszugleichen. Solange die Berechnungen unter der Annahme einer isotropen Temperaturbewegung der Atome durchgeführt wurden, liess sich das Strukturmodell nur bis zu einem Zuverlässigkeitsindex R von 18% verfeinern ($R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$). Aber schon der Übergang zur thermischen Anisotropie für das Chloratom verbesserte den R -Wert innerhalb eines einzigen Zyklus auf 8%. Nach der generellen Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und erneuter Freigabe der Ortskoordinaten sank der R -Wert auf 4,4%.

Zur Lokalisierung der Wasserstoffatome berechneten wir eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese und beschränkten uns dabei wie üblich auf die Reflexe mit niedrigen Beugungswinkeln (140 Reflexe mit $\sin \theta/\lambda < 0,4$). Wie der in Fig. 1 abgebildete Ausschnitt dieser Synthese erkennen lässt, ist zwar ein recht unruhiger Untergrund vorhanden, jedoch liegen die höchsten Maxima an strukturell sinnvollen Stellen. Die der Differenz-Fourier-Synthese mit einer Genauigkeit von ca. 0,1 Å entnommenen Wasserstofflagen wurden abschliessend in die Strukturverfeinerung einbezogen. Dabei verwendeten wir für alle vier H-Atome als festen Parameter des Debye-Waller-Faktors $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ den abgeschätzten Wert $B=4,0 \text{ Å}^2$. Der endgültig erreichte R -Wert betrug 3,2%, bezogen auf alle 780 Reflexe, und ohne die 60 als 'nicht beobachtet' klassifizierten Interferenzen sogar nur 2,9%.

Die Parameter der Struktur sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt; Tabelle 3 enthält den üblichen Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Strukturparametern F_o und den berechneten Werten F_c . Den letzteren liegen die Daten der Tabellen 1 und 2 zugrunde sowie die Atomformfaktoren der neutralen Atome Cl, C und N in der analytischen Darstellung durch Gauss-Funktionen (Cromer & Mann, 1968). Für Wasserstoff wurde der Atomformfaktor aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1968) entnommen.

Tabelle 1. Die Atomkoordinaten von $[(H_2N)_2C-N_3]Cl$

Die Koordinaten $x(Cl)$ und $z(Cl)$ definieren den Ursprung der Elementarzelle. Die in Klammern angefügten Standardabweichungen sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Ziffern der Koordinatenwerte zuzuordnen.

	x	y	z
Cl	0	0,1567 (1)	0,25
C	-0,0409 (6)	0,4487 (3)	0,4396 (3)
N(1)	-0,2089 (6)	0,3619 (3)	0,4666 (3)
N(2)	0,1415 (6)	0,4352 (3)	0,3492 (3)
N(3)	-0,0364 (6)	0,5642 (3)	0,5052 (3)
N(4)	-0,2444 (6)	0,5903 (3)	0,5655 (3)
N(5)	-0,4120 (7)	0,6281 (3)	0,6214 (4)
H(1)	-0,302 (10)	0,370 (5)	0,546 (5)
H(2)	-0,206 (11)	0,289 (5)	0,417 (6)
H(3)	0,159 (10)	0,359 (5)	0,305 (6)
H(4)	0,236 (11)	0,510 (5)	0,325 (5)

Diskussion

Wie die Auswertung der interatomaren Abstände zeigt (Tabelle 4) und wie es anschaulich auch Fig. 2 zum

Ausdruck bringt, baut sich die Kristallstruktur von Azidoformamidinium-chlorid aus den Ionen $[(H_2N)_2C-N_3]^+$ und Cl^- auf. Wir besprechen im folgenden die Geometrie und die Bindungsverhältnisse des Kations und gehen erst anschliessend auf das Packungsprinzip der Struktur sowie auf die Wechselwirkungen zwischen den Ionen (Wasserstoffbrücken) näher ein.

Das Azidoformamidinium-Ion $[(H_2N)_2C-N_3]^+$

Unter dem Aspekt einer vergleichenden Betrachtung der in der Einleitung genannten Ionen (I) bis (IV) interessieren besonders die Bindungsverhältnisse am Kohlenstoffatom. Wie bei den Guanidiniumsalzen (I) und beim Triazidocarbenium-Ion (IV) ist auch im Falle des Azidoformamidinium-Ions (II) das C-Atom von drei N-Atomen koplanaar umgeben (Fig. 3). Im Einklang mit der chemischen Vorstellung, wonach der dreibindige Kohlenstoff zur Deckung seines Elektronenbedarfs zusätzlich π -Bindungen ausbildet, sind bei allen drei Ionen die gemessenen C-N-Abstände viel kürzer, als für eine Einfachbindung zu erwarten ist (1,47 Å). Während jedoch bei den Ionen (I) und (IV) eine gleichmässige Verkürzung der drei C-N-Abstände vorliegt, treten beim Azidoformamidinium-Ion erhebliche Differenzen auf, und zwar befinden sich die N-Atome der beiden NH_2 -Gruppen mit im Mittel 1,31 Å Abstand deutlich näher am C-Atom als das 1,39 Å entfernte α -N-Atom der Azidgruppe. Offenbar ist die π -Bindung zum letztgenannten Atom nur schwach, und so können wir näherungsweise annehmen, dass das π -Elektronensystem des 'Guanylrestes' $(H_2N)_2C$ nicht mit demjenigen der Azidgruppe in Wechselwir-

Tabelle 2. Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung für die Atome von $[(H_2N)_2C-N_3]Cl$ mit Ausnahme der H-Atome

Von den Parametern β_{ij} des Temperaturfaktors

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

sind die 10^4 -fachen Werte aufgeführt. Die Komponenten r_i (Å) sind die Hauptachsen des Ellipsoids der thermischen Schwingung, wobei das Ellipsoid 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Atomschwerpunkts umschliesst (vgl. Fig. 4). Mit r_i, a, r_i, b und r_i, c^* sind die Winkel in Grad zwischen den Hauptachsen und den Achsen eines Orthogonalsystems bezeichnet, das von den Vektoren a, b und $c^* = (1/V)a \times b$ aufgespannt wird. Standardabweichungen in Klammern.

	Cl	C	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	N(5)
β_{11}	515 (4)	301 (11)	407 (12)	375 (12)	340 (11)	396 (11)	492 (16)
β_{22}	56 (1)	61 (2)	63 (2)	75 (2)	73 (2)	55 (2)	78 (3)
β_{33}	91 (1)	61 (3)	85 (3)	95 (3)	93 (3)	76 (3)	117 (4)
β_{12}	-8 (1)	3 (4)	-10 (4)	-19 (4)	-20 (4)	-3 (4)	16 (5)
β_{13}	110 (1)	15 (4)	84 (5)	76 (5)	41 (5)	25 (4)	72 (6)
β_{23}	-5 (1)	-2 (2)	-5 (2)	-13 (2)	-21 (2)	-3 (2)	-13 (3)
r_1	0,248 (2)	0,258 (6)	0,248 (6)	0,262 (5)	0,273 (6)	0,273 (5)	0,292 (6)
r_2	0,278 (2)	0,292 (6)	0,293 (5)	0,313 (5)	0,304 (5)	0,290 (5)	0,353 (6)
r_3	0,444 (2)	0,309 (6)	0,400 (6)	0,400 (6)	0,379 (6)	0,356 (5)	0,426 (6)
r_1, a	122 (1)	104 (5)	126 (2)	130 (3)	103 (7)	94 (5)	117 (3)
r_1, b	80 (3)	82 (8)	87 (5)	82 (5)	50 (6)	26 (14)	48 (5)
r_1, c^*	34 (1)	16 (6)	36 (2)	41 (2)	43 (3)	65 (14)	54 (3)
r_2, a	98 (2)	85 (14)	97 (4)	110 (4)	146 (4)	74 (4)	115 (4)
r_2, b	169 (3)	169 (11)	173 (3)	159 (3)	122 (7)	65 (15)	138 (4)
r_2, c^*	84 (2)	80 (8)	92 (5)	97 (4)	78 (7)	150 (13)	59 (4)
r_3, a	33 (1)	15 (7)	37 (2)	47 (2)	59 (3)	16 (3)	38 (3)
r_3, b	94 (1)	83 (14)	97 (2)	110 (3)	124 (3)	93 (3)	91 (3)
r_3, c^*	57 (1)	77 (5)	54 (2)	50 (2)	49 (2)	74 (3)	52 (3)

Tabelle 3. Vergleich der experimentell ermittelten Strukturformeln F₀ mit den berechneten Strukturformeln F_c

Die angegebenen |F₀|- und |F_c|-Werte sind um den Faktor 10 vergrößert. Der Phasenwinkel α hat die Dimension Grad. Die mit * gekennzeichneten Reflexe hoben sich nicht signifikant vom Untergrund ab.

Table with 16 columns: k, l, h, F₀, F_c, α, k, l, h, F₀, F_c, α, k, l, h, F₀, F_c, α. The table contains multiple rows of numerical data representing experimental and calculated structure factors and phase angles.

kung tritt. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstrichen, dass die genannten Atomgruppierungen jeweils die für sie charakteristischen Bindungsverhältnisse aufweisen. Als Beleg hierfür haben wir geeignetes Vergleichsmaterial in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Besonders interessant ist der Befund im Hinblick auf die Azidgruppierung; denn während im Azidoformamidinium-Ion den gemessenen Abständen zufolge noch eine typische Azidgruppe vorliegt, zeigen die für das Triazidocarbonium-Ion in Tabelle 6 mit aufgenommenen Abstände, dass hier wegen der offensichtlich ganz andersartigen Bindungsverhältnisse von einer *N*-Diazoniumgruppierung gesprochen werden sollte. Zwischen den Kationen des Typs (II) und (IV) bestehen also Unterschiede grundsätzlicher Art. Diese äussern sich auch darin, wie der Ladungsausgleich zum Anion hin erfolgt. Während nämlich beim Triazido-

carbonium-Ion die β -N-Atome der N_3 -Gruppen den Ladungsausgleich vermitteln (Müller & Bärnighausen, 1970), ist die Azidgruppe beim Azidoformamidinium-Ion anscheinend nicht daran beteiligt, worauf im nächsten Abschnitt noch genauer eingegangen werden soll. Unter dem letztgenannten Gesichtspunkt wäre es auch interessant, die Bindungsverhältnisse bei einem Kation des Typs (III) kennenzulernen.

Der allgemeine Aufbau der Struktur und die Wechselwirkungen zwischen den Ionen $[(H_2N)_2C-N_3]^+$ und Cl^-

Das Bauprinzip der Kristallstruktur von Azidoformamidinium-chlorid lässt sich vereinfacht darstellen, wenn man von Gestalt und Grösse der Ionen abstrahiert und nur deren Schwerpunktlagen betrachtet. Unter dieser Einschränkung kann die von den Cl^- -Ionen gebildete Teilstruktur in guter Näherung als 'hexago-

Tabelle 4. *Abstände und Winkel in $[(H_2N)_2C-N_3]Cl$*

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen ausser der Koordinatenungenauigkeit (Tabelle 1) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten.

Bindungsabstände (Å) im Kation

C—N(1)	1,302 (4)	N(1)—H(1)	0,93 (5)
C—N(2)	1,314 (4)	N(1)—H(2)	0,92 (5)
C—N(3)	1,393 (4)	N(2)—H(3)	0,93 (5)
N(3)—N(4)	1,265 (4)	N(2)—H(4)	0,97 (5)
N(4)—N(5)	1,110 (4)		

Bindungswinkel (°) im Kation

N(1)—C—N(2)	123,1 (3)	C—N(1)—H(2)	119 (3)
N(1)—C—N(3)	123,0 (3)	H(1)—N(1)—H(2)	122 (4)
N(2)—C—N(3)	113,8 (3)	C—N(2)—H(3)	119 (3)
C—N(3)—N(4)	114,2 (3)	C—N(2)—H(4)	116 (3)
N(3)—N(4)—N(5)	170,8 (3)	H(3)—N(2)—H(4)	124 (4)
C—N(1)—H(1)	118 (3)		

Abstände (Å) zwischen den Atomen (H-Atome ausgenommen) benachbarter Ionen (vgl. Fig. 4)

N(2)···Cl ⁱⁱ	3,176 (3)	N(5)···Cl ^{iv}	3,629 (4)
N(1)···Cl ^v	3,184 (3)	C····Cl ⁱⁱⁱ	4,169 (5)
N(2)···Cl	3,215 (3)	Cl ⁱⁱ ···Cl ^{iv}	5,116 (2)
N(1)···Cl	3,254 (3)	Cl····Cl ⁱⁱⁱ	5,759 (2)
N(5)···Cl ⁱ	3,338 (4)	Cl ⁱⁱ ···Cl ⁱⁱⁱ	5,906 (2)
N(5)···Cl ^v	3,340 (4)	Cl····Cl ^v	5,922 (2)
N(4)···Cl ^{iv}	3,360 (4)	Cl····Cl ⁱⁱ	5,947 (2)

Tabelle 5. *Vergleich der Bindungslängen (Å) in Kationen vom Formeltyp $[(H_2N)_2C-X]^+$*

	X	C—NH ₂	C—X
Guanidinium-chlorid (Haas, Harris & Mills, 1965)	$[(H_2N)_2C-NH_2]^+$	—NH ₂	1,32
Zink-guanidinium-sulfat (Morimoto & Lingafelter, 1970)	$[(H_2N)_2C-NH_2]^+$	—NH ₂	1,32
Aminoguanidinium-chlorid (Bryden, 1957)	$[(H_2N)_2C-NHNH_2]^+$	—NHNH ₂	1,32
Azidoformamidinium-chlorid (vorliegende Arbeit)	$[(H_2N)_2C-N_3]^+$	—N ₃	1,31
Uronium-nitrat (Worsham & Busing, 1969)	$[(H_2N)_2C-OH]^+$	—OH	1,31
Thiuronium-nitrat (Feil & Song Loong, 1968)	$[(H_2N)_2C-SH]^+$	—SH	1,31
			1,32
			1,35
			1,39
			1,30
			1,74

Tabelle 6. *Vergleich der Bindungslängen (Å) in Aziden mit der Verknüpfung C—N_α—N_β—N_γ*

		C—N _α	N _α —N _β	N _β —N _γ
Methylazid (Livingston & Rao, 1960)	H ₃ C—N ₃	1,47	1,24	1,12
Cyanurtriazid (Knaggs, 1935)	C ₃ N ₃ (N ₃) ₃	1,38	1,26	1,11
Azidoformamidinium-chlorid (vorliegende Arbeit)	$[(H_2N)_2C-N_3]^+Cl^-$	1,39	1,27	1,11
Triazidocarbonium-hexachloroantimonat (Müller & Bärnighausen, 1970)	$[C(N_3)_3]^+SbCl_6^-$	1,34	1,39	1,05

nal-dichteste Kugelpackung' angesehen werden. Die Cl^- -Ionen sind nämlich parallel zur ab -Ebene in pseudohexagonalen Netzen angeordnet, deren Abfolge längs der c -Achse dem Stapelungsschema ... AB , ... entspricht. Eine Zusammenstellung der kristallographisch ungleichwertigen $\text{Cl}-\text{Cl}$ -Abstände ist in Tabelle 4 enthalten. Im Mittel beträgt der Abstand von einem Cl^- -Ion zu seinen 12 nächsten Cl -Nachbarn 5,766 Å. Wie es für eine geometrisch günstige Anordnung zu erwarten ist, befinden sich die Azidoformamidinium-Ionen in den 'Oktaederlücken' der dichtesten Kugelpackung, und man kann demnach für die Gesamtstruktur die Stapelung ... $A\gamma B\gamma$, ... schreiben, also eine Sequenz, die für den bekannten Strukturtyp des Nickelarsenids NiAs (Wyckoff, 1963) charakteristisch ist.

Dieses relativ grobe Bild der Kristallstruktur bedarf natürlich einer weiteren Präzisierung; denn wegen der besonderen Gestalt des Azidoformamidinium-Ions sind die Nachbarschaftsverhältnisse sowohl um das Kation

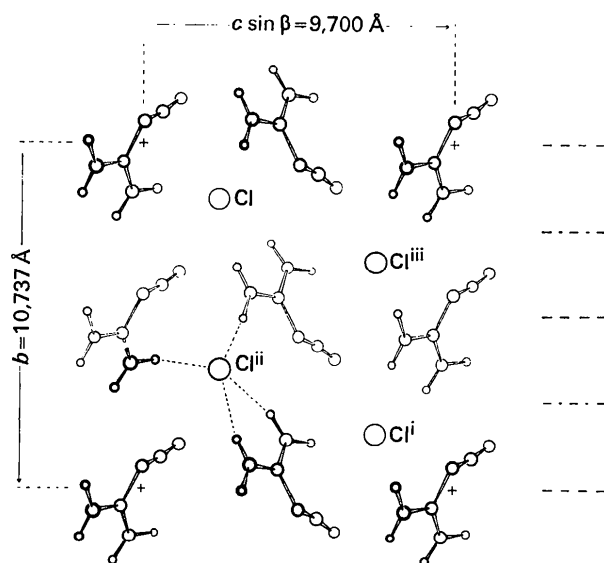


Fig. 2. Projektion der Struktur von $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]\text{Cl}$ parallel zur a -Achse. Kreuze markieren die Eckpunkte der Elementarzelle. Mit der wechselnden Strichstärke ist die unterschiedliche Höhe der Teilchen in a -Richtung angedeutet. Doppellinien zwischen den durch Kreise symbolisierten Atomen kennzeichnen kovalente Bindungen. Die jedes Cl^- -Ion umgebenden vier H-Atome (kleine Kreise) sind nur an einer Stelle sämtlich zu sehen und dort mittels gestrichelter Verbindungslinien hervorgehoben. Man beachte, dass eines der vier H-Atome einem in a -Richtung translatorisch identischen Kation angehört.

als auch um das Anion der Verbindung weit weniger regulär, als nach der eben gezogenen Parallele zum NiAs -Typ vermutet werden könnte. So ist zwar das Azidoformamidinium-Ion von 6 Cl^- -Ionen angenähert oktaedrisch umgeben (Fig. 4), und mit Ausnahme von Cl^{iii} haben diese Cl^- -Ionen auch unmittelbar Kontakt zu einzelnen Atomen des Kations (vgl. Tabelle 4), jedoch ist die Art der Kontakte und damit die Stärke der Wechselwirkung recht unterschiedlich, worauf im folgenden genauer eingegangen werden soll.

Die Orientierung des Azidoformamidinium-Ions innerhalb des Oktaeders wird vorrangig durch ein charakteristisches System von Wasserstoffbrücken festgelegt, welches den 'Guanylrest' des Kations mit den Cl^- -Ionen Cl^{i} , Cl^{v} und Cl^{v} vernetzt. Wie aus Fig. 4 und den in Tabelle 7 zusammengestellten Daten hervorgeht, kann man die vorhandenen Wasserstoffbrücken nach ihrer Stärke und Funktion noch unterteilen. In die eine Gruppe fallen die relativ starken, der konventionellen Vorstellung weitgehend entsprechenden Brücken $\text{N}(2)-\text{H}(4)\cdots\text{Cl}^{\text{ii}}$ und $\text{N}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{Cl}^{\text{v}}$; zur anderen Gruppe gehören die schwächeren, merklich geknickten und auf das gleiche Akzeptoratom zuweisenden Brücken $\text{N}(2)-\text{H}(3)\cdots\text{Cl}^{\text{i}}$ und $\text{N}(1)-\text{H}(2)\cdots\text{Cl}^{\text{i}}$. Bei der letztgenannten Gruppe könnte man zunächst noch im Zweifel sein, ob man hier von Wasserstoffbrücken sprechen soll; denn die Abstände $\text{N}\cdots\text{Cl}$ sind gegenüber dem von der Waals-Abstand von 3,3 Å nicht signifikant verkürzt. Legt man aber das von Hamilton & Ibers (1968) als geeigneter erkannte Kriterium zugrunde, wonach bei Brücken des Typs $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ der Abstand $\text{H}\cdots\text{B}$ die Summe der zugehörigen van der Waals-Radien (hier 3,0 Å) um mindestens 0,2 Å unterschreitet, so steht auch bei der zweiten Gruppe der Wasserstoffbrückencharakter außer Frage. Im übrigen fügen sich die in Tabelle 7 angegebenen Daten sehr gut in das allgemeine Bild von Brücken des Typs $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ ein. Zu Vergleichszwecken sei insbesondere auf das sehr genaue Ergebnis einer Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchung von Methylglyoxal-bisguanyl-hydrazon. $2\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Hamilton & La Placa, 1968) verwiesen.

Die grundlegende Bedeutung, die offenbar den Wasserstoffbrücken beim Aufbau der Kristallstruktur von Azidoformamidinium-chlorid zukommt, lässt sich noch auf indirekte Weise unterstreichen. Es wurden nämlich sowohl bei α, α' -Diseleno-bisformamidinium-dichlorid $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CSe}_2]\text{Cl}_2$ (Chiesi Villa, Nardelli & Vidoni Tani, 1970) als auch bei *O*-Methylisoharnstoff-Hydrochlorid $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{OCH}_3]\text{Cl}$ (Brown & Meyers, 1970) praktisch die gleichen Nachbarschaftsverhält-

Tabelle 7. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) der Wasserstoffbrücken in $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{N}_3]\text{Cl}$ mit Standardabweichungen

	N-H	H \cdots Cl	N \cdots Cl	N-H \cdots Cl
$\text{N}(2)-\text{H}(4)\cdots\text{Cl}^{\text{ii}}$	0,97 (5)	2,21 (5)	3,176 (3)	169 (4)
$\text{N}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{Cl}^{\text{v}}$	0,93 (5)	2,27 (5)	3,184 (3)	167 (4)
$\text{N}(2)-\text{H}(3)\cdots\text{Cl}^{\text{i}}$	0,93 (5)	2,37 (5)	3,215 (3)	151 (4)
$\text{N}(1)-\text{H}(2)\cdots\text{Cl}^{\text{i}}$	0,92 (5)	2,43 (5)	3,254 (3)	150 (4)

nisse um den Guanylrest gefunden, wie sie oben für das Azidoformamidinium-Ion diskutiert worden sind. Auch das zum letztgenannten Ion isoelektronische Dicyandiamid ($\text{H}_2\text{N})_2\text{C}-\text{NCN}$ (Rannev, Ozerov, Datt & Kshnyakina, 1966) bildet ein völlig analoges System von Wasserstoffbrücken aus, obwohl hier als H-Akzeptoren keine negativ geladenen Ionen verfügbar sind, sondern jeweils die Cyanimino-Gruppierung ($-\text{NCN}$) benachbarter Moleküle deren Funktion übernehmen muss. Durch diesen Befund wird deutlich, wie weitreichend das Konzept der Isosterie im vorliegenden Fall ist.

Schliesst man nun umgekehrt vom Dicyandiamid auf das Azidoformamidinium-Ion zurück, und zwar speziell vom Cyanimino-Rest auf die Azidgruppe, so sollte diese ihrer Tendenz nach negative Gruppe den Cl^- -Ionen der Struktur ausweichen. Das ist nach Fig. 4 und Tabelle 4 auch der Fall; denn die Atome N(4) und N(5) der Azidgruppe befinden sich derart zwischen den Cl^- -Ionen des Dreiecks $\text{Cl}^{\text{I}}-\text{Cl}^{\text{II}}-\text{Cl}^{\text{IV}}$, dass der van der Waals-Abstand von 3,3 Å in keinem Falle unterschritten wird. Ermöglicht wird diese gut ausgeglichene Situation allerdings nur dadurch, dass die Azidgruppe gegen die Ebene des durch Wasserstoffbrücken fixierten Molekülteils um etwa 15° geneigt ist (vgl. auch Fig. 3) und dass in der Azidgruppe selbst ein Knickwinkel von 9° auftritt.

Nachdem bisher ausschliesslich die Nachbarschaftsverhältnisse um das Azidoformamidinium-Ion diskutiert wurden, sei abschliessend an Hand von Fig. 2 die Umgebung des Cl^- -Ions noch genauer betrachtet. Nach dem allgemeinen Packungsprinzip des NiAs-Typs hat zwar jedes Cl^- -Ion 6 Kationen in trigonalprismatischer Umgebung als Nachbarn, jedoch bilden nur 3 davon Wasserstoffbrücken aus und stehen somit in unmittelbarem Kontakt zum Cl^- -Ion. Die Wasserstoffbrücken liegen annähernd in einer Ebene, und es ist vom strukturellen Standpunkt aus plausibel, dass die thermischen Schwingungen des Cl^- -Ions in dieser Ebene relativ klein, aus der Ebene heraus jedoch recht gross sind (vgl. auch Fig. 4 und Tabelle 2). An die wesentliche Verbesserung des R -Wertes durch Berücksichtigung der thermischen Anisotropie des Chlors sei in diesem Zusammenhang nochmals erinnert.

Zur Deutung der thermischen Stabilität von Azidoformamidinium-chlorid

Azidoformamidinium-Salze zeichnen sich durch eine bemerkenswerte thermische Stabilität aus. So kommt das Chlorid selbst bei raschem Erhitzen in der offenen Flamme nicht zur Explosion. Der Befund ist überraschend, wenn man ihm die thermische Empfindlichkeit anderer kovalent gebundener Azide gegenüberstellt. Schmidt (1967) hat daher von einer Stabilisierung durch Mesomerie gesprochen. Wir meinen jedoch, dass der Einfluss der Mesomerie zu hoch bewertet worden ist, insbesondere deshalb, weil wir zeigen konnten, dass der Guanylrest und die Azidgruppe des Kations nahezu unabhängige π -Elektronensysteme bilden

(s. Abschnitt *Das Azidoformamidinium-Ion*). Den entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung liefert vielmehr die Gitterenergie des aus Ionen aufgebauten Azidoformamidinium-chlorids. Zur Abschätzung der

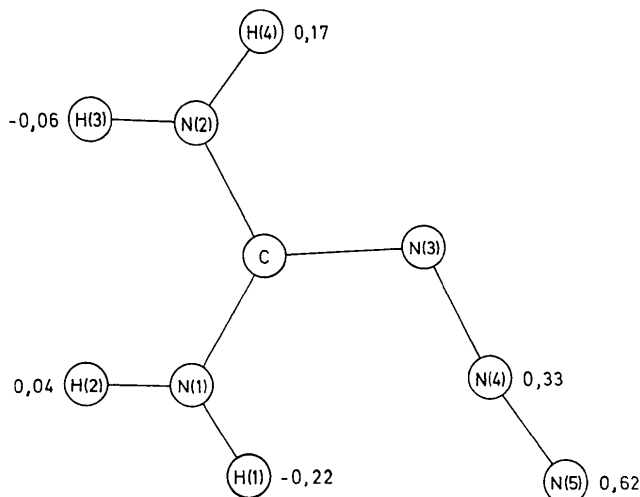


Fig. 3. Zur Planarität des Kations. Die Atome C, N(1), N(2) und N(3) liegen streng in einer Ebene; bei den übrigen Atomen ist der Abstand (in Å) als Dezimalzahl angegeben. Die Gleichung der Ebene lautet in der Hesseschen Normalform $-0,5984X + 0,3624Y - 0,7145Z + 1,0812 = 0$. Die auf Å-Einheiten normierten Achsen des Bezugssystems verlaufen parallel zu \mathbf{a} , \mathbf{b} und $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$.

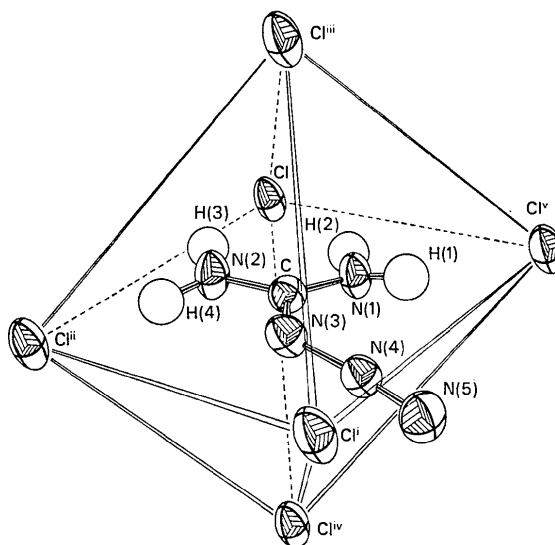


Fig. 4. Die Nachbarschaftsverhältnisse um das Azidoformamidinium-Ion in der Darstellungsform des Zeichenprogramms ORTEP. Die Ellipsoide der thermischen Vibration umschliessen jeweils denjenigen Raum, in dem sich die Atom Schwerpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% befinden. Sinngemäss erhält man bei den H-Atomen, für die ein einheitlicher Temperaturfaktor $\exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$ mit $B = 4,0 \text{ \AA}^2$ angenommen wurde, als Kennfläche eine Kugel mit einem Radius von $0,346 \text{ \AA}$.

Größenordnung haben wir auf der Grundlage der Analogie zum NiAs-Typ den Madelung-Anteil der Gitterenergie (Hoppe, 1966) berechnet und erhielten bei Verwendung der nachfolgend genannten Werte 140 kcal/Mol (Mittelwert der kürzesten Abstände zwischen den punktförmig gedachten Kationen und Anionen: 4,08 Å; Achsenverhältnis des der Zelle von NiAs entsprechenden Ausschnitts der Struktur: $c/a=1,72$; zugehöriger Madelung-Faktor nach Zemann (1958): 1,73).

Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme

Für die Berechnungen an der IBM 360/65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe und an der Electrológica X8 der Universität Karlsruhe dienten uns folgende Programme:

Programm zur Verfeinerung der Gitterkonstanten (Hintzmann, Ecker & Hoffmann, 1968).

Programm zur Berechnung von Fourier- und Patterson-Synthesen (Zweerus, 1967).

ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962).

ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964).

ORTEP (Johnson, 1965).

Programm zur Berechnung der 'besten' Ebene durch einen Satz gegebener Atome (Rutten, Geise & Hesper, 1963).

Unser besonderer Dank gilt den Herren Professor E. Wölfel und Dr H. Paulus (Darmstadt) für deren Entgegenkommen, die Beugungsintensitäten am Stoe-Vierkreisdiffraktometer zu messen. Die Ausführung der Rechnungen und Zeichnungen mit dem Programm ORTEP übernahm in dankenswerter Weise Herr Dr V. Gramlich (ETH, Zürich). Der eine von uns (HH) dankt dem Land Baden-Württemberg für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die vorliegende Arbeit durch Sachmittel.

Literatur

- BROWN, J. N. & MEYERS, E. A. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1178.
 BRYDEN, J. H. (1957). *Acta Cryst.* 10, 677.
 BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, 2nd impression. New York: John Wiley.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS. A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE. A Fortran Crystallographic Function and Error Program*. ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

CHIESI VILLA, A., NARDELLI, M. & VIDONI TANI, M. E. *Acta Cryst.* B26, 1504.

CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321.

FEIL, D. & SONG LOONG, W. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1334.

HAAS, D. J., HARRIS, D. R. & MILLS, H. H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 676.

HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, ch. 1-7. New York: Benjamin.

HAMILTON, W. C. & LA PLACA, S. J. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1147.

HINTZMANN, W., ECKER, E. & HOFFMANN, N. (1968). *Solid State Commun.* 6, 441.

HOFMANN, E.-G. & JAGODZINSKI, H. (1955). *Z. Metallk.* 46, 601.

HOPPE, R. (1966). *Angew. Chem.* 78, 52.

International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III. Table 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP. A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

KNAGGS, I. E. (1935). *Proc. Roy. Soc. A* 150, 576.

LIVINGSTON, R. L. & RAO, C. N. R. (1960). *J. Phys. Chem.* 64, 756.

MORIMOTO, C. N. & LINGAFELTER, E. C. (1970). *Acta Cryst.* B26, 335.

MÜLLER, U. & BÄRNIGHAUSEN, H. (1970). *Acta Cryst.* B26, 1671.

RANNEV, N. V., OZEROV, R. P., DATT, I. D. & KSHNYAKINA, A. N. (1966). *Kristallografiya*, 11 (No. 2), 175.

RUTTEN, W., GEISE, H. & HESPER, B. (1963). *Programm zur Berechnung der 'besten' Ebene durch einen Satz gegebener Atome*. Utrecht: Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit.

SCHMIDT, A. (1967). *Chem. Ber.* 100, 3725.

WORSHAM, J. E. JR & BUSING, W. R. (1969). *Acta Cryst.* B25, 572.

WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, 2nd ed. Vol. 1, p. 122. New York: John Wiley.

ZEMANN, J. (1958). *Acta Cryst.* 11, 55.

ZWEERUS, H. P. (1967). *Programm zur Berechnung von Fourier- und Patterson-Synthesen*. Utrecht: Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniv.