

Corrélations conductivité protonique—Structures dans le difluorure et le pentafluoroantimonate III d'hydrazinium: Structure cristalline de $N_2H_6SbF_5$

H. BARBES, G. MASCHERPA, R. FOURCADE, ET B. DUCOURANT

Laboratoire des Acides Minéraux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Received December 11, 1984; in revised form April 3, 1985

Les conductivités ioniques des deux sels d'hydrazinium $N_2H_6SbF_5$ et $N_2H_6F_2$ ont été mesurées par la méthode de l'impédance complexe de 20°C à 110°C. La structure cristalline de type lamellaire de $N_2H_6SbF_5$ a été déterminée par diffraction de rayons X sur monocristal ($R = 0,047$ avec 676 plans). Dans les deux composés, à liaison hydrogène, la conduction est de nature protonique par translocation. Les données électriques et structurales ont été corrélées. © 1985 Academic Press, Inc.

The ionic conductivities of two hydrazinium salts $N_2H_6SbF_5$ and $N_2H_6F_2$ have been measured using the complex impedance method in the temperature range 20–110°C. The lamellar crystal structure of $N_2H_6SbF_5$ has been resolved using single crystal X-ray diffraction ($R = 0,047$ with 676 reflections). In the two compounds with hydrogen bonds, the kind of the conduction is protonic by translocation. Electric and structural results are correlated. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Dans le cadre de la recherche de composés présentant une conduction protonique, nous nous sommes intéressés à la conductivité de deux sels de dihydrazinium: le difluorure et le pentafluoroantimonate III. Aucune donnée structurale n'est connue pour ce dernier. Les paramètres Mössbauer de ^{121}Sb le distinguent des autres pentafluoroantimonates connus notamment par un glissement chimique beaucoup plus important (–6,41 mm/sec) que l'on ne rencontre qu'avec des fluoroantimonates à coordination AX_6E pour l'antimoine comme MSb_3F_{10} ($M = Na, Tl, NH_4$), KSb_4F_{13} ou même dans des complexes comme $NaSbF_3Cl \cdot H_2O$. La valeur très élevée

(18,4 mm/sec) de l'éclatement quadrupolaire laisse prévoir une déformation importante de l'entité anionique dans $N_2H_6SbF_5$ (1–3). Afin d'effectuer des corrélations structure-conductivité, nous avons entrepris la résolution structurale de $N_2H_6SbF_5$.

Préparation et données structurales de $N_2H_6SbF_5$

$N_2H_6SbF_5$ est préparé par addition de quantités stoechiométriques de Sb_2O_3 et de N_2H_5OH dans une solution HF, H_2O à 40% en mole de HF, dissolution puis évaporation à température ambiante. Les cristaux peu hygroscopiques sont des parallélépipèdes transparents, volumineux, pouvant dans des conditions de croissance optimi-

sées (évaporation très lente à température stabilisée), atteindre 1 cm³.

Les données radiocristallographiques préliminaires ont été obtenues à l'aide d'une chambre de Weissenberg. Les paramètres de maille ont été affinés à l'aide des données du diffractogramme de poudre jusqu'à 20°θ avec le rayonnement CuK_α. La densité a été déterminée par pycnométrie dans le tétrachlorure de carbone à 20°C. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le Tableau I. L'indexation du diffractogramme de poudre est donnée dans le Tableau II.

Le monocristal choisi pour l'étude structurale est un éclat d'un cristal plus volumineux. Le produit étant légèrement hygroscopique, nous avons choisi d'effectuer les mesures d'intensité sous jet d'azote froid. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD4 utilisant la radiation K_α du molybdène jusqu'à une valeur de sin θ/λ = 0,70. Après correction de Lorentz et Polarisation, 676 réflexions ont satisfait à la condition σ/I ≤

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À
N₂H₆SbF₅

Maille	Orthorhombique	
	-50°C	+20°C
<i>a</i> =	5,627(2) Å	5,688(2) Å
<i>b</i> =	7,034(2) Å	7,067(2) Å
<i>c</i> =	12,855(4) Å	12,926(4) Å
<i>Z</i> =	4	
Masse molaire	250,75	
ρ _{calc} =	3,205 g/cm ³	
ρ _{exp} =	3,20 g/cm ³	
Groupe d'espace	Pna2 ₁	
Positions équivalentes	<i>x, y, z</i> <i>-x, -y, ½ + z</i> <i>½ - x, ½ + y, ½ + z</i> <i>½ + x, ½ - y, z</i>	
μ =	54,0 cm ⁻¹ (λ = 0,7107 Å)	

TABLEAU II

INDEXATION DU DIFFRACTOGRAMME DE POUFRE DE
N₂H₆SbF₅

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{mes}	Ir
0	0	2	6,463	6,467	23
0	1	1	6,201	6,197	7
1	1	0	4,431	4,427	35
1	1	1	4,191	4,195	100
1	1	2	3,654	3,651	30
0	2	0	3,533	3,534	16
0	0	4	3,231	3,231	4
0	2	2	3,100	3,101	14
1	1	3	3,089	3,087	13
1	2	1	2,924	2,923	1
2	0	0	2,844	2,838	2
2	0	1	2,777	2,771	15
2	0	2	2,603	2,605	8
1	2	3	2,463	2,460	4
0	1	5	2,428	2,430	2
0	2	4	2,385	2,384	24

0,3. La structure a été résolue par le procédé d'addition symbolique. Une série de calculs d'affinement a conduit à une valeur du facteur *R* = 0,047%

$$\left(R = \frac{\sum |KF_o - |F_c||}{\sum KF_o} \quad \text{et} \quad K = \frac{\sum |F_c|}{\sum F_o} \right),$$

tous les atomes exceptés celui d'antimoine étant considérés comme subissant une agitation thermique isotrope. A ce stade, le calcul d'une série différence de Fourier ne nous a pas permis de situer les atomes d'hydrogène. La forme quelconque du cristal a interdit d'effectuer des corrections géométriques d'absorption. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique de Doyle et Turner (4) corrigés des facteurs de diffusion anormaux (5) pour le calcul des *F*_o. Les données ont été traitées avec les programmes DATAP2, DRF, LINUS, DISTAN (6), MULTAN (7), et SHELX 76 (8).

Nous avons rassemblé dans le Tableau III les paramètres atomiques ainsi que les paramètres d'agitation thermique. Les fac-

TABLEAU III
PARAMÈTRES FINALS POUR $N_2H_6SbF_5$

Atome	x/a	y/b	z/c	β (\AA^2)		
F(1)	0,418(1)	0,133(2)	0,1145(8)	0,7(1)		
F(2)	0,249(1)	0,801(2)	0,1719(7)	0,6(1)		
F(3)	0,1054(7)	0,1024(8)	0,274(1)	1,2(1)		
F(4)	0,267(2)	0,792(2)	0,3714(8)	1,4(2)		
F(5)	0,439(1)	0,127(2)	0,4362(8)	1,7(2)		
N(1)	0,411(2)	0,490(2)	0,058(2)	1,0(4)		
N(2)	0,392(3)	0,485(2)	0,488(1)	0,7(3)		
Sb	0,5901(1)	0,0186(1)	0,77	0,40(2)		
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb	0,0087(4)	0,0066(3)	0,0061(4)	0,000(1)	-0,0024(4)	0,0003(1)

teurs de structures observés et calculés sont disponibles au laboratoire.

Description et discussion de la structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection de la structure sur le plan (1 0 0). Il apparaît des pyramides à base carrée

SbF_5^{2-} . La paire électronique libre se situant dans la direction vacante de l'octaèdre SbF_5E^{2-} conformément aux prévisions de la théorie VSEPR (9). Les ions dihydrazinium constituent des couches entre ces octaèdres perpendiculairement au plan. La cohésion de l'ensemble est effectuée par un réseau de liaisons hydrogène $F \dots H-N$

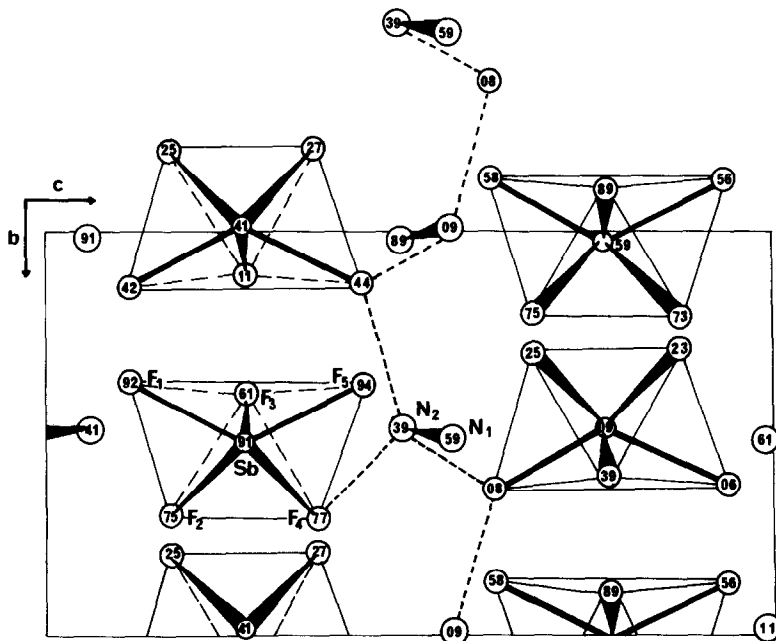


FIG. 1. Projection de la structure sur le plan (1 0 0).

TABLEAU IV
DISTANCES (Å) ET ANGLES (°) DANS LES MOTIFS AX₃E

N ₂ H ₆ SbF ₅		K ₂ SbF ₅ (2)		Na ₂ SbF ₅ (3)		KSbF ₄ (10)	
Sb-F(1)	2,27(1)	Sb-F _{ax}	2,08(9)	Sb-F(1)	2,10(3)	Sb-F(1)	1,97(1)
Sb-F(2)	2,00(1)	Sb-F _{eq}	2,02(9)	Sb-F(2)	2,01(2)	Sb-F'(1)	1,97(1)
Sb-F(3)	1,914(4)			Sb-F(3)	2,10(3)	Sb-F(3)	2,26(1)
Sb-F(4)	2,03(1)			Sb-F(3)	2,05(3)	Sb-F'(3)	2,26(1)
Sb-F(5)	2,37(1)			Sb-F(5)	2,10(3)	Sb-F(4)	2,99(2)
F(1)-Sb-F(2)	75,6(4)	F _{ax} -Sb-F _{eq}	83(2)	F(1)-Sb-F(2)	76,4(9)	F(1)-Sb-F'(1)	85,8(6)
F(1)-Sb-F(3)	80,3(4)			F(1)-Sb-F(3)	97(1)	F(1)-Sb-F(3)	81,7(4)
F(1)-Sb-F(5)	126,3(5)			F(1)-Sb-F(4)	83(1)	F(1)-Sb-F(4)	81,5(5)
F(2)-Sb-F(3)	84,1(4)			F(2)-Sb-F(3)	78(1)	F(3)-Sb-F'(3)	103,0(8)
F(2)-Sb-F(4)	79,1(4)			F(2)-Sb-F(4)	79,3(9)	F(2)-Sb-F(4)	77,8(5)
F(3)-Sb-F(4)	85,4(4)			F(2)-Sb-F(5)	77,0(9)		
F(3)-Sb-F(5)	81,2(4)			F(3)-Sb-F(5)	88(1)		
F(4)-Sb-F(5)	74,4(5)			F(4)-Sb-F(5)	81(1)		
F(1)-F(3)	2,63(5)						
F(1)-F(5)	3,04(2)						
F(2)-F(4)	2,57(1)						
F(4)-F(5)	2,67(2)						

dont les directions sont schématisées sur la Fig. 1.

Le Tableau IV rassemble les valeurs des principales distances Sb-F et angles F-Sb-F dans N₂H₆SbF₅ ainsi que celles observées dans K₂SbF₅ (2), Na₂SbF₅ (3), et dans l'entité SbF₅E qui participe au tétramère Sb₄F₁₆E₄⁴⁻ de KSbF₄ (10). L'examen des valeurs des distances de liaison montre une très forte déformation de l'octaèdre SbF₅E²⁻ avec une distance F(1)-F(5) nettement plus longue que la distance F(2)-F(4) (Tableau IV). Une aussi forte distorsion par rapport à la théorie de Gillespie, est rarement observée pour des composés AX₃E dont la série isoélectronique SbF₅²⁻, TeF₅⁻, BrF₅, XeF₅⁺ est bien connue (11). Toutefois, il existe une distorsion comparable avec Sn^{II} dans α-SnF₂ (12). Cette distorsion explique la singularité des paramètres Mössbauer de ¹²¹Sb de N₂H₆SbF₅ dans la série M₂SbF₅ et leur plus forte analogie avec les glissements chimiques et éclatements quadrupolaires observés dans KSbF₄.

La distance N-N dans l'ion N₂H₆ (1,43

Å) déterminé dans ce travail est tout à fait comparable à ce qui est décrit dans la littérature pour N₂H₆F₂ (1,42 Å) (13) ou dans N₂H₆Cl₂ (1,45 Å) (14) et (1,42 Å) (15). La discussion sur le réseau de liaison hydrogène N-H . . . F interviendra dans le chapitre ci-dessous en corrélation avec les mesures de conductivité ionique.

Conductivité ionique

Les conductivités de N₂H₆F₂ et N₂H₆SbF₅ ont été mesurées par la méthode de l'impédance complexe (16). Les échantillons sont des poudres très fines compactées (taux de compacité 93%) en disques de 0,5 à 1 mm d'épaisseur et 13 mm de diamètre. Des électrodes d'or ou d'argent ont été déposées sur les faces à partir de laques. Les mesures ont été effectuées en courant alternatif entre 20 et 60°C pour N₂H₆SbF₅ et entre 20 et 110°C pour N₂H₆F₂. Nous avons reporté sur la Fig. 2 la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue. Les

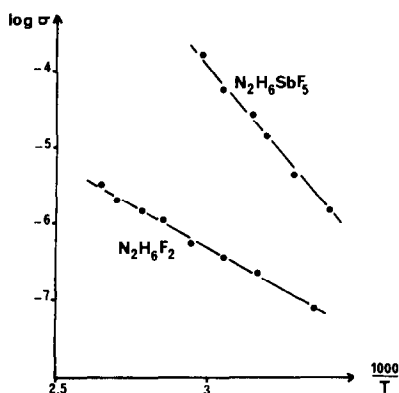


FIG. 2. Représentation en coordonnées d'Arrhénius des variations de la conductivité en fonction de la température.

énergies d'activation sont de 9,80 Kcal/mole/K pour $N_2H_6F_2$ et de 21,42 Kcal/mole/K pour $N_2H_6SbF_5$ soit respectivement 0,42 eV et 0,93 eV.

Dans $N_2H_6SbF_5$ le problème restait posé de savoir si la conductivité ionique est assurée par le proton ou par les ions fluorures; voire par les deux. Sans avoir effectué de mesure de nombre de transport, il n'est pas déraisonnable d'attribuer aux protons la conduction, surtout pour $N_2H_6SbF_5$; en effet, des mesures de conductivité par ion fluorure effectuées sur les pentafluoroantimonates alcalins ont montré une très faible conductivité de ces derniers ($\sigma = 10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 20°C) (17). Par ailleurs, les valeurs des conductivités, et des énergies d'activation, des deux sels d'hydrazinium sont tout à fait comparables à celles de conducteurs protoniques obéissant à un mécanisme de conduction translocative de H^+ (Ex.: $H_3O^+ ClO_4^-$ (19)) de préférence à une diffusion purement ionique (Ex.: $NH_4^+ ClO_4^-$ (20)). Dans les deux sels d'hydrazinium le mécanisme de conduction qui met en jeu des transferts de proton s'effectue par un mouvement de propagation, le proton chemine le long d'une chaîne à liaison hydrogène; dans l'antimonate le mouvement s'appuie sur les octaèdres SbF_5E (Fig. 1), H^+ transite de SbF_5^- en SbF_5^- .

La différence de conductivité dans $N_2H_6F_2$ et $N_2H_6SbF_5$ reste cependant à expliquer; c'est dans la constitution des liaisons hydrogène N-H . . . F qu'il est possible de trouver une approche explicative. La mobilité des protons étant fonction de la force de la liaison hydrogène: dans $N_2H_6F_2$, la liaison hydrogène est linéaire avec N-H = 1,08 Å, H-F = 1,54 Å, et N-F = 2,62 Å (18), ce qui constitue une liaison hydrogène forte et notamment plus importante que dans NH_4F ou NH_4HF_2 (11). Comme nous l'avons signalé, nous n'avons pas pu positionner les protons lors de l'étude structurale de $N_2H_6SbF_5$. Cependant, il existe dans ce composé des contacts N-F plus longs que dans $N_2H_6F_2$ (Tableau V). La forte conductivité du sel d'antimoine indique une liaison hydrogène de plus faible énergie, ce qui impose donc l'existence de liaisons hydrogène bifurquées. Cette conclusion est confirmée par l'analyse des différents angles N-N-F (Tableau V). Une détermination structurale par diffraction des neutrons devra confirmer ces hypothèses. On peut remarquer, en outre, que l'énergie d'activation du difluorure d'hydrazinium est du même ordre de grandeur que celle de la glace, ce qui suggère que le

TABLEAU V
DISTANCES N-F (Å) DANS $N_2H_6SbF_5$
ET $N_2H_6F_2$

	$N_2H_6SbF_5$	$N_2H_6F_2$ (18)
N(1)-F(1)	2,61(2)	N-F 2,62
N(1)-F(5)	2,69(2)	
N(2)-F(1)	2,61(2)	
N(2)-F(5)	2,62(2)	
N(2)-F(4)	2,72(2)	

Angles N-N-F (°) dans $N_2H_6SbF_5$

N(2)-N(1)-F(1)	106(1)
N(2)-N(1)-F(5)	99(1)
N(1)-N(2)-F(1)	44(1)
N(1)-N(1)-F(5)	102(1)
N(1)-N(1)-F(4)	117(1)

mouvement du proton s'effectue dans les trois directions de l'espace le long des liaisons hydrogène. Par contre, dans le fluoroantimonate III d'hydrazinium, à structure lamellaire, l'énergie d'activation plus grande est identique à celle du sulfate d'hexaméthylènetétramine dans lequel il est admis que la diffusion du proton s'effectue par l'intermédiaire des groupes $C_6H_{12}N_4H^+$ (21); ceci suggère que dans $N_2H_6SbF_5$, les protons des cations $N_2H_6^{2+}$ se déplacent le long des liaisons N-H . . . F dans deux directions de l'espace seulement, entre les couches rigides anioniques formées par les octaèdres $[SbF_5E]$.

En conclusion, les valeurs des conductivités mesurées pour ces deux sels d'hydrazinium sont intéressantes et nécessiteront une étude sur monocristal. Par ailleurs, la faible hygroscopicité des sels d'hydrazinium comparée aux sels d'oxonium rend l'étude de leur conductivité protonique prometteuse, leur prospection constituera la suite de ce travail.

Références

1. J. G. BALLARD, T. BIRCHALL, R. FOURCADE, ET G. MASCHERPA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2409 (1976).
2. A. BYSTROM ET K. A. WILHELMI, *Ark. Kemi* 3, 461 (1951).
3. R. FOURCADE, G. MASCHERPA, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.* 11, 481 (1974).
4. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* 24, 390 (1968).
5. International Tables of X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham.
6. Programmes: DATAP2—P. COPPENS, L. LIZERO-WITZ, ET P. RABINOWITCH, *Acta Crystallogr.* 18, 1035 (1965); LINUS— P. COPPENS ET W. C. HAMILTON (1970); D.R.F. ET DISTAN—A. ZALKIN, Berkeley.
7. P. MAIN, University of York, England.
8. G. M. SHELDRIK, University of Cambridge, England.
9. R. J. GILLESPIE, "Molecular Geometry," Van-Nostrand-Reinhold, London (1972).
10. N. HABIBI, B. DUCOURANT, B. BONNET, ET R. FOURCADE, *J. Fluor. Chem.* 12, 63 (1978).
11. A. F. WELLS, "Structure Inorganic Chemistry," 5ème édition, p. 363, Oxford Univ. Press (Clarendon), London (1984).
12. G. DENES, J. PANNETIER, J. LUCAS, ET J. Y. LE MAROUILLE, *J. Solid State Chem.* 30, 335 (1979).
13. M. L. KRONBERG ET D. HARKER, *J. Chem. Phys.* 10(6), 309 (1942).
14. R. W. G. WYCKOFF, *Amer. J. Sci.* 5, 15 (1929).
15. J. DONOHUE ET W. LIPSCOMB, *J. Chem. Phys.* 15(3), 115 (1974).
16. D. RAVAIN ET J. L. SOUQUET, *J. Chem. Phys.* 71(5), 663 (1974).
17. D. TICHIT, Thèse U.S.T.L., Montpellier (1979).
18. C. M. DECLEY, ET R. E. RICHARDS, *Trans. Faraday Soc.* 50, 560 (1954).
19. J. ANGYAN, M. ALLAVENA, M. PICARD, A. POTIER, ET O. TAPIA, *J. Chem. Phys.* 77(9), 4723 (1982).
20. A. POTIER ET J. ROUSSELET, *J. Chim. Phys.* n°6, 873 (1973).
21. P. HAGENMULLER ET W. VAN GOOL, "Solid Electrolytes," p. 213, Academic Press (1978).