

Die Kristallstruktur des Hydrazinium-monofluorids

Von

L. Golič und F. Lazarini

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität, Ljubljana,
Jugoslawien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1974)

Crystal Structure of Hydrazinium Monofluoride

The hydrazinium monofluoride $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}$ crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $\text{P}2_12_12_1$, $a = 4.592 \text{ \AA}$, $b = 8.217 \text{ \AA}$, $c = 12.341 \text{ \AA}$, and 8 formula units. The structure was determined by the permutation method in projection, and by the three-dimensional *Patterson* function, refined by Full-Matrix-Least-Squares ($R = 0.056$). The structure consists of N_2H_5^+ - and F^- -ions, bonded with hydrogen bonds $\text{N}—\text{H} \dots \text{N}$ and $\text{N}—\text{H} \dots \text{F}$. Each N_2H_5^+ ion is surrounded by four F^- -ions and two nitrogen atoms of two different N_2H_5^+ ions. Each F^- ion is connected with four different N_2H_5^+ ions.

Einleitung

Hydrazinium-monofluorid wurde als letztes bisher noch unbekanntes Hydrazinium-halogenid synthetisiert und charakterisiert¹. Seine magnetischen Eigenschaften² und IR-Spektren³ wurden vor kurzem beschrieben. Um seine Struktur aufzuklären, wurde eine röntgenographische Strukturanalyse durchgeführt.

Strukturbestimmung

a) Experimentelle Daten

Farblose, durchsichtige und nadelförmige Kristalle von $\text{N}_2\text{H}_5\text{F}$ wurden mittels Reaktion des wasserfr. Hydrazins mit $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ gewonnen¹. Die Kristalle sind sehr hygroskopisch, so daß ein prismatischer Einkristall ($0,5 \times 0,5 \times 2 \text{ mm}^3$) in ein Lindemannglasröhrchen eingeschlossen werden mußte, um Zersetzung während der kristallographischen Untersuchungen zu vermeiden. Die Dichte wurde pyknometrisch, mit n-Hexan bei 25°C , festgestellt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten dienten Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen (*0kl*), kalibriert mit einem Al-Debyeogramm

(CuK $_{\alpha}$ -Strahlung). Für mehrere Reflexe wurde $\sin \vartheta$ ausgewertet, mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurden genaue Werte für die Gitterparameter erhalten:

$$\begin{array}{ll} a = 4,592 (5) \text{ \AA} & V = 456,6 \text{ \AA}^3 \\ b = 8,217 (2) \text{ \AA} & d_{\text{exper.}} = 1,47 (1) \text{ g/cm}^3 \\ c = 12,341 (3) \text{ \AA} & d_{\text{rönt.}} = 1,485 \text{ g/cm}^3 \\ & Z = 8 \end{array}$$

Reflexe für $(h00)$ mit $h = 2n$, für $(0k0)$ mit $k = 2n$ und für $(00l)$ mit $l = 2n$ sind vorhanden. Sie führen zur Raumgruppe $P2_12_12_1 - D_2^4$ (Nr. 19). Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 399 unabhängigen Reflexen visuell gemessen. Dazu wurden folgende Aufnahmen („Multi-exposure“-Technik⁴) verwendet: $(0kl)$ -, $(1kl)$ - und $(2kl)$ -Weissenberg-Aufnahmen (CuK $_{\alpha}$ -Strahlung) und $(h0l)$ -, $(h1l)$ -, $(hk0)$ - und $(hk1)$ -Präzessionsaufnahmen (MoK $_{\alpha}$ -Strahlung). Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ($\mu R = 0,75$).

b) Lösung⁵ und Verfeinerung⁶ der Struktur

Die Raumgruppe $P2_12_12_1$ hat vier allgemeine Punktlagen. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten bzw. zwei kristallographisch verschiedene N $_2$ H $_5$ F-Einheiten.

Die Struktur wurde zuerst in der Projektion längst der x -Achse mit Hilfe der Permutationsmethode von Woolfson⁷ gelöst und mit mehreren aufeinander folgenden Strukturfaktorenrechnungen und Fourier-Synthesen teilweise verfeinert, $R = 0,16$ für $(0kl)$ -Reflexe. Die ermittelte Projektion der Struktur ermöglichte die Auswertung der verhältnismäßig komplizierten dreidimensionalen Patterson-Funktion. Zunächst wurden die Lagen der schweren Atome (Fluor, Stickstoff) bestimmt; die Strukturfaktorenrechnung ergab einen R -Wert von 0,425. Durch weitere aufeinanderfolgende Strukturfaktorenrechnungen und Fourier-Synthesen wurde dann ein R -Wert von 0,170 erhalten; für die Atomfaktoren (neutrale Atome) wurden die von Cromer und Waber angegebenen Werte⁸ verwendet.

Die erhaltenen Parameter wurden durch ein „Full-Matrix-Least-Squares“-Programm verfeinert; mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren und dem Gewichts-Schema nach Cruickshank⁹ ergab sich ein R -Wert von 0,102. Dann wurden die Lagen der Wasserstoffatome aus einer Differenz-Synthese bestimmt und die Struktur weiter verfeinert. Zuletzt verfeinerte man auch die Parameter der Wasserstoffatome (jedoch mit isotropen Temperaturfaktoren). Der R -Wert war schließlich 0,056.

Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wird auf Anforderung von den Autoren zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1a. *Koordinaten der Atome in der Elementarzelle*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
F (1)	0,2816 (8)	0,3536 (3)	0,3925 (2)
F (2)	0,2774 (8)	0,1752 (3)	0,1133 (2)
N (1)	0,7802 (14)	0,3420 (4)	0,2832 (3)
N (2)	0,7787 (14)	0,1744 (4)	0,2434 (3)
N (3)	0,3594 (11)	0,4801 (5)	0,0693 (3)
N (4)	0,6752 (11)	0,5019 (5)	0,0741 (3)
H (1)	0,609 (19)	0,360 (12)	0,324 (7)
H (2)	0,972 (15)	0,348 (7)	0,332 (5)
H (3)	0,752 (14)	0,420 (7)	0,217 (4)
H (4)	0,615 (21)	0,176 (12)	0,192 (6)
H (5)	0,959 (18)	0,165 (8)	0,200 (5)
H (6)	0,324 (14)	0,373 (7)	0,078 (4)
H (7)	0,280 (15)	0,534 (6)	0,006 (4)
H (8)	0,314 (18)	0,538 (8)	0,144 (5)
H (9)	0,683 (13)	0,606 (6)	0,071 (4)
H (10)	0,643 (12)	0,447 (5)	0,010 (3)

Tabelle 1b. *Koeffizienten der Temperaturfaktoren*

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
F (1)	2,15 (16)	2,43 (10)	2,21 (09)	0,18 (13)	— 0,02 (13)	— 0,30 (08)
F (2)	2,57 (17)	2,23 (10)	2,46 (10)	— 0,33 (15)	— 0,12 (14)	— 0,14 (08)
N (1)	2,00 (24)	1,74 (12)	1,84 (12)	0,04 (19)	— 0,36 (20)	— 0,04 (11)
N (2)	2,08 (23)	1,95 (14)	1,94 (12)	0,18 (22)	0,26 (23)	0,06 (10)
N (3)	2,40 (24)	2,00 (14)	1,98 (15)	0,17 (16)	0,01 (20)	0,15 (13)
N (4)	2,27 (25)	1,73 (15)	2,06 (14)	0,24 (16)	— 0,04 (22)	0,08 (12)

Atom	B	Atom	B
H (1)	5,5 (23)	H (6)	1,8 (11)
H (2)	2,4 (12)	H (7)	2,1 (10)
H (3)	2,9 (11)	H (8)	4,5 (16)
H (4)	6,6 (25)	H (9)	1,1 (09)
H (5)	2,9 (14)	H (10)	0,5 (08)

Beschreibung der Struktur und Diskussion

Die Abb. 1 zeigt stereoskopisch die Struktur des N₂H₅F. In Tab. 1a sind die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle wiedergegeben.

Die Tab. 1b enthält die Koeffizienten (B_{ij}) der anisotropen Temperaturfaktoren

$$T_a = \exp \left[-\frac{1}{4} \sum_{i,j} B_{ij} \cdot h_i \cdot h_j \cdot b_i \cdot b_j \right], \quad (h_i, h_j \text{ Miller-Indices; } b_i, b_j$$

reziproke Gitterkonstanten) bzw. die Koeffizienten (B) der isotropen Temperaturfaktoren $T_i = \exp [-B (\sin \vartheta/\lambda)^2]$. Aus Tab. 2 sind die wichtigsten interatomaren Abstände und die Valenzwinkel ersicht-

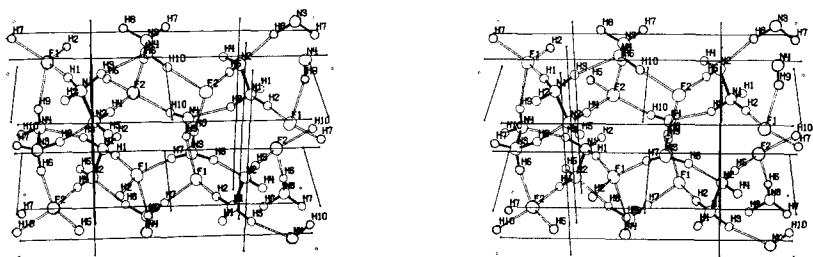


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung der Struktur des N_2H_5F

lich. In Klammern sind in allen Tabellen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen angegeben. Die Transformationen der Parameter aus der Tab. 1a sind folgendermaßen bezeichnet:

<i>i</i> $1 + x, y, z;$	<i>v</i> $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z;$
<i>ii</i> $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	<i>vi</i> $-1 + x, y, z;$
<i>iii</i> $\frac{1}{2} - x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z;$	<i>vii</i> $\frac{1}{2} - x, 1 + y, \frac{1}{2} + z;$
<i>iv</i> $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z;$	<i>viii</i> $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z.$

Die Kristallstruktur besteht aus $N_2H_5^+$ - und F^- -Ionen, die untereinander mit Wasserstoffbindungen $N-H \dots F$ oder $N-H \dots N$ verbunden sind. Jede NH_3 -Gruppe des $N_2H_5^+$ -Ions ist mit zwei F^- -Ionen und einem Stickstoffatom des benachbarten $N_2H_5^+$ -Ions über Wasserstoffbindungen verbunden (Abb. 2). Die NH_2 -Gruppe des $N_2H_5^+$ -Ions ist mit zwei F^- -Ionen durch Wasserstoffbindungen verbunden, während das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms wieder eine Wasserstoffbindung mit dem Stickstoffatom eines anderen benachbarten $N_2H_5^+$ -Ions ermöglicht (Abb. 2). Die F^- -Ionen sind am NH_3 -Teil des $N_2H_5^+$ -Ions dem Stickstoffatom etwas näher als am NH_2 -Teil (vermutlich wegen der positiven Ladung der NH_3 -Gruppe).

Die beiden kristallographisch verschiedenen N_2H_5^+ -Einheiten sind zwar ähnlich [interatomare Abstände $\text{N}(1)\text{—N}(2)$ 1,463 (5) Å, $\text{N}(3)\text{—N}(4)$ 1,462 (7) Å], ihre Umgebung ist aber verschieden (Abb. 2). In einem N_2H_5^+ -Ion sind die F^- -Ionen in bezug auf die Mitte der

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Valenzwinkel ($^\circ$)

$A\text{—H}\dots B$	$A\text{—H}$	$\text{H}\dots B$	$A\text{—}B$
$\text{N}(1)\text{—H}(1)\text{—F}(1)$	0,945 (87)	1,726 (87)	2,659 (7)
$\text{N}(1)\text{—H}(2)\text{—F}(1^i)$	1,070 (70)	1,605 (72)	2,670 (6)
$\text{N}(1)\text{—H}(3)\text{—N}(4)$	1,043 (60)	1,926 (59)	2,936 (5)
$\text{N}(2)\text{—H}(4)\text{—F}(2)$	0,980 (88)	1,833 (92)	2,806 (7)
$\text{N}(2)\text{—H}(5)\text{—F}(2^i)$	0,990 (77)	1,813 (79)	2,796 (7)
$\text{N}(3)\text{—H}(6)\text{—F}(2)$	0,898 (55)	1,699 (56)	2,591 (5)
$\text{N}(3)\text{—H}(7)\text{—F}(1^{iii})$	0,968 (56)	1,703 (55)	2,654 (5)
$\text{N}(3)\text{—H}(8)\text{—N}(2^{iv})$	1,060 (65)	1,834 (66)	2,880 (6)
$\text{N}(4)\text{—H}(9)\text{—F}(1^{iv})$	0,855 (51)	2,093 (51)	2,926 (5)
$\text{N}(4)\text{—H}(10)\text{—F}(2^v)$	0,959 (44)	1,834 (44)	2,773 (5)
$\text{N}(1)\text{—N}(2)$			1,463 (5)
$\text{N}(3)\text{—N}(4)$			1,462 (7)
$\text{N}(2)\text{—N}(1)\text{—F}(1)$	101,5 (3)	$\text{N}(3)\text{—N}(4)\text{—F}(1^{iv})$	101,2 (2)
$\text{N}(2)\text{—N}(1)\text{—F}(1^i)$	102,0 (3)	$\text{N}(3)\text{—N}(4)\text{—F}(2^v)$	94,0 (2)
$\text{N}(2)\text{—N}(1)\text{—N}(4)$	97,2 (2)	$\text{N}(3)\text{—N}(4)\text{—N}(1)$	98,2 (3)
$\text{F}(1)\text{—N}(1)\text{—F}(1^i)$	119,0 (1)	$\text{F}(1^{iv})\text{—N}(4)\text{—F}(2^v)$	128,6 (1)
$\text{F}(1)\text{—N}(1)\text{—N}(4)$	106,8 (2)	$\text{F}(1^{iv})\text{—N}(4)\text{—N}(1)$	107,9 (1)
$\text{N}(4)\text{—N}(1)\text{—F}(1^i)$	124,7 (2)	$\text{N}(1)\text{—N}(4)\text{—F}(2^v)$	118,1 (1)
$\text{N}(1)\text{—N}(2)\text{—F}(2)$	101,2 (3)	$\text{N}(1)\text{—F}(1)\text{—N}(1^{vi})$	119,0 (1)
$\text{N}(1)\text{—N}(2)\text{—F}(2^i)$	100,8 (3)	$\text{N}(4^{ii})\text{—F}(1)\text{—N}(1)$	88,7 (2)
$\text{N}(1)\text{—N}(2)\text{—N}(3^{iii})$	104,7 (3)	$\text{N}(1^{iv})\text{—F}(1)\text{—N}(3^{vii})$	102,9 (2)
$\text{F}(2)\text{—N}(2)\text{—F}(2^i)$	110,1 (1)	$\text{N}(4^{ii})\text{—F}(1)\text{—N}(3^{vii})$	114,2 (2)
$\text{F}(2)\text{—N}(2)\text{—N}(3^{iii})$	106,2 (2)	$\text{N}(1)\text{—F}(1)\text{—N}(3^{vii})$	130,2 (2)
$\text{N}(3^{iii})\text{—N}(2)\text{—F}(2^i)$	130,0 (2)	$\text{N}(4^{ii})\text{—F}(1)\text{—N}(1^{vi})$	95,4 (2)
$\text{N}(4)\text{—N}(3)\text{—F}(1^{iii})$	102,2 (2)	$\text{N}(2)\text{—F}(2)\text{—N}(2^{vi})$	110,1 (1)
$\text{N}(4)\text{—N}(3)\text{—F}(2)$	104,7 (2)	$\text{N}(2)\text{—F}(2)\text{—N}(3)$	90,2 (2)
$\text{N}(4)\text{—N}(3)\text{—N}(2^{iv})$	96,8 (3)	$\text{N}(2^{vi})\text{—F}(2)\text{—N}(3)$	104,0 (2)
$\text{F}(1^{iii})\text{—N}(3)\text{—F}(2)$	129,4 (2)	$\text{N}(4^{viii})\text{—F}(2)\text{—N}(2)$	127,9 (2)
$\text{F}(1^{iii})\text{—N}(3)\text{—N}(2^{iv})$	108,7 (1)	$\text{N}(4^{viii})\text{—F}(2)\text{—N}(2^{vi})$	109,8 (2)
$\text{F}(2)\text{—N}(3)\text{—N}(2^{iv})$	109,6 (2)	$\text{N}(4^{viii})\text{—F}(2)\text{—N}(3)$	110,9 (2)

N—N -Bindung in *trans*-Position, im anderen N_2H_5^+ -Ion in *gauche*-Position. Die Abb. 3 gibt die Valenzwinkel in der Projektion längs der $\text{N}(1)\text{—N}(2)$ -Bindung und längs der $\text{N}(3)\text{—N}(4)$ -Bindung (Torsionswinkel) wieder. Jedes F^- -Ion ist mit vier Stickstoffatomen von vier verschiedenen N_2H_5^+ -Ionen über Wasserstoffbindungen verknüpft (sehr verzerrtes Tetraeder). Die Wasserstoffbindungen sind mittel-

stark [N—H...F-Bindungen zwischen 2,591 (5) Å und 2,926 (5) Å, N—H...N-Bindungen zwischen 2,880 (6) Å und 2,936 (5) Å] und nicht linear (die Valenzwinkel N—H...N bzw. N—H...F zwi-

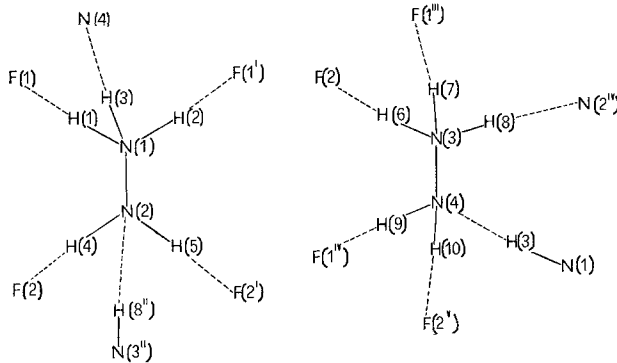


Abb. 2. Schematische Darstellung der beiden kristallographisch verschiedenen $N_2H_5^+$ -Ionen

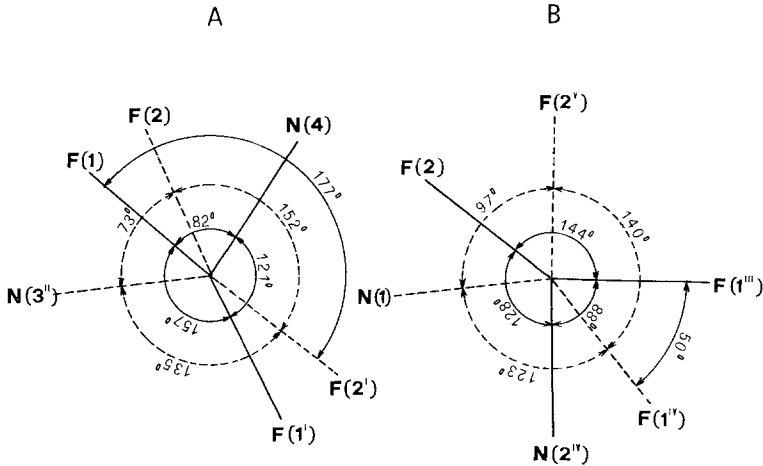


Abb. 3. Torsionswinkel längs der N (1)—N (2)-Bindung (A) und längs der N (3)—N (4)-Bindung (B)

schen 162 und 173°. Kontakte zwischen verschiedenen F^- -Ionen werden nicht beobachtet.

Die Struktur des N_2H_5F unterscheidet sich etwas von der Struktur der Verbindung $N_2H_5Cl^{10}$. Die N_2H_5 -Gruppen in N_2H_5Cl sind von sechs Cl-Atomen umgeben [Abstände N (1)—Cl 3,26, 3,43, 3,49 Å; N (2)—Cl 3,41, 3,12, 3,12 Å]; die N_2H_5 -Gruppen sind durch Wasser-

stoffbrücken N—H...N miteinander verbunden. Die Bindungslänge N—N in N_2H_5F (1,463 Å) ist der analogen Länge im kristallisierten N_2H_4 ¹¹ vergleichbar (1,46 Å). Die Bindungslänge N—N im gasförmigen N_2H_4 ¹² ist größer (1,47 Å). In N_2H_5Cl ¹⁰, N_2H_5Br ¹³ und N_2H_6 -Halogeniden^{14, 15} sind kürzere N—N-Abstände (1,45, 1,45 und 1,42 Å) vorhanden, vermutlich wegen der größeren Ladung der Stickstoffatome.

Die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte uns der Fonds Boris Kidrič, wofür wir an dieser Stelle danken.

Wir danken auch höflich den Herren *D. H. Templeton* und *A. Zalkin* dafür, daß sie *L. Golič* während seines Aufenthaltes in Berkeley im Rahmen des Austausches zwischen der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften und der National Academy of Science (Washington, D.C.) die Anwendung der Rechenprogramme ermöglicht haben.

Literatur

- ¹ *P. Glavič* und *J. Slivnik*, Mh. Chem. **98**, 1878 (1967).
- ² *J. Zupan*, *P. Glavič* und *M. Drofenik*, J. Chem. Physics **51**, 2382 (1969).
- ³ *P. Glavič* und *D. Hadži*, Spectrochim. Acta **28 A**, 1963 (1972).
- ⁴ *J. M. Robertson*, J. Sci. Instr. **20**, 175 (1934).
- ⁵ Für die Lösung der Struktur wurden eigene Programme und die CDC 3300 Rechenmaschine des RRC-Ljubljana verwendet.
- ⁶ Die Struktur wurde an der University of California (Berkeley) verfeinert. Dazu wurden eine lokale Version des Full-Matrix-Least-Squares-LONG-Programmes, ein modifiziertes FORDAP-Programm (Differenzsynthese) und die CDC 6600 Rechenmaschine verwendet.
- ⁷ *M. M. Woolfson*, Acta Crystallogr. **7**, 65 (1954).
- ⁸ *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).
- ⁹ *D. W. J. Cruickshank*, Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis, Pergamon Press, New York 1961.
- ¹⁰ *K. Sakurai* und *Y. Tomiie*, Acta Crystallogr. **5**, 293 (1952).
- ¹¹ *R. L. Collin* und *W. N. Lipscomb*, Acta Crystallogr. **4**, 10 (1951).
- ¹² *P. A. Giguère* und *V. Schomaker*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2025 (1943).
- ¹³ *K. Sakurai* und *Y. Tomiie*, Acta Crystallogr. **5**, 289 (1952).
- ¹⁴ *M. L. Kronberg* und *D. Harker*, J. Chem. Physics **10**, 309 (1942).
- ¹⁵ *J. Donohue* und *W. N. Lipscomb*, J. Chem. Physics **15**, 115 (1947).

Prof. Dr. L. Golič
und Doz. Dr. F. Lazarini
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Ljubljana
P. O. B. 537
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien