Die kristallinen Hydrate von Tetramethylammoniumfluorid.

Bildung, Struktur, Wasserstoffbrückenbindung [1]

The Crystalline Hydrates of Tetramethylammonium Fluoride.

Formation, Structure, Hydrogen Bonding

Dieter Stäben und Dietrich Mootz*

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf

Dedicated to Prof. Kenneth M. Harmon

Z. Naturforsch. **48b**, 1057–1064 (1993); eingegangen am 5. April 1993

Tetramethylammonium Fluoride, Fluoride Hydrates, Melting Diagram, Crystal Structure,
Hydrogen Bonding

The melting diagram of the system $\text{Me}_4\text{NF}-\text{H}_2\text{O}$ in the region 50–100 mol% H_2O has been investigated for the first time, using DTA, DSC and temperature-dependent X-ray powder diffraction. Four crystalline hydrates $\text{Me}_4\text{NF}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ were found, with $x = 1, 2.33, 4$ and 5 , which decompose irreversibly above *ca.* 160 °C and melt incongruently at 36 °C, congruently at 46 °C and again incongruently at 142 °C, respectively. The crystal structure of each hydrate, except the already known one of the tetrahydrate, has been determined with $\text{MoK}\alpha$ diffractometer data. The monohydrate is rhombohedral with space group $R\bar{3}m$ and $Z = 6$ formula units per unit cell (hexagonal axes), the 2.33-hydrate monoclinic with $P2_1/n$ and $Z = 12$, and the pentahydrate tetragonal with $I4_2m$ and $Z = 2$. The hydrogen-bonded $\text{H}_2\text{O}/\text{F}^-$ structure is an isolated centrosymmetric $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ four-membered ring in the monohydrate, a rather open three-dimensional network in the 2.33-hydrate and a corrugated dense layer of fused five-membered rings in the pentahydrate.

Kristalline Hydrate von Tetramethylammoniumfluorid sind bereits seit längerem Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [2–7]. Hervorzuheben sind hier die an Einkristallen durchgeführte vollständige Röntgenstrukturanalyse des Tetrahydrats [3] sowie kombinierte präparative und IR-spektroskopische Arbeiten [4, 6, 7], aus denen auf die Existenz auch eines Mono-, Di- und Trihydrats geschlossen wurde. Die Klärung der Phasenbeziehungen im System $\text{Me}_4\text{NF}-\text{H}_2\text{O}$ durch Aufstellung des betreffenden Schmelzdiagramms sowie die Bestimmung aller weiteren Strukturen der dabei festgestellten Hydrate ist Gegenstand dieser Arbeit. Vorausgegangen sind ihr entsprechende Untersuchungen am chemisch verwandten System $\text{Me}_4\text{NOH}-\text{H}_2\text{O}$ [8].

Experimentelles und Berechnungen

Das Schmelzdiagramm $\text{Me}_4\text{NF}-\text{H}_2\text{O}$ wurde mit DTA und DSC sowie temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung erstellt. Die Probenbereitung ging stets von Tetramethylammoniumfluorid-Tetrahydrat (Janssen) aus. Durch mehrtägliches Eva-

kuieren bei Temperaturen bis 80 °C wurden weiße kristalline Pulver der ungefähren Zusammensetzung eines Monohydrats erhalten. Definierte Mengen hiervon zusammen mit variierten Anteilen Wasser wurden für die DTA in Ampullen aus Duranglas (Durchmesser 5 mm, Wandstärke 1 mm, Länge *ca.* 60 mm) unter Vakuum abgeschmolzen und durch Aufschmelzen auf maximal *ca.* 150 °C, meistens aber weit darunter, homogenisiert. Für die Messungen wurde eine im Arbeitskreis entwickelte Apparatur benutzt. In ihr wurden die Proben auf –190 °C abgeschreckt und mit 1°/min aufgeheizt.

Für die DSC (Mettler DSC 30) wurden Proben von 20 bis 100 mg in verschleißbaren Mitteldruck-Stahliegeln einem von der DTA übernommenen Temperaturprogramm unterworfen. Für die temperaturabhängige Röntgenpulverbeugung wurden kleine Mengen in dünnwandige Glaskapillaren abgefüllt und auf einer Guinier-Simon-Kamera bei Temperaturen von –150 bis maximal +100 °C untersucht.

Kristalle des Monohydrats wurden durch vollständiges Aufschmelzen und langsames Abkühlen einer Probe mit ungefähr zweieinhalbfachem Überschuß an Wasser erhalten. Die Größe des für die Strukturbestimmung ausgewählten Kristalls betrug *ca.* $0,4 \times 0,4 \times 0,4 \text{ mm}^3$. Ein Kristall des 2.33-Hydrats wurde aus wieder etwas wasserreicherer Lösung in einer dünnwandigen Glaskapillare (Durchmesser 0,3 mm) nach einem Miniatur-Zonen-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Mootz

schmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [9] bei Raumtemperatur gezüchtet. Analog hierzu wurde ein Kristall des Pentahydrats präpariert, allerdings im Kaltgasstrom einer Tieftemperaturanlage direkt auf dem auch für die anschließenden Röntgenbeugungsmessungen verwendeten Diffraktometer AED 2 (Siemens).

An den so erhaltenen Einkristallen der drei Hydrate wurden deren kristallographische Daten nach gängigen Methoden bestimmt und die Reflexintensitäten mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und omega/theta-Abtastung gemessen. Von einer Absorptionskorrektur der Messungen wurde abgesehen. Die Strukturlösung erfolgte jeweils mit Direktmethoden und die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nur mit den signifikant beobachteten Reflexen ($|F_o| \geq 4\sigma_F$), gewichtet nach $w = 1/(\sigma_F^2 + g|F_o|^2)$. Die H-Atome konnten fast sämtlich durch Differenz-Fourier-Synthese direkt lokalisiert und in die Verfeinerung einbezogen werden. Einige numerische Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen stehen in Tab. I. Die Berechnungen wurden auf einer VAX-Station 3200 (Digital) mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [10] durchgeführt.

Einige in diese Arbeit nicht aufgenommene Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen und deren Ergebnisse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Das *Schmelzdiagramm* $\text{Me}_4\text{NF}-\text{H}_2\text{O}$ ist im Bereich 50–100 Mol-% H_2O in Abb. 1 dargestellt. Es zeigt die Existenz von vier Hydratphasen der Zusammensetzung $\text{Me}_4\text{NF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 1, 2, 3, 3, 4$ und 5. Das Monohydrat ist bis ca. 160 °C stabil; oberhalb davon tritt irreversible Zersetzung (des Kations) ein. Das 2,33-Hydrat schmilzt bei 36 °C inkongruent, unter Bildung des Monohydrats neben Flüssigphase. Das Tetrahydrat schmilzt kongruent bei 46 °C. Das Pentahydrat schließlich schmilzt bei

Abb. 1. Zum System $\text{Me}_4\text{NF}-\text{H}_2\text{O}$: Das Schmelzdiagramm im Bereich 50–100 Mol-% H_2O oberhalb von -150 °C mit eingetragenen DTA- und DSC-Meßpunkten. Hinweise auf weitere Phasen unterhalb dieser Temperatur bis ungefähr -190 °C wurden nicht erhalten.

$\text{Me}_4\text{NF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$x = 1$	$x = 2,33$	$x = 5$
Schmelzpunkt [°C]	>+160 (Zers.)	+36	+10
Meßtemperatur [°C]	–120	–50	–160
Kristallsystem	rhomboedrisch	monoklin	tetragonal
Raumgruppe; Z	$R\bar{3}m; 6$	$P2_1/n; 12$	$I42m; 2$
Gitterkonstanten:			
a [Å]	8,618(4)	8,333(5)	6,152(3)
b		26,60(1)	
c	15,446(8)	11,239(7)	14,525(7)
β [°]		108,85(5)	
V [Å ³]	993,5(8)	2358(2)	549,7(5)
Dichte (ber.) [mg · mm ^{–3}]	1,115	1,142	1,107
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ^{–1}]	0,10	0,10	0,10
2θ (max.) [°]	70	55	70
unabh. Reflexe: beob.; alle	401; 570	3467; 5411	548; 658
variierte Parameter	34	426	32
Gewichtung g	0,00025	0,00053	0,00093
$R; R_w$ (beob. Reflexe)	0,052; 0,066	0,057; 0,077	0,047; 0,065
$\Delta\rho$ [e · Å ^{–3}]: min.; max.	–0,21; +0,34	–0,21; +0,25	–0,31; +0,38

Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen.

10 °C wiederum inkongruent, wobei sich neben Flüssigphase das Tetrahydrat bildet. Die angegebene Zusammensetzung der Hydrate wird durch deren nachfolgend beschriebene Strukturbestimmung (zum Tetrahydrat siehe Einleitung) untermauert.

Proben mit einem Wassergehalt unter 62,5 Mol-% konnten durch Erwärmen nicht homogenisiert werden; die Existenz des Monohydrats ist aber durch seine Einkristallstrukturanalyse zweifelsfrei belegt. Die Darstellung der wasserfreien Verbindung ist beschrieben, ebenso ihre Kristallstruktur auf der Grundlage von Röntgenpulverbeugung [11].

Ein Di- und ein Trihydrat (siehe Einleitung) werden durch das Schmelzdiagramm nicht bestätigt. An ihre Stelle tritt das neue 2,33-Hydrat. Die Kenntnis des Pentahydrats ist ebenfalls neu. Möglicherweise gab es aber Anzeichen für dieses Hydrat schon in früheren Untersuchungen, die allerdings als Hinweise auf eine (in dieser Arbeit nicht bestätigte) zweite Form [3] bzw. Phasenumwandlung [5] des Tetrahydrats angesehen wurden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Strukturbestimmungen an Einkristallen betreffen das Monohydrat, 2,33-Hydrat und Pentahydrat. Über die Kristallstruktur des Tetrahydrats wurde von anderer Seite bereits berichtet (siehe Einleitung). Die grundlegenden kristallographischen Daten der drei erstgenannten Hydrate sind in Tab. I aufgeführt; in den Tab. II, III und IV stehen die erhaltenen Atomparameter.

Im *Monohydrat* weisen die F^- -Ionen und H_2O -Moleküle Fehlordnung auf. Diese kann als dreifache Orientierungsfehlordnung eines ungefähr senkrecht zur dreizähligen Achse der Raumgruppe und mit seinem Mittelpunkt auf ihr liegenden, durch starke H-Brücken $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}^-$ gebildeten, diskreten planaren Vierrings $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ angesehen werden (Abb. 2). Trotz dieser Fehlordnung, infolge derer

Tab. III. $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 2,33\text{H}_2\text{O}$, Atomparameter; zur Definition von U_{eq} siehe Tab. II. Von den H-Atomen sind hier nur die der sieben unabhängigen H_2O -Moleküle aufgelistet.

Atom	x	y	z	100 $U_{\text{eq/H}}$
F1	0,2797(2)	0,24659(6)	0,9084(1)	5,38(7)
F2	0,0221(2)	0,11057(7)	0,0693(2)	5,80(7)
F3	0,3473(2)	0,05368(7)	0,3913(2)	6,53(8)
O1	0,2244(3)	0,17603(8)	0,7431(2)	4,57(8)
O2	0,0049(3)	0,20098(9)	-0,0403(2)	5,14(8)
O3	0,2569(3)	-0,05470(9)	0,0147(2)	5,17(9)
O4	0,2400(4)	0,0336(1)	0,1455(3)	6,1(1)
O5	0,0470(3)	0,1951(1)	0,4846(2)	6,06(9)
O6	0,6748(3)	0,0402(1)	0,5194(3)	6,3(1)
O7	0,1350(3)	0,1320(1)	0,3155(3)	6,6(1)
N1	0,5661(3)	0,16104(7)	0,1601(2)	2,83(7)
N2	0,1554(3)	0,03384(8)	0,7328(2)	3,17(7)
N3	0,6241(2)	0,17521(7)	0,6688(2)	2,83(7)
C11	0,4553(4)	0,1980(1)	0,1975(3)	4,5(1)
C12	0,7009(4)	0,1885(1)	0,1246(3)	4,7(1)
C13	0,6464(5)	0,1268(1)	0,2677(3)	5,8(1)
C14	0,4589(4)	0,1313(1)	0,0498(3)	5,0(1)
C21	0,0793(4)	-0,0171(1)	0,6975(3)	4,0(1)
C22	0,0724(5)	0,0591(1)	0,8165(3)	4,8(1)
C23	0,1288(5)	0,0646(1)	0,6167(3)	5,2(1)
C24	0,3415(4)	0,0278(2)	0,8003(3)	5,4(1)
C31	0,6189(4)	0,2244(1)	0,7319(3)	3,9(1)
C32	0,7806(3)	0,1720(1)	0,6305(3)	4,0(1)
C33	0,4718(3)	0,1701(1)	0,5530(3)	4,3(1)
C34	0,6268(4)	0,1332(1)	0,7578(3)	4,3(1)
H11	0,244(4)	0,199(1)	0,804(3)	5,4(10)
H12	0,164(5)	0,183(1)	0,673(4)	5,8(11)
H21	0,106(6)	0,209(2)	-0,053(4)	8,6(13)
H22	0,034(4)	0,170(1)	0,000(4)	6,7(11)
H31	0,247(4)	-0,028(1)	0,058(3)	5,0(9)
H32	0,156(4)	-0,072(1)	-0,010(3)	5,4(10)
H41	0,159(5)	0,059(1)	0,117(3)	6,5(11)
H42	0,279(5)	0,036(1)	0,221(4)	6,2(12)
H51	0,062(4)	0,173(1)	0,439(3)	5,5(10)
H52	-0,042(4)	0,213(1)	0,453(3)	5,4(10)
H61	0,547(6)	0,048(2)	0,466(4)	9,0(13)
H62	0,663(5)	0,011(2)	0,547(4)	7,1(12)
H71	0,209(5)	0,107(2)	0,346(4)	7,4(12)
H72	0,098(4)	0,125(1)	0,245(4)	5,6(10)

auch das beteiligte eine unabhängige H-Atom des H_2O -Moleküls nicht lokalisiert werden konnte, ließen sich die Lagen für das F- und O-Atom zu-

Atom	Lage	x	y	z	100 $U_{\text{eq/H}}$
F	18 g .2	0,2212(5)	0,0	0,5	7,5(2)
O	18 h .m	0,1160(3)	-x	0,5088(3)	7,6(3)
N	6 c 3 m	0,0	0,0	0,2466(1)	2,32(4)
C1	6 c 3 m	0,0	0,0	0,1496(1)	3,20(6)
C2	18 h .m	-0,09443(9)	-x	0,2784(1)	3,80(5)
H1	18 h .m	-0,057(1)	-x	0,132(1)	3,8(4)
H2	18 h .m	-0,092(1)	-x	0,341(2)	5,9(6)
H3	36 i 1	-0,032(1)	0,217(2)	0,2566(9)	4,5(3)

Tab. II. $\text{Me}_4\text{NF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Atomparameter; $U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2] = (1/3) (U_{11}a^{*2}a^2 + \dots + U_{23}b^*c^*bc \cdot \cos \alpha)$. Die Lagen für F und O wurden mit den Atomformfaktoren für F^- bzw. F verfeinert, zur gewissen Berücksichtigung der am O-Atom infolge Fehlordnung (siehe Text) nicht lokalisierten H-Atome.

Atom	Lage	x	y	z	100 $U_{\text{eq/H}}$
F/O	4d	$\bar{4}$.	0,5	0,0	2,76(3)
O	8i	.m	0,1567(1)	x	0,15582(8)
N	2b	$\bar{4}2m$	0,0	0,0	0,5
C	8i	.m	0,1411(2)	x	0,44116(9)
H1*	16j	1	0,3778	0,0558	0,2165
H2	8i	.m	0,057(7)	x	0,133(3)
H3	16j	1	0,262(5)	0,091(5)	0,191(1)
H4	8i	.m	0,230(4)	x	0,477(2)
H5	16j	1	0,235(3)	0,041(3)	0,3992(8)

Tab. IV. $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Atomparameter; zur Definition von U_{eq} siehe Tab. II. Infolge Fehlordnung besteht Mischbesetzung der Lage F/O (im Mittel zu je 50% durch ein F- und ein O-Atom) und Unterbesetzung der Lagen H1 bis H3 (im Mittel zu 25, 50 bzw. 75%).

* Koordinaten konstruiert und fixiert.

Abb. 2. Zur Kristallstruktur von $\text{Me}_4\text{NF} \cdot \text{H}_2\text{O}$: Multiple Lagen von F- und O-Atomen bei Blickrichtung parallel $[0\ 0\ 1]$ (oben links) und ca. $[2\ 1\ 0]$ (oben rechts), 25%-Ellipsoide. Interpretation als dreifache Orientierungsfehlordnung eines $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Vierrings (unten links) mit H-Brücken $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}^-$ (unten rechts).

ordnen. Hierzu dienten die beiden unterschiedlichen Winkel im Vierring bei Vergleich mit entsprechenden Ringen, isoliert oder an weiteren H-Brücken beteiligt, in anderen Kristallstrukturen [12], einschließlich der von $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 2,33\text{H}_2\text{O}$ in dieser Arbeit. Die getroffene Zuordnung, mit dem kleineren Winkel am F-Atom, wird auch durch theoretische Berechnungen zu einem solchen Vierring [13] gestützt.

Der fehlgeordnete anionische Vierring ist auf beiden Seiten durch das völlig geordnete Me_4N^+ -Kation von kristallographischer $3m(\text{C}_{3v})$ -Symmetrie umgeben. Die weiterführende Anordnung der Baueinheiten (Abb. 5) kann vereinfachend als verzerrt kubisch dichte Kugelpackung der Vierringe mit den Kationen in allen Tetraederlücken beschrieben

werden. – Auf einen planaren $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Vierring in diesem Hydrat, wie auch in Monohydraten von Fluoriden gewisser weiterer quartärer Ammoniumbasen, wurde bereits aus IR-Spektren geschlossen [7].

Die im Vierring dem F-Atom zugeordnete Position ist auch diejenige, die mit 3,148(4) Å den kürzesten Abstand zu einem C-Atom (C2) des Kations besitzt. Das entspricht der Erwartung, daß eine (schwache) H-Brücke vom Typ $\text{C}-\text{H} \cdots \text{X}$ mit $\text{X} = \text{F}^-$ stärker sein sollte als mit $\text{X} = \text{OH}_2$. Tatsächlich ist in den genannten Abstand auch ein H-Atom einbezogen (H3, Entfernung zum betreffenden F-Atom mit 2,21(1) Å noch unter der Summe der van-der-Waals-Radien von 2,35 Å, Winkel $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ mit 160(1)° fast gestreckt). So werden frühere IR-spektroskopische Befunde zu schwacher $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindung in dieser Substanz [4] durch die Kristallstrukturbestimmung ebenfalls bestätigt.

Für die restlichen Methyl-H-Atome des Monohydrats lassen sich übrigens ähnliche Konfigurationen erkennen, mit noch längeren Abständen und bevorzugt zu O-Atomen. Auch die leichte Verkippung des Vierrings gegen eine Ebene senkrecht zu $[00\ 1]$ (siehe die kleine Abweichung der z-Koordinate des O-Atoms von 0,5 in Tab. II) ist auf eine solche anziehende Wechselwirkung zurückführbar. In den höheren Hydraten von Me_4NF schließlich, um ihre Strukturen in diesem Punkt vorwegzunehmen, treten solche schwachen Wechselwirkungen gegenüber den dort sich zunehmend ausbreitenden, viel stärkeren H-Brücken vom Typ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ und $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ noch mehr zurück. So beträgt der kürzeste $\text{C} \cdots \text{F}$ -Abstand im 2,33-Hydrat bereits 3,303(4) Å, im Tetrahydrat 3,390(2) Å [3] und im Penta hydrat sogar 3,523(1) Å.

Die völlig geordnete Struktur des 2,33-Hydrats ist mit drei unabhängigen Kationen und Anionen sowie sieben unabhängigen H_2O -Molekülen in all-

gemeinen Lagen recht komplex. Details der Vernetzung der Anionen und H_2O -Moleküle durch H-Brücken gehen aus Abb. 3 und Tab. V hervor. Von den 14 unabhängigen H-Brücken der Struktur, entsprechend den 14 vorhandenen H-Atomen der H_2O -Moleküle, sind nur drei vom Typ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, die restlichen elf vom Typ $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (mittlere Abstände $\text{O}\cdots\text{O}$ und $\text{O}\cdots\text{F}$ 2,818 bzw. 2,679 Å). Damit sind drei der O-Atome (O 4, O 5 und O 7) jeweils an insgesamt drei, und die vier übrigen nur an zwei H-Brücken beteiligt. Die F-Atome akzeptieren drei (F 1) und vier (F 2 und F 3) H-Brücken in stark verzerrter trigonal-planarer bzw. tetraedrischer Koordination.

Die weitergehende Vernetzung durch die genannten H-Brücken läßt sich zunächst durch zwei Ketten parallel [101] beschreiben (Abb. 3). Eine von ihnen enthält fortlaufend miteinander kondensierte bzw. spiroverknüpfte kleine Ringe, nämlich je einen zentrosymmetrischen Sechs- und Vierring und einen weiteren planaren Vierring ohne kristallographische Symmetrie. Der sesselförmige Sechsring ist nach $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ zusammengesetzt, die Vierringe entsprechen dem Ring $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ in der vorstehend beschriebenen Struktur des Monohydrats. Schließlich ist jede Kette der einen Art mit

Abb. 3. Zur Kristallstruktur von $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 2,33 \text{H}_2\text{O}$: Zwei Ketten parallel [101] in der $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ -Struktur. Atomsymbole ohne Unterscheidung symmetrieäquivalenter Lagen, für H-Atome nur Nummern; 50%-Ellipsoide, H-Atome mit frei gewählten Radien.

vier Ketten der anderen Art so verknüpft, daß für die $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ -Struktur insgesamt ein relativ offener dreidimensionaler Bauzusammenhang resultiert. In diesem besetzen die Me_4N^+ -Kationen größtenteils einen kanalartigen Hohlraum, der sich ebenfalls parallel [101] erstreckt (Abb. 5).

Mit ihrer völligen Ordnung, dem Auftreten des $[\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ -Sechsrings und der Dreidimensionalität des Bauzusammenhangs ähnelt die Struktur des 2,33-Hydrats der schon bekannten des *Tetrahydrats* [3].

Tab. V. $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 2,33 \text{H}_2\text{O}$, Abstände und Winkel in der $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ -Struktur.

H_2O -Moleküle:	H–O	O–H	H–O–H
H 11–O 1–H 12	0,88(4) Å	0,81(4) Å	119(3)°
H 21–O 2–H 22	0,92(5)	0,93(4)	100(3)
H 31–O 3–H 32	0,88(4)	0,93(3)	109(3)
H 41–O 4–H 42	0,93(4)	0,81(4)	108(4)
H 51–O 5–H 52	0,82(4)	0,85(3)	115(3)
H 61–O 6–H 62	1,06(4)	0,85(4)	99(3)
H 71–O 7–H 72	0,90(4)	0,78(4)	102(4)
H-Brücken:	$\text{O}\cdots\text{A}$	$\text{H}\cdots\text{A}$	$\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$
O 1–H 11 $\cdots$ F 1	2,575(3) Å	1,70(4) Å	174(4)°
O 1–H 12 $\cdots$ O 5	2,848(4)	2,05(4)	169(4)
O 2–H 21 $\cdots$ F 1 ^a	2,811(4)	1,93(5)	161(4)
O 2–H 22 $\cdots$ F 2	2,684(3)	1,78(4)	163(4)
O 3–H 31 $\cdots$ O 4	2,799(4)	1,93(4)	174(4)
O 3–H 32 $\cdots$ F 2 ^b	2,663(3)	1,74(3)	172(3)
O 4–H 41 $\cdots$ F 2	2,687(4)	1,76(4)	174(4)
O 4–H 42 $\cdots$ F 3	2,669(4)	1,87(4)	169(4)
O 5–H 51 $\cdots$ O 7	2,806(4)	2,00(4)	165(4)
O 5–H 52 $\cdots$ F 1 ^c	2,620(3)	1,77(3)	172(4)
O 6–H 61 $\cdots$ F 3	2,667(3)	1,61(4)	174(4)
O 6–H 62 $\cdots$ F 3 ^d	2,720(4)	1,88(4)	175(4)
O 7–H 71 $\cdots$ F 3	2,687(4)	1,80(4)	174(3)
O 7–H 72 $\cdots$ F 2	2,681(4)	1,91(4)	175(4)

Weitere Winkel:

O 1 $\cdots$ F 1 $\cdots$ O 2 ^e	82,3(1)°	F 1 $\cdots$ O 1 $\cdots$ O 5	121,3(1)°
O 1 $\cdots$ F 1 $\cdots$ O 5 ^f	127,0(1)	F 1 ^a $\cdots$ O 2 $\cdots$ F 2	123,7(1)
O 2 $\cdots$ F 1 $\cdots$ O 5 ^f	148,3(1)	F 2 ^b $\cdots$ O 3 $\cdots$ O 4	117,9(1)
O 2 $\cdots$ F 2 $\cdots$ O 3 ^b	115,2(1)	F 2 $\cdots$ O 4 $\cdots$ F 3	98,2(1)
O 2 $\cdots$ F 2 $\cdots$ O 4	139,4(1)	F 2 $\cdots$ O 4 $\cdots$ O 3	128,0(1)
O 2 $\cdots$ F 2 $\cdots$ O 7	103,4(1)	F 3 $\cdots$ O 4 $\cdots$ O 3	130,9(1)
O 3 ^b $\cdots$ F 2 $\cdots$ O 4	96,3(1)	F 1 ^c $\cdots$ O 5 $\cdots$ O 1	123,1(1)
O 3 ^b $\cdots$ F 2 $\cdots$ O 7	117,3(1)	F 1 ^c $\cdots$ O 5 $\cdots$ O 7	120,9(1)
O 4 $\cdots$ F 2 $\cdots$ O 7	81,8(1)	O 1 $\cdots$ O 5 $\cdots$ O 7	114,9(1)
O 4 $\cdots$ F 3 $\cdots$ O 6	118,3(1)	F 3 $\cdots$ O 6 $\cdots$ F 3 ^d	98,2(1)
O 4 $\cdots$ F 3 $\cdots$ O 6 ^d	99,1(1)	F 2 $\cdots$ O 7 $\cdots$ F 3	97,9(1)
O 4 $\cdots$ F 3 $\cdots$ O 7	82,0(1)	F 2 $\cdots$ O 7 $\cdots$ O 5	138,2(1)
O 6 $\cdots$ F 3 $\cdots$ O 6 ^d	81,8(1)	F 3 $\cdots$ O 7 $\cdots$ O 5	122,6(1)
O 6 $\cdots$ F 3 $\cdots$ O 7	136,8(1)		
O 6 ^d $\cdots$ F 3 $\cdots$ O 7	135,5(1)		

Symmetriecode: ^a $x, y, z-1$; ^b $-x, -y, -z$; ^c $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; ^d $-x+1, -y, -z+1$; ^e $x, y, z+1$; ^f $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Die $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$ -Struktur des *Pentahydrats* schließlich ist wiederum fehlgeordnet. Mit Beteiligung an jeweils vier H-Brücken besetzen das F-Atom und eines der fünf O-Atome der Formeleinheit gemeinsam, also nicht voneinander unterscheidbar, die F/O genannte vierzählige $\bar{4}$ -Position der Raumgruppe. Die übrigen O-Atome (eine achtzählige m-Position, drei H-Brücken) sind geordnet verteilt, die H-Atome aber ebenfalls fehlgeordnet, nämlich jeweils zweifach in insgesamt nur zwei unabhängigen H-Brücken. Letztere bewirken einen zweidimensionalen Bauzusammenhang, eine gewellte dichte Schicht $\frac{2}{2}[\text{FO}_5\text{H}_{10}]^-$ senkrecht $[001]$ nur aus symmetrieäquivalenten, allseitig kondensierten Fünfringen mit kristallographischer $m(\text{C}_s)$ -Symmetrie und envelope-Konformation (Abb. 4 und Tab. VI).

Bei der Abfolge der anionischen Schichten im Abstand von $c/2$ sind jeweils zwei aus vier Fünfringen gebildete längliche Mulden unter Verdrehung um 90° einander zugekehrt. Der so gebildete Hohlraum mit kristallographischer $\bar{4}2m(\text{D}_{2d})$ -Symmetrie schließt das auch in diesem Hydrat wieder völlig geordnete Kation ein (Abb. 5).

Dieser Einschluß des Kations erinnert mehr als der im 2,33-Hydrat und im Tetrahydrat an die Verhältnisse in den polyedrischen Clathrathydraten, insbesondere auch den chemisch eng verwandten höheren Hydraten von Me_4NOH [8]. In diesem Zu-

Abb. 4. Zur Kristallstruktur von $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Die Schicht $\frac{2}{2}[\text{H}_{10}\text{O}_5\text{F}]^-$ senkrecht $[001]$ nur aus kondensierten Fünfringen. Im übrigen siehe Legende zu Abb. 3.

sammenhang könnte man das Pentahydrat als ein zweidimensionales (ionisches) Clathrathydrat bezeichnen. Im einzelnen unterscheiden sich die Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen in den Systemen $\text{Me}_4\text{NF}-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}_4\text{NOH}-\text{H}_2\text{O}$ [8] aber erheblich.

Gewellte Schichten aus nur durch H-Brücken gebildeten kondensierten Fünfringen, allerdings ungeladen und lediglich O-Atome enthaltend, sind be-

Abb. 5. Zu allen drei Kristallstrukturen: Stereoskopische Darstellung jeweils eines größeren Ausschnitts mit Elementarzelle der neuen Hydratphasen $\text{Me}_4\text{NF} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 1, 2,33$ und 5 (von oben nach unten). 25%-Ellipsoide, zur besseren Übersichtlichkeit die beiden unteren Abbildungen ohne H-Atome.

Tab. VI. Me₄NF · 5 H₂O, Abstände und Winkel in der H₂O/F-Struktur. Zur Bedeutung der Lagen F/O und H1 bis H3 siehe Tab. IV.

H ₂ O-Moleküle:			
F/O–H1	0,96 Å	H1–F/O–H1 ^a	119°
O–H2	0,93(6)	H1–F/O–H1 ^b	105
O–H3	0,92(3)	H2–O–H3	112(2)
		H3–O–H3 ^c	108(3)
H-Brücken:			
D···A		H···A	D–H···A
F/O···H1–O	} 2,695(1) Å	1,74 Å	180°
F/O···H3–O		1,78(3)	169(3)
O–H2···O ^d		1,89(6)	149(4)
Weitere Winkel:			
O···F/O···O ^a	119,0(1)°	F/O···O···O ^d	107,5(1)°
O···F/O···O ^b	104,9(1)	F/O···O···F/O ^c	107,6(1)

Symmetriecode: ^a –x+1, –y, z; ^b y+1/2, –x+1/2, –z+1/2;
^c y, x, z; ^d –x, –y, z.

reits für eine Reihe von Kristallstrukturen bekannt (Tab. VII). Die in allen Fällen innerhalb der Schichten zueinander orthogonalen Translationsperioden variieren im ganzen nur wenig, während der Abstand von Schicht zu Schicht natürlich stark vom Platzbedarf des jeweiligen Strukturbestandteils dazwischen abhängt.

Bei den ersten beiden tabellierten Strukturen bestehen die Schichten nur aus H₂O-Molekülen, und das bifunktionelle organische Molekül ist mit beiden umgebenden Schichten durch weitere H-Brücken verbunden. Bei der dritten und vierten tabellierten Struktur sind benachbarte Schichten über eine Abfolge kovalenter Bindungen verknüpft, da

Tab. VII. Kristallstrukturen mit Schichten nur aus kondensierten Fünfringen von durch H-Brücken vernetzten O-Atomen. Die Schichten liegen jeweils parallel zu (001).

	Kristallsystem	a [Å] b [Å]	Schichtabstand [Å]
Piperazin · 6 H ₂ O [14]	monoklin	6,31 6,32	7,43 (0,5/c*)
Pinakol · 6 H ₂ O [15]	tetragonal	6,40 6,40	7,96 (c/2)
C ₈ H ₁₆ (OH) ₂ · 4 H ₂ O [16]	monoklin	6,16 6,17	8,74 (0,5/c*)
C ₁₀ H ₂₀ (OH) ₂ · 4 H ₂ O [17]	monoklin	6,13 6,13	10,60 (0,5/c*)
Me ₃ COH · 2 H ₂ O [18]	monoklin	6,02 6,06	9,94 (1/c*)

hier die H₂O-Moleküle die Schichten erst zusammen mit den OH-Gruppen der wieder bifunktionellen organischen Moleküle aufbauen. Auch im letzten tabellierten Fall ist die OH-Gruppe eines Alkohols Teil der Schicht. Da der Alkohol hier aber nur monofunktionell ist, gibt es keine Verknüpfung der Schichten.

Die Arbeit wurde durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Dank für Unterstützung gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Jost Henkel-Stiftung.

- [1] Aus der Dissertation von D. Stäben, Universität Düsseldorf (1993). Mitteilung 31 der Serie Fluoride und Fluorosäuren; Mitteilung 30: D. Mootz und M. Schilling, J. Am. Chem. Soc. **114**, 7435 (1992).
- [2] A. T. Lawson und N. Collie, J. Chem. Soc. **53**, 624 (1888).
- [3] W. J. McLean und G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. **47**, 414 (1967).
- [4] K. M. Harmon und I. Gennick, Inorg. Chem. **14**, 1840 (1975).
- [5] S. Sato, R. Ikeda und D. Nakamura, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **82**, 2053 (1986).
- [6] K. M. Harmon, G. F. Avci, J. Harmon und A. C. Thiel, J. Mol. Struct. **160**, 57 (1987).
- [7] K. M. Harmon, J. M. Gabriele und J. Harmon, J. Mol. Struct. **216**, 53 (1990); siehe auch dort zitierte

noch weitere Arbeiten von K. M. Harmon und Mitarbeitern.

- [8] D. Mootz und R. Seidel, J. Incl. Phenom. **8**, 139 (1990); D. Mootz und D. Stäben, Z. Naturforsch. **47b**, 263 (1991).
- [9] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Osswald, J. Appl. Crystallogr. **18**, 316 (1985).
- [10] G. M. Sheldrick, Structure Determination System – Revision 4.11, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA (1990).
- [11] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau und J. Feng, J. Am. Chem. Soc. **112**, 7619 (1990).
- [12] S. C. Abrahams, J. Chem. Phys. **36**, 56 (1962); R. Allmann und J. Rius, Acta Crystallogr. **A 34**, S 167 (1978); K. Persson und B. Holmberg, Acta Crystallogr. **B 38**, 1065 (1982); T. C. W. Mak, J. Incl. Phenom. **3**, 347 (1985); J. Emsley, M. Arif, P. A. Bates

- und M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1989**, 738; J. Emsley, M. Arif, P. A. Bates und M. B. Hursthouse, J. Mol. Struct. **220**, 1 (1990).
- [13] T. C. W. Mak, S. P. So, C. Chieh und K. S. Jasim, J. Mol. Struct. **127**, 375 (1985).
- [14] D. Schwarzenbach, J. Chem. Phys. **48**, 4134 (1968).
- [15] H. S. Kim und G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys. **53**, 3610 (1970).
- [16] G. A. Jeffrey und M. S. Shen, J. Chem. Phys. **57**, 56 (1972).
- [17] G. A. Jeffrey und D. Mastropaolo, Acta Crystallogr. **B 34**, 552 (1978).
- [18] D. Mootz und D. Stäben, Z. Naturforsch. **48b**, im Druck.