

## Alkalimetallformiate, VI

### Die Kristallstruktur von Rubidiumhydrogendiformiat, $\text{RbH}(\text{HCO}_2)_2$ [1]

Alkali Metal Formates, VI

The Crystal Structure of Rubidium Hydrogen Diformate,  $\text{RbH}(\text{HCO}_2)_2$  [1]

Kerstin Müller<sup>a</sup>, Klaus-Jürgen Range<sup>a,\*</sup>, Anton M. Heyns<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-93053 Regensburg

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Pretoria, Pretoria 0002, Republic of South Africa

Z. Naturforsch. **49b**, 1123–1126 (1994); eingegangen am 11. April 1994

Rubidium Hydrogen Diformate, Crystal Structure

Single crystals of the title compound have been obtained by neutralization of formic acid with solid rubidium carbonate and subsequent solvent evaporation at room temperature. The very hygroscopic crystals are orthorhombic, space group  $Pbca$  (Nr. 61), with  $a = 7.614(1)$ ,  $b = 17.926(2)$ ,  $c = 7.862(1)$  Å and  $Z = 8$ . The structure, which has been refined to  $R = 0.072$  and  $R_w = 0.067$  for 1008 unique reflections, is isotypic with that of the analogous potassium compound. It comprises layers of edge-sharing distorted  $\text{RbO}_8$  square antiprisms, sandwiched between two adjacent formate layers. The sandwiches are held together by  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  interactions, which are, however, rather weak.

Die „sauren Alkalimetallformiate“ oder „Alkalimetall-Biformiate“ der Zusammensetzung  $\text{A}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) wurden erstmals von Larsson und Nahrungbauer [2] sowie von Trunov *et al.* [3] röntgenographisch genauer untersucht. Eine vollständige Kristallstrukturanalyse liegt bisher allerdings nur für die Kaliumverbindung vor. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Einkristall-Strukturanalyse von  $\text{Rb}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$ .

#### Experimentelles

Bei Versuchen, nach Literaturangaben [4] Rubidiumformiat,  $\text{Rb}(\text{HCO}_2)$ , darzustellen, erhielten wir statt dessen das „saure Rubidiumformiat“,  $\text{Rb}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$ . Die Gewinnung von Einkristallen gelang auf folgendem Wege: Ameisensäure (z. A., Merck) wird unter portionsweiser Zugabe von festem  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  (reinst, Merck) neutralisiert. Die Lösung wird anschließend filtriert und in eine Petrischale überführt, die zusätzlich mit einer Klarsichtfolie verschlossen wird. Nach einigen Wochen scheiden sich aus der Lösung Kristalle ohne erkennbare Form ab, die den Boden der

Petrischale überziehen. Wenn sie von der Mutterlauge separiert sind, sind sie stark hygroscopisch. Alle anfallenden Arbeiten wurden daher in einer Glovebox unter Argon durchgeführt. Die isolierten Kristalle wurden elementaranalytisch als  $\text{Rb}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$  charakterisiert:

Ber. Rb 48,42 C 13,61 H 1,71%,  
Gef. Rb 47,92 C 13,45 H 1,81%.

Die angegebenen Werte zeigen, daß die Abtrennung der Mutterlauge nicht vollständig gelungen war. Eine DTA/TG-Analyse ergab bis zum Schmelzpunkt (90 °C) nur einen marginalen Gewichtsverlust (ca. 1%), der auf die Entfernung von Oberflächenwasser zurückzuführen ist. Das Ergebnis der Strukturanalyse erbrachte schließlich die endgültige Bestätigung für die Zusammensetzung  $\text{Rb}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$ .

#### Strukturanalyse

Wie vorstehend beschrieben erhaltene Einkristalle wurden in der Glovebox in Markröhrchen eingefüllt und dort für zwei Tage unter trockener Argonatmosphäre belassen. Anschließend wurden die Röhrchen am offenen Ende abgeschmolzen.

Die Überprüfung der (im allgemeinen schlechten) Kristallqualität erfolgte über Filmmethoden.

Weißenberg-Aufnahmen des schließlich für die Strukturanalyse ausgewählten Kristalls (Abmessungen ca.  $0,75 \times 0,75 \times 0,6$  mm; keine definierte

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. K.-J. Range oder Prof. A. M. Heyns.

Tab. I. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturanalyse.

Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	CuK $_{\alpha}$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )
Monochromator	Graphit im einfallenden Strahl
Meßtemperatur	25 °C
Kristallgröße	0,075×0,075×0,6 mm
Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	25 ( $11,0^{\circ} \leq \theta \leq 17,1^{\circ}$ )
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$
Scanbreite	( $0,8 + 0,14 \tan \theta$ )°
Max. Meßzeit pro Reflex	60 sec
Intensitätsverlust	-1,3%
$\theta$ -Bereich, ( $\sin \theta/\lambda$ ) $_{\max}$	$2^{\circ} \leq \theta \leq 75^{\circ}$ , 0,626
$hkl$ -Intervall	$-9 \leq h \leq 9$ ; $-22 \leq k \leq 22$ ; $0 \leq l \leq 9$
Gemessene Reflexe	3472
Unabhängige Reflexe.	1008, 0,091
$R_{\text{int}}$	
Linearer Absorptionskoeffizient	133,29 cm $^{-1}$
Verfeinerte Parameter	64
$R$ , $R_w$ (anisotrop)	0,072, 0,067
Wichtungsschema	$w = 1/\sigma^2(F)$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	<0,001
$\Delta Q_{\max, \min}$	+1,0, -2,1 eÅ $^{-3}$

Kristallform) führten zu der eindeutig bestimm-  
baren Raumgruppe Pbc $_a$  (Nr. 61). Die Sammlung  
der Reflexintensitäten erfolgte an einem Enraf-  
Nonius CAD4-Diffraktometer (CuK $_{\alpha}$ -Strahlung,  
Graphitmonochromator im einfallenden Strahl).  
Die durch Verfeinerung der  $\theta$ -Werte von 25 sorg-  
fältig zentrierten Reflexen erhaltenen Gitterkon-  
stanten stimmten gut mit den aus Guinier-Aufnah-  
men erhaltenen Werten überein. Einzelheiten zur  
Datensammlung und Strukturrechnung sind in  
Tab. I zusammengestellt.

Die Struktur wurde mittels Schweratommetho-  
den gelöst. Einer Patterson-Synthese (Programm  
SHELXS-86, [5]) wurde die Rb-Punktlage ent-  
nommen, die Punktlagen der übrigen Atome erga-  
ben sich aus sukzessiven Differenz-Fourier-Syn-  
thesen (Programm SHELX-76, [6]). Nach Beset-  
zung aller Punktlagen und der abschließenden  
Verfeinerung aller Ortsparemeter und der aniso-  
tropen Temperaturfaktoren (isotrop für die H-  
Atome) endete die Strukturberechnung bei  $R =$   
0,072 und  $R_w = 0,067$ . Die verwendeten Atom-  
formfaktoren sowie die  $f'$ - und  $f''$ -Werte wurden  
den International Tables for X-ray Crystallogra-  
phy, Vol. IV [7], entnommen.

Versuche, Absorptionseffekte empirisch (über  
 $\psi$ -Scans) oder numerisch (Programm DIFABS,  
[8]) zu korrigieren, führten zu keiner Verbesse-  
rung des Datensatzes. Wir führen dies darauf zu-  
rück, daß die Oberfläche des vermessenen Kri-  
stalls, wie eine Betrachtung unter dem Polarisati-  
onsmikroskop zeigte, von einer zwar dünnen,  
aber ungleichmäßig starken Schicht von mikro-

Tab. II. Kristallographische Daten, Atomparameter und  
isotrope Temperaturfaktoren von RbH(HCO $_2$ ) $_2$ <sup>a</sup>. Or-  
thorhombisch, Raumgruppe Pbc $_a$  (Nr. 61)  $a = 7,614(1)$ ,  
 $b = 17,926(2)$ ,  $c = 7,862(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1073,1(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  
 $F(000) = 672$ ,  $D_x = 2,185 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}^b/U_{\text{iso}}^c$
Rb	0,2188(1)	0,4600(1)	0,9388(1)	0,0430(7)
O1	0,018(1)	0,4416(4)	0,279(1)	0,051(5)
O2	0,067(1)	0,8395(4)	0,083(1)	0,062(5)
O3	0,356(1)	0,1014(4)	0,124(1)	0,058(5)
O4	0,012(1)	0,7057(4)	0,066(1)	0,074(6)
C1	0,028(1)	0,3740(6)	0,312(2)	0,046(6)
C2	0,362(2)	0,1691(7)	0,122(2)	0,049(6)
H1	0,132(4)	0,347(2)	0,259(3)	0,06(1) <sup>c</sup>
H2	-0,224(3)	0,298(2)	0,816(3)	0,07(1) <sup>c</sup>
H(O4)	-0,016(3)	0,265(3)	0,408(3)	0,08(2) <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Hier und in der folgenden Tabelle sind die Standard-  
abweichungen der letzten Stelle in Klammern angege-  
ben; <sup>b</sup>  $U_{\text{eq}} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ ; <sup>c</sup> isotrope Verfeine-  
rung für die Wasserstoffatome.

Tab. III. RbH(HCO $_2$ ) $_2$ : Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ]  
und Winkel [ $^{\circ}$ ].

RbO $_8$ -Polyeder			
Rb-O3	2,904(9)	Rb-O3	3,013(9)
-O2	2,933(8)	-O1	3,046(8)
-O1	2,953(8)	-O1	3,099(8)
-O3	2,978(8)	-O1	3,195(8)
<Rb-O>	3,015		
Rb-O4	3,453(8)		
Formiatgruppen			
Cl-O1	1,24(1)	O1-C1-O2	125(1)
-O2	1,26(1)		
-H1	1,02(2)		
O1-O2	2,224(1)		
C2-O3	1,22(1)	O3-C2-O4	124(1)
-O4	1,24(1)		
-H2	1,01(2)		
O3-O4	2,168(1)		
O...H-Abstände			
O4-H(O4)	1,08(3)		
O2-H(O4)	1,39(3)		

kristallinem Material überzogen war, das sich  
vermutlich beim Eintrocknen der Mutterlauge  
während des Aufbewahrens in der Glovebox ge-  
bildet hatte. Die verhältnismäßig hohen Werte für  
 $R_{\text{int}}$ ,  $R$  und  $R_w$  reflektieren also nicht nur die  
insgesamt geringe Kristallqualität, sondern auch  
die fehlende Absorptionskorrektur. Tab. II enthält  
die abschließenden kristallographischen Daten für

$\text{Rb}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$ , wichtige Atomabstände und Winkel sind in Tab. III aufgeführt\*.

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur des „sauren Rubidiumformiats“ (Abb. 1) ist isotyp zu der der entsprechenden Kaliumverbindung [2].

Rubidium ist von acht Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas umgeben (Abb. 2). Da eine Formiatgruppe eine Chelatbindung ausbildet, ist die entsprechende Kante des Antiprismas stark verkürzt ( $\text{O}1\text{--O}2 = 2,22 \text{ \AA}$ ), die beiden benachbarten Kanten sind deutlich aufgeweitet ( $\text{O}1\text{--O}1 = 4,07 \text{ \AA}$ ;  $\text{O}2\text{--O}3 = 3,81 \text{ \AA}$ ) (Abb. 2).

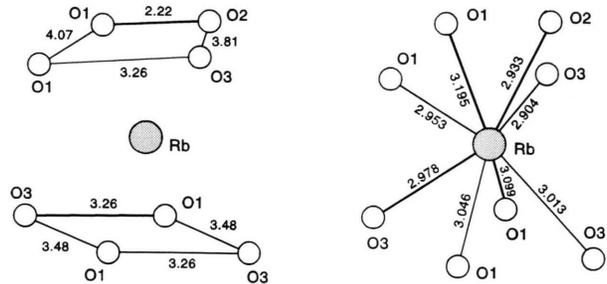


Abb. 2.  $\text{RbO}_8$ -Polyeder mit Angabe der Rb-O- und O-O-Abstände.

Die  $\text{RbO}_8$ -Polyeder sind über gemeinsame Kanten zu Schichten entlang der  $a, c$ -Ebene verknüpft, wobei die Rb-Schichten sandwichartig von Formiat-Schichten eingeschlossen werden. Die resultierenden Schichtpakete werden durch  $\text{O}4 \cdots \text{H}(\text{O}4) \cdots \text{O}2$ -Wechselwirkungen verbunden. Diese sind, wie die Abstände  $\text{O}4\text{--H}(\text{O}4) = 1,08 \text{ \AA}$  und  $\text{O}2\text{--H}(\text{O}4) = 1,39 \text{ \AA}$  belegen, aber relativ schwach (Abb. 3). Obwohl das verbrückende Wasserstoffatom  $\text{H}(\text{O}4)$  zu  $\text{O}4$  einen deutlich kürzeren Abstand besitzt als zu  $\text{O}2$ , sind die C-O-Bindungen innerhalb der beiden Formiatgruppen jeweils nahezu gleichlang (Tab. III): Dieser Befund legt es nahe, das „saure Rubidiumformiat“ nicht als Ameisensäure-Addukt von Rubidiumformiat  $\text{Rb}(\text{HCO}_2) \cdot \text{HCOOH}$ , sondern als Rubidiumhydrogen-Diformiat,  $\text{RbH}(\text{HCO}_2)_2$ , zu formulieren.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt. Sie können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58329, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

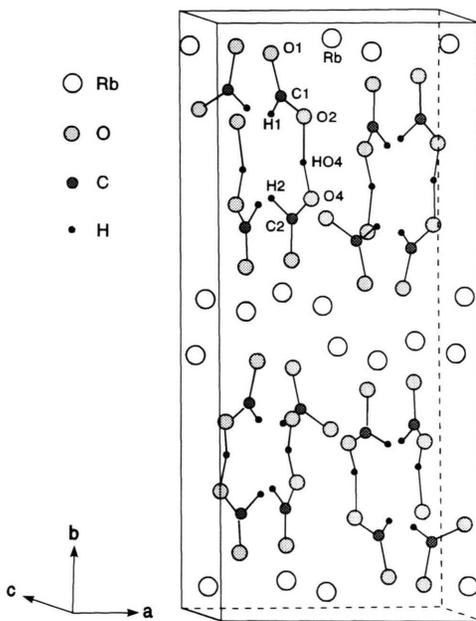


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\text{RbH}(\text{HCO}_2)_2$ .

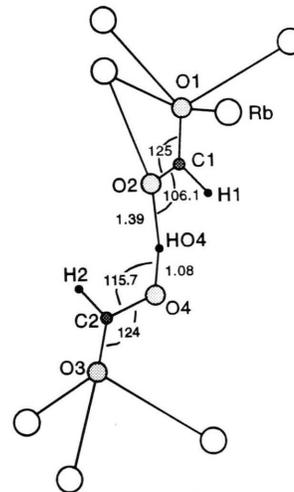


Abb. 3. Verknüpfung der Schichtpakete (siehe Text).

Für eine weitere Diskussion der Struktur der „sauren Alkalimetallformiate“ sei auf die Arbeiten von Larsson und Nahrungbauer [2] sowie von Trunov *et al.* [3] verwiesen.

#### *Dank*

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung auch dieser Arbeit, Herrn Dr. U. Klement und Frau U. Schießl für die Sammlung der Diffraktometerdaten.

- 
- [1] V. Mitt.: K. Müller, K.-J. Range, A. M. Heyns, Z. Naturforsch. **49b**, 0000 (1994).
- [2] G. Larsson, I. Nahrungbauer, Acta Crystallogr. Teil B, **24**, 666 (1968).
- [3] V. K. Trunov, Yu. A. Velikodni, A. D. Chubinidze, T. M. Sas, Koord. Khim. **8**, 94 (1982).
- [4] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, „Rubidiumdiformiate“, 8. Auflage, System-Nr. 24, Seite 227, 1937.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for crystal structure determination. Univ. Göttingen (1986).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for the solution of crystal structures. Univ. of Cambridge, England (1976).
- [7] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Birmingham, The Kynoch Press (1974).
- [8] N. Walker, D. Stuart, Acta Crystallogr., Teil A, **32**, 158 (1983).