Synthese und Struktur von $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$

Synthesis and Structure of $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ and $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$

E. Kemnitz^{a*}, C. Werner^a, A. Stiewe^a, H. Worzala^b, S. Trojanov^a

^a Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin Hessische Straße 1/2, 10115 Berlin

^b Institut für Angewandte Chemie Adlershof, Rudower Chaussee 5, Haus 4.1, D-12489 Berlin

Z. Naturforsch. **51 b**, 14–18 (1996); eingegangen am 13. Juni 1995

Synthesis, Crystal Structure, Zinc, Cadmium, Hydrogen Sulfate

From the binary systems $\text{M}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$), two new hydrogen sulfates, $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ and $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$, have been synthesized and structurally characterized. Both compounds crystallize in the monoclinic space group $\text{P}2_1/\text{c}$ with cell parameters $a = 5.047(2)$, $b = 15.430(4)$, $c = 7.958(3)$ Å and $\beta = 104.16(4)^\circ$ ($Z = 2$) for $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ and $a = 5.339(1)$, $b = 13.351(3)$, $c = 8.508(2)$ Å and $\beta = 92.22(3)^\circ$ ($Z = 4$) for $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$. In the zinc compound there are slightly distorted centrosymmetric ZnO_6 octahedra with Zn–O distances of 2.05–2.13 Å which are sharing corners with SO_4 tetrahedra. HSO_4 and H_2SO_4 tetrahedra are linked via hydrogen bonds to form layers perpendicular to the c -axis.

In the crystal structure of $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ there exist two crystallographically different HSO_4 tetrahedra. The CdO_6 octahedra with Cd–O distances between 2.24 and 2.31 Å are strongly angle-distorted. Besides hydrogen bonds of medium strength ($d_{\text{O} \cdots \text{O}} = 2.66$ Å) there are also much more weaker ones ($d_{\text{O} \cdots \text{O}} = 3.04$ Å). Considering these latter ones zigzag chains in z -direction can be recognized.

The relatively low stability of $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ in comparison with other metal-II-hydrogen sulfates is discussed with respect to its structural peculiarities.

Einleitung

Einige einfache Hydrogensulfate zweiwertiger Metalle sind bereits seit langem bezüglich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung beschrieben. Jedoch erst in den letzten zehn Jahren gelang auf der Basis systematischer Untersuchungen die Synthese und Kristallstrukturaufklärung einer Reihe von Metall-(II)-hydrogensulfaten unterschiedlicher Zusammensetzung: $\text{M}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}$); $\text{M}(\text{HSO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$) und $\text{M}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}$). Die Synthese, das thermische Verhalten und die Kristallstrukturen wurden sowohl in einzelnen Publikationen wie auch zusammenfassend in einem Übersichtsartikel [1] beschrieben und diskutiert. Wie aus der oben aufgeführten Aufzählung ersichtlich ist, konnten nicht alle möglichen Vertreter der oben genannten Verbindungsklassen synthetisiert werden. Unsere erneuten Versuche, diese Lücken zu schließen, waren nunmehr erfolgreich. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von

$\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ sowie die Bestimmung und Diskussion ihrer Kristallstrukturen.

Experimentelles

Die Synthese der beiden neuen Verbindungen muß wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit in getrockneter Inertgasatmosphäre erfolgen. $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ wurde aus ZnSO_4 und 98% Schwefelsäure hergestellt. Dazu wurde $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Fa. Merck) bei 200°C im Vakuum entwässert. Über einen Zeitraum von 3 d wurde die konzentrierte Schwefelsäure (30 ml) bei 180°C mit dem getrockneten ZnSO_4 (5 g) gesättigt und anschließend vom Bodenkörper heiß abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrates auf 80°C kristallisierte zunächst $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$ in Form großer Nadeln, die abgetrennt und pulverdiffraktometrisch charakterisiert wurden [2]. Innerhalb weniger Tage kristallisierten aus der Mutterlösung bei 5°C kleine Nadeln, die abfiltriert und auf Tonkacheln in einer Glove-Box von anhaftender Mutterlösung befreit wurden. Die erhaltenen Kristalle sind stark hydrolyseempfindlich.

Die Synthese von $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ erfolgte durch Sättigung von 35 ml konzentrierter Schwefelsäure mit 5g $\text{CdSO}_4 \cdot 2,67\text{H}_2\text{O}$ (p.A. Firma Merck) während 5 d bei 140°C . Die nicht gelöste feste Phase (röntgenographisch

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Kemnitz.

Formel	Zn(HSO ₄) ₂ (H ₂ SO ₄) ₂	Cd(HSO ₄) ₂
Molmasse [g/mol]	455,66	306,54
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr.14)	P2 ₁ /c (Nr.14)
<i>a</i> [Å]	5,047(2)	5,339(1)
<i>b</i> [Å]	15,430(4)	13,351(3)
<i>c</i> [Å]	7,958(3)	8,508(2)
β [°]	104,16(4)	92,22(3)
Zellvolumen [Å ³]	600,9(2)	606,0(2)
Zahl der Formeleinheiten	2	4
Dichte _{ber.} [g/cm ³]	2,518	3,360
linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	28,33	42,94
Abmessungen [mm ³]	0,2x0,2x0,5	0,2x0,3x0,3
Meßbereich [°]	2 < 2 θ < 60	2 < 2 θ < 60
kristallografisch unabhängige Reflexe	1748	1762
beobachtete Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1364	1642
Zahl der verfeinerten Parameter	110	109
<i>R</i> (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>R</i> (alle)	0,0323, 0,0506	0,0266, 0,0299
<i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)), <i>wR</i> 2 (alle)	0,0724, 0,0844	0,0743, 0,0785
GooF	0,985	1,131
Extinktionskoeffizient	0,019(2)	0,028(9)
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	-0,525	0,509
$\Delta\rho_{\max}$ (eÅ ⁻³)	-1,967	1,288

Tab. I. Kristallografische Daten für Zn(HSO₄)₂(H₂SO₄)₂ und Cd(HSO₄)₂.

als CdSO₄ identifiziert) wurde heiß abgetrennt und das Filtrat nach Abkühlen auf 80°C bei dieser Temperatur belassen. Nach mehreren Tagen setzte die Kristallisation von Cd(HSO₄)₂ in Form von Nadeln mit einer Kantenlänge von bis zu 8 mm ein. Nach Filtration bei der Kristallisationstemperatur wurden diese hydrolyseempfindlichen Kristalle auf Tonkacheln in einer Glove-Box von anhaftender Mutterlösung befreit. Die Kristallisation und Abtrennung des gebildeten Cd(HSO₄)₂ bei ca. 80°C ist unbedingt erforderlich, weil sich bereits beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus derselben Lösung Kristalle von Cd(HSO₄)₂(H₂SO₄)₂ bilden.

Für die röntgenographische Charakterisierung wurden alle Proben wegen ihrer Hygroskopizität in einer Glove-Box in trockener Stickstoffatmosphäre präpariert. Einkristalle wurden unter einem Mikroskop ausgewählt und in Glaskapillaren abgeschmolzen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsmessungen zur Kristallstrukturanalyse erfolgten bei Raumtemperatur mit Hilfe eines automatischen Diffraktometers STADI4 (Fa. Stoe) im Falle von Zn(HSO₄)₂(H₂SO₄)₂ und einem CAD-4 (Enraf Nonius) im Falle von Cd(HSO₄)₂ unter Verwendung eines Graphit-Monochromators und MoK α -Strahlung (λ = 0,71073 Å). Die Parameter der Elementarzellen wurden aus den Winkellagen von je 24 auf dem Diffraktometer zentrierten Reflexen ermittelt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Kristalldaten sind in Tab. I zusammengefaßt. Die dreidimensionalen Sätze

kristallographisch unabhängiger Reflexe wurden nach der $\theta/2\theta$ -scan-Methode gemessen.

Die Strukturen sind unter Nutzung des Programms SHELXS-86 [3] mittels direkter Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 [4] verfeinert worden (volle Matrix gegen F²). Die Wasserstoffatome wurden isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. Die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind für die Kristallstrukturen in Tab. II, die Bindungsabstände in Tab. III zusammengefaßt.*

Beschreibung und Diskussion der Strukturen

In beiden Kristallstrukturen liegen SO₄-Tetraeder in Form von HSO₄⁻-Anionen und in Zn(HSO₄)₂-(H₂SO₄)₂ zusätzlich in Form neutraler H₂SO₄-Moleküle vor. Dabei sind alle S-OH-Bindungen um ca. 0,1 Å länger als die S-O-Bindungen. Die Metallatome sind von Sauerstoffatomen sechs verschiedener SO₄-Tetraeder verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Zn(HSO₄)₂(H₂SO₄)₂ kristallisiert in der gleichen Raumgruppe mit nahezu gleichen Gitterparametern

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404088 und CSD-404089 angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten für $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq.}}[\text{\AA}^2]$
$\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$				
Zn	0,0	0,0	1,0	0,0162(1)
S(1)	0,4253(1)	-0,08427(4)	0,76690(8)	0,0144(1)
S(2)	0,1237(1)	0,16669(4)	0,75099(9)	0,0186(2)
O(1)	0,3861(4)	-0,1765(1)	0,7274(3)	0,0209(4)
O(2)	0,2943(4)	-0,0588(1)	0,9012(3)	0,0247(4)
O(3)	0,7113(4)	-0,0607(1)	0,8058(3)	0,0233(4)
O(4)	0,2804(5)	-0,0410(1)	0,5946(3)	0,0293(5)
O(5)	-0,0282(4)	0,1098(1)	0,8351(3)	0,0279(5)
O(6)	0,2826(5)	0,1283(1)	0,6450(3)	0,0297(5)
O(7)	0,3015(6)	0,2209(2)	0,8949(3)	0,0323(5)
O(8)	-0,0677(6)	0,2303(2)	0,6352(3)	0,0299(5)
H(1)	0,286(14)	0,012(4)	0,618(9)	0,13(3)
H(2)	0,385(9)	0,238(3)	0,864(6)	0,03(1)
H(3)	-0,143(9)	0,239(3)	0,670(6)	0,04(2)
$\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$				
Cd	0,27900(3)	0,54562(1)	0,24470(2)	0,01531(4)
S(1)	0,24182(8)	0,35630(3)	-0,05380(5)	0,01337(9)
S(2)	-0,20680(9)	0,40494(3)	0,37421(5)	0,01297(8)
O(1)	0,2567(4)	0,4516(1)	0,0247(2)	0,0251(4)
O(2)	0,4747(3)	0,3344(1)	-0,1323(2)	0,0186(3)
O(3)	0,0231(3)	0,3468(1)	-0,1580(2)	0,0221(3)
O(4)	0,2266(3)	0,2724(1)	0,0705(2)	0,0260(4)
O(5)	0,0531(3)	0,4192(1)	0,3377(2)	0,0256(4)
O(6)	-0,2316(3)	0,3615(1)	0,5294(2)	0,0219(3)
O(7)	-0,3503(3)	0,4957(1)	0,3507(2)	0,0240(3)
O(8)	-0,3075(4)	0,3275(1)	0,2537(2)	0,0280(4)
H(1)	0,103(10)	0,254(5)	0,064(7)	0,10(2)
H(2)	-0,385(8)	0,287(3)	0,306(5)	0,05(1)

Tab. III. S–O- und M–O–Abstände für $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ in Å.

Bindung	$\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$	$\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$
S(1)–O(1)	1,461(2)	1,438(2)
S(1)–O(2)	1,442(2)	1,464(2)
S(1)–O(3)	1,446(2)	1,444(2)
S(1)–O(4)	1,540(2)	1,545(2)
S(2)–O(5)	1,434(2)	1,446(2)
S(2)–O(6)	1,427(2)	1,453(2)
S(2)–O(7)	1,521(3)	1,443(2)
S(2)–O(8)	1,519(2)	1,539(2)
M–O(1)		2,253(2)
M–O(2)	2,054(2) (2×)	2,304(2)
M–O(3)	2,071(2) (2×)	2,262(2)
M–O(5)	2,126(2) (2×)	2,237(2)
M–O(6)		2,309(2)
M–O(7)		2,244(2)

SO_4 -Tetraedern in $z = 0,25$ ist in Abb. 1 (rechts) dargestellt. Drei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen mit O(4), O(7) und O(8) als Donoren (Tab. IV) verbinden SO_4 -Tetraeder zu einem planaren System, das als Netz vom Typ 6^3 , gebildet aus verzerrten Hexagonen, interpretiert werden kann. Dabei ist jedes SO_4 -Tetraeder folgendermaßen in jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen einbezogen: HSO_4^- - O(1) Doppelakzeptor, O(4) Donor; H_2SO_4 - O(6) Akzeptor, O(7) und O(8) Donoren. Die Donor-Akzeptor-Abstände sind charakteristisch für Wasserstoffbrückenbindungen mittlerer Stärke, wobei O(7)··O(1) und O(8)··O(1) (Bindung zum Anion) kürzer sind als

sowie nahezu gleichen Atomlagen wie die isotypen Verbindungen des Cd [5] und Mg [6]. Eine Polyederdarstellung in yz -Richtung mit Wasserstoffbrückenbindungen ist in Abb. 1 (links) gegeben. Die ZnO_6 -Oktaeder sind zentrosymmetrisch [O(2), O(3) und O(5)] mit geringer Winkelverzerrung (Abweichung von 90° nur $2\text{--}3^\circ$) und Zn–O-Abständen von 2,05 - 2,13 Å. Dabei sind die O-Atome der HSO_4^- -Anionen [O(2) und O(3)] stärker gebunden als O(5) des neutralen H_2SO_4 -Moleküls was mit einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen HSO_4^- und Zn^+ -Ionen erklärt werden kann. Aus Abb. 1 (links) ist zu entnehmen, daß die HSO_4^- - und H_2SO_4 Tetraeder über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind und Schichten parallel zur xy -Ebene ausbilden mit mittleren Positionen in $z = 0,25$ und $z = 0,75$. Diese Schichten sind ausschließlich über ZnO_6 -Oktaeder miteinander verbunden. Der Aufbau einer Schicht aus

Abb. 1. $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ Polyederdarstellung in der yz -Ebene (links); Wasserstoffbrückenbindungssystem in der xy -Ebene (rechts).

Tab. IV. Wasserstoffbrückenbindungen für $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ Abstände in Å, Winkel in °.

D—H···A	D···A	D—H	H···A	∠D—H···A
$\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$				
O(4)—H(1)···O(6)	2,642	0,83	1,81	173,9
O(7)—H(2)···O(1)	2,586	0,60	2,00	164,0
O(8)—H(3)···O(1)	2,590	0,54	2,09	156,5
$\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$				
O(4)—H(1)···O(6)	3,039	0,69	2,44	159,6
O(8)—H(2)···O(2)	2,655	0,81	1,88	160,0

O(4)···O(6) (zum neutralen Molekül). Dieselben Verhältnisse bezüglich der geringen Längenunterschiede in den Wasserstoffbrückenbindungen wurden auch in den Strukturen der isotypen Cadmium- und Magnesiumhydrogensulfat-Dihydrogensulfate gefunden [5, 6].

Im Gegensatz zu den Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{HSO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Zn}$) ist $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ nicht isotyp zu den bereits

Abb. 2. $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ Ausschnitt aus der Struktur in der yz-Ebene (oben); Wasserstoffbrückenbindungssystem in der xy-Ebene (unten).

untersuchten, miteinander isotypen $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ [7] und $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$ [2], sondern bildet einen eigenen Strukturtyp aus (Abb. 2). In der Kristallstruktur des $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ liegen zwei kristallographisch unterschiedliche HSO_4 -Tetraeder vor. Das Cd-Atom ist durch Sauerstoff stark winkerverzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Winkelabweichungen in *cis*-Position bis zu 12° [O(1) O(7) und O(3) O(5)] und in *trans*-Position bis zu 22° [O(3) O(7)] betragen. Die Cd—O-Abstände (2,24 bis 2,31 Å) unterscheiden sich nicht stark. Die um *ca.* 0,06 Å längeren Abstände zu O(2) und O(6) können durch deren zusätzliche Funktion als Wasserstoffakzeptor erklärt werden. Das gilt jedoch streng nur für O(2) mit einer O(8)—H(2)···O(2)-Bindungslänge von 2,66 Å, jedoch nur eingeschränkt für O(6) mit einer Bindungslänge für O(4)—H(1)···O(6) von 3,03 Å. Unter Einbeziehung dieser schwachen Wechselwirkung sind über Wasserstoffbrücken verbundene, in z-Richtung orientierte Zick-Zack-Ketten von HSO_4 -Tetraedern erkennbar (Abb. 2 unten).

Die unerwartete Tatsache, daß der Strukturtyp von $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ im Falle von $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ nicht realisiert wird, läßt sich möglicherweise auf Unterschiede in den Metallradien zurückführen. Eine Besonderheit der Struktur von $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$ besteht darin, daß jede Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem solchen HSO_4 -Tetraeder und MO_6 -Oktaeder ausgebildet wird, die bereits ein gemeinsames Sauerstoffatom haben. Dadurch ist die Länge der Wasserstoffbrücke unmittelbar mit der Länge der O—O-Oktaederkante verknüpft. Im Falle kleiner Metalle ($r_{\text{Mg}} = 0,86$ Å, $r_{\text{Zn}} = 0,88$ Å [8]) sind diese Oktaeder-Kantenlängen mit den H-Bindungslängen kompatibel. Im CdO_6 -Oktaeder wird infolge des größeren Kationenradius ($r_{\text{Cd}} = 1,09$ Å) diese Kante um *ca.* 0,3 Å länger, womit die geometrischen Voraussetzungen für die zuvor beschriebene besondere Art der Ausbildung des H-Brückenbindungssystems nicht mehr gegeben sind. Deshalb wird eine vollkommen andere Struktur ausgebildet, in der zumindest die Hälfte der Wasserstoffatome in Brücken mittlerer Stärke eingebunden sind. Für die verbleibenden Wasserstoffatome sind infolge der sterischen Verhältnisse nur noch sehr schwache Wechselwirkungen mit den räumlich nächstgelegenen Sauerstoffatomen (O(6)) möglich. Die Kristallisation im Strukturtyp des $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ ist offensichtlich deshalb nicht möglich, da das Ca-Atom deutlich größer ist ($r_{\text{Ca}} = 1,14$ Å (KZ = 6,)) und deshalb

hierin bereits die Koordinationszahl 8 ($r_{\text{Ca}} = 1,26 \text{ \AA}$) ausbildet, die für Cd untypisch ist.

In Abb. 2 (oben) ist zu erkennen, daß in der Struktur Schichten parallel zur xz -Ebene vorliegen, die aus miteinander verknüpften HSO_4 -Tetraedern und MO_6 -Oktaedern bestehen. Diese Schichten sind ausschließlich über H-Brücken miteinander verbunden, deren Ausbildung in der bereits diskutierten Weise sterisch begrenzt ist. Beim Übergang zur Struktur des $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9], das isotyp zum $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10] ist, werden ebenfalls sehr ähnliche Schichten gefunden. Diese sind auch miteinander verbunden, in diesem Fall jedoch über dazwischenliegende Wassermoleküle, die zweifach als H-Donoren und zweifach als H-Akzeptoren fungieren. Dieses H-Brückensystem ist derart flexibel, daß die Größenunterschiede zwischen

Magnesium und Cadmium toleriert werden, so daß die Monohydrate im gleichen Strukturtyp kristallisieren. Die zuvor diskutierten, besonderen Bindungsverhältnisse im $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2$ stehen im Einklang mit seiner Beständigkeit in einem nur eng begrenzten Temperaturbereich. Der Übergang zu CdSO_4 und H_2SO_4 bei höheren Temperaturen und zu $\text{Cd}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ bei tieferen Temperaturen (bei H_2SO_4 -Überschuß) ist auf die Ausbildung von H-Brücken mittlerer Stärke für nunmehr alle Wasserstoffatome in diesen Systemen zurückzuführen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

-
[1] E. Kemnitz, S. Trojanov, H. Worzala, <i>Eur. J. Solid State Inorg. Chem.</i> 30, 629 (1993). [2] S. I. Trojanov, M. A. Simonov, <i>Kristallographija</i> 34, 233 (1989). [3] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen (1986). [4] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen (1993).	[5] M. A. Simonov, S. I. Trojanov, B. U. Gauk, <i>Kristallographija</i> 33, 1520 (1988). [6] S. I. Trojanov, B. W. Merinov, I. W. Werin, E. Kemnitz, D. Hass, <i>Kristallographija</i> 35, 852 (1990). [7] M. A. Simonov, S. I. Trojanov, E. Kemnitz, D. Hass, M. Kammler, <i>Kristallographija</i> 31, 1220 (1986). [8] R. D. Shannon, <i>Acta Crystallogr.</i> A32, 751 (1974). [9] E. Kemnitz, D.-H. Menz, H. Worzala, 23. GDCH - Hauptversammlung, München September (1991). [10] H. Worzala, M. Schneider, E. Kemnitz, S. I. Trojanov, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 596, 167 (1991).