Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ und $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Synthesis and Structure of $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ and $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$

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

^aInstitut für Anorganische Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin,

Hessische Straße 1/2, D-10115 Berlin

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

Z. Naturforsch. **51 b**, 952–958 (1996); eingegangen am 15. Januar 1996

Barium Hydrogen Sulfate, Strontium Hydrogen Sulfate, Synthesis, Crystal Structure

From the binary systems $\text{M}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$), two new hydrogen sulfates, $(\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ and $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$, have been synthesized and structurally characterized.

$\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ crystallizes in the orthorhombic space group $\text{P}2_12_12_1$ with unit cell parameters $a = 4.680(1)$, $b = 11.267(2)$, $c = 29.188(6)\text{\AA}$, $Z = 4$. BaO_9 trigonal prismatic polyhedra with Ba-O distances of 2.68–3.02 Å from nine different SO_4 tetrahedra are connected via common bases and build “isolated” columns consisting of O-S-O bridged double chains along the x -axis. HSO_4 and H_2SO_4 tetrahedra are linked via hydrogen bonds to form columns. $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with unit cell parameters $a = 5.971(1)$, $b = 8.468(2)$, $c = 10.226(2)\text{\AA}$, $\alpha = 81.71(3)$, $\beta = 83.30(3)$, $\gamma = 70.69(3)^\circ$, $Z = 2$. Sr is coordinated by nine oxygen atoms from seven different SO_4 tetrahedra with Sr-O distances of 2.47–2.84 Å. The SrO_9 polyhedra build layers consisting of O-S-O bridged chains. Three crystallographically different SO_4 tetrahedra are linked via hydrogen bonds to form a kind of flattened cylinder along the x -axis.

Einleitung

Aus dem System Erdalkalimetallsulfat / Schwefelsäure sind in Abhängigkeit von der H_2SO_4 -Konzentration zahlreiche Hydrogensulfate synthetisierbar, die sich in drei Verbindungstypen einteilen lassen - Hydrogensulfat-Hydrate $[\text{M}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$, Hydrogensulfate $[\text{M}(\text{HSO}_4)_2]$ und Hydrogensulfat-Dihydrogensulfate $[\text{M}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_n]$. Die Ergebnisse systematischer Untersuchungen über die Kristallstrukturen von Vertretern dieser Verbindungstypen (mit unterschiedlichen Metallen) sind in [1] zusammenfassend dargestellt worden. Es konnte bisher festgestellt werden, daß bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen unabhängig vom Metallkation Verbindungen gleicher Zusammensetzung kristallisieren. Dabei zeigt sich bei gleicher Zusammensetzung der Verbindungen nicht zwangsläufig Isotypie, was sich durch die Radienunterschiede der Kationen erklären läßt. So sind für die

Verbindungen $\text{M}(\text{HSO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ [1] und Cd [2]) vier Strukturtypen bekannt. Von den Hydrogensulfat-Dihydrogensulfaten sind bisher die Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{M}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}$ [3], Ca [4], Zn [2] und Cd [5]) bestimmt worden, die zu zwei unterschiedlichen Strukturtypen gehören. Über die Zusammensetzung der Hydrogensulfat-Dihydrogensulfate der Erdalkalimetalle Sr und Ba ist nicht viel bekannt. Lediglich durch thermische und chemische Bestimmungsmethoden wurde von Kendall and Davidson [6] eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{BaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ postuliert. Im System $\text{SrSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ergaben Löslichkeitsuntersuchungen keine Hinweise auf die Existenz von Hydrogensulfat-Dihydrogensulfaten [7, 8]. Unsere Untersuchungen im binären System $\text{MSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) für den Existenzbereich der Hydrogensulfat-Dihydrogensulfate zeigten, daß für Ba und Sr je ein Hydrogensulfat-Dihydrogensulfat mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden kann.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Kemnitz.

Formel	Ba(HSO ₄) ₂ (H ₂ SO ₄) ₃	Sr(HSO ₄) ₂ (H ₂ SO ₄)
Molmasse [g/mol]	625,70	379,83
Kristallgröße [mm ³]	0,3x0,3x0,6	0,1x0,2x0,4
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	4,680(1)	5,971(1)
<i>b</i> [Å]	11,267(2)	8,468(2)
<i>c</i> [Å]	29,188(6)	10,226(2)
α [°]	90	81,71(3)
β [°]	90	83,30(3)
γ [°]	90	70,69(3)
Zellvolumen [Å ³]	1539,1(5)	481,5(2)
Zahl der Formeleinheiten	4	2
Dichte _{ber.} [g/cm ³]	2,700	2,620
lin. Absorptionskoeff. μ [cm ⁻¹]	33,7	63,1
Diffraktometer	STADI 4 MoK α	Graphit-Monochromator
Meßbereich [°]	$4 \leq 2\theta \leq 58$	$4 \leq 2\theta \leq 60$
Meßtemperatur [K]	160	160
gemessene Reflexe	2420	2753
berücksichtigte Reflexe	2415	2743
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2067	2298
Zahl d. verfeinerten Parameter	235	162
<i>R</i>	0,052	0,059
<i>wR</i> ₂	0,085	0,130
GooF	0,991	1,068
Restelektronendichte		
$\Delta_{(\min)} (\text{eÅ}^{-3})$	0,874	1,898
$\Delta_{(\max)} (\text{eÅ}^{-3})$	-0,828	-0,995

Tab. I. Kristallographische Daten für Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ und Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden aufgrund der Hygroskopizität der H₂SO₄ und der Hydrolyseempfindlichkeit der Hydrogensulfate unter getrocknetem Stickstoff ausgeführt.

Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ : 48,3 g 100-proz. H₂SO₄ wurden unter Rühren mit 10,0 g BaSO₄ (p.A. Fa. Merck) gesättigt. Bei diesem Molverhältnis (8,0 mol-% BaSO₄) läßt sich das System entgegen den Angaben im Phasendiagramm [6] nicht bei 20°C homogenisieren. Bei 50°C löste sich jedoch der größte Teil des eingesetzten BaSO₄ innerhalb von 3 h. Der verbliebene Feststoff wurde abfiltriert. Beim Abkühlen der Lösung erfolgte keine Kristallisation. Für binäre Systeme M^I₂SO₄ bzw. M^{II}SO₄/H₂SO₄ ist bekannt, daß kinetische Hemmungen zur Kristallisationsverzögerung führen. Deshalb wurde das Filtrat mit flüssigem N₂ tiefgekühlt und die glasartig erstarrte Lösung bei 6-8°C aufgetaut. Auf diesem Weg wurden ausreichend Keime erhalten, so daß sich innerhalb weniger Tage sehr dünne, bis 3 mm lange Nadeln der Verbindung Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ bildeten. Die Kristalle müssen aufgrund des niedrigen Zersetzungspunktes unterhalb Raumtemperatur aufbewahrt werden. Bei ca. 20°C tritt bereits Zersetzung zu Ba(HSO₄)₂ ein, was pulverdiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte.

Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄) : 5,3 g SrSO₄ (p.A. Fa. Merck) wurden unter Rühren in 21,5 g 100-proz. H₂SO₄ eingetragen (11,63 mol-% SrSO₄). Bei 70°C, dem Löslichkeitsmaximum des binären Systems, ist die Lösung innerhalb einer Stunde homogenisiert. Damit ist die Sättigungskonzentration aber noch nicht erreicht. Ganz offensichtlich sind die in [7, 8] angegebenen Werte der Sättigungskonzentration zu niedrig. Auch in diesem System ist die Kristallisation gehemmt. Versuche, durch Tiefkühlung die Kristallisationshemmung zu umgehen, waren erfolglos. Kristallisation erfolgte so, daß ein Flüssigkeitsfilm auf der Reaktionsgefäßwand verdampft und der zurückgebliebene Feststoff mit der Mutterlösung in Kontakt gebracht wurde. Bei 6-8°C kristallisierte die Verbindung, Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄), innerhalb weniger Minuten in Form kleiner Plättchen. Die Verbindung zersetzt sich peritektisch oberhalb 82±2°C in Sr(HSO₄)₂ und H₂SO₄.

Röntgenographische Untersuchungen

Aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur von Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ wurde ein geeigneter Kristall zur Strukturbestimmung im gekühlten Stickstoffstrom mittels Polarisationsmikroskop ausgewählt. Bei einer Kühlstromtemperatur von -5°C konnte das Erstarren einer

Tab. II. Atomkoordinaten für Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ und Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq} [Å ²]
<i>Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃</i>				
Ba	0,4431(1)	0,60148(4)	0,90453(1)	0,00972(9)
S(1)	0,9823(4)	0,3868(2)	0,96869(6)	0,0090(4)
S(2)	0,5614(5)	0,8827(2)	0,82313(6)	0,0123(3)
S(3)	0,0347(5)	0,5793(2)	0,79813(6)	0,0140(4)
S(4)	0,4246(5)	0,2604(2)	0,85542(6)	0,0128(4)
S(5)	−0,0171(4)	0,8554(2)	0,95526(6)	0,0100(4)
O(1)	0,934(1)	0,4763(4)	0,9340(2)	0,012(1)
O(2)	0,871(1)	0,4180(5)	1,0137(2)	0,013(1)
O(3)	0,885(1)	0,2688(4)	0,9554(2)	0,014(1)
O(4)	1,315(1)	0,3809(5)	0,9725(2)	0,015(1)
O(5)	0,432(2)	0,8000(5)	0,8541(2)	0,020(1)
O(6)	0,819(1)	0,9388(5)	0,8423(2)	0,017(1)
O(7)	0,621(1)	0,8326(5)	0,7775(2)	0,019(1)
O(8)	0,352(1)	0,9857(5)	0,8147(2)	0,017(1)
O(9)	−0,075(1)	0,6105(5)	0,8430(2)	0,018(1)
O(10)	0,332(1)	0,5513(6)	0,7967(2)	0,023(1)
O(11)	−0,035(2)	0,6740(5)	0,7637(2)	0,025(1)
O(12)	−0,124(1)	0,4674(5)	0,7808(2)	0,022(1)
O(13)	0,482(1)	0,3792(4)	0,8701(2)	0,023(1)
O(14)	0,137(1)	0,2299(6)	0,8445(2)	0,025(1)
O(15)	0,537(1)	0,1745(5)	0,8928(2)	0,021(1)
O(16)	0,600(1)	0,2305(5)	0,8127(2)	0,017(1)
O(17)	0,389(1)	0,6355(5)	0,9985(2)	0,015(1)
O(18)	0,933(2)	0,7454(4)	0,9313(2)	0,015(1)
O(19)	0,308(1)	0,8755(5)	0,9524(2)	0,018(1)
O(20)	−0,151(1)	0,9595(5)	0,9298(2)	0,017(1)
<i>Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄)</i>				
Sr	−0,00244(7)	0,23891(5)	0,55939(4)	0,0071(1)
S(1)	−0,3386(2)	0,5080(1)	0,3221(1)	0,0074(2)
S(2)	0,3811(2)	0,0446(1)	0,3235(1)	0,0077(2)
S(3)	−0,1248(2)	0,2759(2)	0,9357(1)	0,0124(2)
O(1)	0,1585(6)	0,4705(4)	0,6035(4)	0,0108(7)
O(2)	−0,4194(6)	0,4024(5)	0,6377(4)	0,0141(7)
O(3)	−0,2872(6)	0,5440(5)	0,1795(4)	0,0130(7)
O(4)	−0,2995(6)	0,3172(4)	0,3520(4)	0,0129(7)
O(5)	0,1802(6)	−0,0018(4)	0,3932(4)	0,0113(7)
O(6)	0,3395(7)	0,2226(4)	0,3401(4)	0,0139(7)
O(7)	0,3897(7)	0,0645(5)	0,6371(4)	0,0158(7)
O(8)	0,3895(7)	0,0253(5)	0,1752(4)	0,0149(7)
O(9)	−0,0468(7)	0,1948(5)	0,8178(4)	0,0182(8)
O(10)	0,0124(8)	0,2050(6)	1,0472(4)	0,0248(9)
O(11)	−0,3814(7)	0,2857(5)	0,9824(4)	0,0093(8)
O(12)	−0,1495(7)	0,4639(5)	0,9028(4)	0,0060(8)
H(1)	−0,430(11)	0,271(11)	0,351(11)	0,06(3)
H(2)	0,245(9)	0,096(10)	0,133(8)	0,05(3)
H(3)	−0,490(17)	0,346(14)	0,914(9)	0,09(4)
H(4)	−0,001(7)	0,482(9)	0,864(7)	0,02(2)

eutektischen Mischung aus Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ und H₂SO₄ vermieden werden. Die Abtrennung anhaftender Mutterlösung erfolgte mittels poröser Tonoberflächen. Der so vorbereitete Kristall wurde auf einem Glasfaden mit Siliconfett befestigt und auf den Goniometerkopf übertragen. Die Meßtemperatur betrug 160 K.

Tab. III. M-O- und S-O-Bindungsabstände für Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃ und Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄).

<i>Ba(HSO₄)₂(H₂SO₄)₃</i>		<i>Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄)</i>	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Ba-O(1)	2,830(6)	Sr-O(1)	2,564(4)
Ba-O(1')	2,899(7)	Sr-O(1')	2,714(4)
Ba-O(5)	2,679(5)	Sr-O(2)	2,516(4)
Ba-O(9)	2,885(6)	Sr-O(4)	2,789(4)
Ba-O(9')	3,019(6)	Sr-O(5)	2,53(4)
Ba-O(13)	2,704(5)	Sr-O(5')	2,707(4)
Ba-O(17)	2,781(5)	Sr-O(6)	2,837(4)
Ba-O(18)	2,914(7)	Sr-O(7)	2,471(4)
Ba-O(18')	2,992(7)	Sr-O(9)	2,609(4)
S(1)-O(1)	1,446(5)	S(1)-O(1)	1,460(4)
S(1)-O(2)	1,457(5)	S(1)-O(2)	1,435(4)
S(1)-O(3)	1,459(5)	S(1)-O(3)	1,464(4)
S(1)-O(4)	1,563(6)	S(1)-O(4)	1,544(4)
S(2)-O(5)	1,431(6)	S(2)-O(5)	1,460(4)
S(2)-O(6)	1,472(6)	S(2)-O(6)	1,476(4)
S(2)-O(7)	1,473(5)	S(2)-O(7)	1,440(4)
S(2)-O(8)	1,537(6)	S(2)-O(8)	1,543(4)
S(3)-O(9)	1,449(5)	S(3)-O(9)	1,428(4)
S(3)-O(10)	1,429(7)	S(3)-O(10)	1,423(4)
S(3)-O(11)	1,501(6)	S(3)-O(11)	1,529(4)
S(3)-O(12)	1,548(6)	S(3)-O(12)	1,540(4)
S(4)-O(13)	1,431(5)		
S(4)-O(14)	1,424(7)		
S(4)-O(15)	1,551(6)		
S(4)-O(16)	1,531(6)		
S(5)-O(17)	1,423(5)		
S(5)-O(18)	1,442(5)		
S(5)-O(19)	1,540(6)		
S(5)-O(20)	1,523(6)		

Kristalle von Sr(HSO₄)₂(H₂SO₄) wurden in einer Trockenbox (N₂) mit Hilfe eines Mikroskops ausgewählt und in Glaskapillaren abgeschmolzen. Die Datensammlung zur Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte bei 160 K. Die pulverdiffraktometrische Analyse ergab eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Kristallstrukturdaten berechneten Pulverdiagramm, was beweist, daß die Verbindung als reine Phase erhalten wurde.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte für beide Verbindungen mit Hilfe eines automatischen Diffraktometers STADI 4 (Stoe, Darmstadt) unter Verwendung monochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ 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 dreidimensionalen Sätze kristallographisch unabhängiger Reflexe wurden nach der $\theta/2\theta$ -scan-Methode gemessen. Die Kristalldaten und Meßbedingungen sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Strukturen sind unter Nutzung des Programms SHELXS-86 [9] mittels direkter Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXL-93 [10] verfeinert worden.

Abb.1. Ba-O-Koordination in der Verbindung $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$: „isolierte Säulen“ bestehend aus zwei O-S-O-verbrückten BaO_9 -Polyederketten, die in x -Richtung orientiert sind.

Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der H-Atome wurden für $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ nicht und für $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ aus der Differenzelektronendichte ermittelt und mit beschränkter Beweglichkeit verfeinert (DFIX, idealisierter O_D -H-Abstand = 0,98 Å). Die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind für beide Kristallstrukturen in Tab. II, die Bindungsabstände in Tab. III zusammengefaßt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern

CSD-404125 $\{\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3\}$ und

CSD-404139 $\{\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)\}$

angefordert werden.

Diskussion

Die Kristallstrukturen von Hydrogensulfat-Dihydrogensulfaten wurden von einer Reihe von Alkali-, Erdalkali- sowie von ausgewählten zweiwertigen Nebengruppenmetallen bestimmt. Während für die leichteren Erdalkalimetalle Mg [3] und Ca [4] sowie für Zn [2] und Cd [5] ein einheitlicher Verbindungstyp $\text{M}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ bekannt ist, nimmt in der Reihe der Hydrogensulfat-Dihydrogensulfate der Alkalimetalle mit zunehmendem Radius der Metallkationen das maximal mögliche Verhältnis H^+/M^+ ab (Li = 7 [11]; Na = 5 [12]; K = 3 [13]; Rb und Cs = 3 [14]). Die zu Hydrogensulfat-Dihydrogensulfaten der Erdalkalimetalle Sr und Ba durchgeführten Untersuchungen zeigten im Gegensatz dazu ein ganz anderes Bild. So ist für $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ das Verhältnis

H^+/M^{2+} (= 4) kleiner, aber für $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ (= 8) größer als für die anderen Erdalkalimetallverbindungen $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ und $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ (= 6).

Obgleich die H-Positionen der Ba-Verbindung nicht bestimmt werden konnten, sind auf Grundlage der Kenntnis der Bindungsverhältnisse in den drei Typen von Metall-II-Hydrogensulfaten jedoch eindeutige Schlußfolgerungen zum H-Brückenbindungssystem möglich. So sind für die S-O- und S-OH-Abstände die typischen Werte mit 1,45 bzw. 1,55 Å für HSO_4^- und 1,43 bzw. 1,52 Å für H_2SO_4 bekannt [1]. Auf diese Weise können die O_D -Atome (d.h. OH-Gruppierungen) von den anderen O-Atomen unterschieden werden. Beim Suchen nach passenden Akzeptoren für die $\text{O}_\text{D}\cdots\text{O}_\text{A}$ -Bindung ist der Bereich von 2,4 bis 2,9 Å relevant. Ausgehend von annähernd linearer $\text{O}_\text{D}\cdots\text{O}_\text{A}$ -Anordnung müssen sich die S- $\text{O}_\text{D}\cdots\text{O}_\text{A}$ -Winkel im Bereich des Tetraederwinkels befinden.

$\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$. In der Struktur liegen insgesamt fünf kristallographisch unterschiedliche SO_4 -Tetraeder vor (zwei HSO_4^- - und drei H_2SO_4 -Tetraeder). Die Bindungslängen liegen in allen SO_4 -Tetraedern mit Werten für S-O-Bindungen von 1,42 - 1,47 Å und S-OH von 1,52 - 1,56 Å im erwarteten Bereich (Tab. III). Eine Ausnahme bildet S(3)-O(11) mit 1,50 Å, was für einen S-OH-Abstand zu kurz erscheint.

Barium weist in der Struktur gegenüber Sauerstoff eine Koordinationszahl von 9 auf. Die Ba-O-Abstände liegen im Bereich von 2,68 bis 3,02 Å

Tab. IV. O-O-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen für $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$ und $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

$\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$		$\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$	
$\text{O}_\text{D} \cdots \text{O}_\text{A}$	Abstand [Å]	$\text{O}_\text{D} \cdots \text{O}_\text{A}$	Abstand [Å]
$\text{O}(4) \cdots \text{O}(3')$	2,717(7)	$\text{O}(4) \cdots \text{O}(6)$	2,556(5)
$\text{O}(8) \cdots \text{O}(6')$	2,675(9)	$\text{O}(8) \cdots \text{O}(10)$	2,635(6)
$\text{O}(11) \cdots \text{O}(7)$	2,439(8)	$\text{O}(11) \cdots \text{O}(3)$	2,631(5)
$\text{O}(12) \cdots \text{O}(10)$	2,754(9)	$\text{O}(12) \cdots \text{O}(3')$	2,626(5)
$\text{O}(15) \cdots \text{O}(3)$	2,668(8)		
$\text{O}(16) \cdots \text{O}(14')$	2,678(9)		
$\text{O}(19) \cdots \text{O}(2)$	2,544(8)		
$\text{O}(20) \cdots \text{O}(6)$	2,570(8)		

und sind somit nahezu identisch mit denen im $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ ($\text{KZ}_{\text{Ba}} = 9$; Ba-O-Abstände von 2,66 bis 3,04 Å [15]). Insgesamt sind 9 verschiedene SO_4 -Tetraeder an der Koordination eines Bariumkations beteiligt. Die BaO_9 -Polyeder können als trigonale Prismen mit „überkappten“ Seitenflächen betrachtet werden (Abb. 1). Die Basisflächen sind Dreiecke O(1), O(9) und O(18), die sich durch Translation um a wiederholen. Die „Überkappungen“ bilden O(5), O(13) und O(17). Es resultieren in x -Richtung orientierte, flächenverknüpfte Ketten. Über O-S-O-Brücken sind zwei Ketten zu „isolierten“ Säulen verknüpft. Die Translationsperiode der Säule entlang der x -Achse ist mit 4,68 Å bemerkenswert kurz (bisher kürzeste Translationsperiode für BaO_9 -Polyeder in $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ 4,70 Å [15]). Dazu trägt die Verknüpfung der BaO_9 -Polyeder über gegenüberliegende Flächen bei, womit die Tetraederpaare S(1)/S(1'), S(3)/S(3') und S(5)/S(5') zusammengerückt sind. Dieser Effekt wird durch Kettenbildung in x -Richtung über zahlreiche H-Brücken noch verstärkt.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem ist durch Anwesenheit von acht verschiedenen Wasserstoffatomen komplex aufgebaut. Sieben Donor-Akzeptor-Abstände liegen im Bereich mittelstarker H-Bindungen (2,54–2,72 Å, Tab. IV). Auffällig ist, daß sich der achte, sehr kurze Abstand von O(11) $\cdots$ O(7) (2,44 Å) mit der Anomalie der kurzen S(3)-O(11)-Bindung überschneidet. Wegen der fehlenden Bestimmung der Wasserstoffpositionen kann die Ursache dieser Beobachtung nicht vollständig geklärt werden. Aufgrund der relativ ungenauen Bestimmung der S(3)-O(11)-Bindung (esd 0,006 Å) liegt der S-O-Abstand unter Berücksichtigung der dreifachen Standardabweichung jedoch im Bereich möglicher S-OH-

Abb. 2. Wasserstoffbrückenbindungssystem in der Kristallstruktur von $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_3$: in x -Richtung orientierte, „isolierte Säulen“.

Abstände. Eine andere Deutung wäre eine partielle Lagefehlordnung eines H-Atoms bezüglich O(11) und O(7). Dafür sprechen der kurze Abstand von O(11) $\cdots$ O(7) (2,44 Å) sowie der gegenüber normalen S-OH-Bindungsängen zu kurze S(3)-O(11)-Abstand und der etwas verlängerte S(2)-O(7)-Bindungsabstand. In den Strukturen mit gut dokumentierter Fehlordnung von H-Atomen (α - NaHSO_4 [11,16] und $\text{Li}[\text{H}(\text{HSO}_4)_2](\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ [11]) werden die $\text{O}_\text{D} \cdots \text{O}_\text{A}$ -, die S-O_D- und S-O_A-Abstände in gleicher Weise beeinflusst.

Aus den ermittelten Donor-Akzeptor-Abständen läßt sich auf den im folgenden beschriebenen Aufbau des Systems der Wasserstoffbrückenbindungen schließen. Ketten, die alle in x -Richtung orientiert sind, bilden durch vielfache Vernetzung eine säulenartige Struktur, wie sie ähnlich schon aus der Struktur von $\text{Na}(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ bekannt ist [12]. Dabei bestehen die Säulen im einzelnen aus S(2)- {O(8) $\cdots$ O(6')}, S(3)- {O(12) $\cdots$ O(10')} und S(4)-Ketten {O(16) $\cdots$ O(14')} sowie S(1)-Zick-Zack-Ketten, über O(4) $\cdots$ O(3') gebunden. S(3) und S(4) (H_2SO_4 -Tetraeder) sind aufgrund doppelter Donorfunktion zur Ausbildung jeweils einer weiteren Wasserstoffbrücke befähigt {S(3) zu S(2) über O(11) $\cdots$ O(7) und S(4) zu S(1) über O(15) $\cdots$ O(3)}. S(5)-Tetraeder (ebenfalls H_2SO_4 -Tetraeder) sind nicht direkt miteinander verbunden und sind so befähigt, zwei andere SO_4 -Tetraeder zu verbrücken {S(1)-S(5)-S(2) über O(2) $\cdots$ O(19)-S(5)-O(20) $\cdots$ O(6)} (Abb. 2). Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß alle Donorfunktionen der H_2SO_4 -Tetraeder, die nicht in die Kettenbildung einbezogen sind, zur Bindungsbildung zu HSO_4^- -

Abb. 3. Polyederdarstellung der Verbindung $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$: Schichten aus O-S-O-verbrückten Ketten, die aus kantenverknüpften SrO_9 -Polyedern bestehen.

Ionen genutzt werden. Dies wird durch die höhere Akzeptorbereitschaft negativ geladener Teilchen erklärbar.

$\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Struktur liegen drei kristallographisch unterschiedliche SO_4 -Tetraeder vor {zwei HSO_4^- - (S1, S2) und ein H_2SO_4 -Tetraeder (S3)}. Alle S-O- und S-OH-Abstände liegen mit Werten von 1,42 - 1,48 Å bzw. 1,53 - 1,55 Å in den zu erwartenden Bereichen (Tab. III).

Das Strontiumkation wird von neun Sauerstoffatomen mit Abständen zwischen 2,47 und 2,84 Å koordiniert. In $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2$ [17], in dem Strontium die Koordinationszahl acht erreicht, liegen diese Abstände bei 2,52 bis 2,85 Å und sind damit nahezu identisch wie im $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Weiterhin zeigt der Vergleich, daß in beiden Strukturen ein O-Atom einer OH-Gruppe {O(4)} in die Koordination einbezogen ist {im $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2$ O(5)}. Insgesamt sind im $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ sieben SO_4 -Tetraeder in die Bildung eines SrO_9 -Polyeders einbezogen. Die SrO_9 -Polyeder sind in y-Richtung über O(1) und O(5) kantenverknüpft. Diese Polyederketten sind in der xy-Ebene über O-S-O-Brücken zu Schichten verbunden (Abb. 3). Die Schichten folgen im Abstand von c aufeinander und werden durch H-Brücken verbunden.

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem wird über vier verschiedene Wasserstoffbrücken gebildet, die mit Donor-Akzeptor-Abständen von 2,56 bis 2,64 Å alle im Bereich mittelstarker Wechselwirkung liegen (Tab. IV). S(3)-Tetraeder sind über

Abb. 4. Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystems in der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$: zwei Ketten aus S(1)/S(3)- bzw. S(1')/S(3')- werden über S(2)- bzw. S(2')-Tetraedern zu abgeflachten Zylindern vernetzt.

die Donoren O(11)-H(3) und O(12)-H(4) mit S(1)-Tetraedern verbunden (Abb. 4). Dabei fungiert O(3) als Doppelakzeptor, so daß sich Zick-Zack-Ketten ergeben, die in x-Richtung orientiert sind. Desweiteren sind S(1)- und S(2)-Tetraeder über O(4)-H(1) ··· O(6) sowie S(2)- und S(3)-Tetraeder über O(8)-H(2) ··· O(10) miteinander verbrückt. Es ergibt sich ein nur über SrO_9 -Polyeder verbundenes H-Brückensystem in Form von abgeflachten Zylindern, die entlang x orientiert sind. Abb. 4 zeigt einen Schnitt durch einen Zylinder in der yz-Projektion.

Die Geometrie des Systems der Wasserstoffbrücken zeigt eine hohe Variabilität. In Verbindungen des Typs MHSO_4 , die alle ein gleiches Verhältnis H^+ zu SO_4^{2-} von 1 aufweisen, sind sowohl einfache Zick-Zack-Ketten (CsHSO_4 [18]) als auch geschlossene Dimere ($\beta\text{-NaHSO}_4$ [19]) bestimmt worden. In der Struktur von KHSO_4 [20] liegen diese beiden Verknüpfungsarten der SO_4 -Tetraeder nebeneinander vor. Bei einem $\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis von 4/3 variiert ein Grundmotiv - Kettenbildung - in verschiedener Weise. Während in der Struktur von $\text{Na}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [12] H_2SO_4 -Moleküle seitlich an Ketten angebunden sind, werden im $\text{Li}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [21] Ketten miteinander zu Schichten verbunden. Im $\text{Sr}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ sind Schichten zu einer Art geschlossener, abgeflacht zylindrischer Oberfläche aufgerollt.

Die gefundenen Abweichungen in der Zusammensetzung von Hydrogensulfat-Dihydrogensulfaten in der Reihe Mg-Ca-Sr-Ba können auf folgende Weise erklärt werden. In der Mg- und Ca-Verbindung sind die Metalle verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die MO_6 -Oktaeder treten isoliert voneinander auf, d.h. die koordinierten O-Atome gehören zu sechs verschiedenen SO_4 -Tetraedern. Mit zunehmendem Ionenradius für Sr und Ba ist eine erhebliche Erhöhung der Koordinationszahl zu erwarten. Dabei sind verschiedene Wege zur Einbeziehung weiterer O-Atome in die Koordinationssphäre des Metallatoms möglich:

a) durch O-Atome zusätzlicher Dihydrogensulfatmoleküle (H_2SO_4), b) durch gemeinsame Koordination derselben O-Atome durch mehrere Metallatome und seltener c) durch Einbeziehung von OH-Gruppen. Während für Mg und Ca mit KZ = 6 nur eine Koordination nach a) festzustellen ist, sind für Sr und Ba mehrere Varianten gleichermaßen möglich. Dabei wird die Erhöhung der KZ im Fall von Sr entsprechend der Variante b) und c) realisiert, so daß die Koordination von nur einem H_2SO_4 -Molekül ausreichend ist. Im Unterschied dazu werden in der Ba-Verbindung die Varianten a) und b) gefunden.

-
- [1] E. Kemnitz, S. Trojanov, H. Worzala, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30**, 629 (1993).
 - [2] S. Trojanov, B. Merinov, I. Werin, E. Kemnitz, D. Hass, *Kristallographija* **35**, 852 (1990).
 - [3] E. Kemnitz, D. Hass, H. Worzala, S. Trojanov, V. Rybakov *Z. Anorg. Allg. Chem.* **576**, 179 (1989).
 - [4] E. Kemnitz, C. Werner, A. Stiewe, H. Worzala, S. Trojanov, *Z. Naturforsch.* **51b**, 14 (1996).
 - [5] M. Simonov, S. Trojanov, W. Gauk, *Kristallographija* **33**, 1520 (1988).
 - [6] J. Kendall, A. W. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 979 (1921).
 - [7] T. Garside, *Chem. News J. Phys. Sci.* **31**, 245 (1875).
 - [8] F. Bergius, *Z. Phys. Chem.* **72**, 355 (1910).
 - [9] G. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen (1986).
 - [10] G. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen (1993).
 - [11] C. Werner, S. Trojanov, H. Worzala, E. Kemnitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 337 (1996).
 - [12] S. Trojanov, C. Werner, E. Kemnitz, H. Worzala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1617 (1995).
 - [13] E. Kemnitz, C. Werner, H. Worzala, S. Trojanov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1075 (1995).
 - [14] C. Werner, S. Trojanov, E. Kemnitz, H. Worzala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 380 (1996).
 - [15] S. Trojanov, M. Simonov, E. Kemnitz, D. Hass, M. Kammler *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **288**, 1376 (1986).
 - [16] E. Sonneveld, J. Visser, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1975 (1979).
 - [17] M. Simonov, S. Trojanov, E. Kemnitz, D. Hass, M. Kammler *Kristallographija* **33**, 245 (1988).
 - [18] K. Itoh, T. Ukeda, T. Ozaki, E. Nakamura, *Acta Crystallogr.* **C46**, 358 (1990).
 - [19] E. J. Sonneveld, J. W. Visser, *Acta Crystallogr.* **B34**, 643 (1978).
 - [20] F. Payan, R. Haser, *Acta Crystallogr.* **B32**, 1875 (1976).
 - [21] C. Werner, E. Kemnitz, S. Trojanov, Yu. T. Strutschkov, H. Worzala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 1266 (1995).