Hydrogensulfate mit fehlgeordneten Wasserstoffatomen – Synthese und Struktur von Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ sowie Verfeinerung der Struktur von α -NaHSO₄

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

^a Berlin, Institut für Chemie der Humboldt-Universität

^b Berlin-Adlershof, Institut für Angewandte Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1995.

Professor Gerhard Thiele zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Von Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ konnte die Struktur erstmals bestimmt und für α -NaHSO₄ so verfeinert werden, daß die direkte Bestimmung der Wasserstoffpositionen möglich wurde. Beide Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe P1 mit den Gitterkonstanten a = 6,708(2), b = 6,995(1), c = 7,114(1) Å, α = 75,53(1), β = 84,09(2) und γ = 87,57(2)° (Z = 4) für α -NaHSO₄ sowie a = 4,915(1), b = 7,313(1), c = 8,346(2) Å, α = 82,42(3), β = 86,10(3) und γ = 80,93(3)° (Z = 1) für Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂. Beiden Verbindungen ist gemeinsam, daß fehlgeordnete Wasserstoffpositionen vorliegen.

In der Struktur von α -NaHSO₄ liegen zwei kristallographisch unterschiedliche HSO₄⁻-Tetraeder und zwei verschieden koordinierte Na-Atome vor. Das Wasserstoffbrückensystem läßt sich durch Ketten mit Seitenabzweigungen beschreiben. Die Fehlordnung der H-Atome einer HSO₄-Gruppe nivelliert die Unterschiede zwischen den S-O- und S-OH-Abständen (1,45 und 1,50 Å), während in der geordneten HSO₄-Gruppe die üblicherweise vorliegenden Bindungslängen gefunden werden (1,45 und 1,57 Å).

In der Struktur des Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ treten zwei kristallographisch unterschiedliche SO₄-Tetraeder auf. Dabei gehört eines zu der [H(HSO₄)₂]⁻-Einheit während das zweite das H₂SO₄-Molekül darstellt. Das in der Nähe eines Symmetriezentrums liegende H-Atom verbindet zwei HSO₄-Gruppen mit einem kurzen O···O-Abstand von 2,44 Å. Li liegt in einem Symmetriezentrum und wird durch Sauerstoff von sechs verschiedenen SO₄-Tetraedern schwach verzerrt oktaedrisch koordiniert. Das System der Wasserstoffbindungen läßt sich als Doppelschicht beschreiben.

Hydrogen Sulfates with Disordered Hydrogen Atoms – Synthesis and Structure of $Li[H(HSO_4)_2](H_2SO_4)_2$ and Refinement of the Structure of α -NaHSO₄

Abstract. The structure of Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ has been determined for the first time whereas the structure of α -NaHSO₄ has been refined, so that direct determination of the hydrogen positions was possible. Both compounds crystallize triclinic in the space group P1 with the lattice constants a = 6.708(2), b = 6.995(1), c = 7.114(1) Å, α = 75.53(1), β = 84.09(2) and γ = 87.57(2)° (Z = 4) for α -NaHSO₄ and a = 4.915(1), b = 7.313(1), c = 8.346(2) Å, α = 82.42(3), β = 86.10(3) and γ = 80.93(3)° (Z = 1) for Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂. In both compounds there are disordered hydrogen positions.

In the structure of α -NaHSO₄ there are two crystallographically different HSO₄⁻ tetrahedra and two different coordinated Na atoms. The system of hydrogen bonds can be described by chains in [0-11] direction. The disordering of the H atoms reduces the differences between the S—O and S—OH distances (1.45 and 1.50 Å) while in the ordered HSO₄ unit "regular" bond lengths are observed (1.45 und 1,57 Å).

In the structure of Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ there are two crystallographically different SO₄-tetrahedra. The first one belongs to the [H(HSO₄)₂]⁻ unit while the second one represents H₂SO₄ molecules. The H atom which is located nearby the symmetry centre and connects two HSO₄ units by a short O···O distance of 2.44 Å. Li is located on a symmetry centre and is slightly distorted octahedrally coordinated by oxygen atoms of six different SO₄ tetrahedra. The system of hydrogen bonds can be regarded as consisting of double layers parallel to the xy-plane.

Keywords: Hydrogen sulfate of sodium and lithium; synthesis; crystal structure; disordered hydrogen atoms

1 Einleitung

Hinsichtlich der Protonenleitfähigkeit sind Verbindungen, die Phasenübergänge zeigen und fehlgeordnete Wasserstoffpositionen in ihrer Struktur aufweisen, von besonderem Interesse. Einige Vertreter der Substanzklassen des Typs $M_3H(XO_4)_2$ und MHXO₄ (M = schwerere Alkalimetalle; X = S, Se) sind wegen ihrer physikalischen Eigenschaften und strukturellen Besonderheiten eingehend untersucht worden [1 – 7]. Für α -NaHSO₄ [8] wurde aus den S—O-Bindungsabständen und durch Vergleich mit der isostrukturellen Verbindung CaHPO₄ [9] auf fehlgeordnete Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur geschlossen, ohne daß die H-Positionen bestimmt werden konnten.

Innerhalb systematischer Untersuchungen der binären Systeme $M_2SO_4/100\%-H_2SO_4$ (M = Li, Na) bei hohem Schwefelsäureanteil konnten in jüngster Zeit zahlreiche Kristallstrukturen bestimmt werden [10-12], in denen derartige Fehlordnungen nicht gefunden wurden. Aus dem Phasendiagramm des Systems Li₂SO₄/H₂SO₄, das durch *Kendall* und *Landon* [13] mittels thermischer Methoden präzise untersucht wurde, ist ersichtlich, daß zusätzlich zu Verbindungen mit einem Li₂SO₄:H₂SO₄-Verhältnis von 1:1 und 1:2 eine weitere Verbindung mit einem Verhältnis 1:7 existieren sollte. Dies konnte durch Einkristallstrukturanalyse nunmehr bestätigt werden. Interessanterweise treten in dieser Verbindung ebenfalls fehlgeordnete Wasserstoffbrückenbindungen auf. Deshalb soll in dieser Arbeit diese Struktur neben der Verfeinerung der Kristallstruktur von α -NaHSO₄ vorgestellt und diskutiert werden.

2 Präparation

Die Synthese beider Verbindungen orientierte sich streng an den Bedingungen, die aus den Phasendiagrammen für die binären Systeme von *Kendall* und *Landon* [13] zu entnehmen sind.

Alle Arbeiten zur Synthese der Titelverbindungen wurden unter Schlenkbedingungen (Ar) ausgeführt, da sowohl 100%-H₂SO₄ als auch die Zielverbindungen hygroskopisch bzw. hydrolyseempfindlich sind.

\alpha-NaHSO₄. 0,22 mol Na₂SO₄ (p. a., Fa. Merck) wurden in 0,78 mol H₂SO₄ suspendiert und bei 120 °C mehrere Tage belassen. Der umgewandelte Bodenkörper wurde durch Filtration bei gleicher Temperatur isoliert. Auf der Oberfläche hatten sich gut ausgebildete, prismatische Einkristalle gebildet.

Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂. 225 mmol Li₂SO₄ (p. a., Fa. Merck) wurden unter Rühren bei 50 °C in 0,23 mol H₂SO₄ gelöst. Um das sehr häufige Ausbleiben der Kristallisation im System $M_2SO_4/100\%$ -H₂SO₄, bedingt durch Unterkühlung, zu umgehen, wurde die klare Lösung mit flüssigem Stickstoff tiefgefroren und anschließend bei 6 °C aufbewahrt. Innerhalb mehrerer

Tabelle 1 Röntgenographische Daten zu den Kristallstrukturanaly	ysen von α -NaHSO ₄ und Li[H(HSO ₄) ₂](H ₂ SO ₄) ₂
---	--

Verbindung	α-NaHSO₄	$Li[H(HSO_4)_2](H_2SO_4)_2$
Molmasse [g/mol]	120,06	398,24
Kristallgröße [mm ³]	0,3×0,2×0,1	0,8×0,5×0,4
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P1 (Nr. 2)	P1 (Nr. 2)
a [Å]	6,708(2)	4,915(3)
b [Å]	6,995(1)	7,314(4)
c [Å]	7,114(1)	8,346(4)
α [Å]	75,53(1)	82,42(5)
β [Å]	84,09(2)	86,10(4)
y [Å]	87,57(2)	80,93(5)
Zellvolumen [Å ³]	321,4(1)	293,3(3)
Zahl der Formeleinheiten	4	1
Dichte _{ber} [g/cm ³]	2,483	2,254
lin. Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	9,7	9,0
Diffraktometer	STADI-4, Graphit-Monochromator	MoK α , Szintillationszähler
Meßbereich [°]	$2 \le 2\theta \le 70$	$2 \le 2\theta \le 70$
Scanart	$\theta/2\theta$ -scan	$\theta/2\theta$ -scan
gemessene Reflexe, R _{int}	5628, 0,0141	2572
davon symmetrieunabhängig	2815	2572
davon beobachtet I > 2σ	2460	2478
Zahl der verfeinerten Parameter	122	114
Absorptionskorrektur	ψ -scan, 6 Reflexe	ψ -scan, 5 Reflexe
$R(I > 2\sigma(I)), R(alle)$	0,0266, 0,0327	0,0371, 0,0378
$wR_2(I > 2\sigma(I), wR_2 \text{ (alle)})$	0,0772, 0,0772	0,1049, 0,1055
GooF	0,982	1,100
Extinktionskoeffizient	0,098(6)	1,01(1)
Restelektronendichte $\Delta \rho_{\min}$ (eÅ ⁻³)	-0,541	-1,063
$\Delta \rho_{\rm max} \ ({\rm e}{\rm \AA}^{-3})$	0,795	0,799

Tage wuchsen aus der aufgetauten Lösung, die nun ausreichend Kristallisationskeime enthielt, Kristalle der Zielverbindung. Die in Form dünner Plättchen anfallende Verbindung ist im Gleichgewicht mit der Mutterlösung bei Temperaturen unterhalb 13,3 °C, dem Schmelzpunkt der Verbindung [13] stabil und liegt oberhalb -10 °C, der Eutektikumstemperatur im System Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂/H₂SO₄, als einzige feste Phase vor.

3 Röntgenographische Untersuchungen

Kristalle von α -NaHSO₄ wurden aufgrund ihrer Hygroskopizität in einer Glove-Box (Inertgas N₂) unter einem Mikroskop ausgewählt und in Glaskapillaren abgeschmolzen. Die Datensammlung zur Einkristallstrukturanalyse (Stadi-4 Stoe, MoK α -Strahlung) erfolgte bei Raumtemperatur an zwei verschiedenen Kristallen. Dies erschien aufgrund der Besonderheit der Struktur – fehlgeordnete Wasserstoffpositionen – geboten. Die erste

Tabelle 2 Atomkoordinaten und Parameter für die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren für die Strukturen von α -NaHSO₄ und Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂. Standardabweichungen in Klammern. Für die H-Atome sind die Platzbesetzungsfaktoren (sof) angegeben

Atom	х	у	Z	U_{eq} [Å ²]	sof
α-NaH	ISO₄				
Na(1)	0,45295(9)	0,29733(8)	0,72119(9)	0,0244(1)	
Na(2)	0,84323(9)	0,1685(1)	0,3325(1)	0,0360(2)	
S(1)	0,38463(4)	0,20589(3)	0,27846(4)	0,01414(7)	
S(2)	0,95711(4)	0,30147(4)	0,78975(4)	0,01647(7)	
O(1)	0,3463(2)	0,3164(1)	0,0634(1)	0,0240(2)	
O(2)	0,4892(1)	0,3427(1)	0,3563(1)	0,0232(2)	
O(3)	0,1913(1)	0,1520(2)	0,3845(1)	0,0254(2)	
O(4)	0,5117(1)	0,0412(1)	0,2540(1)	0,0254(2)	
O(5)	0,8485(2)	0,3336(1)	0,9659(1)	0,0272(2)	
O(6)	0,1138(1)	0,4453(2)	0,7096(2)	0,0299(2)	
O(7)	0,0577(2)	0,1024(1)	0,8329(1)	0,0291(2)	
O(8)	0,8158(2)	0,3039(2)	0,6415(2)	0,0299(2)	
				U _{iso}	
H(1)	0,021(7)	0,054(6)	0,941(6)	0,03(1)	0,5
H(2)	0,292(4)	0,411(4)	0,064(4)	0,049(7)	1,0
H(3)	0,853(8)	0,409(8)	0,539(8)	0,06(2)	0,5
Li[H(I	HSO ₄) ₂](H ₂ SO ₄))2			
Li	0,5	0,5	0,5	0,0206(6)	
S(1)	0,31212(5)	0,27754(4)	0,17987(3)	0.0114(1)	
S(2)	0,03906(5)	0,23521(4)	-0,34029(3)	0,0119(1)	
O(1)	0,4045(3)	0,3543(2)	0,0160(1)	0,0250(2)	
O(2)	0,4020(2)	0,3676(1)	0,3046(1)	0,0174(2)	
O(3)	0,3889(2)	0,0752(1)	0,1967(1)	0,0190(2)	
O(4)	-0,0056(2)	0,3066(2)	0,1829(1)	0,0231(2)	
O(5)	0,1991(2)	0,3807(1)	0,6725(1)	0,0160(2)	
O(6)	-0,1901(2)	0,2773(1)	0,5591(1)	0,0188(2)	
O(7)	-0,0506(2)	0,1679(2)	0,8350(1)	0,0219(2)	
O(8)	0,2246(2)	0,0681(1)	0,5980(1)	0,0190(2)	
				U_{iso}	
H(1)	-0,032(6)	0,394(4)	0,233(3)	0,031(6)	1,0
H(2)	0,162(9)	-0,095(6)	0,147(5)	0,07(1)	1,0
H(3)	0,345(8)	0,022(5)	0,663(5)	0,06(1)	1,0
H(4)	0,60(2)	0,55(1)	-0,02(1)	0,07(3)	0,5

Messung erfolgte bis $2\theta = 64^{\circ}$, die zweite bis $2\theta = 70^{\circ}$. In beiden Fällen wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen, die jedoch die Ergebnisse kaum beeinflußte. Die größere Anzahl von gemessenen Reflexen für die zweite Messung führte jedoch nach der Verfeinerung gegen F² (Strukturlösung mit SHELXS-86 [14], Strukturverfeinerung mit SHELXL-93 [15]) zu etwa 10% kleineren Standardabweichungen der Atomkoordinaten und kann daher nur als unabhängige Bestätigung der gefundenen Fehlordnung angesehen werden. Im weiteren werden die Ergebnisse der Berechnung für die zweite Messung beschrieben. Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit den Literaturdaten zu gewährleisten, wurde die Atomnumerierung der nicht-H-Atome von Visser [8] übernommen, jedoch mit der Achsenbezeichnung nach den gültigen Aufstellungsregeln. Die H-Atome sind entsprechend der isotypen Verbindung CaHPO₄ [9] numeriert.

Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes wurden Kristalle von Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ im kalten Stickstoffstrom mittels Mikroskop ausgewählt und sofort in den kalten N₂-Strom des STADI4-Diffraktometers gebracht. Die Datensammlung erfolgte bei 180 K. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe der Psi-scan-Methode für fünf Reflexe vorgenommen.

In beiden Strukturen wurden alle Wasserstoffpositionen aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und mit individuellen Temperaturfaktoren verfeinert. Aus stöchiometrischen und kristallchemischen Überlegungen wurden einige Wasserstoffatome mit einem Platzbesetzungsfaktor von 0,5 verfeinert. Der Versuch, die Strukturen in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 zu verfeinern, lieferte keine Hinweise auf geordnete Wasserstoffatome, d. h., es wurde keine merkliche Veränderung bezüglich der Wasserstoffverteilung zwischen den Sauerstoffatomen gegenüber der Verfeinerung in P-1 beobachtet. Die Atomkoordinaten und Bindungsabstände sind den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

Tabelle 3 Interatomare Abstände in [Å] in den Strukturen von α -NaHSO₄ und Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂. Standardabweichungen in Klammern

$S-O$ $S(1)-O(1)$ $S(1)-O(2)$ $S(1)-O(3)$ $S(1)-O(4)$ $S(2)-O(5)$ $S(2)-O(6)$ $S(2)-O(7)$ $S(2)-O(8)$ $Li[H(HSO_4)_2](H_2S)$ $Li-O(2)$ $Li-O(5)$ $Li-O(6)$	α -NaHSO ₄ 1,574(1) 1,455(1) 1,446(1) 1,439(1) 1,446(1) 1,456(1) 1,496(1) 1,485(1) SO ₄) ₂ 2×2,121(1) 2×2,192(1) 2×2,080(1)	Li[H(HSO ₄) ₂](H ₂ S 1,478(1) 1,431(1) 1,459(1) 1,542(1) 1,438(1) 1,421(1) 1,539(1) 1,531(1)	5O4)2
α-NaHSO₄			
Na(1)—O(1)	2,500(1)	Na(2)O(2)	2,633(2)
Na(1)O(2)	2,523(1)	Na(2)O(3)	2,395(2)
Na(1)—O(2')	2,478(1)	Na(2)O(3')	2,615(2)
Na(1)—O(4)	2,333(1)	Na(2)O(4)	2,593(2)
Na(1)—O(6)	2,461(2)	Na(2)O(5)	2,572(2)
Na(1)—O(7)	2,974(2)	Na(2)O(6)	2,669(2)
Na(1)—O(8)	2,442(2)	Na(2)O(7)	2,502(2)
		Na(2)O(8)	2,593(2)

4 Diskussion

α -NaHSO₄

Die Kristallstruktur wurde erstmals von Sonneveld und Visser [8] mit einem R-Wert von 0,059 bestimmt. Die Lagen der Wasserstoffatome konnten jedoch nicht ermittelt werden. Aus der Analyse der S-O-Bindungsabstände und durch Vergleich mit der isostrukturellen Verbindung CaHPO₄ [9] konnten jedoch richtige Schlußfolgerungen bezüglich des Aufbaus des Wasserstoffbrückenbindungssystems getroffen werden, was durch unsere Untersuchungen nunmehr bestätigt worden ist. Durch die präzisere Bestimmung ergeben sich jedoch auch grundsätzlich neue Aspekte, die nur durch die Lokalisierung der Wasserstoffatome sichtbar werden. In der Struktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche HSO₄-Tetraeder und zwei verschieden koordinierte Na-Atome (Abb. 1). Die NaO_x-Polyeder sind über Ecken und Kanten verknüpft und bilden auf diese Weise Schichten, die parallel zur xy-Ebene verlaufen. Na(1) hat eine 6 + 1 Koordination mit Na-O-Abständen von 2,33 bis 2,52 Å und 2,97 Å [O(7)], während Na(2) die Koordinationszahl 8 mit Na-O-Abständen von 2,40 bis 2,67 Å aufweist.



Abb. 1 Projektion der Kristallstruktur des (α -NaHSO₄ parallel [100]

Das Wasserstoffbrückenbindungssystem läßt sich durch Ketten bestehend aus S2-Tetraedern mit Seitenabzweigungen aus S1-Tetraedern beschreiben. Diese Ketten verlaufen in der Richtung [0-11] und werden über die fehlgeordnete H-Atome enthaltenden Bindungen O(7)—H(1)···O(7') und O(8)—H(3)···O(6) mit O—O-Abständen von 2,51 Å bzw. 2,69 Å gebildet. Sowohl H(1) als auch H(3) befinden sich in der Nähe von Symmetriezentren und wurden mit einem Platzbesetzungsfaktor von 0,5 verfeinert. Der Abstand zur näch-

sten, symmetrieäquivalenten Wasserstoffposition liegt mit 2,25 A bei O(8)—H(3) \cdots O(6) außerhalb der aus der Literatur bekannten maximal möglichen Entfernung für dynamische Gleichgewichte einer fehlgeordneten Wasserstoffposition [9]. Es liegen demnach zwei verschieden geordnete Mikrobereiche vor, die über den Kristall zu gleichen Anteilen statistisch verteilt sind, wodurch die gefundene Lagefehlordnung der H-Atomlagen begründet wird. Bei O(7)-H(1)···O(7') beträgt dieser Abstand nur 0,78 Å, so daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden möglichen Wasserstoffpositionen nicht ausgeschlossen ist. Wahrscheinlicher ist jedoch auch hier das Vorliegen einer statischen Fehlordnung, weil man annehmen kann, daß innerhalb der Tetraederkette die Wasserstoffpositionen miteinander gekoppelt sind. Die S-O-Bindungsabstände in S(2) widerspiegeln diese ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse für ein HSO4-Tetraeder. Es wurde keine S-O-Bindung mit einem typischen Wert für eine S-OH-Bindung von 1,55 Å gefunden. Jedoch liegen anstelle dessen zwei Bindungen mit Abständen von 1,50 Å [S(2)-O(7)] bzw 1,49 Å [S(2)-O(8)] vor, die damit zwischen den Werten einer S-O- und einer S-OH-Bindungslänge liegen. Dies korreliert sehr gut mit der gefundenen Wasserstoffverteilung und der sich daraus ergebenden halben Akzeptor- und halben Donorfunktion für O(7) sowie der halben Donorfunktion für O(8). Das H(2)-Atom (mit Platzbesetzungsfaktor = 1.0) bildet eine "normale" Wasserstoffbrückenbindung O(1)-H(2)···O(5) mit einem O···O-Abstand von 2,69 Å (Tab 4).

Tabelle 4 Wasserstoffbrückenbindungen in den Strukturen von α -NaHSO₄ und Li[H(HSO₄)₂](H₂SO₄)₂ (D = Donatorsauerstoff, A = Akzeptorsauerstoff). Bindungslängen in [Å], Bindungswinkel in [°]

D-H···A	D···A	D-H	Н∙∙∙А	∠DH···A
α-NaHSO₄				
$O(7) - H(1) \cdots O(7')$	2,507	0,907	1,621	164,8
$O(1) - H(2) \cdots O(5)$	2,693	0,829	1,867	174,8
$O(8) - H(3) \cdots O(6)$	2,678	1,032	1,672	163,4
Li[H(HSO ₄) ₂](H ₂ SO ₄) ₂				
$O(4) - H(1) \cdots O(5)$	2,734	0,798	1,959	163,5
$O(7) - H(2) \cdots O(3)$	2,667	0,815	1,899	156,5
$O(8) - H(3) \cdots O(3')$	2,643	0,833	1,810	178,7
$O(1) - H(4) \cdots O(1')$	2,438	0,678	1,841	147,0

Der prinzipielle Aufbau des Wasserstoffbrückenbindungssystems in α -NaHSO₄ ist bis auf eine Abweichung sehr ähnlich dem im isostrukturellen CaHPO₄ gefundenen. Der Unterschied besteht nur darin, daß im α -NaHSO₄ O(8) als Donor fungiert, während in der Monetitstruktur O(6) aufgrund der kürzeren O(6)—H(3) und längeren P(2)—O(6) Abstände als Donor der Bindung O(6)—H(3) · · · O(8) fungiert.

$Li[H(HSO_4)_2](H_2SO_4)_2$

Die Verbindung ist bemerkenswert, weil sie in der Reihe der bisher bekannten Alkalimetallhydrogensulfate mit einem M₂SO₄/H₂SO₄-Verhältnis von 1:7 am schwefelsäurereichsten ist. Beim Natrium beträgt dieses Verhältnis maximal 1:5 [12], während bei den noch schwereren Alkalimetallen der Wert von 1:3 nicht überschritten wird. In der Struktur (Abb. 2) bilden zwei S1-Tetraeder, verbunden über H(4), eine [H(HSO₄)₂]⁻-Einheit, die bis dahin nicht bekannt war, während die H₂SO₄-Moleküle die S2-Tetraeder darstellen. Das in der Nähe eines Symmetriezentrums liegende H-Atom verbindet zwei HSO4-Gruppen mit einem kurzen O····O-Abstand von 2,44 Å. Li liegt in einem Symmetriezentrum und wird durch Sauerstoffatome, die sechs verschiedenen SO₄-Tetraedern angehören, schwach verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungsabstände betragen $2 \times 2,08$ O(6), $2 \times 2,12$ O(2) und 2×2.19 Å O(5). Die beschriebenen Oktaeder sind nicht unmittelbar miteinander verknüpft. Erwartungsgemäß sind die mittleren Li-O-Abstände deshalb in dieser Struktur mit 2,131 Å länger als in LiHSO₄ (1,951 Å) bzw. $Li_2(HSO_4)_2(H_2SO_4)_2$ (1,938 Å), in denen Li tetraedrisch koordiniert vorliegt.



Abb. 2 Darstellung der Kristallstruktur des Li[H(HSO₄)] in der Projektion parallel [100]

Auch beim Vergleich der Längen der Wasserstoffbrückenbindungen werden diese Unterschiede sichtbar; für H(1) sind längere, für H(2) und H(3) kürzere Bindungen charakteristisch. Das System der Wasserstoffbrückenbindungen läßt sich als Doppelschichten parallel zur xy-Ebene beschreiben, die sich mit einer Translationsperiode von c wiederholen. Die Einzelschichten werden über O(4)— $H(1) \cdots O(5)$, O(7)— $H(2) \cdots O(3)$ sowie O(8)—H(3) · · · O(3') gebildet und liegen bei z = -0.25und 0,25. Wie bereits in den Strukturen der Verbindungen des Typs $M^{II}(HSO_4)_2 \cdot 2H_2SO_4$ (M = Mg, Ca) ge-

funden wurde [16, 17], ist auch hier die Ausbildung von 6^3 -Netzen in dieser Schicht charakteristisch (vgl. Abb. 3).

Diese Schichten sind innerhalb jeder Doppelschicht nur über O(1)—H(4) · · · O(1') miteinander verbunden. Die O···O-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen liegen innerhalb der Schicht bei 2,64 bis 2,73 Å, d.h. im Bindungen, Bereich mittelstarker währenddessen $O(1) \cdots O(1')$ mit einem Abstand von 2,44 Å als sehr starke Wechelwirkung anzusehen ist [18]. H(4) liegt in unmittelbarer Nähe zu einem Symmetriezentrum und wurde mit einem Besetzungsgrad von 0,5 verfeinert. Die symmetrieäquivalente Wasserstoffposition H(4') ist mit einem Abstand von 1,32 Å zu weit für ein dynamisches Gleichgewicht entfernt, deshalb muß auch in diesem Fall die statistisch auftretende Fehlordnung statischer Natur sein. Ein deutlicher Hinweis für das Auftreten dieser Fehlordnung sind wieder die ungewöhnlichen S-O-Bindungsabstände. Während für das HSO₄-Tetraeder ein Abstand mit mehr als 1,53 Å und drei etwa 0,1 Å kürzere erwartet werden sollten, ist der durch Fehlordnung der Wasserstoffposition betroffene S(1)-O(1)-Abstand mit 1,48 Å deutlich differenziert, was für seine Doppelfunktion, sowohl als Akzeptor und Donor zu fungieren, spricht. Im Resultat dieser besonderen Wasserstoffposition H(4) führt die Verbrückung zweier HSO₄-Tetreader zu einer $[H(HSO_4)_2]^-$ -Einheit.



Abb. 3 Darstellung der 6³-Netze in der Kristallstruktur des Li[H(HSO₄)]. Projection parallel [001]

Ähnliche Fehlordnungen in den Wasserstoffpositionen zeigen sich auch in einigen Modifikationen anderer Hydrogensulfate der Zusammensetzung M₃[H(SO₄)₂], in denen starke H-Brückenbindungen mit O · · · O-Abständen zwischen 2,4 und 2,5 Å auftreten wie z.B. für M = Rbmit 2,48 Å bzw. $M = NH_4$ mit 2,54 Å [7].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem International Centre for Diffraction Data für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] M. Endo, T. Kaneko, T. Osaka, Y. Makita, J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 3829
- [2] K. Gesi, J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1979) 886
- [3] M. Ichikawa, S. Sato, M. Komukae, T. Osaka, Acta Crystallogr. C48 (1992) 1569
- [4] B. W. Merinov, A. I. Baranov, L. A. Schuwalov, Kristallographija 35 (1990) 355
- [5] K. Itoh, T. Ukeda, T. Ozaki, E. Nakamura, Acta Crystallogr. C46 (1990) 358
- [6] R. Pepinsky, K. Vedam, Phys. Rev. 117 (1960) 1502
- [7] S. Fortier, M. E. Fraser, R. D. Heyding, Acta Crystallogr. C41 (1985) 1139
- [8] E. J. Sonneveld, J. W. Visser, Acta Crystallogr. B35 (1979) 1975
- [9] M. Catti, G. Ferraris, Acta Crystallogr. B33 (1977) 1223
- [10] E. Kemnitz, C. Werner, H. Worzala, S. Trojanov, Yu. T. Strutschkov, Z. anorg. allg. Chem. 621 (1995) 675
- [11] C. Werner, E. Kemnitz, S. Trojanov, Yu. T. Strutschkov, H. Worzala, Z. anorg. allg. Chem. 621 (1995) 1266
- [12] S. Trojanov, C. Werner, E. Kemnitz, H. Worzala, Z. anorg. allg. Chem. 621 (1995) 1617
- [13] J. Kendall, M. L. Landon, J. Am. Soc. 42 (1921) 2131

- [14] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen 1986
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen 1993
- [16] E. Kemnitz, D. Hass, H. Worzala, S. I. Trojanov,
 V. B. Rybakov, Z. anorg. allg. Chem. 576 (1989) 179
- [17] S. I. Trojanov, B. W. Merinov, I. P. Werin, E. Kemnitz, D. Hass, Kristallographija 35 (1990) 852
- [18] I. Olovsson, P.-G. Jönnson in: The Hydrogen Bond (P. Schuster et al., Eds.) North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1976, Vol. II, S. 393

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. E. Kemnitz, Dr. S. Trojanov, Dipl.-Chem. C. Werner Institut für Chemie, Humboldt-Universität Hessische Str. 1/2 D-10115 Berlin

Prof. Dr. H. Worzala Institut für Angewandte Chemie Rudower Chaussee 5, Haus 4.1 D-12484 Berlin