



BaC₄O₄ - Ein kristallwasserfreies Erdalkaliquadrat mit dreidimensionaler Gerüststruktur und schichtartiger Trennung von Kationen und Anionen

Roberto Köferstein, Christian Robl

► To cite this version:

Roberto Köferstein, Christian Robl. BaC₄O₄ - Ein kristallwasserfreies Erdalkaliquadrat mit dreidimensionaler Gerüststruktur und schichtartiger Trennung von Kationen und Anionen. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2003, 629 (3), pp.371-373. 10.1002/zaac.200390061 . hal-02004576

HAL Id: hal-02004576

<https://hal.science/hal-02004576>

Submitted on 1 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

BaC₄O₄ — An Alkaline-Earth Squarate Free from Water of Crystallization with Three-dimensional Framework Structure Featuring a Layer-like Separation of Cations and Anions

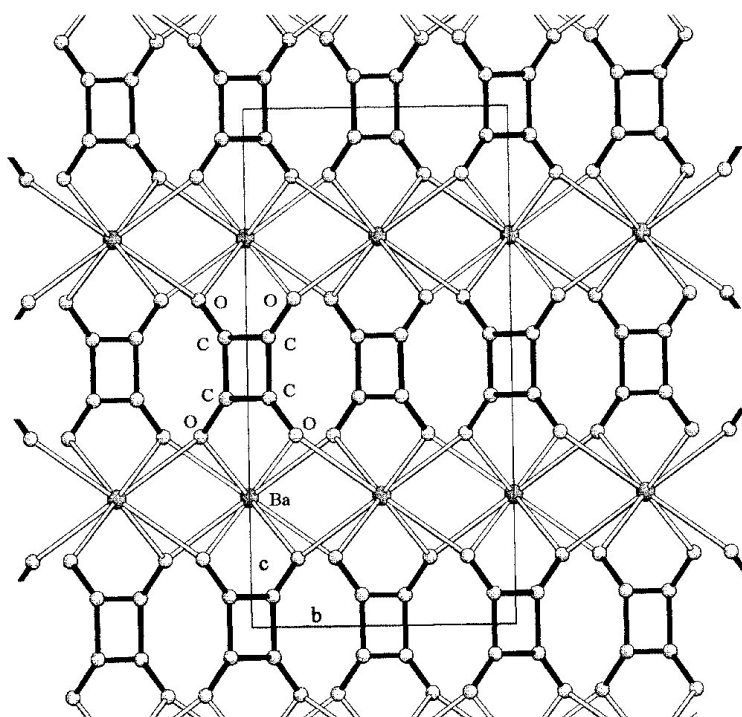
R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 371–373.

DOI: 10.1002/zaac.200390061

Abstract

Colourless single crystals of BaC₄O₄ have been obtained from aqueous solution at 80 °C. BaC₄O₄ is stable in air up to 490 °C. BaCO₃ is formed by further increase of temperature. BaC₄O₄ crystallizes in the tetragonal space group I4/mcm (nr. 140) with $a=635.95(5)$, $c=1240.77(13)$ pm, $Z=4$. Ba²⁺ is coordinated by eight oxygen atoms of the squarate dianions; Ba—O 276.1(1) pm. The coordination polyhedron is a distorted, square anti-prism. The squarate dianions occupy crystallographic mirror planes and possess approximately 4/mmm symmetry; C—C 145.7(5) and 146.5(5) pm, C—O 125.9(3) pm. A layer-like separation between the cations and anions exists with respect to the [001] direction.



BaC₄O₄ Ein kristallwasserfreies Erdalkaliquadrat mit dreidimensionaler Gerüststruktur und schichtartiger Trennung von Kationen und Anionen

Roberto Köferstein und Christian Robl*

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Professor Hartmut Bärnighausen zum 70. Geburtstag gewidmet

BaC₄O₄ An Alkaline-Earth Squarate Free from Water of Crystallization with Three-dimensional Framework Structure Featuring a Layer-like Separation of Cations and Anions

Abstract. Colourless single crystals of BaC₄O₄ have been obtained from aqueous solution at 80 °C. BaC₄O₄ is stable in air up to 490 °C. BaCO₃ is formed by further increase of temperature. BaC₄O₄ crystallizes in the tetragonal space group I4/mcm (nr. 140) with $a = 635.95(5)$, $c = 1240.77(13)$ pm, $Z = 4$. Ba²⁺ is coordinated by eight oxygen atoms of the squarate dianions; Ba-O 276.1(1) pm. The coordination polyhedron is a distorted, square anti-prism.

The squarate dianions occupy crystallographic mirror planes and possess approximately 4/mmm symmetry; C-C 145.7(5) and 146.5(5) pm, C-O 125.9(3) pm. A layer-like separation between the cations and anions exists with respect to the [001] direction.

Keywords: Barium squarate; Coordination polymer

Quadratsäure zählt zu den sogenannten Oxokohlenstoffsäuren mit der allgemeinen Formel C_nO_nH₂. Das resonanzstabilisierte Quadratdianion C₄O₄²⁻ bietet sich als anionischer Baustein zum Aufbau von Koordinationspolymeren mit verschiedenartigen Vernetzungsmustern an [1-9], wobei es sich durch besondere koordinationschemische Flexibilität auszeichnet. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der Summenformel des Quadrats und seiner Kristallstruktur besteht nicht. Selbst formelgleiche Verbindungen können unterschiedliche Strukturtypen haben. So sind Erdalkaliquadrate der Zusammensetzung EAC₄O₄·3H₂O (EA Be, Sr, Ba) bekannt, die miteinander wenig strukturelle Verwandtschaft aufweisen und durch geringe Kristallsymmetrie gekennzeichnet sind [10-15]. BaC₄O₄ konnte kristallwasserfrei aus wässriger Lösung hergestellt werden und hat vergleichsweise hohe Kristallsymmetrie.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur des BaC₄O₄ weist hohe Symmetrie auf. Ba²⁺ besetzt die vierzählige spezielle Punktlage 4a der Raumgruppe I4/mcm mit der Punktgruppensymmetrie 422. Ba²⁺ ist von acht Sauerstoffatomen aus den Quadratdianionen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas umgeben, wobei die quadratischen Basisflächen um einen Winkel von 31.7 ° gegeneinander verdreht sind (Abb. 1). Der Ba-O-Abstand beträgt 276.1(1) pm (Tab.1),

woraus sich nach der Methode von Brown [16] eine Bindungsordnung von 2.21 ergibt, die etwa 10% über dem Erwartungswert liegt. Der kürzeste Ba²⁺-Ba²⁺-Abstand mißt 449.68(4) pm und liegt damit etwa 3% über dem Ba-Ba-Abstand in metallischem Barium (435 pm, A2-Typ).

Das Sauerstoff- und das Kohlenstoffatom des Quadratdianions besetzen die spezielle sechszählige Punktlage 16 l der Raumgruppe I4/mcm. Es resultiert daraus ein auf einer kristallographischen Spiegelebene gelegenes und somit planares C₄O₄²⁻-Ion mit C-C-Bindungslängen, die sich im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze nicht voneinander unterscheiden (145.7(5) und 146.6(5) pm, Tab. 1). Dies und die C-O-Bindungslänge von 125.9(3) pm sprechen für eine Delokalisierung des π -Elektronensystems. Die O-C-Bindungswinkel weichen nur wenig von 135 ° ab (134.17(13) und 135.83(13) °, Tab. 1), so daß das C₄O₄²⁻-Ion in guter Näherung der Punktsymmetriegruppe 4/mmm zugeordnet werden kann. Die Sauerstoffatome des C₄O₄²⁻ stehen mit jeweils drei Bindungspartnern (1x C, 2x Ba²⁺) ähnlich wie in Ag₂C₄O₄ (1x C, 2x Ag) [8] in Kontakt.

Die Ba²⁺- und C₄O₄²⁻-Ionen bilden eine dreidimensionale Struktur mit schichtartiger Trennung der Kationen und Anionen in [001] Richtung (Abb. 1). Die mit C₄O₄²⁻-Ionen besetzten Schichten zeigen ...ABAB...-Stapelung, wobei die Ebenen der Anionen in benachbarten Schichten senkrecht zueinander orientiert sind (Abb. 2).

Die C-C- und C-O-Bindungslängen (C-O 124.4(1) 125.5(1), C-C 145.6(1) 147.7(1) pm [15]) in BaC₄O₄·3H₂O, differieren nur wenig und entsprechen weitgehend denen in BaC₄O₄, obgleich die Koordination der Sauerstoffatome des C₄O₄²⁻-Ions im Bariumquadrat Trihydrat sehr ungleichmäßig ist. Dabei sind zwei Sauerstoffatome des Anions jeweils mit einem Ba²⁺, eines mit zwei Ba²⁺ und das vierte gar nicht mit Ba²⁺ verbunden (Ba-O 271.3(1)

* Prof. Dr. Christian Robl Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Str. 6 8
D-07743 Jena
Fax: 49 (0)3641 948152 e-mail: crr@uni-jena.de

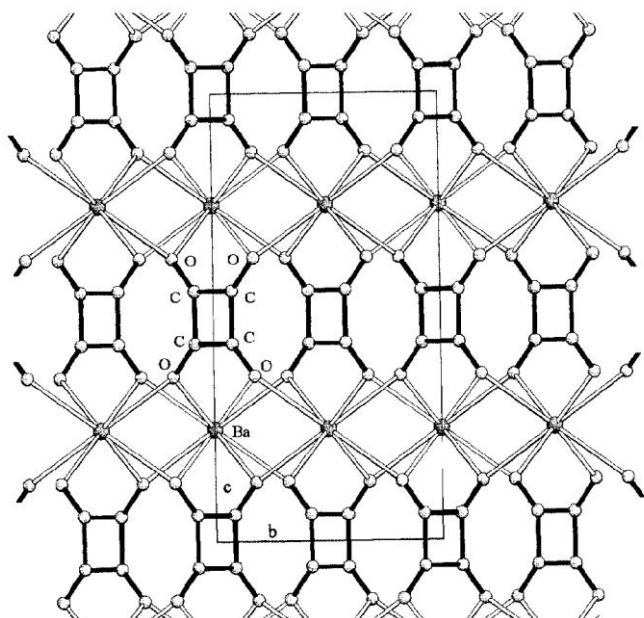


Abb. 1 Blick entlang [100]: Ba^{2+} wird von den Sauerstoffatomen der $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Ionen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Es resultiert ein dreidimensional unendlicher Verband aus Ba^{2+} -Ionen und $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Ionen. In [001] Richtung sind Kationen und Anionen schichtartig voneinander separiert.

Tabelle 1 Interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °)

Ba- O	276,1(1)	Ba - Ba	449,68(4)
O- Ba- O	153,28(7)		115,65(6)
	84,68(7)		73,53(3)
			70,97(6)
C- C	145,7(5)		146,6(5)
C- O	125,9(3)		
C- C- C	90		
O- C- C	134,17(13)		135,83(13)

285,2(1) pm [15]). Eine Neutronenbeugungsanalyse [15] bestätigte, daß diese ungleichmäßige Umgebung durch Ba^{2+} im Trihydrat durch Protonen aus Wasserstoffbrückenbindungen kompensiert wird. So tritt das nicht an Ba^{2+} gebundene Sauerstoffatom des An-ions als Protonenakzeptor in drei Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die jeweils mit einem Ba^{2+} koordinierten Quadrat-Sauerstoffatome sind an je einer Wasserstoffbrücke beteiligt, während das mit zwei Ba^{2+} in Kontakt stehende Sauerstoffatom des $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ an keiner der Wasserstoffbrückenbindungen teilnimmt.

Experimentelles

Einkristalle von BaC_4O_4 wurden durch Kristallisation in wässriger Lösung erhalten. Dazu wurden 10 ml einer 0.1 M Natriumquadrat-Lösung erhitzt und mit 10 ml einer 1 M Bariumnitrat-Lösung sowie 20 ml Wasser versetzt. Die Mischung wurde bei 80 °C stehen gelassen. Nach 48 h bildeten sich farblose Kristalle von BaC_4O_4 .

Das IR-Spektrum von BaC_4O_4 zeigt die für das Quadratdianion typischen Absorptionsbanden. Eine scharfe Bande bei 1088 cm^{-1} kann der C-C-Streckschwingung zugeordnet werden. Die C-O-Streckschwingung verursacht eine Absorption bei 1451 cm^{-1} . Nach der Methode von Siebert [17] errechnet sich hieraus die

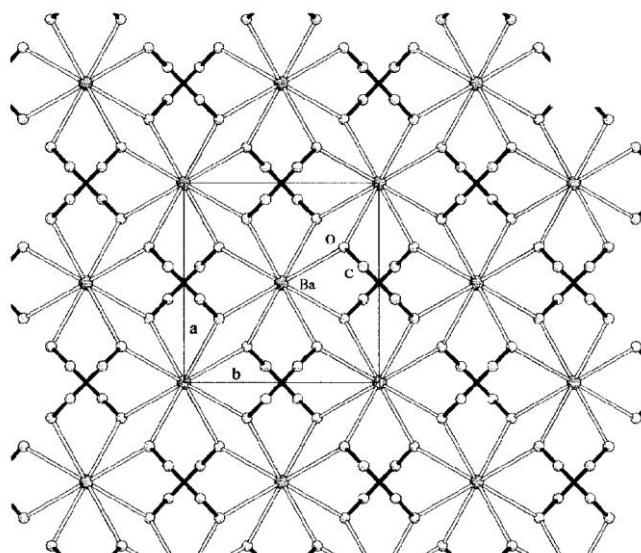


Abb. 2 Blick auf (001): Die $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Ionen sind entlang kristallographischer Spiegelebenen ausgerichtet. Die aus Anionen gebildeten Schichten sind in ...ABAB... Folge in [001] Richtung gestapelt. Die Ebenen von Anionen benachbarter Schichten stehen senkrecht zueinander.

Tabelle 2 Kristallographische Daten für BaC_4O_4

Summenformel	BaC_4O_4
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mcm (Nr. 140)
Gitterkonstanten	a= 635,95(5) pm c= 1240,77(13) pm
Elementarzellvolumen	0,50181(8) nm ³
Formeleinheiten in der EZ	Z=4
Molmasse	249,38 g/mol
berechnete Dichte	3,301 Mg/m ³
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	MoK α
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient	7,832 mm ⁻¹
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0,53/0,57
Meßtemperatur	293 K
Meßmodus	ω -scan
Kristallabmessungen	0,08 mm x 0,08 mm x 0,20 mm
θ -Bereich	3,25 26,97°
F(000)	448
Oktanten	Vollkugel
gemessene Reflexe	1962
davon symmetrieunabhängig	163
R_{int}	0,0235
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-LS mit F ²
Extinktionskoeffizient	0,0055(6)
Residualwerte (alle Daten)	R ₁ 0,0112 wR ₂ 0,0258
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese	515/ 363 e/nm ³
Programm	SHELXTL [18]

Bindungsordnung der C-O-Bindung zu 1,4. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den röntgenstrukturanalytischen Ergebnissen, die wie bei anderen Metallquadraten eine Delokalisierung des π -Elektronensystems ausweisen.

BaC_4O_4 wurde thermoanalytisch in einer Netzsch STA 429-Ap-paratur an Luft im Temperaturbereich von 25 800 °C untersucht. Die Verbindung erwies sich bis zu einer Temperatur von etwa 490 °C als stabil. Bei weiterer Temperaturerhöhung erfolgte ein exothermer Vorgang, der bei 620 °C abgeschlossen und mit einem

Tabelle 3 Atomkoordinaten und Koeffizienten ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) des anisotropen Temperaturfaktors für BaC_4O_4

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{eq}
Ba	0	0	0.25	11(1)	11(1)	11(1)	0	0	0	11(1)
O	0.1791(2)	0.3209(2)	0.1315(1)	16(1)	16(1)	14(1)	4(1)	4(1)	0(1)	16(1)
C	0.0815(3)	0.4185(3)	0.0587(2)	10(1)	10(1)	13(1)	0(1)	0(1)	3(1)	11(1)

Gewichtsverlust von 16% verbunden war. Im festen Rückstand konnte BaCO_3 (Witherit) röntgenographisch als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

In Tabelle 2 sind die Angaben zur Kristallstrukturbestimmung zusammengefaßt. Die Atomparameter können der Tabelle 3 entnommen werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 412830, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats erhältlich.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2589.
[2] J. A. C. van Ooijen, I. Reedijk, A. C. Spek, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1184.
[3] A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1329.

- [4] A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1333.
[5] C. Robl, W. F. Kuhs, *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 15.
[6] C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1341.
[7] C. Robl, A. Weiss, *Mat. Res. Bull.* **1987**, 22, 373.
[8] C. Robl, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 546, 161.
[9] J.-C. Trombe, J.-C. Petit, A. Gleizes, *New J. Chem.* **1988**, 12, 197.
[10] C. Robl, D. Kinkeldey, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 931.
[11] C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1490.
[12] C. Robl, V. Gnutzmann, A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 187.
[13] C. Robl, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 99.
[14] C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1485.
[15] C. Robl, W. F. Kuhs, *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 172.
[16] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr.* **1976**, B24, 63.
[17] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 273, 170.
[18] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.