

Die Kristallstruktur von Gadolinium-(III)-hydrogensulfat $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$

Crystal Structure of Gadolinium-(III)-hydrogensulfate $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$

Hans-Ulrich Hummel*, Petra Joeg, Gerhard Pezzei, Alexander Wolski

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen

Z. Naturforsch. **49b**, 347–349 (1994); eingegangen am 23. September 1993

Gadolinium-(III)-hydrogensulfate, Preparation, Crystal Structure

$\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$ is obtained on treatment of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ in conc. H_2SO_4 in closed vessels at 200 °C. The extremely moisture-sensitive crystals belong to the orthorhombic space group Pbc_a. Lattice constants are $a = 12.080(8)$, $b = 9.574(8)$, $c = 16.513(8)$ Å and $Z = 8$.

Gadolinium is coordinated by eight oxygen atoms of the hydrogensulfate ligands forming a distorted square antiprism. There are three different HSO_4^- anions within the structure. One of them is coordinated with two Gd atoms while two HSO_4^- anions bridge three Gd atoms. The Gd–O bond lengths vary in the range of 2.334(6)–2.423(5) Å.

Über Gadoliniumsulfat liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die stark voneinander abweichen. Die einzige strukturelle Beschreibung existiert bislang über das Octahydrat $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, das wir im Rahmen unserer Untersuchungen näher charakterisieren konnten [1].

Das Octahydrat kann unter Inertatmosphäre entwässert werden, wodurch das wasserfreie Sulfat amorph anfällt [2, 3]. Ein Pulverdiagramm wird ab 500 °C erhalten [4], wobei zwischen 550 °C und 650 °C eine Phasenumwandlung beobachtet wird, die der Umwandlung einer Tief- in eine Hochtemperaturmodifikation, $\beta\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \alpha\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, zugeordnet werden kann [5]. Daneben existieren widersprüchliche Angaben über eine kubische Modifikation von $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, die bei der Entwässerung des Octahydrats bei 300 °C entstehen soll [6]. Nach unseren Untersuchungen [1] schließt sich an die Entwässerung von $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ die Bildung von amorphem $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ an. Das Existenzgebiet von $\beta\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ erstreckt sich bis ca. 740 °C, bei weiterer Temperaturerhöhung bildet sich $\alpha\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, das bis ca. 850 °C stabil ist. Bei einmal gebildetem $\alpha\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ zeigt sich auch nach mehreren Monaten keine Rückumwandlung in $\beta\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Phasenumwandlung sollte daher entweder monotrop verlaufen oder die Rücktransformation $\alpha \rightarrow \beta$ stark gehemmt sein.

Bei dem Versuch, $\alpha\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ aus conc. H_2SO_4 umzukristallisieren, wurden Einkristalle erhalten, die der Verbindung $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$ zugeordnet werden konnten.

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$

$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde, wie in [1] beschrieben, dargestellt. Ca. 1 g des Octahydrats wurde in einem Quarzboot in einen Rohofen bei 500 °C im Ar-Strom 5 h getempert. Die Temperatur wurde dann auf 790 °C gesteigert (2 °C/min) und weitere 5 h gehalten. Nach vollständiger Abkühlung im Ar-Strom wurde das mikrokristalline $\alpha\text{-Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ in ein Einschlußgefäß aus Duran-Glas überführt, das zu 2/3 mit conc. H_2SO_4 gefüllt war (Volumen: 10 cm³). Nach Ausfrieren der Suspension wurde evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampulle wurde dann in einem Einschlußrohr bei 200 °C 8 d getempert.

In diesem Zeitraum bildeten sich klare, säulenförmige Kristalle, die unter Ar abgesaugt wurden.

Kristallstrukturbestimmung

Ein geeigneter Kristall der Dimension von 0,06 mm Länge und einem Durchmesser von 0,04 mm wurde unter conc. H_2SO_4 in ein mit conc. H_2SO_4 gefülltes Lindemann-Röhrchen präpariert und abgeschmolzen. Zur Ermittlung und Verfeinerung der Gitterkonstanten wurden 58 Reflexe im Winkelbereich $11^\circ \leq \theta \leq 13^\circ$ in 8 settings gemessen (Philips PW 1100 Diffraktometer, AgK α -Strahlung, Graphitmonochromator) $a = 12,080(8)$, $b = 9,574(8)$, $c = 16,513(8)$ Å, $V = 1909,9(2)$ Å³. Um eine Kristallzersetzung während der Messung zu berücksichtigen, wurden 6 Standardreflexe nach

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. Hans-Ulrich Hummel.

Tab. I. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$.

Atom	x	y	z	Ueq (Å ²)
Gd	0,3926(1)	0,1644(1)	0,7298(1)	0,010(1)
S(1)	0,5152(2)	-0,0982(2)	0,6004(1)	0,014(1)
O(11)	0,4388(4)	0,0080(6)	0,6267(3)	0,021(2)
O(12)	0,6106(5)	-0,0395(6)	0,5605(3)	0,026(2)
O(13)	0,4530(5)	-0,1855(5)	0,5354(3)	0,026(2)
O(14)	0,5416(5)	-0,1996(5)	0,6617(3)	0,024(2)
S(2)	0,6354(2)	0,0140(2)	0,8427(1)	0,013(1)
O(21)	0,5543(4)	0,0563(5)	0,7825(3)	0,021(2)
O(22)	0,5754(5)	0,0191(6)	0,9261(3)	0,025(2)
O(23)	0,6685(4)	-0,1294(5)	0,8333(3)	0,018(2)
O(24)	0,7282(4)	0,1085(5)	0,8463(3)	0,016(2)
S(3)	0,6580(2)	0,3280(2)	0,6625(1)	0,013(1)
O(31)	0,5475(4)	0,2721(5)	0,6606(3)	0,018(2)
O(32)	0,6845(4)	0,3573(6)	0,5721(3)	0,021(2)
O(33)	0,7398(4)	0,2311(6)	0,6894(3)	0,021(2)
O(34)	0,6673(5)	0,4575(5)	0,7049(3)	0,025(2)

Tab. II. Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$.

Gd–O(11)	2,334(6)	O(11)–Gd–O(21)	78,0(2)
Gd–O(21)	2,376(5)	O(11)–Gd–O(31)	75,2(2)
Gd–O(31)	2,423(5)	O(11)–Gd–O(14)	146,0(2)
Gd–O(14)	2,353(6)	O(11)–Gd–O(23)	106,9(2)
Gd–O(23)	2,351(5)	O(11)–Gd–O(24)	71,0(2)
Gd–O(24)	2,410(5)	O(21)–Gd–O(31)	73,9(2)
Gd–O(33)	2,365(5)	O(21)–Gd–O(14)	71,6(2)
Gd–O(34)	2,369(5)	O(21)–Gd–O(23)	141,8(2)
		O(21)–Gd–O(23)	88,8(2)
		O(31)–Gd–O(14)	82,1(2)
		O(31)–Gd–O(23)	71,1(2)
		O(31)–Gd–O(24)	119,0(2)
S(1)–O(11)	1,441(6)	O(11)–S(1)–O(12)	112,0(4)
S(1)–O(12)	1,441(6)	O(11)–S(1)–O(13)	106,1(3)
S(1)–O(13)	1,554(6)	O(12)–S(1)–O(13)	106,2(3)
S(1)–O(14)	1,438(6)	O(11)–S(1)–O(14)	114,0(3)
		O(12)–S(1)–O(14)	114,1(3)
		O(13)–S(1)–O(14)	103,3(3)
S(2)–O(21)	1,453(6)	O(21)–S(2)–O(22)	106,4(3)
S(2)–O(22)	1,556(6)	O(21)–S(2)–O(23)	112,3(3)
S(2)–O(23)	1,438(5)	O(22)–S(2)–O(23)	104,8(3)
S(2)–O(24)	1,442(5)	O(22)–S(2)–O(24)	112,2(3)
		O(22)–S(2)–O(24)	107,8(3)
		O(23)–S(2)–O(24)	112,8(3)
S(3)–O(31)	1,438(5)	O(31)–S(3)–O(32)	103,8(3)
S(3)–O(32)	1,551(6)	O(31)–S(3)–O(33)	114,1(3)
S(3)–O(33)	1,427(6)	O(32)–S(3)–O(33)	105,9(3)
S(3)–O(34)	1,429(6)	O(31)–S(3)–O(34)	114,0(3)
		O(32)–S(3)–O(34)	107,3(3)
		O(33)–S(3)–O(34)	110,9(3)
O(13)–O(22)	2,92(1)		
O(13)–O(32)	2,93(1)		
O(32)–O(12)	2,67(1)		
O(22)–O(32)	2,99(1)		

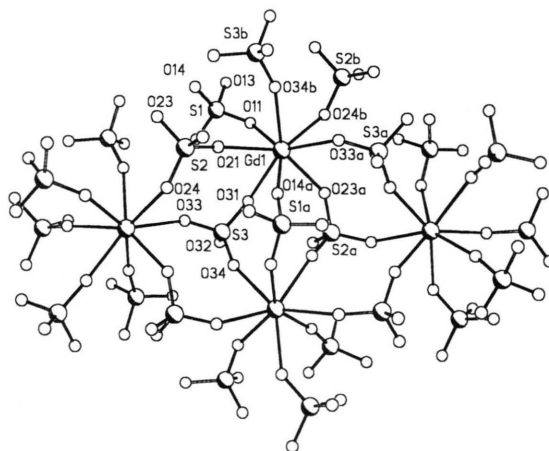
jeweils 100 Reflexen periodisch abgetastet, max. Intensitätsabfall 3%. Die Messung der halben Kugel erfolgte im ω -Scan mit einer variablen Scangeschwindigkeit zwischen 1 und 3° min⁻¹ in ω und einer Scanbreite von 1,0°, Meßbereich $6 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, hkl -Bereich $\pm 14, \pm 11, -20$. Insgesamt wurden 6849 symmetrieabhängige Reflexe gemessen, 1818 symmetrieunabhängige Reflexe mit $R_{\text{int}} = 0,048$. Zur Verfeinerung wurden 1565 beobachtete Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ verwendet ($\mu = 7,67 \text{ mm}^{-1}$, $d_x = 3,12 \text{ g cm}^{-3}$, $F_{000} = 1688$) [7]. Die Bestimmung der Raumgruppe (Pbca) erfolgte durch die systematischen Auslöschungen, die Modellfindung mit direkten Methoden [8]. Die Verfeinerung der verschiedenen Parameter wurde nach den Methoden der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt (145 Parameter, alle Atome anisotrop, Wasserstoffatome nicht bestimmt, $\Delta\rho_{\text{max, min}} = 1,47; -2,49 \text{ e Å}^{-3}$) [9], empirische Absorptionskorrektur [10], $R = 0,037$, $R_w = 0,044$.

Diskussion

Tab. I enthält die Atomlagen und thermischen Auslenkungsparameter der Atome, Tab. II wichtige Bindungslängen und Winkel.

Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt der Struktur von $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$. Wie man erkennt, verbrückt Anion 1 über O(11) und O(14) zwei Gd-Atome, die Anionen 2 und 3 verbrücken je drei Gd-Atome, wodurch ein vernetzter dreidimensionaler Verbund entsteht.

Gd ist insgesamt von acht Sauerstoffen der HSO_4 -Liganden in Form eines verzerrt-quadrati-

Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$.

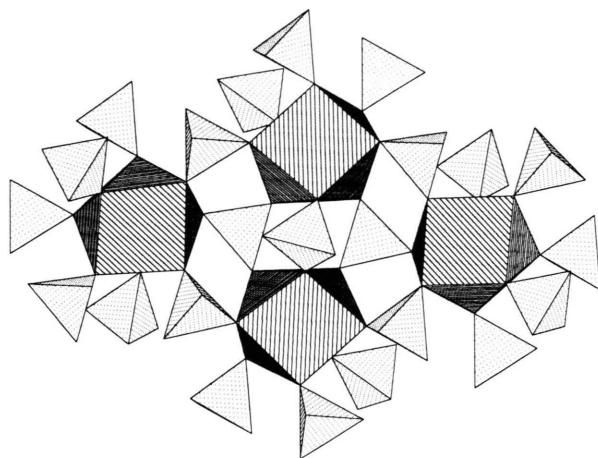


Abb. 2. Das Polyedernetzwerk der Struktur von $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$. Die Hydrogensulfatanionen sind als Tetraeder stilisiert.

schen Antiprismas umgeben; eine Polyederverknüpfung ist in Abb. 2 dargestellt. Die Gd–O-Bindungslängen liegen im engen Bereich 2,33–

2,42 Å und entsprechen damit Werten, die auch in $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gefunden wurden [1].

Obwohl die Wasserstoffpositionen kristallographisch nicht bestimmt werden konnten, deuten die pro Anion jeweils deutlich elongierten S–O-Bindungslängen auf die Position der O–H-Gruppe. Verbindungen mit Hydrogensulfat zeichnen sich überwiegend durch Wasserstoffbrücken aus, wobei die Anionen in cyclische Systeme oder in Kettenstrukturen involviert sind [12]. So werden Kettenstrukturen in NH_4HSO_4 gefunden und Ketten neben zentrosymmetrischen Dimeren in KHSO_4 [13, 14]. In der vorliegenden Struktur deutet nur der kurze Abstand O(32)–O(12) von 2,67 Å auf das Vorliegen einer starken Wasserstoffbrückenbindung, wobei in Hydrogensulfaten OH–O-Abstände in der Regel im Bereich 2,51–2,63 Å angesiedelt sind [13–15]. $\text{Gd}(\text{HSO}_4)_3$ wird also nur in einem geringen Ausmaß durch H-Brückenbindungen stabilisiert, was sich makroskopisch auch in einer extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung äußert.

- [1] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, P. Joeg, G. Pezzeri, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 805 (1993).
- [2] J. W. Haynes, J. J. Brown (Jr.), J. Electrochem. Soc. **115**, 1060 (1968).
- [3] B. G. Samartsev, A. N. Pokorvski, L. M. Kovba, Russ. J. Inorg. Chem. **22**, 1476 (1977).
- [4] N. Bukovec, P. Bukovec, J. Siftar, Vestn. Solven. Kem. Drustva **22**, 5 (1975).
- [5] P. A. Degtiarev, A. N. Pokorvski, L. M. Kovba, Ann. Chim. (Paris) **3**, 187 (1978).
- [6] L. L. Zaitseva, V. S. Fl'yashenko, M. I. Konarev, L. M. Konovalov, L. V. Lipis, N. T. Chebotarev, Russ. J. Inorg. Chem. **10**, 961 (1965).
- [7] M. Gomm, PWCOM Vers. 6.6. Universität Erlangen-Nürnberg (1991).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen (1986).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge (1976).
- [10] N. Walker, P. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Hinterlegungsnummer CSD 57912, angefordert werden.
- [12] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5. Auflage, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [13] R. J. Nemes, Acta Crystallogr. **B27**, 272 (1971).
- [14] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, Acta Crystallogr. **B31**, 302 (1975).
- [15] G. Chiari, G. Ferraris, Acta Crystallogr. **B38**, 2331 (1982).