

Alkalimetallformiate, V

Die Kristallstruktur von Natriumformiat-Dihydrat, $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]

Alkali Metal Formates, V

The Crystal Structure of Sodium Formate Dihydrate, $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]

Kerstin Müller^a, Klaus-Jürgen Range^{a,*}, Anton M. Heyns^{b,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Deutschland

^b Department of Chemistry, University of Pretoria, Pretoria 0002, Republic of South Africa

Z. Naturforsch. **49b**, 1179–1182 (1994); eingegangen am 11. April 1994

Sodium Formate Dihydrate, Crystal Structure

Single crystals of sodium formate dihydrate, $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, have been prepared from aqueous solutions of sodium formate, NaHCO_2 , via the trihydrate, $\text{NaHCO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. They are orthorhombic, space group Cmca , with $a = 7.070(4)$, $b = 14.534(2)$, $c = 8.706(2)$ Å and $Z = 8$. The structure, including the hydrogen atoms, was refined to $R = 0.054$, $R_w = 0.065$ for 479 unique reflections with $I > 3\sigma(I)$. It comprises buckled layers formed by NaO_6 octahedra which are edge- and corner-sharing. The octahedral coordination of the sodium ions is achieved by two oxygen atoms from two different end-on bonded formate ions and four water oxygen atoms. The $\text{O} \cdots \text{H}$ distances show clearly that strong hydrogen bonds are not involved in the bonding system.

Obwohl wasserhaltige Natriumformiate seit 1858 bekannt sind [2], lagen bis jetzt weder für $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch für $\text{NaHCO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ strukturelle Daten vor. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Einkristall-Strukturanalyse von Natriumformiat-Dihydrat, $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Experimentelles

Nach Literaturangaben [3] ist $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Bodenkörper einer gesättigten Natriumformiatlösung zwischen 18 und 25 °C stabil. Trotz vieler Bemühungen konnten wir jedoch in diesem Temperaturbereich keine Einkristalle erhalten. Die Züchtung von Einkristallen gelang schließlich auf dem Umweg über das Trihydrat, $\text{NaHCO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das unterhalb 18 °C als Bodenkörper einer gesättigten NaHCO_2 -Lösung vorliegt.

Eine gesättigte wäßrige Lösung von NaHCO_2 wird bei 10 °C mit Ethanol derselben Temperatur versetzt. Hierbei fällt das Trihydrat, $\text{NaHCO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aus, das in Form kleiner, farbloser Nadeln kristallisiert. Wird das unter Kühlung abfiltrierte Trihydrat im Kühlschrank bei 4 °C auf-

bewahrt, ist es für längere Zeit stabil. Wird es dagegen bei R.T. im Exsikkator über Blaugel belassen, schmilzt es im eigenen Kristallwasser unter Zersetzung zum Dihydrat, das sich aus der Mutterlauge kristallin abscheidet. Die isolierten Kristalle wurden elementaranalytisch und thermogravimetrisch als $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakterisiert (angegeben sind jeweils die Mittelwerte aus zwei Bestimmungen).

Ber.	Na 22,08	C 11,54	H 4,84%,
Gef.	Na 21,54	C 11,23	H 5,06%.

Gewichtsverlust beim thermischen Abbau zum wasserfreien Natriumformiat 36%/34,6%. Die angegebenen Werte zeigen, daß die Separierung von der Mutterlauge nicht vollständig gelungen war. Das Ergebnis der Strukturanalyse erbrachte schließlich die endgültige Bestätigung für die Zusammensetzung $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Strukturanalyse

Ein wie vorstehend beschrieben erhaltener Einkristall (Abmessungen *ca.* 0,24×0,24×0,6 mm) wurde in ein Markröhrchen eingefüllt und dieses anschließend unter Wasserkühlung abgeschmolzen, um sicherzustellen, daß die Temperatur am Kristall 25 °C nicht überschritten hatte. Weißbergaufnahmen ergaben das Diffraktionssymbol

* Sonderdruckanforderungen an Prof. K.-J. Range oder Prof. A. M. Heyns.

Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung	CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
Monochromator	Graphit im einfallenden Strahl
Meßtemperatur	$23 \pm 1^\circ \text{C}$
Kristallgröße	$0,24 \times 0,24 \times 0,60 \text{ mm}$
Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	25 ($6,1^\circ \leq \theta \leq 17,5^\circ$)
Meßgeometrie	$\omega/2\theta$
Scanbreite	$(0,7 + 0,15 \tan \theta)^\circ$
Max. Meßzeit pro Reflex	60 sec
Intensitätsverlust	$-3,3\%$
θ -Bereich, $(\sin \theta / \lambda)_{\max}$	$2^\circ \leq \theta \leq 75^\circ$, 0,626
hkl -Intervall	$0 \leq h \leq 10$; $-18 \leq k \leq 18$; $-10 \leq l \leq 0$
Gemessene Reflexe	1015
Beobachtete Reflexe	902 ($I > 3 \sigma(I)$)
Unabhängige Reflexe, R_{int}	479, 0,013
Linearer Absorptionskoeffizient	$20,96 \text{ cm}^{-1}$
Verfeinerte Parameter	49
R , R_w (anisotrop)	0,052, 0,065
Wichtungsschema	$w = 4I / \sigma^2(I) + 0,0025 I^2$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	$< 0,001$
$\Delta\rho_{\max, \min}$	$+0,2, -0,8 \text{ e \AA}^{-3}$

Tab. I. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturanalyse.

Tab. II. Kristallographische Daten für $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$.

Orthorhombisch, Raumgruppe Cmca (Nr. 64), $a = 7,0694(9)$, $b = 14,545(2)$, $c = 8,717(2) \text{ \AA}$, $V = 896,3(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $F(000) = 432$, $D_x = 1,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}^b/U_{\text{iso}}^c$
Na	0,2423(1)	0	0	0,03496(3)
C	0	0,1822(1)	0,4602(2)	0,03787(4)
O1(C)	1/2	0,40079(9)	0,5737(1)	0,03318(3)
O2(C)	1/2	0,2845(1)	0,4103(2)	0,05294(4)
O3	0	0,09295(8)	0,1067(1)	0,3382(3)
O4	1/4	0,0906(1)	3/4	0,04876(4)
H1(C)	1/2	0,276(2)	0,628(3)	0,043(1) ^c
H2(O4)	0,816(3)	0,131(2)	0,712(3)	0,044(1) ^c
H3(O3)	0	0,088(2)	0,203(3)	0,03(1) ^c
H4(O3)	0	0,156(2)	0,097(2)	0,03(1)

^a Hier und in der folgenden Tabelle sind die Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern angegeben; ^b der äquivalente isotrope Temperaturfaktor U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors; ^c U_{iso} für die H-Atome.

C- $c(ab)$ mit den möglichen Raumgruppen C2cb (Nr. 41) und Cmca (Nr. 64). Sie zeigten zugleich eine erhebliche Untergrundstreuung infolge am Kristall anhaftender Mutterlauge.

Statistische Tests machten das Vorliegen eines Symmetriezentrums wahrscheinlich. Die daraufhin für die Strukturrechnungen gewählte Raumgruppe Cmca wurde durch das Ergebnis der Strukturanalyse bestätigt.

Tab. III. $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Ausgewählte Atomabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$].

NaO ₆ -Oktaeder			
Na-O1(C)	2,410(1) 2×	O4-Na-O4	177,5(1)
-O3	2,371(1) 2×	Na-O4-Na	117,3(2)
-O4	2,545(1) 2×		
<Na-O>	2,442		
Na-Na	3,423(1)		
Formiat-Anion			
C-O1(C)	1,242(2)	O1(C)-C-O2(C)	127,0(2)
-O2(C)	1,227(2)		
-H1(C)	0,98(3)	O1(C)-O2(C)	2,210(2)
O...H-Abstände			
O1(C)-H3(O3)	1,95(3)		
O2(C)-H4(O3)	1,87(3)		
O2(C)-H2(O4)	2,08(3)		

Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer (Graphitmonochromator im einfallenden Strahl, CuK α -Strahlung). Die durch Verfeinerung der θ -Werte von 25 sorgfältig zentrierten Reflexe erhaltenen Gitterkonstanten stimmten gut mit den aus Guinieraufnahmen erhaltenen Werten überein. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturrechnung sind in Tab. I zusammengestellt.

Die Struktur wurde mittels direkter Methoden (MULTAN, [4]) gelöst, die die genäherten Punktlagen für Na, C und O ergaben. Wasserstoffatome wurden sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen entnommen.

Nach Abschluß der isotropen Verfeinerung (Programmsystem MolEN, [5]) wurde eine numerische Absorptionskorrektur des ursprünglichen Datensatzes vorgenommen (DIFABS, [6]). Die abschließende anisotrope Verfeinerung (isotrop für die H-Atome) unter Verwendung von 479 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ konvergierte ohne Korrelationen bei $R = 0,052$ und $R_w = 0,065$. Tab. II enthält die abschließenden kristallographischen Daten für $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wichtige Atomabstände und Winkel sind in Tab. III aufgeführt*.

Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt eine locker gepackte Schichtstruktur. Abb. 1, in der zur besseren Übersichtlichkeit nur die Natrium- und Sauerstoffatome gezeichnet sind, zeigt, daß Natrium oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Zwei der sechs Sauerstoffatome entstammen zwei verschiedenen „end-on“-gebundenen Formiatgruppen (O1(C)), die übrigen vier Wasserstoffmolekülen (O3 bzw. O4). Die NaO_6 -Oktaeder sind nur schwach verzerrt (Abb. 2).

Abwechselnd über zwei O3-Atome bzw. über zwei O1(C)-Atome *trans*-kantenverknüpfte NaO_6 -Oktaeder bilden Bänder entlang der *a*-Achse (Abb. 1). Diese Bänder sind über die restlichen beiden Sauerstoffe (O4) *trans*-eckenverknüpft (Abb. 3) und bilden so gewellte Schichten parallel zur *a*, *c*-Ebene.

Obwohl der mittlere Na–O-Abstand in $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,442 Å) sehr gut mit dem in wasserfreiem NaHCO_2 [7] (2,451 Å, [8]) übereinstimmt, ist die Packungsdichte der Gesamtstruktur in ersterem sehr viel geringer. Dies hängt sicherlich mit der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie der Na^+ -Ionen in beiden Verbindungen (oktaedrisch im Dihydrat, trigonal-prismatisch im wasserfreien Natriumformiat) zusammen, die eine unterschiedliche Koordination durch die Formiatgruppen ermöglicht: Während im Natriumformiat-Dihydrat alle Formiatgruppen nur mit einem

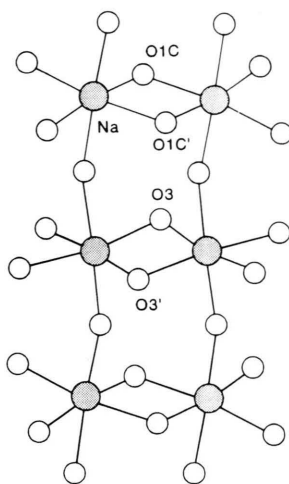


Abb. 1. Bänder aus *trans*-kantenverknüpften NaO_6 -Oktaedern in $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

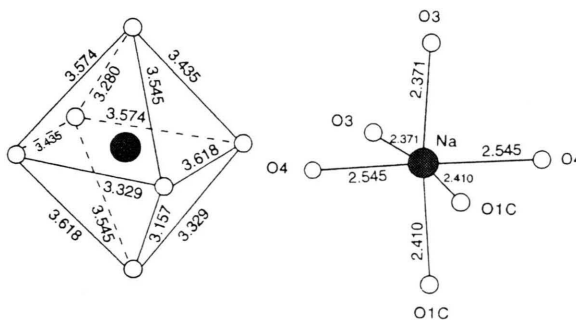


Abb. 2. NaO_6 -Oktaeder mit Angabe der Na–O- und O–O-Abstände.

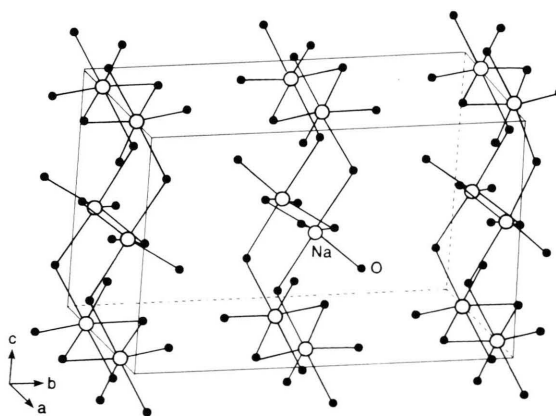


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (eingezeichnet sind die Na-Atome und die sie koordinierenden O-Atome).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt. Sie können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58328, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Sauerstoffatom (O1(C)) an Natrium koordiniert sind und der zweite Formiatsauerstoff (O2(C)) keine Na-Nachbarn besitzt, fungiert die Formiatgruppe im wasserfreien Natriumformiat sowohl als verbrückender Ligand als auch als Chelatligand zu einer stark verkürzten Kante des trigonalen Prismas [7, 8].

Im Einklang mit der lockeren Packung der strukturtragenden Sauerstoffatome im Dihydrat (alle O–O-Abstände mit Ausnahme des Abstandes O1(C)–O2(C) liegen oberhalb 2,8 Å) steht das völlige Fehlen von starken Wasserstoffbrückenbindungen. Zwar sind die infrage kommenden Wasserstoffatome nahezu perfekt zu benachbarten

Sauerstoffatomen hin ausgerichtet, die O...H-Abstände sind aber für eine merkliche Wechselwirkung viel zu lang (Tab. III, Abb. 3).

Nähere Aufschlüsse erhoffen wir uns von einer schwingungsspektroskopischen Untersuchung von $\text{NaHCO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit der wir zur Zeit beschäftigt sind.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung auch dieser Arbeit, Herrn Dr. U. Klement für die Sammlung der Diffraktometerdaten.

-
- [1] IV. Mitt.: A. M. Heyns, K.-J. Range, K. Müller, *Can. J. Chem.* **69**, 1774 (1991).
- [2] A. Souchay, C. Groll, *Chem. Berichte* **LXXXIV**, 470 (1858/59).
- [3] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (Hrsg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft), 8. Auflage, System-Nr. 21, „Natriumformiat NaHCO_2 “, Seite 806, 1938.
- [4] P. Main, G. Woolfson, M. Germain, MULTAN. Program for Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Data. Universities of York (England) and Louvain (Belgium) (1971).
- [5] Enraf-Nonius, MolEN. An Interactive Structure Solution Procedure. Delft, The Netherlands (1990).
- [6] N. Walker, N. Stuart, *Acta Crystallogr.* **39A**, 158 (1983).
- [7] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1011 (1940).
- [8] P. L. Markila, S. J. Rettig, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **B31**, 2927 (1975).