

Bariumbromid-Dihydrat

VON H. D. LUTZ UND B. ENGELEN

Laboratorium für Anorganische Chemie, Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen 21, Bundesrepublik Deutschland

UND C. FREIBURG

Zentralabteilung für Chemische Analysen der Kernforschungsanlage Jülich, D5170 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 24. Juli 1979; angenommen am 22. Oktober 1979)

Abstract. $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, space group $C2/c$, $Z = 4$, $D_x = 3.843 \text{ Mg m}^{-3}$, $a = 10.429 (1)$, $b = 7.195 (1)$, $c = 8.375 (1) \text{ \AA}$, $\beta = 113.60 (1)^\circ$. The structure was redetermined and refined to $R = 0.038/0.046$ for the 1016 observed/1265 measured reflexions, respectively. The structure shows $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ columns in [001] forming layers in (100), which are separated by buckled layers of Br atoms. The shortest Ba–Br distance is $4.433 (1) \text{ \AA}$. The Ba–Br and Ba–O distances are $3.508 (1)$, $3.496 (1)$, $3.377 (1)$ and $2.792 (7)$, $2.916 (6) \text{ \AA}$, respectively. The shortest O–O distances are $3.17 (1)$ and $3.60 (1) \text{ \AA}$. The Br–O distances are all different [$3.206 (6)$ to $3.361 (6) \text{ \AA}$].

Einleitung. Nach röntgenographischen Kristallstrukturuntersuchungen (Bang, 1961) kristallisiert $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle; die Lage-symmetrie der Kristallwassermoleküle ist dementsprechend 1. Unter Einbeziehung von $^1\text{H-NMR}$ -Daten, die auf der Grundlage der von Bang (1961) bestimmten Kristallstruktur interpretiert wurden (McGrath, 1965), ergaben sich als herausragende Baueinheiten verzerrt tetraedrische Gruppen mit zweizähliger Symmetrie aus zwei Br^- -Ionen und zwei H_2O -Molekülen, in denen die Wasserstoffatome der H_2O -Moleküle schwache Wasserstoffbrücken zu den Br^- -Ionen ausbilden. Die $\text{O} \cdots \text{Br}$ -Brückenabstände, $3,25$ und $3,31 \text{ \AA}$ (Bang, 1961), unterscheiden sich relativ stark und deuten somit auf asymmetrisch gebundene H_2O -Moleküle hin.

In einer vorhergehenden Arbeit (Lutz, Pobitschka, Frischemeier & Becker, 1978) konnten wir aufgrund IR- und Raman-spektroskopischer Untersuchungen zeigen, dass sich die Kristallwassermoleküle in einem Gitterpotential der Symmetrie $mm2$ befinden, was entgegen dem röntgenographischen Befund auf symmetrisch gebundene H_2O -Moleküle schließen liess.

Da die Kristallstruktur des $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Bang (1961) auf der Basis von nur 174 Reflexen (Weissen-

berg-Aufnahmen, geschätzte Intensitäten) über zwei-dimensionale Elektronendichte- und ΔF -Projektionen entlang [001], [010] und $[1\bar{1}0]$ bestimmt und nicht weiter verfeinert wurde, lag die Vermutung nahe, dass die Widersprüche zwischen den röntgenographischen und den schwingungsspektroskopischen Befunden auf Ungenauigkeiten der röntgenographischen Strukturbestimmung, insbesondere der Sauerstofflagen, zurückzuführen sind. Wir haben deshalb die Kristallstruktur von $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ohne Berücksichtigung der von Bang (1961) angegebenen Strukturparameter neu bestimmt und verfeinert.

Die Gitterkonstanten wurden über Präzessionsaufnahmen bestimmt und mit Guinier-Pulverdaten ($\text{Cr } K\alpha_1$ -Strahlung, 37 Reflexe) gegen Quarz ($a = 4,9136$, $c = 5,4054 \text{ \AA}$) als innerem Standard verfeinert. Sie sind im Abstract aufgeführt. Zur Strukturbestimmung wurden an einem rundgeschliffenen Kristall mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer die Intensitäten von 1265 symmetrieunabhängigen Reflexen ($\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -Abtastung) bis $\theta = 35^\circ$ vermessen. 249 Reflexe wurden als nicht beobachtet ($I \leq 2\sigma_I$) eingestuft. Absorptions- und Extinktionskorrekturen wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 1. Relative Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren B (\AA^2) von $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern)

	x	y	z	B
Diese Arbeit				
Ba^{2+}	0,0	0,10108 (8)	0,25	0,80 (1)
Br^-	0,21723 (8)	0,47118 (11)	0,34926 (11)	1,12 (1)
O	0,0095 (6)	0,7607 (8)	0,4434 (8)	1,08 (1)
Bang (1961)				
Ba^{2+}	0,0	0,101	0,25	–
Br^-	0,218	0,476	0,350	–
O	0,010	0,748	0,445	–

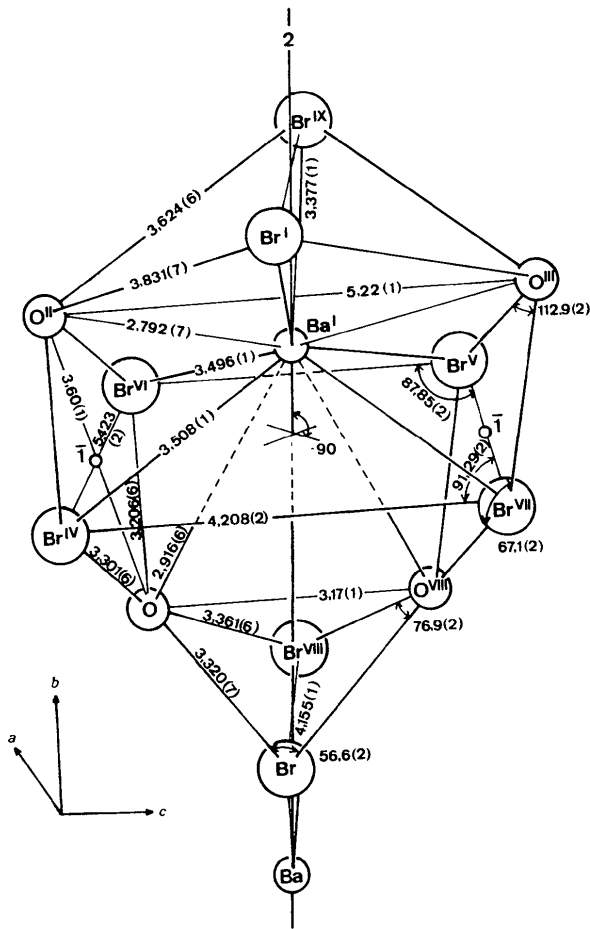


Fig. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ um die 2-Achse bei $x=0$, $z=\frac{1}{2}$, schematisch mit Abständen (Å) und Winkeln ($^\circ$), Standardabweichungen in Klammern. Die Symmetrieeoperationen sind: (I) $x, 1+y, z$; (II) $-x, 2-y, 1-z$; (III) $x, 2-y, z-\frac{1}{2}$; (IV) $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}-y, 1-z$; (V) $x-\frac{1}{2}, \frac{3}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (VI) $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, z$; (VII) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (VIII) $-x, y, \frac{1}{2}-z$; (IX) $-x, 1+y, \frac{1}{2}-z$.

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und unter Verwendung der in den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) angegebenen Atomformfaktoren für Ba^{2+} , Br^- und neutralen Sauerstoff zunächst über sukzessive Fouriersynthesen und dann nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R -Wert ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) von 0,038/0,046 für die 1016 beobachteten/1265 gemessenen Reflexe verfeinert. Eine in diesem Stadium berechnete Differenz-Fouriersynthese zeigte keinen Peak $>1,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Die im letzten Zyklus der Verfeinerung mit den 1016 beobachteten Reflexen

erhaltenen Atomparameter sowie die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 aufgeführt.* Abstände und Winkel zeigt Fig. 1.

Diskussion. Die Strukturuntersuchung bestätigte die von Bang (1961) vorgeschlagene Struktur, jedoch mit signifikanten Abweichungen insbesondere der Br^- - und O-Lagen (vgl. Tabelle 1). Die kürzesten O—Br-Abstände [3,206 (6) und 3,301 (6) Å] liegen nicht, wie von Bang (1961) bestimmt, innerhalb der oben beschriebenen, verzerrt tetraedrischen $2\text{Br}^- - 2\text{H}_2\text{O}$ -Baueinheiten (O, Br, O^{VIII} , Br^{VIII}), sondern innerhalb ebener, nahezu $2/m$ -symmetrischer $(\text{Br}^- - \text{H}_2\text{O})_2$ -Gruppen (O, Br^{IV} , O^{II} , Br^{VI}), die den obengenannten Baueinheiten unmittelbar benachbart sind (vgl. Fig. 1).

Die im Vergleich mit den O—Br-Abständen der ‘tetraedrischen’ Baueinheit kürzeren O—Br-Abstände der ‘planaren’ Anordnung sprechen entgegen dem Vorschlag von McGrath (1965) für eine Lage der Wasserstoffatome innerhalb der ‘planaren’ Baueinheit (vgl. Fig. 1). Ausserdem entspricht der $\text{Br} \cdots \text{O} \cdots \text{Br}$ -Winkel [112,9 (2) $^\circ$] der ‘planaren’ Baueinheit dem Bindungswinkel von Wassermolekülen in Kristallhydraten (102–114 $^\circ$, Falk & Knop, 1973) wesentlich besser als der entsprechende $\text{Br} \cdots \text{O} \cdots \text{Br}$ -Winkel [76,9 (2) $^\circ$] innerhalb der ‘tetraedrischen’ Baueinheit.

Eine endgültige Aussage über die Lage der Wasserstoffatome im $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lässt sich nicht machen. Auch lassen sich die Widersprüche zwischen den spektroskopischen (symmetrisch gebundene Wassermoleküle) und den röntgenographischen (unterschiedlich grosse O—Br-Abstände) Befunden nicht aufklären.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

* Listen der Strukturparameter und der anisotropen Temperaturparameter sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34867: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Literatur

- BANG, E. (1961). *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* 33(4), 1–23.
 FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water*. Bd. 2, herausgegeben von F. FRANKS, S. 91, 104. New York: Plenum.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LUTZ, H. D., POBITSCHKA, W., FRISCHMEIER, B. & BECKER, R. A. (1978). *J. Raman Spectrosc.* 7, 130–136.
 McGRATH, J. W. (1965). *J. Chem. Phys.* 43, 3746–3749.