

Erdalkalihydrogenfluoride SrF(HF₂) und BaF(HF₂)

VON WERNER MASSA UND EBERHARDT HERDTWECK

Fachbereich Chemie der Universität Marburg und Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und Chemische Bindung), Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 8. Oktober 1982; angenommen am 20. Dezember 1982)

Abstract. SrF(HF₂), monoclinic, $P2_1/m$, $a = 7.097$ (1), $b = 3.942$ (1), $c = 4.851$ (1) Å, $\beta = 117.63$ (1)°, $Z = 2$, $D_x = 4.022$ gcm⁻³, $V = 120.24$ Å³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 219.1$ cm⁻¹, 621 reflections, $R_w = 0.029$, $F(000) = 132$. BaF(HF₂), isotypic, $a = 7.300$ (1), $b = 4.312$ (1), $c = 4.990$ (1) Å, $\beta = 115.52$ (1)°, $Z = 2$, $D_x = 4.576$ gcm⁻³, $V = 141.75$ Å³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 130.4$ cm⁻¹, 675 reflections, $R_w = 0.016$, $F(000) = 168$. Single crystals of SrF(HF₂) and BaF(HF₂) have been obtained by hydrothermal high-pressure synthesis (3 GPa, 573 K). Their crystal structures were determined by X-ray diffractometry at 298 K. The alkaline-earth ions show tricapped trigonal prismatic coordination formed by four F⁻ and five [FHF]⁻ anions. As a result of the characteristic three-dimensional connection of these groups different bonding to the Sr(Ba) ions is observed for the two F atoms in the [FHF]⁻ anions. Bond-strength calculations account for asymmetric hydrogen bonds, as has been suggested previously from NMR results, and give the direction of the proton shift. The F–F distances in the [FHF]⁻ groups corrected for thermal motion are 2.269 Å for the Sr and 2.281 Å for the Ba compound.

Einleitung. Bei Arbeiten über Reaktionen von Erdalkalifluoriden in flusssauerm Medium erhielten wir u.a. auch Niederschläge von SrHF₃ und BaHF₃. Von diesen und anderen Erdalkali-Hydrogenfluoriden sind bisher nur NMR-spektroskopische Untersuchungen bekannt (Opalovskii, Fedotova, Gabuda & Ikrami, 1968; Moroz, Panich, Fedotova & Gabuda, 1979), die anders als bei allen Alkali-Hydrogenfluoriden auf asymmetrische F–H···F-Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen. Eine Bestimmung der bisher unbekannt Kristallstrukturen schien deshalb besonders lohnenswert, da darin der Grund für dieses abweichende Verhalten vermutet werden konnte.

Experimentelles. Kristallines SrF(HF₂) oder BaF(HF₂) entstand bei langsamem Eindunsten von ca 200 ml gesättigter SrF₂-bzw. BaF₂-Lösung in 43%iger Flußsäure in Teflonschalen bei Raumtemperatur. Die Kristalle—farblose Nadeln—erwiesen sich bei BaF(HF₂) als stets verzwilligt, bei SrF(HF₂) wurden

wegen der sehr geringen Konzentration der Lösung nur wenige äusserst kleine Exemplare gefunden. Hier entstand auch eine zweite Phase, die in Form von Blättchen kristallisiert. Vermutlich handelt es sich hier um das von Opalovskii *et al.* (1968) beschriebene SrF₂·2,5 HF. Dessen kristallographische Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Sehr viel bessere Kristalle des ersten Typs—auch grössere bei SrF(HF₂)—konnten durch Anwendung hydrothormaler Hochdruckbedingungen [ca 3 GPa, 573 K, 30 min, SrF₂(BaF₂)_{fest}/43%ige Flußsäure] in einer modifizierten 'belt'-Apparatur (Hall, 1960; Arndt, 1973) erhalten werden.*

Die dazu verwandte Hochdruckzelle (Herdtweck, 1981) fasste ca 0,2 ml Probenvolumen. Die so gewonnenen Kristalle unterschieden sich in Raumgruppe und Metrik nicht von den unter Normaldruck gewachsenen, neigten jedoch weniger zu Verzwilligung.

Beide Verbindungen erwiesen sich als isotyp. Im Folgenden wird deshalb nach den Angaben für SrF(HF₂) der entsprechende Wert für die Ba-Verbindung in Klammern hinzugefügt.

Filmaufnahmen (Präzessionskamera, Mo-K α -Strahlung) mit Laue-Symmetrie $2/m$ und Auslöschung $0k0:k \neq 2n$ wiesen auf die Raumgruppen $P2_1$ oder $P2_1/m$ hin; letztere wird durch die Strukturbestimmung bestätigt. Die anfangs untersuchten BaF(HF₂)-Kristalle aus einem Normaldruckansatz waren stets nach (100) verzwilligt. Erst bei den hydrothermal gewonnenen wurde ein nicht verzwilligtes Exemplar gefunden. Gitterkonstanten wurden mit 46 (75) Reflexen einer Pulveraufnahme (Philips-Zählrohrngoniometer, Cu-K α -Strahlung, Si als innerer Standard) verfeinert.† Im Messbereich $1^\circ < \theta < 36^\circ$ ($1^\circ < \theta < 35^\circ$) ('ganze Kugel') wurden die Intensitäten von 2292 (2491) Reflexen im ω -Scan-Modus registriert, davon 188 (104) unbeobachtete [$I < \sigma(I)$] [4-Kreis-Diffraktometer

*Unabhängig und gleichzeitig [vgl. vorläufige Mitteilung zur vorliegenden Arbeit (Massa, 1982a)] wurde von Prevost, Moret, Anderson & Lindqvist (1982) ebenfalls hydrothermal BaHF₃ erhalten und untersucht.

† Alle Rechnungen erfolgten im System STRUX (Schmidt, Birkhahn & Massa, 1980) mit den Programmen CADLP (Müller, Schmidt & Massa, 1979), SHELX (Sheldrick, 1976), GIVER (Krogmann, 1972), ORTEP (Johnson, 1965), PLUTO (Motherwell, 1978) auf der Rechenanlage TR440 der Universität Marburg.

CAD-4 (Enraf-Nonius), Mo-K α -Strahlung, graphit-monochromatisiert]. Scan-Bereich 1,1 + 0,35 tg θ (1,5 + 0,35 tg θ)^o zuzüglich je 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Maximale Messzeit 90 (90) s/Reflex. Nach LP-Korrektur und Mittelung blieben 621 (675) unabhängige Reflexe. Starke Anisotropie des Kristallformats 0,22 × 0,04 × 0,03 (0,35 × 0,05 × 0,05) mm erforderten eine numerische Absorptionskorrektur [Transmissionsfaktoren 0,064 (0,079) minimal und 0,553 (0,562) maximal]. Ein hoher Sekundärextinktionseffekt wurde korrigiert nach: $F_c(\text{korr}) = F_c(1 - \varepsilon F_c^2/\sin\theta)$, $\varepsilon = 2,8(3,5) \times 10^{-6}$.

Die Ba-Lage in BaF(HF₂) konnte aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen werden. Die restlichen Atome, die wie Ba selbst alle auf den Spiegelebenen liegen (Lage $x, \frac{1}{2}, z$ in $P2_1/m$), zeichnen sich in einer anschließend gerechneten Differenz-Fourier-synthese ab. Die H-Atome liessen sich nicht mit Sicherheit lokalisieren. Mit analogen Startwerten konnte auch die Struktur von SrF(HF₂) verfeinert werden. Die Gewichte der F_o -Werte wurden aus der Zählstatistik berechnet [$w = k/\sigma^2$, $k = 5,5(12,0)$]. Unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren ergaben sich die Zuverlässigkeitsfaktoren $R_g = (\sum w\Delta^2 / \sum wF_o^2)^{1/2} = 0,036(0,019)$ und $R_w = \sum \sqrt{w}\Delta / \sum \sqrt{w}|F_o| = 0,029(0,016)$ mit $\Delta = ||F_o| - |F_c||$ [Atomfaktoren für Neutralatome nach Cromer & Mann (1968), die anomale Dispersion wurde berücksichtigt (Cromer & Liberman, 1970)]. Im letzten Zyklus war keine Parameterverschiebung grösser als 1/100 der betreffenden Standardabweichung; in abschliessenden Differenz-Fourier-Synthesen betrug die höchsten Maxima 0,50 (0,50) e \AA^{-3} . Bei SrHF₃ kann dies möglicherweise als H-Atom interpretiert werden. Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.*

Diskussion. Die drei kristallographisch unterschiedlichen F-Atome umgeben die 9-fach koordinierten Erdalkalitionen in Form eines trigonalen Prismas mit drei aufgesetzten Fluoratomen (triccapped) (Fig. 1). Dabei sind die F(1)-Atome 'normale' Fluoridionen, die gegenüber den Erdalkalitionen die Koordinationszahl (KZ) 4 haben. F(2) (KZ 3) und F(3) (KZ 2) gehören zu HF₂⁻-Ionen, so dass die Formeln dieser Hydrogenfluoride besser SrF(HF₂) und BaF(HF₂) geschrieben werden. Die wichtigsten Erdalkali-Fluor-Abstände sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Wie Fig. 2 verdeutlicht, sind die trigonalen Prismen in **b**-Richtung über die Dreiecksflächen miteinander zu unendlichen Säulen verknüpft. Dabei sind die drei

*Die Liste der Strukturparameter und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38305: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren von SrF(HF₂) und – jeweils darunter – BaF(HF₂)*

In Klammern die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale. $B_{\text{äq}} = \frac{8}{3}\pi^2 (\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j)$.

	x	y	z	$B_{\text{äq}}(\text{\AA}^2)$
Sr	0,29696 (8)	$\frac{1}{4}$	0,10859 (13)	1,07
Ba	0,29568 (2)	$\frac{1}{4}$	0,11319 (4)	0,86
F(1)	0,4536 (5)	$\frac{1}{4}$	0,7051 (8)	1,11
	0,4567 (3)	$\frac{1}{4}$	0,7108 (5)	1,36
F(2)	0,8827 (5)	$\frac{1}{4}$	0,7638 (8)	1,09
	0,8859 (3)	$\frac{1}{4}$	0,7519 (5)	1,47
F(3)	0,8323 (6)	$\frac{1}{4}$	0,2671 (8)	1,44
	0,8315 (6)	$\frac{1}{4}$	0,2686 (6)	2,79

Tabelle 2. *Wichtige interatomare Abstände in SrF(HF₂) und BaF(HF₂) (in \AA), A = Sr, Ba*

Die Fehler der Gitterkonstantenbestimmung sind in den Standardabweichungen (in Klammern) enthalten. Die Atombezeichnung entspricht der in Fig. 1.

	SrF(HF ₂)	BaF(HF ₂)
A–F(1) (1×)	2,574 (4)	2,694 (2)
–F(1') (2×)	2,520 (2)	2,705 (1)
–F(1'') (1×)	2,662 (3)	2,729 (2)
–F(2) (1×)	2,623 (4)	2,748 (2)
–F(2') (2×)	2,574 (4)	2,762 (2)
–F(3) (2×)	2,549 (2)	2,760 (2)
Mittelwert A–F	2,572 (3)	2,736 (2)
F(2)–F(3) (HF ₂ ⁻ -Anion)	2,266 (5)	2,269 (5)
korrigiert ('riding'-Modell)	2,269 (6)	2,281 (6)
Vergleichbare F–F-Abstände*		
NaHF ₂		2,288
KHF ₂		2,293
NH ₄ HF ₂ (Mittel)		2,294

* Mit thermischer Schwingungskorrektur (Carrell & Donohue, 1972).

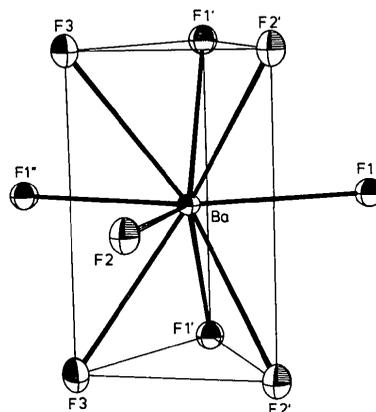


Fig. 1. 'Triccapped' trigonal prismatische Koordination von Ba in BaF(HF₂) (ORTEP-Zeichnung). Die thermischen Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Entsprechende Koordinationsgeometrie besitzt SrF(HF₂).

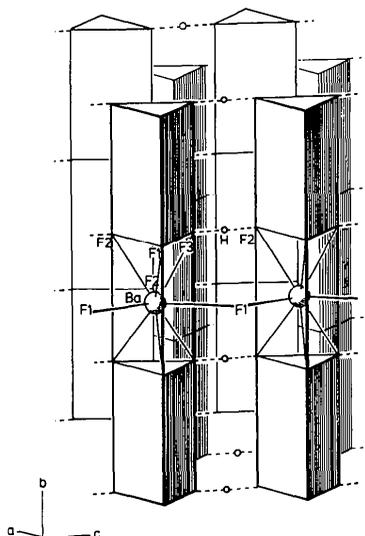


Fig. 2. Dreidimensionale Verknüpfung in BaF(HF₂) [analog SrF(HF₂)]. Zur besseren Übersicht sind nur zwei Ba-Koordinationspolyeder 'transparent' gezeichnet.

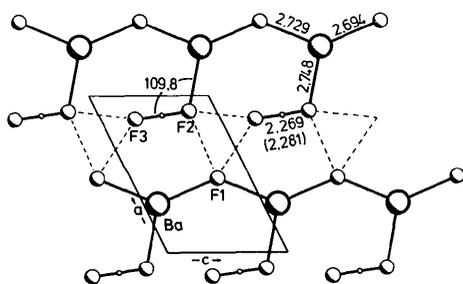


Fig. 3. $(x, \frac{1}{4}, z)$ -Schicht aus der Struktur von BaF(HF₂) [analog SrF(HF₂)]. Die H-Atome sind willkürlich in die Mitte der HF₂-Gruppe gelegt. Die Lage der in Fig. 2 im Vordergrund gezeichneten Prismensäulen ist gestrichelt eingetragen. Abstände in Å, in Klammern bezüglich thermischer Schwingung korrigiert, Winkel in Grad. PLUTO-Zeichnung (Motherwell, 1978).

aufgesetzten Atome [2 × F(1) und F(2)], wie Fig. 3 zeigt, zugleich Prismenecken dreier benachbarter, durch die Symmetrieoperation der 2₁-Achsen um $b/2$ versetzter Säulen. Man erkennt, dass die FHF⁻-Gruppen die Säulen in der bc -Ebene zu Schichten miteinander verknüpfen, die wiederum untereinander über die F(1)- und die F(2)-Atome zu einem dreidimensionalen Raumnetz verbunden werden.

Ein der Geometrie nach ähnliches Bauprinzip wie in SrF(HF₂) und BaF(HF₂) ist in der Struktur von ZrSe₃ [= Zr⁴⁺(Se₂)²⁻Se²⁻] verwirklicht (Hulliger, 1976), jedoch ist dort ein der FHF-Gruppe entsprechender kurzer Ligand-Ligand-Abstand in der Se₂²⁻-Gruppe innerhalb einer Prismen-Dreiecksfläche angeordnet, so dass wesentlich andere Verknüpfungsverhältnisse resultieren.

Die Tatsache, dass F(3) im Gegensatz zu F(2) und F(1) nicht in allen drei Raumrichtungen an einer Verknüpfung beteiligt ist, erklärt einerseits dessen abweichendes Schwingungsverhalten und lässt andererseits eine Asymmetrie der H-Brücke erwarten (s.u.).

Die vor allem bei BaF(HF₂) deutlich erhöhte Temperaturfaktorkomponente U_{11} von F(3) { $U_{11} = 0,032(2)$ [0,070(2)], $U_{22} = 0,014(1)$ [0,019(1)], $U_{33} = 0,011(1)$ [0,015(1)], $U_{13} = 0,011(1)$ [0,017(1)] Å²} entspricht einer verstärkten Auslenkung dieses Atoms etwa senkrecht zur FHF⁻-Achse in der (010)-Ebene (siehe Fig. 3). Dies ist verständlich, da F(3) nur innerhalb einer Prismensäule an zwei Erdalkalitionen gebunden ist und das F(3)-Ende der FHF⁻-Gruppe deshalb um das im Raum besser fixierte F(2)-Atom (KZ 3) 'pendeln' kann. Dabei ist der durch die nichtbindenden Kontakte zu den beiden benachbarten F(2)- und F(1)-Ionen in der (010)-Schicht (Fig. 3) begrenzte Spielraum für eine solche Pendelschwingung in der Sr-Verbindung wesentlich enger [mittlerer F-F-Abstand 2,715(5) Å] als in der Ba-Verbindung [2,859(3) Å], so dass die unterschiedlichen U_{11} -Werte darin ihre Erklärung finden dürften. Die Anisotropie der thermischen Schwingung macht eine Korrektur der Bindungslängen F(2)-F(3) in den FHF⁻-Gruppen notwendig. Nach dem zuvor Gesagten scheint die Anwendung des 'riding'-Modells (Busing & Levy, 1964) eine gute Näherung zu erlauben. Die so korrigierten Werte (Tabelle 2) stimmen gut mit den bei den Alkaliwasserstofffluoriden beobachteten (ebenfalls korrigierten) Werten überein. Auch die aus NMR-Daten (Moroz, Panich, Fedotova & Gabuda, 1979) abgeleiteten F-F-Abstände für die hier behandelten Erdalkali-Verbindungen {2,277(4) [2,301(4)] Å} stehen in Einklang mit unseren Ergebnissen, wenn man die von diesen Autoren eingeräumte mögliche systematische Überschätzung der Längen um bis zu 1% berücksichtigt.

Interessanterweise zeigen die Erdalkaliwasserstofffluoride von Sr und Ba also mit die kürzesten F-F-Abstände in ihren FHF⁻-Anionen, obwohl hier asymmetrische H-Brückenbindungen angenommen werden. Diese erstmals aus den NMR-Daten begründete Annahme wird durch die strukturellen Befunde indirekt unterstützt, obwohl eine Lokalisierung der H-Atome röntgenographisch nicht möglich war. Über das qualitative Argument der unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse von F(2) und F(3) hinaus lässt sich dies durch Bindungsstärken-Berechnungen auf Grund der vorliegenden kristallographischen Daten wie folgt erhärten.

Als relatives Mass für Bindungsstärken in den Sr(Ba)-F-Bindungen wurden 'Bindungswerte'

$$v = 10^{(L(1)-L)/2k}$$

berechnet. L ist die individuelle Bindungslänge, $2k$ ist für den jeweiligen Bindungstyp (z.B. Sr-F) konstant, $L(1)$ wird für ein individuelles Koordinationspolyeder

so angepasst, dass als Summe der Bindungswerte die Formalladung des Kations resultiert (Pauling, 1947; Donnay & Donnay, 1973; Allmann, 1975; Massa, 1982b).

Berechnet man im vorliegenden Fall für die drei unterschiedlichen F-Atome jeweils 'Bindungswertsummen' aus den Bindungswerten in ihrer Koordinationssphäre, so sollte etwa die Formalladung 1 von F⁻ gefunden werden. Lässt man das Proton ausser Acht, so ergibt sich für die beiden F-Atome, an denen die H-Brückenbindung ansetzt, ein 'Bindungsdefizit'. Bei einer symmetrischen FHF-Brücke sollte dieses für beide F-Atome gleich gross sein und theoretisch 0,5 betragen. Die gefundenen deutlichen Verschiebungen dieses Defizits in Richtung auf das F(3)-Atom (Tabelle 3) unterstützen also die Annahme asymmetrischer H-Brückenbindungen und sagen weiterhin aus, dass die kürzeren F-H-Abstände zum F(3)-Atom hin ausgebildet werden dürften. Aus den NMR-Ergebnissen wurde abgeleitet, dass bei der Sr-Verbindung die Asymmetrie grösser sei als bei der Ba-Verbindung. Wenngleich eine Aussage darüber aus den Bindungsstärke-Rechnungen allein problematisch wäre, scheint die Übereinstimmung auch in diesem Punkt (Tabelle 3) bemerkenswert. Eine endgültige Klärung wird von Neutronenbeugungsmessungen erwartet, die eine Lokalisierung der H-Atome erlauben.

Die somit wahrscheinliche strukturbedingte Asymmetrie der H-Brücken in SrF(HF₂) und BaF(HF₂) geht – verglichen mit den Alkalihydrogenfluoriden – interessanterweise *nicht* mit einer Verlängerung sondern eher mit einer Verkürzung des F-F-Abstandes einher. Ein Vergleich, der den Einfluss des höher geladenen Gegenkations berücksichtigt, wäre jedoch nur möglich mit einem Erdalkalihydrogenfluorid, das seinerseits symmetrische H-Brücken ausbildet, wie es für

Ca(HF₂)₂ postuliert wird (Moroz *et al.*, 1979). Wir versuchen deshalb zur Zeit, Einkristalle dieser Verbindung für eine Strukturbestimmung zu gewinnen.

Literatur

- ALLMANN, R. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 779–793
 ARNDT, J. (1973). *Die Erzeugung ultrahoher statischer und dynamischer Drücke und deren Wirkung auf anorganische Schmelzgläser*. Habilitationsschrift, Univ. Tübingen.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
 CARRELL, H. L. & DONOHUE, J. (1972). *Isr. J. Chem.* **10**, 195–200.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1417–1425.
 HALL, H. T. (1960). *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 125–131.
 HERDTWECK, E. (1981). Unveröffentlichte Arbeiten.
 HULLIGER, F. (1976). *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Bd 5, herausgegeben von F. LEVY. Dordrecht: Reidel.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP. A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KROGMANN, K. (1972). *GIVER. Ein Programm zur Gitterkonstantenverfeinerung*. Institut für anorganische Chemie. Univ. Karlsruhe.
 MASSA, W. (1982a). *Vortragsreferat B 35*, Chemiesoziententagung Kaiserslautern (22.–26. März, 1982), Weinheim, Deerfield Beach, Basel: Verlag Chemie.
 MASSA, W. (1982b). *Strukturchemische Anomalien bei Fluorometallaten: Zum Einfluss des Jahn-Teller-Effekts, von Fehlordnung und von Wasserstoff-Brücken-Bindungen*. Habilitationsschrift, Univ. Marburg.
 MOROZ, N. K., PANICH, A. M., FEDOTOVA, T. D. & GABUDA, S. P. (1979). *Zh. Strukt. Khim.* **20**, 814–823.
 MOTHERWELL, S. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Univ. Chemical Laboratory, Cambridge, England.
 MÜLLER, U., SCHMIDT, R. & MASSA, W. (1979). *CADLP. Ein Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten*. Fachbereich Chemie, Univ. Marburg.
 OPALOVSKII, A. A., FEDOTOVA, T. D., GABUDA, S. P. & IKRAMI, D. D. (1968). *Zh. Strukt. Khim.* **9**, 202–206.
 PAULING, L. (1947). *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
 PREVOST, H., MORET, J., ANDERSON, L. & LINDQVIST, O. (1982). Vortrag, 10th Int. Symp. Fluorine Chem., Vancouver (1.–6. August, 1982).
 SCHMIDT, R., BIRKHAHN, M. & MASSA, W. (1980). *STRUX. Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*. Fachbereich Chemie, Univ. Marburg.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76. A Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Chemical Laboratory, Cambridge, England.

Tabelle 3. Bindungswertsummen für die F-Atome in SrF(HF₂) und BaF(HF₂)

Parameter $2k = 0,90$ (0,89) Å, $L(1) = 1,981$ (2,154) Å.

	F(1)	F(2)	F(3)
$\Sigma \nu$ SrF(HF ₂)	0,95	0,63	0,42
$\Sigma \nu$ BaF(HF ₂)	0,90	0,63	0,47
erwartet für symm. H-Brücke FHF	1,0	0,5	0,5