

Das erste Borosulfat $K_5[B(SO_4)_4]$

Henning A. Höppe,* Karolina Kazmierczak, Michael Daub, Katharina Förg, Franziska Fuchs und Harald Hillebrecht

Sulfatanionen SO_4^{2-} tendieren wegen der hohen formalen Ladung von Schwefel nur wenig zur Kondensation zu Oligoanionen. Ein interessantes Beispiel für ein solches Oligosulfat ist das kürzlich beschriebene $ReO_2Cl(S_2O_7)$.^[1] Hier sind die Disulfattetraeder über gemeinsame Ecken mit benachbarten ReO_6 -Oktaedern verknüpft und bilden einen cyclischen Strukturbaustein. Bei den Oligosulfaten findet man nur *catena*-Anionen, typischerweise $S_3O_{10}^{2-}$ bis hin zu $S_5O_{16}^{2-}$.^[2-5] In unserer Titelverbindung vermeiden die Sulfattetraeder die direkte Kondensation und bilden stattdessen das in Abbildung 1 gezeigte, neuartige Anion $[B(SO_4)_4]^{5-}$. In der Natur findet sich dieselbe Topologie nur im Mineral Zunyt, das formal $[Si(SiO_4)_4]^{12-}$ -Anionen enthält. Dieses Silicatanion mit T_d -Symmetrie^[6,7] ist direkt mit AlO_6 -Oktaedern zu einem Alumosilicat-Netzwerk verknüpft. Dagegen sind in Kaliumborosulfat die $[B(SO_4)_4]^{5-}$ -Anionen nicht kovalent an andere

Spezies gebunden und liegen als nichtkondensierte Bausteine vor.

Unseres Wissens gibt es kein Beispiel für eine solche Anionentopologie in der Sulfat- oder Phosphatchemie. Oligophosphate bilden wie die Sulfate lineare Anionen, wie in Trömelit ($Ca_4[P_6O_{19}]$),^[8] allerdings enthalten die Borophosphate $M_6[B(PO_4)_4][PO_4]$ ($M = Pb, Sr$) das topologisch identische $[B(PO_4)_4]$ -Anion.^[9] Darüber hinaus sind in unter Normaldruck hergestellten Verbindungen Borattetraeder eher selten über sämtliche Ecken mit weiteren Tetraedern verknüpft. Zusätzlich zu den genannten ist $Ba_3[BP_3O_{12}]$ ein weiteres Beispiel, in dem $[B(PO_4)_4]$ -Einheiten über gemeinsame Phosphattetraeder kondensiert sind.^[10,11]

$K_5[B(SO_4)_4]$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der chiralen Raumgruppe $P4_1$. In der Kristallstruktur von $K_5[B(SO_4)_4]$ liegen neuartige nichtkondensierte Anionen $[B(SO_4)_4]^{5-}$ vor, in denen das zentrale Borattetraeder über sämtliche Ecken mit Sulfattetraedern kondensiert ist. Die Boratome bilden eine tetragonal-innenzentrierte Packung, wobei die Spitzen aller Tetraeder mehr oder weniger entlang der c -Achse zeigen und so zu einer polaren Kristallstruktur führen. In den Lücken der sich ergebenden Struktur befinden sich die Kaliumionen (Abbildung 2).

Üblicherweise sind in Phosphat- oder Silicat-Ketten die Bindungen ausgehend von Phosphor zu den verbrückenden

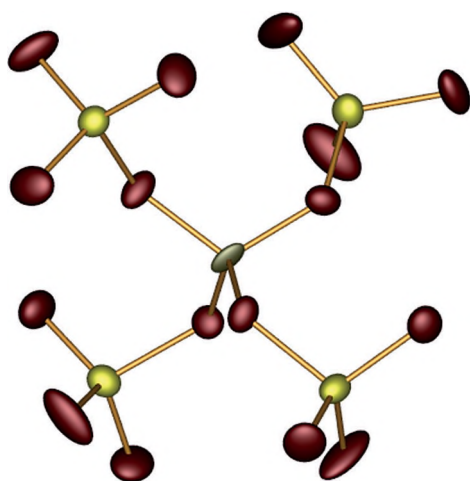


Abbildung 1. Das Borosulfatanion in $K_5[B(SO_4)_4]$ (B braun, O rot, S gelb); die thermischen Ellipsoide wurden mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet.

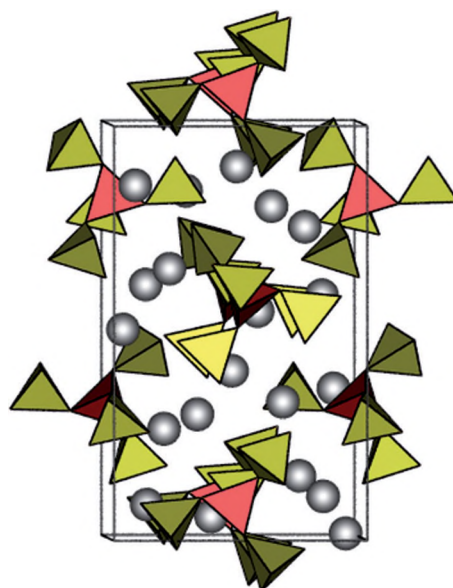


Abbildung 2. Elementarzelle von $K_5[B(SO_4)_4]$ (borzentrierte Tetraeder rot, schwefelzentrierte Tetraeder gelb, Kalium grau), etwa entlang $[100]$ betrachtet.

[*] Prof. Dr. H. A. Höppe, Dr. K. Kazmierczak, M. Sc. K. Förg, F. Fuchs
Institut für Physik, Universität Augsburg
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)
E-Mail: henning@ak-hoeppe.de
Homepage: <http://www.ak-hoeppe.de>
Dipl.-Chem. M. Daub, Prof. Dr. H. Hillebrecht
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201109237> zu finden.

(br) Sauerstoffatomen signifikant länger als jene zu den terminalen (term). Dies Verhalten finden wir auch in $K_5[B(SO_4)_4]$. Die Bindungslängen $S-O^{term}$ reichen von 139 bis 146 pm, die Bindungslängen $S-O^{br}$ liegen im Bereich von 154 bis 157 pm. Innerhalb des BO_4 -Tetraeders schwanken die Bindungslängen im engen Intervall zwischen 145 und 148 pm. Ein Vergleichsbeispiel zu unserer Titelverbindung ist $[Si(S_2O_7)_3]$, in dem das zentrale Siliciumatom insgesamt sechsfach von drei zweizähligen Disulfatanionen umgeben ist.^[12] Darin sind die $S-O^{br}$ -Bindungen zu benachbarten Sulfat-tetraedern signifikant länger als die an das zentrale Siliciumatom gebundenen. Diese letztgenannten sind in Übereinstimmung mit unseren Befunden ihrerseits länger als die $S-O^{term}$ -Bindungen.

Die von Balic-Žunic and Makovicky^[13,14] vorgeschlagene Methode eignet sich sehr gut zur Berechnung der Abweichung von Tetraedern von der Idealsymmetrie. Wir nutzten diese bereits bei Poly- und Cyclophosphaten wie β -Ln(PO_3)₃ (Ln = Sc, Y, Tb...Yb) und $Ba_2(P_4O_{12}) \cdot 3.5 H_2O$.^[15,16] Hier fanden wir für kondensierte Phosphattetraeder typischerweise Abweichungen von unter 1%. In unserem Borosulfatanion liegen die Abweichungen deutlich unterhalb dieser Grenze (BO_4 : 0.43%, SO_4 : 0.08–0.23%), und wir klassifizieren sämtliche Tetraeder folglich als regulär.

Die Kaliumionen werden ausschließlich von terminalen Sauerstoffatomen koordiniert. K1 (Koordinationszahl CN = 7, durchschn. 288 pm), K2 (CN = 11, 312 pm), K3 (CN = 8, 290 pm), K4 (CN = 7, 283 pm) und K5 (CN = 9, 287 pm) sind von Sauerstoff im Abstandsbereich von 266 bis 350 pm umgeben. Dieser Bereich stimmt sehr gut mit den Summen der Ionenradien von 286 (CN = 7) bis 295 pm (CN = 9) für $K^+ \cdot O^{2-}$ überein.^[17] Diese Koordinationszahlen wurden mithilfe von MAPLE-Rechnungen über die daraus erhaltenen, effektiven Koordinationszahlen bestätigt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnis der MAPLE-Rechnung für $K_5[B(SO_4)_4]$ im Vergleich mit MAPLE-Rechnungen an bekannten, chemisch vergleichbaren Verbindungen.

$K_5[B(SO_4)_4]$	$2 K_2S_2O_7^{[13]} + 0.5 K_2O^{[14]} + 0.5 B_2O_3^{[15]}$
MAPLE = 140112 kJ mol ⁻¹ (Δ = 0.8%)	MAPLE = 138974 kJ mol ⁻¹

Wir haben unser Strukturmodell mit Rechnungen auf Basis des MAPLE-Konzepts (MAPLE = Madelung Part of Lattice Energy) auf elektrostatische Konsistenz überprüft.^[21–23] Ein Strukturmodell ist dann elektrostatisch plausibel, wenn die Summe der MAPLE-Werte chemisch ähnlicher Verbindungen vom MAPLE-Wert der untersuchten Verbindung um weniger als 1% abweicht. Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse unserer Rechnungen zeigen, dass das Strukturmodell von $K_5[B(SO_4)_4]$ in diesem Sinne konsistent ist.

Bei der Herstellung ausgehend von Kaliumsulfat, Borsäure und Schwefelsäure erhielten wir ein phasenreines, kristallines Pulver (Abbildung 3). Positionen und Intensitäten aller Reflexe im gemessenen Pulverdiffraktogramm stimmen sehr gut mit denjenigen des Diffraktogramms überein, das auf

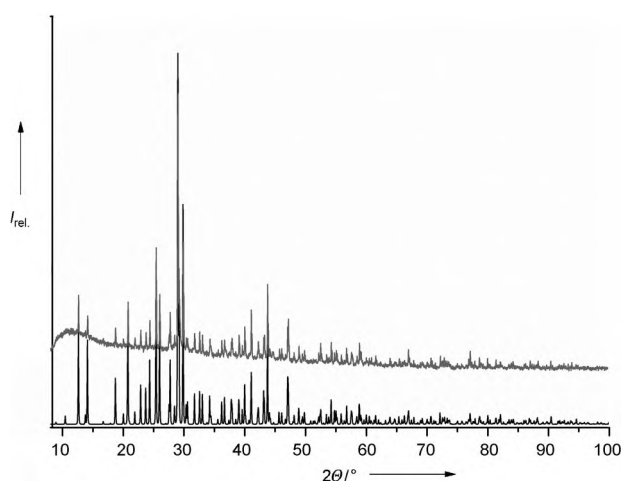


Abbildung 3. Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $K_5[B(SO_4)_4]$ (Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung), verglichen mit einem Diffraktogramm, das auf Basis des aus Einkristalldaten erhaltenen Strukturmodells berechnet wurde.

Basis des zuvor beschriebenen und aus Einkristalldaten erhaltenen Strukturmodells berechnet wurde.

Abbildung 4 zeigt das Infrarot(IR)- und das Raman-Spektrum der Titelverbindung. Die charakteristischen Banden der tetraedrischen Bausteine BO_4 und SO_4 werden zwischen 1500 und 400 cm^{-1} beobachtet.^[24,25] Im IR-Spektrum ordnen wir die sehr intensive Bande bei etwa 1200 cm^{-1} den $\nu_{as}(S-O)$ -Schwingungen zu, während die charakteristischen Banden von $\nu_{as}(BO_4)$ zwischen 930 und 1090 cm^{-1} liegen und die Absorption zwischen 660 und 920 cm^{-1} typisch für $\nu_s(BO_4)$ ist. Die Deformationsschwingungen $\delta(SO_4)$ liegen bei etwa 600 cm^{-1} , die des Borats ($\delta(BO_4)$) um 570 cm^{-1} .^[26] Symmetrische Deformationsschwingungen von Sulfat finden wir im Bereich von 500 bis 450 cm^{-1} .

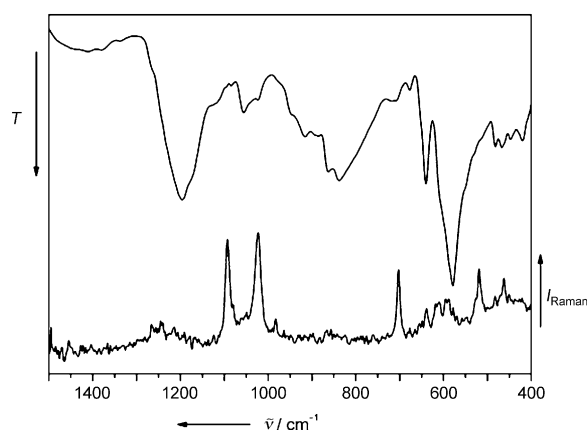


Abbildung 4. Schwingungsspektren von $K_5[B(SO_4)_4]$; oben: Infrarot-spektrum, unten: Raman-Spektrum.

Sämtliche Banden, die wir im Bereich zwischen 1500 und 450 cm^{-1} im Raman-Spektrum beobachtet haben, entsprechen typischen Schwingungsmoden von BO_4 - und SO_4 -Gruppen. Die scharfen Banden bei 1090 und 1020 cm^{-1}

konnten wir den Strecksschwingungen S-O^{br} und S-O^{term} im Sulfat zuordnen. Die Bande um 700 cm⁻¹ kann Strecksschwingungen in Borat und Sulfat zugeordnet werden, die Deformationsschwingungen von Sulfat und Borat liegen bei etwa 600 cm⁻¹. Symmetrische S-O-Deformationsschwingungen liegen bei ca. 450 cm⁻¹. Oberhalb von 1500 cm⁻¹ konnten keine relevanten Schwingungen detektiert werden.

Zur Bestätigung unserer Bandenzuordnung und um Kraftkonstanten der Bindungen im Anion [B(SO₄)₄]⁵⁻ zu erhalten, passten wir die beobachteten Schwingungsenergien mithilfe des Programms VIBRATZ^[27] an. Erwartungsgemäß zeigen die endständigen S-O-Bindungen größere Kraftkonstanten (7.31 mdyn Å⁻¹) als die verbrückenden (4.65 mdyn Å⁻¹); in S₂O₇²⁻-Anionen wurden mit 8.21 und 3.36 mdyn Å⁻¹ recht ähnliche Kraftkonstanten bestimmt.^[28] Die Kraftkonstanten der B-O-Bindungen liegen mit 3.55 mdyn Å⁻¹ im typischen Bereich für B-O-Bindungen in BO₄-Tetraedern (in [B(OH)₄]⁻: 3.52 mdyn Å⁻¹).^[29] Somit stimmen die beobachteten Schwingungsfrequenzen sehr gut mit den erwarteten überein und sind in Einklang mit unserem Strukturmodell. Detaillierte Rechnungen zur Bandstruktur an Borosulfaten sind geplant.

Experimentelles

Herstellung von K₅[B(SO₄)₄]: Zunächst wurden 564 mg K₂SO₄ (3.24 mmol, Aldrich, ≥ 99 %) in 8 mL Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Lösung von 200 mg B(OH)₃ (3.22 mmol, Merck, ≥ 98 %) in 10 mL konz. H₂SO₄ gegeben, und das Gemenge wurde in einen Porzellantiegel überführt. Die Reaktion erfolgte durch Erhitzen auf 510 K mit einer Heizgeschwindigkeit von 90 K h⁻¹. Diese Temperatur wurde 6 h gehalten und innerhalb von 2 h auf eine Temperatur von 730 K erhöht, bei der das Gemenge 12 h gehalten wurde, bevor mit einer Kühlgeschwindigkeit von 30 K h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Wir erhielten 743 mg (Ausbeute: 97 %) des kristallinen, farblosen und leicht hygroskopischen Produkts. Das erhaltene Pulver von K₅[B(SO₄)₄] war röntgenrein (Abbildung 3).

Röntgenkristalldaten wurden auf einem Stoe-IPDS-2-Diffraktometer mit Mo-K_{α1}-Strahlung bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Daten wurden über eine numerische Absorptionskorrektur basierend auf einer optimierten Kristallgestalt (Programm X-Shape, Stoe & Cie) korrigiert. Die Kristallstruktur von K₅[B(SO₄)₄] lösten wir mit Direkten Methoden und verfeinerten diese in der polaren Raumgruppe P₄₁ (Nr. 76) unter Berücksichtigung eines Zwillinggesetzes (01010000-1; BASF=0.373(3)) und anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atome (SHELXTL-Programmpaket^[30]). Zusammenfassung: farbloser Quader (0.25 × 0.22 × 0.15 mm³), tetragonal, P₄₁, Z=4, a=990.23(5), c=1618.7(1) pm, V=1587.2 × 10⁶ pm³, ρ_{Röntgen}=2.471 g cm⁻³, 2θ_{max}=50°, λ(Mo-K_{α1})=71.073 pm, 298 K, 4139 Reflexe, 2735 unabhängige Reflexe (2486 beobachtet) (R_{int}=0.042, R_s=0.054), numerische Absorptionskorrektur (μ=1.992 mm⁻¹, min./max. Transmission=0.62/0.75, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Full-Matrix-Verfeinerung nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate (237 Parameter) mit F²-Werten, Flack-Parameter -0.03(11), R₁=0.053, wR₂=0.096 für 2735 Reflexe und R₁=0.047, wR₂=0.094 für 2486 Reflexe mit I > 2σ(I), max./min. Restelektronendichte = 0.36/-0.34 e⁻/10⁶ pm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-424027 angefordert werden.

Röntgenpulverbeugungsdaten wurden auf einem Bruker-Advance-D8-Diffraktometer (1-D-LynxEye-Detektor, Schrittweite 0.2°,

Aufnahmezeit 900 s/Schritt, Soller-Spalte 4°, fester Divergenzspalt 1 mm) in Transmissionsgeometrie mit Cu-K_{α1}-Strahlung bei Raumtemperatur aufgenommen. Der Generator wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben. In Abbildung 3 sind die gemessenen Daten einem auf Basis des aus Einkristalldaten erhaltenen Strukturmodells berechneten Diffraktogramm gegenübergestellt.

Schwingungsspektren einer phasenreinen Probe von K₅[B(SO₄)₄] wurden bei Raumtemperatur mit einem Bruker-EQUINOX-55-FTIR-Spektrometer gemessen, und das Raman-Spektrum wurde mit einem Bruker-FRA-106/S-Modul mithilfe eines Nd-YAG-Lasers (λ = 1064 nm) im Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen.

- [1] U. Betke, W. Dononelli, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12569–12571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12361–12363.
- [2] J. W. M. Steeman, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 402–404.
- [3] K. Eriks, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 430–434.
- [4] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 684–685.
- [5] R. De Vries, F. C. Mijlhoff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1696–1699.
- [6] L. Pauling, *Z. Kristallogr.* **1933**, *84*, 442–452.
- [7] W. H. Baur, T. Ohta, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 390–401.
- [8] H. A. Höpfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1272–1276.
- [9] a) E. L. Belokoneva, E. A. Ruchkina, O. V. Dimitrova, S. Yu. Stefanovich, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2001**, *46*, 179–185; b) N. Shin, J. Kim, D. Ahn, K.-S. Sohn, *Crystallogr. Sect. C* **2005**, *61*, i54–i56.
- [10] R. Kniep, G. Gözel, B. Eisenmann, C. Röhr, N. Asbrand, M. Kizilyalli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 749–751.
- [11] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2930–2934.
- [12] C. Logemann, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 758–760.
- [13] T. Balic-Žunic, E. Makovicky, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 78–81.
- [14] E. Makovicky, T. Balic-Žunic, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 766–773.
- [15] H. A. Höpfe, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1786–1791.
- [16] H. A. Höpfe, K. Kazmierczak, M. Daub, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1106–1110.
- [17] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 925–946.
- [18] K. Ståhl, T. Balic-Žunic, F. da Silva, K. M. Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1697–1704.
- [19] P. Touzain, F. Brisse, M. Caillat, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3358–3361.
- [20] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 906–915.
- [21] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 95–106.
- [22] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7–16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25–34.
- [23] R. Hübenthal, MAPLE, Program for the Calculation of the Madelung Part of Lattice Energy, Universität Gießen, Deutschland, **1993**.
- [24] J. T. Kloprogge, H. Ruan, L. V. Duong, R. L. Frost, *Neth. J. Geosci.* **2001**, *80*, 41–47.

- [25] L. Jun, X. Shuping, G. Shiyang, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, *51*, 519–532.
- [26] C. Postmus, J. R. Ferraro, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3605–3611.
- [27] Program VIBRATZ V2.2. E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, *14*, 67–79.
- [28] A. Simon, H. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *311*, 102–109.
- [29] V. Devarajan, E. Gräfe, E. Funck, *Spectrochim. Acta Part A* **1974**, *30*, 1235–1242.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXTL, V 5.10 Crystallographic System, Bruker AXS Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, **1997**.