

Zur Synthese und Charakterisierung von $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$

D. HASS*, E. KEMNITZ

Berlin, Sektion Chemie der Humboldt-Universität

H. WORZALA

Berlin, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Inhaltsübersicht „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ kristallisiert aus an CaSO_4 gesättigter heißer H_2SO_4 unterhalb 310 K. Durch SOCl_2 -haltigen Diethylether gelingt es, zwei Mol Schwefelsäure reaktiv zu entfernen und $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ herzustellen. Bei der thermischen Analyse werden zwei endotherme Effekte bei $T_{p_1} = 336 \text{ K}$ und $T_{p_2} = 477 \text{ K}$ gefunden. Während T_{p_2} der Abspaltung von H_2SO_4 aus $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ entspricht, kann T_{p_1} der Abgabe von zwei Mol Schwefelsäure zugeordnet werden. Die Ergebnisse werden durch Heiz-Einkristallröntgenaufnahmen bestätigt. Aus Schwenk- und Weissenbergaufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurden die Elementarzellparameter ermittelt. Daraus folgt, daß die Substanz als komplexe Säure $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$ zu formulieren ist.

Synthesis and Characterization of $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ or $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$, respectively

Abstract. „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ crystallizes from CaSO_4 saturated hot H_2SO_4 below 310 K. With SOCl_2 containing ether it is possible, to remove two moles H_2SO_4 and to prepare $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$. „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ shows two endothermal effects at $T_{p_1} = 336 \text{ K}$ and $T_{p_2} = 477 \text{ K}$ during the thermal analysis. Whereas T_{p_2} corresponds to the segregation of H_2SO_4 from $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, T_{p_1} is attributed to the loss of two moles H_2SO_4 . These results are supported by x-ray heating measurements on single crystals. From oscillation and Weissenberg photographs with $\text{CuK}\alpha$ the unit cell was determined. In agreement with these parameters, the compound is to formulate as the complex acid $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$.

1. Einleitung

In der Literatur werden verschiedene Calciumhydrogensulfate der Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{SO}_4$ mit $n = 1, 3$ und $1/2$ beschrieben [1–3]. Dem bisherigen Stand der Kenntnisse entsprechend können die Verbindungen „ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ “ und eine der Summenformel $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ entsprechende Verbindung als gesichert gelten, während die Verbindung $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ nicht bestätigt werden konnte [4]. In Unkenntnis der Kristallstrukturen werden diese Verbindungen auch als komplexe Säuren $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ bzw. $\text{H}_6[\text{Ca}(\text{SO}_4)_4]$ formuliert. Unsere Untersuchungen charakterisierten die Verbindung „ $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ “ jedoch ein-

deutig als Calciumhydrogensulfat — $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ — und klärten dessen Kristallstruktur auf [5]. Gegenstand dieser Untersuchung ist die Charakterisierung der Verbindung mit der summarischen Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$.

2. Allgemeiner Teil

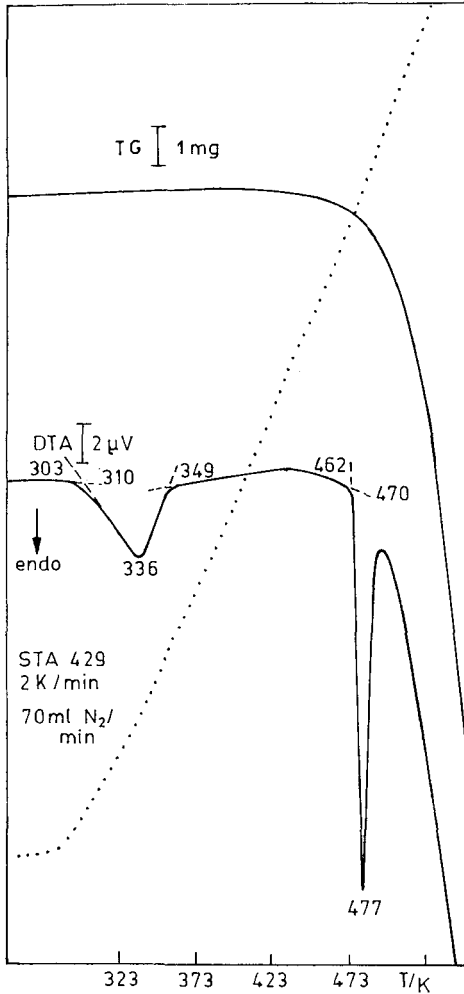
Aus einer an CaSO_4 bei $T \geq 473 \text{ K}$ gesättigten H_2SO_4 kristallisieren beim Abkühlen der Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur zwei verschieden zusammengesetzte saure Sulfate. Während im Temperaturbereich zwischen 310 und 463 K $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ gebildet wird, kristallisiert unterhalb 310 K „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ in Form transparenter, gut ausgebildeter Kristallnadeln.

Da die Kristallisation dieser Verbindungen verzögert, d. h. erst nach einigen Tagen bei $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ bzw. Stunden bei „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “, erfolgt, ist die gezielte Synthese durch Vorgabe des Temperaturbereiches möglich.

„ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ ist im Vergleich zu $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ noch stärker hydrolyseempfindlich. So können $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ -Kristalle noch aus 80%iger H_2SO_4 erhalten werden, dagegen wird „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ in H_2SO_4 mit $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 94\%$ nicht mehr gebildet. Während $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ -Kristalle durch Waschen mit getrocknetem Diethylether frei von anhaftender Mutterlösung erhalten werden, zerfällt „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ im Kontakt mit diesem langsam unter Abspaltung von H_2SO_4 in Anhydrit. Es konnte jedoch der Nachweis erbracht werden, daß für diesen Zerfall bereits geringste H_2O -Spuren ausreichen.

Von SOCl_2 ist bekannt, daß es mit H_2SO_4 vorwiegend unter Bildung von HSO_3Cl und HCl reagiert [6]. Behandelt man $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ -Kristalle, die noch anhaftende H_2SO_4 aus der Herstellung enthalten, mit SOCl_2 , so wird diese reaktiv entfernt, während die $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ -Kristalle unzersetzt erhalten bleiben. Werden „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “-Kristalle unter strengem Feuchtigkeitsausschluß von der Mutterlösung abgetrennt, mit wenig H_2SO_4 nachgewaschen und anschließend kurzzeitig mit SOCl_2 gespült, kann auch hier die oberflächlich anfallende H_2SO_4 durch mäßige Reaktion unter Bildung von HCl und SO_2 entfernt werden, ohne daß eine merkliche Zersetzung der Kristalle beobachtet wird. Nach Abdekantieren des überschüssigen SOCl_2 und nachfolgender Trocknung im Ölpumpenvakuum werden vollkommen lösungsmittelfreie, formelreine Kristalle erhalten.

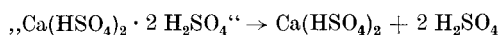
Behandelt man „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ jedoch längere Zeit bei Raumtemperatur mit einem Gemisch von 85% Diethylether und 15% SOCl_2 , so setzt sofort Gasentwicklung ein und die Kristallnadeln zerfallen unter Bildung eines fein verteilten Feststoffes. Die chemische Analyse dieses Feststoffes ergab ein $\text{Ca}^{2+}:\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis von 1:2,1 und die Röntgenaufnahme bestätigte die Bildung von $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$. Damit in Übereinstimmung ist „ $\text{CaSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ besser als „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ zu formulieren. Aus mit CaSO_4 gesättigter, heißer, konzentrierter Schwefelsäure kristallisiert demzufolge oberhalb 310 K lösungsmittelfreies $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, während unterhalb dieser Temperatur die Substanz mit zwei Molen H_2SO_4 kristallisiert. Da unterhalb 310 K „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ als ein-

Abb. 1 DTA und TG-Kurve von $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$

zige feste Phase aus einer $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gebildet wird, ist zu erwarten, daß Calciumhydrogensulfat in diesem Temperaturbereich im H_2SO_4 -Überschuß eine Umwandlung in die schwefelsäurereichere Substanz erfährt. Tatsächlich wird beim Stehenlassen von $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ -Kristallen in einem 10fachen H_2SO_4 -Überschuß bei $T = 278 \text{ K}$ nach etwa 30 Tagen die vollständige Umwandlung der isometrischen Kristalle in Kristallnadeln, wie sie für „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ typisch sind, beobachtet und durch die chemische Analyse bestätigt. In ähnlicher Weise ist auch in einer $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ -Suspension bei $T = 278 \text{ K}$ nach etwa 30 bis 40 Tagen die Bildung von „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ zu beobachten. In beiden Fällen sollte die Bildung des „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ über die Lösungsphase

verlaufen, womit die beträchtliche Zeit zur Umwandlung der Bodenkörper maßgeblich durch die ungünstige Lösekinetik bei dieser Temperatur bestimmt wird.

Erhitzt man Kristalle von „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ unter dem Heitzischmikroskop, so erkennt man bei 310 K den beginnenden Zerfall unter Vermehrung der flüssigen Phase H_2SO_4 , bei gleichzeitigem Zerfall der Kristallnadeln in für $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ typische Kristallite, die röntgenographisch eindeutig als dieses identifiziert wurden. Heiz-Einkristallröntgenaufnahmen bestätigen diesen Zerfallsmechanismus: Bei $T \geq 310 \text{ K}$ verschwinden die Röntgenreflexe des „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ und es treten sofort und ausschließlich die Reflexe des $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ auf! Bei weiterer Temperaturerhöhung verhält sich das System, wie beim $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ beschrieben [5]. Durch DTA/TG-Messungen an weitestgehend lösungsmittelfreien „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “-Kristallen (Abb. 1) wurden weitere Argumente für die aus den bisherigen Ergebnissen abzuleitende Formulierung der Substanz als „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ gefunden. Es treten zwei endotherme Effekte bei $T_{p1} = 336 \text{ K}$ und $T_{p2} = 477 \text{ K}$ auf, von denen der letztere exakt der Zersetzungstemperatur von $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ entspricht. Somit sollte T_{p1} dem Übergang



zugeordnet werden können. Damit in Übereinstimmung befindet sich auch die TG-Kurve.

Mit lösungsmittelfreien Kristallen wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurden Einkristalle unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Aus Schwenk- und Weißenbergaufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung wurden die Elementarzellen-Daten ermittelt. Die Verfeinerung der Parameter erfolgte mit 23 Reflexen aus diesen Aufnahmen nach dem least-squares-Verfahren (Tab. 1).

Tabelle 1 Elementarzellendaten von $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$

$a = 789(1) \text{ pm}$	$\alpha = 104,9(1)^\circ$
$b = 839(1) \text{ pm}$	$\beta = 100,7(2)^\circ$
$c = 536(1) \text{ pm}$	$\gamma = 89,0(2)^\circ$
$V = 349,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
$D_{\text{exp.}} = 2,003 \text{ g/cm}^3$	
Raumgruppe: triklin, P1 oder P1	

3. Diskussion der Ergebnisse

Bei einer Formeleinheit „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ pro Elementarzelle ergibt sich eine berechnete Dichte von $2,042 \text{ g/cm}^3$, die mit der experimentell bestimmten Dichte von $2,003 \text{ g/cm}^3$ gut übereinstimmt. Ein ähnlicher Wert ergibt sich auch als

Mittelwert $\bar{D} = 2,06 \text{ g/cm}^3$ aus der Dichte für ein Mol $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ ($D = 2,528 \text{ g/cm}^3$) und 2 Mol H_2SO_4 ($D = 1,832 \text{ g/cm}^3$). Aus der Tatsache, daß in der triklinen Elementarzelle eine Formeleinheit „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ vorliegt, kann man folgern, daß im Falle der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ das Calcium eine spezielle Lage besetzen müßte, während die SO_4 -Gruppen allgemeine Punktlagen einnehmen könnten.

Da sich „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ sowohl bei Feuchtigkeitseinwirkung als auch bei thermischer Zersetzung in $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ umwandelt und diese Reaktion unter dem Mikroskop beobachtet so erscheint, als ob aus den langen Nadeln des Ausgangsstoffes kürzere Säulen des Reaktionsproduktes entstehen, deren Vorzugsrichtungen parallel zueinander sind, könnte man schließen, daß diese Reaktion strukturgesteuert erfolgt, d. h., daß in der Struktur des „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ wichtige Bauelemente der $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ -Struktur schon vorgebildet sind und bei der Reaktion unverändert übernommen werden. In diesem Fall sollte eine kristallographische Orientierungsbeziehung zwischen Edukt und Produkt vorliegen, die sich auch in der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten äußern müßte, die in Richtung dieser weitgehend unveränderten Strukturelemente verlaufen. Ein Vergleich der Elementarzellparameter beider Strukturen zeigt jedoch keinerlei Ähnlichkeit. Auch experimentell ist keine Orientierungsbeziehung nachzuweisen. Aus der Tatsache, daß in der Elementarzelle nur ein Calciumatom vorliegt und dieses mit großer Wahrscheinlichkeit eine Punktlage besetzt und nicht etwa statistisch auf z. B. zwei Punktlagen verteilt ist, ist zu folgern, daß der kürzeste Ca—Ca-Abstand in der Struktur nicht kleiner sein kann als die kleinste Gitterkonstante ($c = 5,36 \text{ \AA}$). Damit ist auch eindeutig, daß in dieser Struktur isolierte CaO_x -Polyeder vorliegen müssen und nicht, wie im Falle des $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$, CaO_x -Polyeder, die über gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Damit in Übereinstimmung ist die Formulierung der Substanz „ $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ “ als komplexe Säure $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$ am zutreffendsten. Die vorgesehene Kristallstrukturbestimmung wird dann eine eindeutige Aussage erlauben.

4. Experimenteller Teil

Die Herstellung von $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$ erfolgte, wie in [5] beschrieben, aus CaSO_4 und H_2SO_4 .

Die DTA/TG-Untersuchungen wurden mit einem Simultanthermoanalysengerät der Fa. Netzsch 429 in einer trockenen Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 2 K/min ausgeführt. Für die Heiz-Einkristallröntgenaufnahmen wurden die Einkristalle in einer Trockenbox in Mark-Röhrchen eingebracht, die sofort abgeschmolzen wurden. Die Aufnahmen erfolgten mittels $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einer Schwenkkamera des VEB Freiburger Präzisionsmechanik. Das Aufheizen der Kristalle wurde mittels eines Heizaufsatzes der Firma Huber realisiert.

Der Abbau von $\text{H}_2[\text{Ca}(\text{HSO}_4)_4]$ mit SOCl_2 in getrocknetem Diethylether erfolgte bei Raumtemperatur durch Schütteln in einem Schlenk-Gefäß unter Inertbedingungen.

Literatur

- [1] ROHLAND, P.: Z. anorg. allg. Chem. **66** (1910) 206.
- [2] WILLOUGHBY, H. A. G.: Trans. Soc. Can. **37** III (1913) 211.
- [3] KENDALL, J.; DAVIDSON, W.: J. Amer. Chem. Soc. **43** (1922) 979.
- [4] OSTROWSKI, S. W.; AMIROVA, S. A.; KALUGINA, M. K.: Zh. Neorg. Khim. **14** (1969) 2503.
- [5] HASS, D.; KEMNITZ, E.; GRUNZE, B.; SEKOWSKI, R.; WORZALA, H.: Z. anorg. allg. Chem. **525** (1985) 173.
- [6] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Weinheim: Verlag Chemie GmbH 1963, Schwefel, TI B, S. 1800.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1987, revidiert am 1. Juni 1987.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. D. HASS und Dr. sc. E. KEMNITZ, Sektion Chemie d. Humboldt-Univ., Hessische Straße 1–2, Berlin, DDR-1040

Dr. sc. H. WORZALA, Zentralinstitut f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin, DDR-1199