Synthese und Struktur des Ammoniumsesquicarbonat Monohydrates $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$

Synthesis and Structure of the Ammonium Sesquicarbonate Monohydrate $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$

Günter Margraf[a], Hans-Wolfram Lerner[a], Michael Bolte[b,#] und Matthias Wagner[a]

[a] Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Marie-Curie-Straße 11, D- 60439 Frankfurt am Main, Germany
[b] Institut für Organische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

Sonderdruckanforderungen an Dipl. Chem. Günter Margraf. E-mail: gmargraf@web.de.

Z. Naturforsch. **58b,** 511 – 513 (2003); eingegangen am 15. Januar 2003

Herrn Rudolf Düker gewidmet

The ammonium sesquicarbonate monohydrate $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ is obtained from the reaction of hexamethyldisilazane with carbon dioxide in tetrahydrofuran in the presence of water. The structure of $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ has been determined by X-ray crystal structure analysis.

Key words: Hexamethyldisilazane, Carbonate, Ammonium

Einleitung

Carbonate und Hydrogencarbonate sind von außerordentlicher Bedeutung in biologischen [1], geochemischen [2] und anorganisch-technischen [3] Prozessen. Obwohl eine Vielzahl dieser Verbindungen bisher strukturell charakterisiert wurde, sind Sesquicarbonate, deren Anionenstruktur formal ein Carbonat- zu Hydrogencarbonat-Verhältnis von eins zu zwei aufweisen, bisher kaum beschrieben. Unter den entsprechenden Alkalimetallsalzen sind lediglich $K_4[H_2(CO_3)_3] \cdot 1.5\,H_2O$ und $Rb_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ bekannt [4]. Darüber hinaus sei die Kristallstruktur von $Na_3[H(CO_3)_2] \cdot 2\,H_2O$ erwähnt, in welcher formal ein Carbonat- zu Hydrogencarbonat-Verhältnis von eins zu eins vorliegt [5].

Das ternäre System NH_3–CO_2–H_2O wurde in der Vergangenheit bereits intensiv studiert. Divers [6], Terres und Weiser [7] sowie Jäneke [8] untersuchten CO_2-haltige ammoniakalische Lösungen. Dabei konnten sie folgende aus Ammoniak und Kohlensäure aufgebaute Verbindungen nachweisen: (i) Ammoniumhydrogencarbonat $[NH_4HCO_3]$, (ii) Ammoniumsesquicarbonat $[(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O]$, (iii) Ammoniumcarbonat $[(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O]$ und (iv) Ammoniumcarbamat $[NH_4CO_2NH_2]$. Ammoniumhydrogencarbonat stellt den bisher einzigen strukturell charakterisierten Vertreter dieser Reihe dar [9].

Zwischen den genannten Verbindungen treten in Lösung Gleichgewichte auf, die vom pH-Wert und somit von den Konzentrationen an NH_3 und CO_2 abhängig sind.

$$\begin{aligned} 4\,NH_4HCO_3 &\overset{-CO_2}{\rightleftharpoons} \underset{\mathbf{1}}{(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O} \\ &\overset{\substack{-CO_2 \\ -2H_2O}}{\rightleftharpoons} 2\,(NH_4)_2CO_3 \\ &\overset{\substack{-CO_2 \\ -4H^+}}{\rightleftharpoons} 2\,NH_4CO_2NH_2 \end{aligned} \tag{1}$$

Gemäß Gl. (1) sind die Sesquicarbonate, Carbonate und Carbamate nur im alkalischen Milieu beständig. Die starken Basen Carbonat bzw. Carbamat werden durch Protonenquellen wie NH_4^+ zu HCO_3^- abgebaut. Daher ist es schwierig, Ammoniumsalze von Carbonat bzw. Carbamat zu isolieren.

Im folgenden berichten wir von der Synthese, Struktur und den thermischen Eigenschaften des Ammoniumsesquicarbonat Monohydrates $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ **1**.

[#] Röntgenstrukturanalyse.

0932–0776 / 03 / 0600–0511 $ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

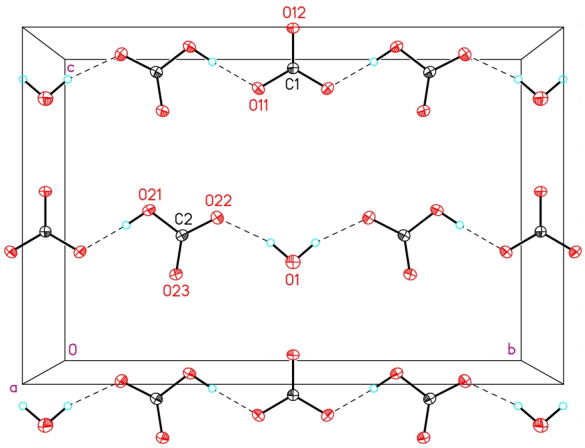

Abb. 1. Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ **1** (ORTEP, thermische Schwingungselipsoide 50 %).

Ergebnisse

Das Ammoniumsesquicarbonat **1** bildet sich durch Einleiten von Kohlendioxid in eine Lösung von Hexamethyldisilazan in Tetrahydrofuran in Anwesenheit von Wasser.

$$4\,HN(SiMe_3)_2 + 3\,CO_2 + 8\,H_2O \longrightarrow (NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O + 4\,Me_3SiOSiMe_3 \quad (2)$$

Bei der Hydrolyse des Hexamethyldisilazans entstehen neben Hexamethyldisiloxan freie Ammonium-Ionen sowie Dihydrogen-tris(carbonat)-Anionen.

Die Verbindung besitzt im Kristall eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe *Fmm*2). In der Anionenstruktur liegen coplanare Dihydrogen-tris(carbonat)-Anionen $[H_2(CO_3)_3]^{4-}$ vor. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **1**.

Diese dreikernigen Anionen setzen sich aus endständigen Hydrogencarbonat-Ionen zusammen, die über ein Carbonat-Ion verknüpft sind. Die kurzen Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände mit d(O21-O11) = 2.5889(15) Å weisen auf starke Wasserstoffbrückenbindungen (O21-H21···O11) zwischen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Einheit hin (siehe Tab. 1). Ein ähnlicher Anionenaufbau zeigt sich auch in den Festkörperstrukturen von $K_4[H_2(CO_3)_3] \cdot 1.5\,H_2O$ und $Rb_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ [4]. Die Anionen werden durch Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen (d(O1-O22) = 2.8179(14) Å) zu Zickzack-Ketten verbunden. Benachbarte Ketten sind dabei gegeneinander versetzt. Daraus resultiert eine alternierende Stapelung

Tab. 1. Wasserstoffbrückenbindungen in **1**.

D-H…A	d(D-H) [Å]	d(H…A) [Å]	d(D…A) [Å]	<(DHA) [°]	*
O1-H1…O22	0.95(4)	1.89(3)	2.8179(14)	164(3)	
N1-H1A…O22	0.85(2)	2.04(2)	2.8648(12)	164.4(15)	#1
N1-H1B…O23	0.898(17)	1.959(18)	2.8475(12)	169.9(17)	#2
N1-H1C…O11	0.873(19)	1.961(19)	2.8256(12)	170.7(18)	#2
N1-H1D…O12	0.838(18)	2.092(18)	2.9259(10)	173.2(17)	
O21-H21…O11	0.88(3)	1.71(3)	2.5889(15)	177(3)	#3

* Symmetrietransformationen: #1 $x+1, y, z$; #2 $x+1/2, y, z+1/2$; #3 $-x+1/2, -y+1/2, z$.

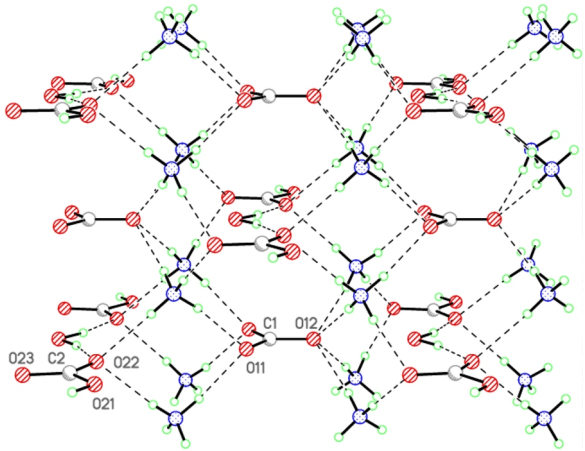

Abb. 2. Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper von **1**.

von Wassermolekülen und Carbonat-Anionen orthogonal zu den Ketten. Jedes Ammonium-Ion bildet vier Wasserstoffbrückenbindungen zu vier benachbarten Anionenketten aus. Als Akzeptoren dienen sowohl die Carbonat- als auch die Hydrogencarbonat-Anionen, nicht aber die Wassermoleküle.

Zu den symmetrieäquivalenten Sauerstoffatomen O11 im Carbonat-Ion werden je zwei, zu O12 hingegen vier Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Im Hydrogencarbonat-Ion dienen O22 und O23 jeweils als zweifache Akzeptoren, während O21 keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen zum Ammonium-Ion, sondern lediglich zum Carbonat-Ion (O11) eingeht.

Wie oben dargelegt, weist die Kristallstruktur von **1** in der Anionenteilstruktur Dihydrogen-tris(carbonat)-Einheiten auf, die über Wassermoleküle verknüpft sind. In der Anionenteilstruktur des Ammoniumhydrogencarbonats liegen hingegen unendliche, über Wasserstoffbrücken verbundene Hydrogencarbonatketten vor [9]. Thermogravimetrische Untersuchungen an **1** weisen auf eine Zersetzung unter kontinuierlicher Massenabnahme hin. Diese setzt bei 37 °C ein und ist

Tab. 2. Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von **1**.

	$(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ **1**
Summenformel	$C_3H_{20}N_4O_{10}$
Molmasse [g mol^{-1}]	272.23
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Fmm2$
Zelldimensionen	$a = 7.1916(6)$ Å $b = 15.8913(14)$ Å $c = 10.4912(12)$ Å
Volumen	1199.0(2) Å^3
Z	4
Dichte (ber.)	1.508 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.150 mm^{-1}
$F(000)$	584
Kristallgröße	$0.53 \times 0.51 \times 0.48$ mm^3
θ-Bereich der Datensammlung	4.66 bis 30.49°
Index-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$, $-22 \leq k \leq 19$, $-14 \leq l \leq 14$
unabhängige Reflexe	528 [R(int) = 0.0939]
Absorptionskorrektur	–
Max. und min. Transmission	0.9314 und 0.9246
Verfeinerungsmethode	Voll-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate gegen F^2
Daten / Restraints / Parameter	528 / 1 / 75
Goodness-of-fit an F^2	1.129
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0223$, $wR2 = 0.0606$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0224$, $wR2 = 0.0607$
Max. Restelektronendichte	0.213 und -0.176 eÅ^{-3}

bei 79 °C abgeschlossen. Die Zersetzung der Probe erfolgt rückstandlos zu NH_3, H_2O und CO_2.

Experimenteller Teil

IR-spektroskopische Untersuchungen wurden an einem Nicolet Magna IR 550 Spektrometer durchgeführt. Thermogravimetrische Untersuchungen erfolgten an einem TEOM Series 1500 Pulse Mass Analyzer.

Darstellung von **1**

In eine Lösung von 161 mg (1 mmol) Hexamethyldisilazan in 50 ml feuchtem Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei Raumtemperatur Kohlendioxid eingeleitet. Aus dieser Lösung erhält man bei −25 °C farblose Kristalle von $(NH_4)_4[H_2(CO_3)_3] \cdot H_2O$ **1** (Ausbeute 46.3 mg; 0.17 mmol; 68 %). – Zersetzungspunkt: 37 °C. – IR (KBr): ν = 3418, 2813, 2743, 2469, 2425, 2399, 1775, 1415, 1384, 1367, 1365, 1363, 1361, 1359, 1358, 1356, 1354, 1352, 817, 730 cm^{-1}.

Kristallstrukturanalyse von **1**

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** erfolgte an einem Stoe-IPDS-II-Zweikreisdiffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung bei 173 K. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst [10] und gegen F^2 verfeinert [11]. Alle Wasserstoffatome wurde in einer Differenzelektronendichtekarte gefunden und frei verfeinert. Angaben zur Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Weitere kristallografische Daten (ohne Strukturfaktoren) können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter CSD-199260 angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Wir danken weiterhin Frau Dipl. Chem. Antje Berendes für die Durchführung thermogravimetrischer Untersuchungen.

[1] S. J. Dogson, R. E. Tashian, G. Gross, N. D. Carter, The Carbonic Anhydrases, Plenum Press, New York (1991).
[2] B. Mason, C. B. Moore, Grundzüge der Geochemie, Spektrum Akademischer Verlag (1985).
[3] K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch, Industrielle Anorganische Chemie, 3. Aufl., VCH, Weinheim (1999).
[4] V. Corpus, A. Adam, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 1197 (1995).
[5] C. S. Choi, A. D. Mighell, Acta Crystallogr. **B38**, 2874 (1982).
[6] E. Divers, Journ. Prakt. Chem. **105**, 478 (1868).
[7] E. Terres, H. Weiser, Z. Elektrochem. **27**, 177 (1921).
[8] E. Jäneke, Z. Elektrochem. **35**, 716 (1929).
[9] F. Pertlik, Tschermaks Mineralogische und Petrochemische Mitteilungen **29**, 67 (1981)
[10] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. **A46**, 467 – 473 (1990).
[11] G. M. Sheldrick, SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany (1997).