

Die Kristallstruktur von Strontiumnitrat-Tetrahydrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Von B. RIBÁR*, B. MATKOVIĆ und M. ŠLJUKIĆ

Physikalisches Institut der naturwissenschaftlich-mathematischen
Fakultät, Sarajevo und Institut Rudjer Bošković, Zagreb, Jugoslawien

(Eingegangen am 19 März 1971)

Abstract

The crystal structure has been determined with the use of two-dimensional intensity data. The lattice constants are $a = 11.12 \pm 0.02$, $b = 14.17 \pm 0.03$, $c = 6.34 \pm 0.02$ Å, $\beta = 123^\circ 45' \pm 10'$ and the space group is C_{2h}^6-C2/c with $Z = 4$. The R value for observed reflections is 12,7%. The Sr atom is surrounded by ten O atoms with distances between 2,65 and 2,80 Å. Eight O atoms lie in the corners of a distorted Archimedean antiprism and the other two O atoms are placed above the larger quadratic surface. The polyhedra form an infinite zig-zag chain running parallel to $[10\bar{1}]$. The chains form a layer parallel (010).

Auszug

Die Kristalle sind monoklin mit $a = 11,12 \pm 0,02$, $b = 14,17 \pm 0,03$, $c = 6,34 \pm 0,02$ Å, $\beta = 123^\circ 45' \pm 10'$ und $Z = 4$. Die Raumgruppe ist C_{2h}^6-C2/c . Die Struktur wurde aus zweidimensionalen Daten bestimmt. Der R -Wert ist 12,7% für die beobachteten Reflexe. Das Sr-Atom hat eine Zehnerkoordination. Die (Sr–O)-Abstände variieren von 2,65 bis 2,80 Å. Acht O-Atome bilden die Ecken eines deformierten archimedischen Antiprismas, und zwei weitere O-Atome befinden sich über der größeren quadratischen Fläche. Die benachbarten Polyeder sind durch zwei gemeinsame O-Atome zu einer unendlichen Zickzack-Kette parallel $[10\bar{1}]$ verbunden. Die Ketten bilden eine Schicht parallel (010).

Einleitung

In den bisher bekannten Strukturen der Sr-Verbindungen sind die häufigsten Koordinationen des Sr-Atoms acht, neun und zehn. Außerdem sind noch Koordinationen mit sechs, sieben und zwölf

* Gegenwärtige Adresse: Prirodno-matematički fakultet, Zavod za fiziku, Novi Sad, Liman, Jugoslawien.

gefunden worden. Elferkoordination des Sr-Atomes ist nicht bekannt (Tab. 4). Um die Strontiumkoordination zu bestimmen und neue Ergebnisse über die Kristallchemie der Strontiumverbindungen zu erhalten, wurde die Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Weil die Kristalle sehr unbeständig sind, konnten nur zweidimensionale Daten gesammelt werden; die Struktur wurde auf Grund dieser Daten bestimmt.

Experimentelles

Über Darstellung, kristallographische Daten und die Strontiumposition von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ haben RIBÁR und MATKOVIĆ (1965) berichtet. Die Kristalle sind sehr unbeständig an der Luft; sie verlieren schon bei Zimmertemperatur das Kristallwasser, und es entsteht $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Die Kristalle sind monoklin mit $a = 11,12 \pm 0,02$, $b = 14,17 \pm 0,03$, $c = 6,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\beta = 123^\circ 45' \pm 10'$, $D_m = 2,26$, $D_x = 2,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $V = 830,6 \text{ \AA}^3$. Die Raumgruppe ist $C_{2h}^6 - C2/c$. Die Parameter wurden aus Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bestimmt. Die zweidimensionalen Daten wurden mit Hilfe eines integrierenden Weissenberg-Goniometers photographisch erhalten. Die Intensitäten wurden mit einem Zeiss-Schnellphotometer bestimmt, die üblichen Korrekturen vorgenommen. Die Absorptionskorrektur erfolgte für eine Kristallkugel mit $\mu R = 1,73$ an den Daten der $(0kl)$ -Reflexe und für einen Kristallzylinder mit $\mu R = 1,35$ an den Daten der $(hk0)$ -Reflexe. Zweidimensionale Fouriersynthesen, $F(kl)$ und $F(hk)$, — die Phasen der Strukturamplituden wurden auf Grund der Strontiumlage bestimmt — ergaben Sauerstoff- und Stickstoffpositionen der Struktur. Die Verfeinerungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate (full-matrix) reduzierten den R -Wert von 25% auf 14,1% für alle Reflexe und auf 12,7% für die beobachteten Reflexe allein. Den beobachteten Reflexen wurde das Gewicht 1, den

Tabelle 1. Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome

	X	Y	Z	B
Sr	0	0,2163(3)	0,2500	0,11(13) \AA^2
O(1)	0,1350(53)	0,0492(21)	0,5083(110)	2,07(76)
O(2)	0,2782(36)	0,1725(18)	0,6556(80)	0,84(52)
O(3)	0,3634(52)	0,0367(22)	0,8178(87)	2,05(76)
O(4)	0,0866(46)	0,3305(24)	0,6411(106)	2,10(78)
O(5)	0,1136(41)	0,1468(20)	1,0018(100)	1,67(63)
N	0,2644(57)	0,0797(25)	0,6583(114)	1,50(80)

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden

h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c
0 2 0	65,0	-69,0	2 16 0	45,7	-57,3	6 2 0	55,0	-50,8	9 11 0	48,9	-57,4	0 4 3	69,7	-61,5
4	24,9	26,7	3 1 0	28,7	30,4	4	93,2	85,2	10 0 0	55,5	59,9	6	35,1	79,0
6	50,3	33,8	5	57,8	-59,2	6	54,1	-41,5	2	73,6	-73,0	8	91,0	-86,1
8	84,3	-76,6	7	94,6	103,5	8	0	3,8	4	55,4	29,3	10	58,2	60,0
10	24,7	-13,5	9	86,7	-92,6	10	34,0	34,8	11 1 0	22,1	18,7	12	42,9	-39,7
12	47,8	-42,9	11	84,3	75,1	12	79,7	-78,1	5	36,2	-35,1	14	15,6	9,5
14	47,1	50,0	13	48,2	-35,8	14	53,1	54,0	5	41,7	48,5	16	0	15,2
16	63,1	-69,7	15	24,5	20,0	7 1 0	56,4	41,0	0 2 1	16,0	2,7	0 0 4	75,0	73,6
18	37,0	46,3	17	24,0	-9,9	3	85,3	-81,7	4	122,3	141,4	2	61,0	-55,7
1 1 0	28,7	19,7	17	22,8	-23,0	5	77,8	69,5	6	69,5	-60,2	4	63,7	56,4
3	56,9	-59,3	4 0 0	41,9	37,4	7	79,7	-70,4	8	97,8	101,9	6	40,3	-31,8
5	56,9	59,6	2	100,4	-127,5	9	44,0	35,7	10	73,6	-75,6	8	0	7,8
7	91,3	-92,1	4	57,6	50,4	11	32,9	-31,0	12	55,0	48,0	10	24,2	18,3
9	92,3	89,2	6	60,3	-53,0	13	34,0	31,8	14	0	-7,6	12	70,1	-75,2
11	89,5	-78,9	8	0	-14,6	8 0 0	101,8	113,1	16	19,5	-16,2	14	53,2	68,6
13	51,7	32,8	10	87,8	79,7	2	49,6	-43,7	18	0	33,7	0 2 5	52,2	-42,2
15	32,6	17,7	12	23,5	-24,7	4	48,7	43,8	0 0 2	100,3	-94,5	4	46,0	44,9
17	28,9	-30,5	14	59,9	64,6	6	39,8	-22,7	2	106,0	102,6	6	56,5	-68,7
2 0 0	49,6	47,5	16	49,2	-46,4	8	28,2	-16,0	4	93,7	-86,8	8	59,4	63,8
2	81,3	-125,0	5 1 0	0	-4,1	10	21,7	15,3	6	34,7	30,4	10	46,0	-43,0
4	74,6	81,4	3	44,5	-32,5	12	48,5	-51,4	8	33,7	21,8	12	27,1	29,2
6	29,1	-16,5	5	90,9	84,9	9 1 0	0	7,9	10	79,5	-65,4	0 0 6	21,4	-17,1
8	26,1	17,9	7	88,1	-83,4	3	41,7	-33,9	2	46,4	45,4	2	56,5	61,2
10	47,1	38,3	9	81,6	79,8	5	56,2	50,1	14	40,5	-49,6	4	45,8	-49,6
12	81,8	-74,6	11	48,7	-45,5	7	55,0	-51,0	16	55,9	59,2	6	23,6	28,5
14	70,6	67,5	6 0 0	52,2	44,2	9	59,2	62,9	0 2 3	40,7	34,2	8	0	-8,2

nichtbeobachteten das Gewicht 0 gegeben. Atomparameter und Temperaturfaktoren sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 2 gibt die $|F_o|$ und F_c -Werte, die mit diesen Parametern berechnet wurden.

Beschreibung der Struktur

Die Atomabstände und -Winkel sind in der Tab. 3 zusammengefaßt. Das Sr-Atom ist von zehn O-Atomen umgeben, von vier Wasser- und sechs Nitrat-Sauerstoffatomen (aus vier Nitratgruppen). Acht O-Atome bilden die Ecken eines deformierten archimedischen

Tabelle 3. Atomabstände und -Winkel

Sr—O(1)	2,80(3) Å	O(1)—N	1,29(6) Å
Sr—O(1)'	2,80(3)	O(2)—N	1,33(4)
Sr—O(2)	2,79(3)	O(3)—N	1,17(5)
Sr—O(2)'	2,79(3)	O(1)—O(2)	2,20(5)
Sr—O(2)''	2,71(4)	O(1)—O(3)	2,20(5)
Sr—O(2)'''	2,71(4)	O(2)—O(3)	2,14(4)
Sr—O _w (4)	2,65(5)	O(1)—N—O(2)	114,5(3,5)°
Sr—O _w (4)'	2,65(5)	O(1)—N—O(3)	126,8(3,9)
Sr—O _w (5)	2,70(7)	O(2)—N—O(3)	117,7(3,9)
Sr—O _w (5)'	2,70(7)		
Sr—N	3,27(4)		
O(1)'	\bar{x}	y	$\frac{1}{2} - z$
O(2)'	\bar{x}	y	$\frac{1}{2} - z$
O(2)''	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} - y$	1 - z
O(2)'''	$x - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - y$	$z - \frac{1}{2}$
O _w (4)'	\bar{x}	y	$\frac{1}{2} - z$
O _w (5)'	\bar{x}	y	$z - \frac{1}{2}$

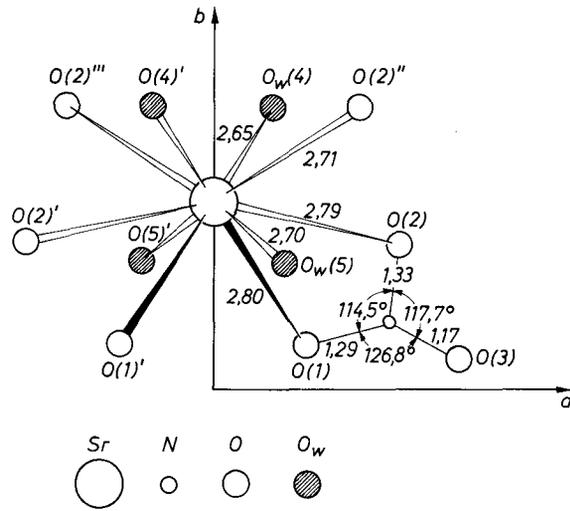


Fig. 1. Koordination des Sr-Atoms

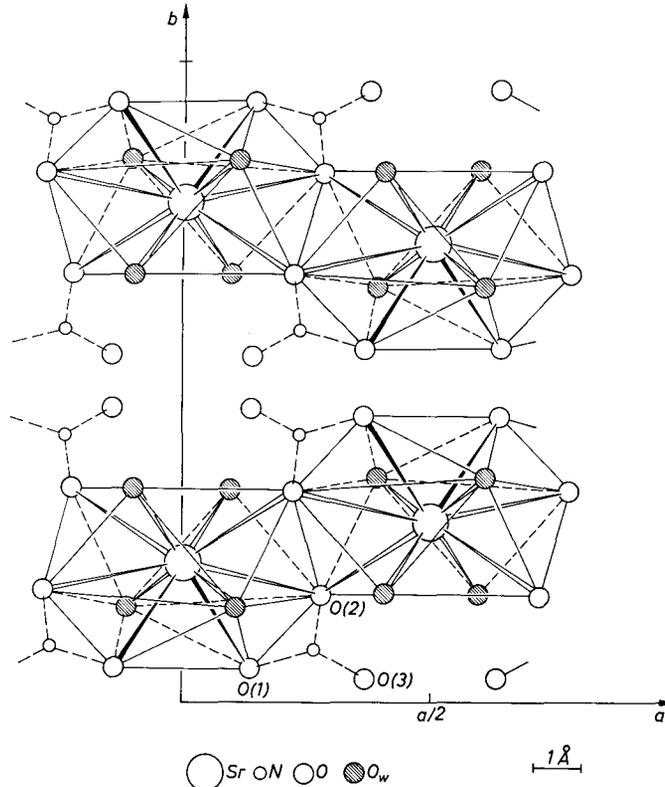


Fig. 2. Projektion der Struktur parallel [001]

Antiprismas. Eine der quadratischen Flächen ist größer als die andere. Die übrigen zwei O-Atome befinden sich über der größeren quadratischen Fläche (Fig. 1). Zehnerkoordination wurde bisher gefunden in $\text{Sr}(\text{PO}_4)_2$, SrSO_4 , $\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Tab. 4). Die (Sr—O)-Abstände variieren von 2,65 bis 2,80 Å. Den nächstgrößeren Abstand vom Sr-Atom hat ein N-Atom (3,27 Å).

Die Ecken der quadratischen Flächen sind von zwei Wasser- und zwei Nitrat-Sauerstoffatomen (aus zwei Nitratgruppen) besetzt. Die restlichen zwei Nitrat-Sauerstoffatome, O(1) und O(1)', über der

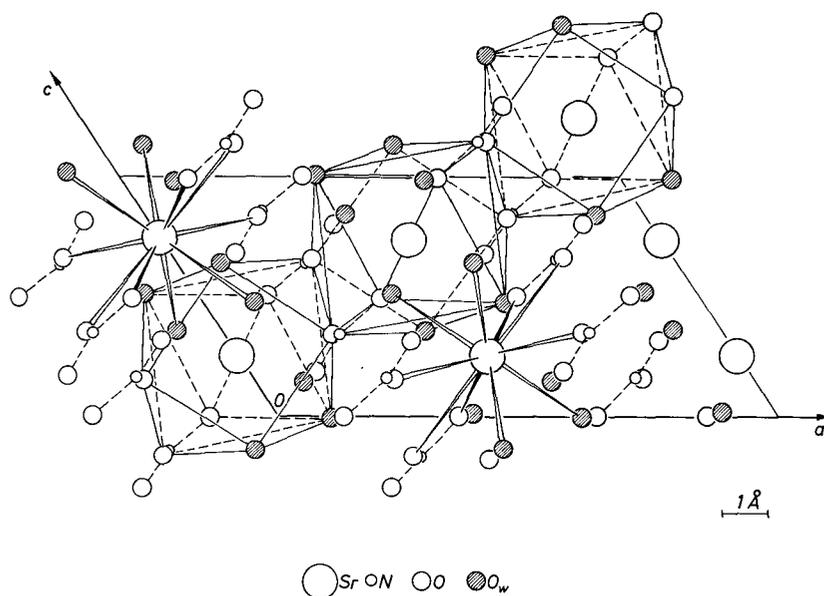


Fig. 3. Projektion der Struktur auf (010)

größeren quadratischen Fläche gehören zu zwei Nitratgruppen. Je ein O-Atom dieser Nitratgruppen, O(2) und O(2)', bilden mit zwei Wasser-Sauerstoffatomen, O(5) und O(5)', die größere quadratische Fläche. Jede Nitratgruppe gehört zu zwei benachbarten Koordinationspolyedern des Strontiums. Das O(1)-Atom gehört zu einem, O(3) zu keinem Polyeder, und O(2) zu zwei benachbarten Polyedern (Fig. 2). Die Polyeder sind durch zwei gemeinsame O-Atome, O(2) und O(2)', zu einer unendlichen Zickzack-Kette parallel $[10\bar{1}]$ verbunden (Fig. 3). Die Ketten bilden eine Schicht parallel (010) (Fig. 2).

Die Nitratgruppe, mit einer kürzeren und zwei längeren (N—O)-Bindungen, ist von planar-dreieckiger Gestalt. Die Gleichung der

Tabelle 4. (Sr—O)-Abstände und Sr-Koordination in Strontium-Verbindungen

	(Sr—O)-Abstand			Koordinat tion	Literatur
	von	bis	Mittel		
Sr ₃ SiO ₅	2,54—2,68Å	2,58Å	6	DENT GLASSER* (1965)	
Sr ₄ PtO ₆			6	RANDALL* (1959)	
SrO	2,57	2,57	6	PRIMAK* (1948)	
Sr ₂ PbO ₄			7	TRÖMEL (1969)	
SrZnO ₂	2,58—2,78	2,62	7	SCHNERING* (1961)	
Sr(OH) ₂	2,496—2,767	2,598	7	GRUENINGER* (1969)	
Sr ₂ CuO ₃	2,51—2,62	2,59	7	TESKE* (1969)	
Sr ₄ PtO ₆			8	RANDALL* (1959)	
Sr(UO ₂) ₂ O ₂	2,57—2,61	2,58	8	ZACHARIASEN (1948)	
Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	2,60	2,60	8	SMITH (1953)	
Sr(C ₅ O ₆ H ₉) ₂ · 5H ₂ O	2,58—2,68	2,61	8	FURBERG* (1962)	
SrC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	2,56—2,61	2,59	8	STERLING (1965)	
Sr(OH) ₂ · H ₂ O	2,59—2,74	2,66	8	BÄRNIGHAUSEN* (1967)	
Sr(C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂	2,493—2,639	2,550	8	WERNER* (1969)	
SrC ₄ H ₄ O ₆ · 3H ₂ O	2,54—2,62	2,58	8	AMBADY (1968)	
Sr(HCOO) ₂ · 2H ₂ O	2,524—2,674	2,615	8	GALIGNÉ (1971)	
(Sr, Ba, Ca) · (Al ₂ Si ₆ O ₁₆) · 5H ₂ O	2,66—2,87	2,79	9	PERROTTA* (1964)	
SrCl ₂ · 6H ₂ O	2,63—2,81	2,75	9	Structure Reports (1941—1942)	
Sr[B(OH) ₄] ₂			9	KUTSCHABSKY (1965)	
SrO · 2B ₂ O ₃	2,47—2,79	2,66	9	KROGH-MOE (1964)	
SrBr ₂ · H ₂ O	2,63	2,63	9	DYKE* (1964)	
Sr(VO ₃) ₂ · 4H ₂ O	2,54—2,74	2,68	9	SEDLACEK* (1965)	
SrO · 2B ₂ O ₃	2,523—2,836	2,689	9	PERLOFF* (1966)	
α-Sr ₂ P ₂ O ₇	2,384—2,856	2,675	9	HAGMAN* (1968)	
	2,539—2,997	2,717			
SrBe ₃ O ₄	2,6536—2,7071	2,6893	9	HARRIS* (1969)	
Sr(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	2,65—2,80	2,73	10	Diese Arbeit	
Sr ₃ (PO ₄) ₂	2,48—2,72	2,67	10	ZACHARIASEN (1948)	
SrSO ₄	2,48—2,99	2,73	10	GARSKE* (1965)	
SrB ₆ O ₉ (OH) ₂ · 3H ₂ O	2,606—2,977	2,736	10	CLARK (1964)	
Sr(MnO ₄) ₂ · 3H ₂ O	2,573—2,771	2,677	10	FERRARI* (1966)	
Sr ₃ (PO ₄) ₂	2,63—3,10	2,86	12	ZACHARIASEN (1948)	
SrTiO ₃	2,76	2,76	12	Structure Reports (1945—1946)	

* und Mitarbeiter.

besten Ebene für die Nitratgruppe lautet, bezogen auf die Kristallachsen:

$$\frac{X}{-0,257} + \frac{Y}{0,974} + \frac{Z}{0,343} = 1.$$

Die Abstände von der besten Ebene sind $-0,018$, $-0,016$, $-0,020$ und $0,054$ Å für die Atome O(1), O(2), O(3) und N.

Die Autoren danken dem Fond für Wissenschaftliche Forschung Jugoslawien für gewährte finanzielle Hilfe und Frau K. VARGA für Hilfe bei der Übersetzung.

Literatur

- G. K. AMBADY (1968), The crystal and molecular structure of strontium tartrate trihydrate and calcium tartrate tetrahydrate. *Acta Crystallogr.* **B 24**, 1548–1557.
- H. BÄRNIGHAUSEN und J. WEIDLEIN (1967), Die Kristallstruktur von Strontiumhydroxid-Monohydrat. *Acta Crystallogr.* **22**, 252–258.
- J. R. CLARK (1964), The crystal structure of tunellite, $\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Mineral.* **49**, 1549–1568.
- L. S. DENT GLASSER and F. P. GLASSER (1965), Silicates M_3SiO_5 . I. Sr_3SiO_5 . *Acta Crystallogr.* **18**, 453–454.
- M. DYKE and R. L. SASS (1964), The crystal structure of strontium bromide monohydrate. *J. Physic. Chem.* **68**, 3259–3262.
- A. FERRARI, A. BRAIBANTI, G. BIGLIARDI and A. M. MANOTTI LANFREDI (1966), The crystal structure of strontium permanganate trihydrate. *Acta Crystallogr.* **21**, 681–685.
- S. FURBERG and S. HELLAND (1962), The crystal structure of the calcium and strontium salts of arabonic acid. *Acta Chem. Scand.* **16**, 2373–2383.
- J. L. GALIGNÉ (1971), Affinement de la structure cristalline du formiate de strontium dihydrate, $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **B 27**, 2429–2431.
- D. GARSKE and D. R. PEACOR (1965), Refinement of the structure of celestite SrSO_4 . *Z. Kristallogr.* **121**, 204–210.
- H. W. GRUENINGER und H. BÄRNIGHAUSEN (1969), Die Kristallstruktur von Strontiumhydroxid $\text{Sr}(\text{OH})_2$. *Z. anorg. allg. Chem.* **368**, 53–61.
- L. HAGMAN, I. JANSSON and CH. MAGNÉLI (1968), The crystal structure of α - $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$. *Acta Chem. Scand.* **22**, 1419–1429.
- L. A. HARRIS and H. L. YAKEL (1969), The crystal structure of SrBe_3O_4 . *Acta Crystallogr.* **B 25**, 1647–1651.
- J. KROGH-MOE (1964), The crystal structure of strontium diborate, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Chem. Scand.* **18**, 2055–2060.
- L. KUTSCHABSKY (1965), Zur Kristallstruktur des $\text{Sr}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$. *Z. Chem.* **5**, 110–111.
- A. PERLOFF and S. BLOCK (1966), The crystal structure of the strontium and lead tetraborates, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. *Acta Crystallogr.* **20**, 274–279.
- A. J. PERROTTA and J. V. SMITH (1964), The crystal structure of brewsterite, $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **17**, 857–862.
- W. PRIMAK, H. KAUFMAN and R. WARD (1948), X-ray diffraction studies of systems involved in the preparation of alkaline earth sulfide and selenide phosphors. *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2043–2046.
- J. J. RANDALL, JR. and L. KATZ (1959), The crystal structure of Sr_4PtO_6 and two related compounds. *Acta Crystallogr.* **12**, 519–521.

- B. RIBÁR and B. MATKOVIĆ (1965), Structural studies of strontium nitrate tetrahydrate and monohydrated mercuric oxynitrate. *Croat. Chem. Acta* **37**, 117–118.
- H. G. SCHNERING und R. HOPPE (1961), Die Kristallstruktur des SrZnO_2 . *Z. anorg. allg. Chem.* **312**, 87–98.
- P. SEDLACEK und K. DORNBERGER-SCHIFF (1965), Das Strukturprinzip des Strontiummetavanadat, $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **18**, 407–410.
- H. G. SMITH (1953), The crystal structure of strontium hydroxide octahydrate, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallogr.* **6**, 604–609.
- C. STERLING (1965), Crystal structure of tetragonal strontium oxalate. *Nature* **205**, 588–589.
- Structure reports (1940–1941) **8**, 133.
- Structure reports (1945–1946) **10**, 111.
- CHR. L. TESKE und H. MÜLLER-BUSCHBAUM (1969), Zur Kenntnis von Sr_2CuO_3 . *Z. anorg. allg. Chem.* **371**, 325–332.
- M. TRÖMEL (1969), Die Kristallstruktur der Verbindungen vom Sr_2PbO_4 -Typ. *Z. anorg. allg. Chem.* **371**, 237–247.
- P.-E. WERNER, R. NORRESTAM and O. RÖNNQUIST (1969), The crystal structure of strontium 3-deoxy-2-C-hydroxymethyl-D-erythro-pentolate. *Acta Crystallogr.* **B 25**, 714–719.
- W. H. ZACHARIASEN (1948), Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. IV. The crystal structure of $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ and $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$. *Acta Crystallogr.* **1**, 281–285.
- W. H. ZACHARIASEN (1948), The crystal structure of the normal orthophosphates of barium and strontium. *Acta Crystallogr.* **1**, 263–265.