

NOTIZEN

Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ The Crystal Structure of $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Franz A. Mautner, Harald Krischner*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Abteilung für Strukturforchung,
Technische Universität Graz,
Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz, Österreich

Christoph Kratky

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Graz,
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz, Österreich

Z. Naturforsch. **43b**, 497–498 (1988);
eingegangen am 23. November 1987/14. Januar 1988

Azide, Calcium, Crystal Structure,
Hydrate, Rubidium

The crystal structure of $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ has been determined by single crystal X-ray methods. The compound is isotypic with $\text{K}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ and crystallizes in the orthorhombic space group Ccca, $Z = 4$, $a = 1949.1(12)$ pm, $b = 1099.5(3)$ pm, $c = 622.2(1)$ pm.

Diskussion der Ergebnisse

In einer früheren Arbeit wurde über die Struktur des $\text{K}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ berichtet [1]. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Alkali-Erdalkali-Aziden wurde bei der Strukturbestimmung von $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Isotypie zur Kaliumverbindung festgestellt, eine entsprechende Cäsiumverbindung ist bei Raumtemperatur nicht existent.

Calcium und Rubidium bilden als Koordinationsfiguren verzerrte Antiprismen aus. Rubidium wird

von vier N11, zwei N21 und zwei H_2O umgeben. Calcium ist zu vier N21 und zu vier H_2O koordiniert (Tab. II).

Abstände und Bindungswinkel der beiden Azidgruppen sind für ionische Azide repräsentativ: $\text{N11-N12} = 117,4(7)$, $\text{N21-N22} = 117,3(7)$ pm; $\text{N11-N12-N11} = 179,6(1,0)^\circ$, $\text{N21-N22-N21} = 179,8(0,9)^\circ$.

Tab. II. Interatomare Abstände (pm) in $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Standardabweichungen in Klammern.

Rb–O	306,8(5)	2×
Rb–N11	313,3(7)	2×
Rb–N11	296,7(7)	2×
Rb–N21	308,9(6)	2×
Ca–N21	267,7(7)	4×
Ca–O	244,4(5)	4×
H1–N21	210(6)	
H2–N11	194(6)	

Experimentelles

Wir erhielten das Azidhydrat durch Neutralisation stöchiometrischer Mengen von Rb_2CO_3 und CaCO_3 mit Stickstoffwasserstoffsäure in Wasser und anschließend isothermen Einengen der Lösung bei 298 K. $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ fiel nach ca. zwei Wochen in Form von farblos klaren, prismatischen Einkristallen an.

$\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (451,18)

Ber. Rb 37,89 Ca 8,88 N_3^- 37,25 H_2O 15,98,
Gef. Rb 37,95 Ca 8,93 N_3^- 37,21 H_2O 15,91.

Tab. I. Lageparameter ($\times 10^4$) und anisotrope Temperaturfaktoren von $\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb	8e	3327(1)	2500	2500	195(6)	315(7)	269(7)	70(8)	0	0
Ca	4a	0	2500	2500	160(13)	199(15)	175(17)	0	0	0
N11	16i	2120(3)	828(6)	972(11)	252(35)	399(38)	311(45)	109(39)	48(35)	116(33)
N12	8h	2500	0	979(15)	190(38)	372(51)	116(48)	0	0	-13(51)
N21	16i	4647(3)	3793(5)	973(11)	227(33)	232(34)	240(39)	-24(35)	-62(34)	-11(29)
N22	8f	0	3791(7)	7500	138(38)	166(42)	235(50)	0	-11(58)	0
O	16i	973(2)	1262(5)	3663(9)	222(26)	246(29)	258(32)	27(29)	59(29)	23(28)
H1	16i	747(35)	571(52)	3918(181)	644(360)					
H2	16i	1303(30)	1207(74)	2623(97)	361(227)					

Die Koeffizienten U_{ij} (pm^2) beziehen sich auf einen anisotropen Temperaturkoeffizienten der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$. Standardabweichungen in Klammern.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Harald Krischner.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/0400-0497/\$ 01.00/0



Röntgenstrukturanalyse

$\text{Rb}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 451,18$, orthorhombisch, Raumgruppe $Ccca$, $a = 1949,1(12)$, $b = 1099,5(3)$, $c = 622,2(1)$ pm, $V = 1333,4 \cdot 10^6$ pm³, $d_{\text{exp}} = 2,25(3)$, $d_{\text{ber}} = 2,247$ Mg · m⁻³ für $Z = 4$, $F(000) = 864$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,524$ mm⁻¹, $\text{MoK}\alpha$ (Graphitmonochromator), $\lambda = 71,069$ pm, $T = 290(2)$ K. 594 unabhängige Reflexe und 304 beobachtet mit $F > 4\sigma(F)$. ω -scan, $\Delta\omega = 1,2^\circ$, h, k, l -Bereich: +24, +14, +8, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 5,95 \cdot 10^{-2}$ pm⁻¹, modifiziertes Stoe-Vierkreisdiffraktometer, Lp. und numerische Absorptionskorrektur (Kristallabmessungen: $0,154 \times 0,176 \times 0,200$ mm³) [2].

Da Metrik und die Raumgruppe auf Isotypie zur Struktur des $\text{K}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hinwiesen, wurden dessen Parameter als Startmodell herangezogen und die Strukturbestimmung anschließend mit Differenz-

Fourier-Synthesen vervollständigt. Die Verfeinerung von 55 Parametern nach der Methode der kleinsten Quadrate konvergierte bei $R = 0,031$, $R_w = 0,033$, $w = 1,29/[\sigma^2(F_o) + 7,9 \cdot 10^{-4}(F_o)^2]$. Dabei wurden alle Nicht-H-Atome anisotrop, die H-Atome unter Fixierung der O-H-Abstände [91(6) pm] isotrop verfeinert. Maximale Restelektronendichte $+0,47 \cdot 10^{-6}$ e · pm⁻³ in der Nähe der Metallatome, Atomformfaktoren [3], Programme [2, 4]*.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für Unterstützung.

* Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52793, der Autoren und des Zeitschriftenzitates erfolgen.

- [1] H. Krischner, H. E. Maier und O. Baumgartner, *Z. Kristallogr.* **153**, 63 (1980).
 [2] G. M. Sheldrick, SHELX-76, A program for crystal structure determination, University of Cambridge, England (1976).

- [3] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, 71–174, Kynoch Press, England (1974).
 [4] J. M. Stuart, The X-RAY SYSTEM, version 1976. Technical report TR-466 of the computer science center. University of Maryland, College Park USA (1976).