

Das Strukturprinzip des Strontiummetavanadat, $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

VON P. SEDLACEK UND K. DORNBERGER-SCHIFF

Institut für Strukturforchung, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Deutschland

(Eingegangen am 12. Juni 1963)

The principle of the one-dimensional disordered (OD) structure of $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been determined. The structure is built of OD-layers of one kind.

The vanadium atoms are coordinated by 5 oxygen atoms and the VO_3 chains are very similar to those in $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

The strontium atoms have ninefold coordination, which is similar to the coordination with lowest potential energy, calculated by Dunitz.

Einführung

Im Rahmen eines Programms zur Bestimmung der Struktur von Metavanadaten, das von F. Hanic durchgeführt wird, übernahmen wir die Strukturklärung des eindimensional fehlgeordneten (OD) Strontiummetavanadat. Über die speziellen Methoden, die in einem solchen Fall angewandt werden können, sowie über die Bestimmung der Raumgruppoidfamilie, der Raumgruppe der Superpositionsstruktur, der Sr-Lagen usw. wurde bereits berichtet (Sedlacek & Dornberger-Schiff, 1965).

In der vorliegenden Arbeit sei der Gang der Strukturanalyse von den experimentellen Daten bis zu den Atomlagen kurz dargestellt und das Ergebnis kurz diskutiert. Ziel der Arbeit war, das Strukturprinzip und damit die Koordinationspolyeder der V- und Sr-Atome sowie ihren Zusammenhang zu bestimmen (siehe auch Sedlacek, 1962).

Experimentelles

Die Kristalle wurden von F. Hanic hergestellt und chemisch analysiert: $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Sie haben die Form gerader vierseitiger Prismen mit rhomboidaler oder rechteckiger Basis (30-80 [μ^2]).

Die Kristalle sind gut ausgebildet und schwach gelblich gefärbt. In der Richtung der längsten Kante (später a -Richtung genannt) zeigen sie unter dem Polarisationsmikroskop Streifung. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit $\text{Cu } K\alpha$ und $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Messung der Intensitäten erfolgte mit Hilfe von Schwenk- und Weissenberg-Equi-Inclination-Aufnahmen und der Multiple-Film-Methode. Die Schwärzungen wurden mit dem Zeiss'schen Photometer gemessen.

Folgende Intensitätskorrekturen wurden durchgeführt: Polarisations- und Lorenz-Korrektur nach den Internationalen Tabellen, Absorptionskorrektur zum Teil graphisch, Aufspaltungskorrektur nach einem im Institut entwickelten graphischen Verfahren.

OD-Gruppoidfamilie

Wie bereits gezeigt wurde (Sedlacek & Dornberger-Schiff, 1965), besteht die Struktur aus zwei Arten von Bereichen mit maximalem Ordnungsgrad, die sich beide auf die gleiche Elementarzelle mit folgenden Gitterkonstanten beziehen lassen:

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,38 \text{ \AA} \\ b = 33,6 \\ c = 7,16 \end{array} \right\} \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\beta = 90^\circ$$

Die einzelnen Schichten sind periodisch mit den Perioden a und c , der Schichtabstand ist

$$d = b/4 = 8,4 \text{ \AA}.$$

Die Raumgruppe der Bereiche mit maximalen Ordnungsgrad ist (bezogen auf dieselben Achsen)

$$C \ 1 \ 1 \ 2_1/d.$$

Strukturanalyse

Es wurden die scharfen Reflexe, sowie die Maxima auf den diffusen Stäben ausgewertet. Mit diesen Daten kann zwar nicht die Struktur des Kristalls, jedoch die der geordneten Teilbereiche (mOG) und somit das Strukturprinzip bestimmt werden. Wir werteten die Intensitäten der scharfen Reflexe, die einer Superpositionsstruktur ($Pmcn$) entsprechen, getrennt von denen der Maxima auf den diffusen Stäben aus. Dabei stützten wir uns auf die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit. Eine Fouriersynthese $T^{-1}(I(hkl) + I(h\bar{k}l))$ ergibt für $l=1$ und $l=3$, bis auf einen konstanten Faktor, verallgemeinerte Patterson-Projektionen einer Teilstruktur, die nur aus den geradzahigen Schichten der Struktur besteht. Die Fourier-Synthesen $T^{-1}(I(hkl) - I(h\bar{k}l))$ ergeben eine Art verallgemeinerter Patterson-Projektionen, in welchen nur interatomare Vektoren von geradzahigen Schichten zu ungeradzahigen Schichten (und um-

gekehrt) auftreten. Diese Projektionen, sowie die entsprechenden Elektronendichteprojektionen der Teilstruktur (Fig. 4 und 6 der vorstehenden Arbeit) zeigen eindeutig, dass nur die Sr-Atome fehlgeordnet liegen, die übrigen Atome dagegen der Raumgruppe *Pmcn* entsprechen. Die Atomlagen sind in Tabelle 1, die Atomabstände und Valenzwinkel in Tabelle 2 zusammengestellt. Tabelle 3 enthält die Diskrepanzfaktoren wobei die beobachteten Struktur Faktoren auf

Tabelle 1. *Atomlagen*Relativkoordinaten bezogen auf *a, b, c*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>t_s</i>	<i>t_b</i>
Sr	$\frac{1}{2}$	0,099	0,039	<i>a, c</i>	—
V	$\frac{1}{2}$	0,214	0,038	<i>a/2, c</i>	<i>b/2</i>
O(1)	$\frac{1}{2}$	0,196	0,253	<i>a/2, c</i>	<i>b/2</i>
O(2)	$\frac{1}{2}$	0,076	0,396	<i>a/2, c</i>	<i>b/2</i>
O(3)	$\frac{3}{8}$	0,230	0,018	<i>a/2, c</i>	<i>b/2</i>
O(4)	$\frac{3}{8}$	0,044	0,074	<i>a/2, c</i>	<i>b/2</i>
O(5)	$\frac{3}{8}$	0,132	0,273	<i>a/2, c</i>	<i>b/2</i>

Tabelle 2. *Abstände und Valenzwinkel*

(a) Sr-Koordination (siehe Fig. 3)

	<i>d</i> ± 0,02		<i>d</i> ± 0,02
Sr'-O(1)	2,54 Å	O(1)-O(4')	2,96 Å
Sr'-O(4')	2,62	O(2')-O(4')	3,14
Sr'-O(2)	2,74	O(2')-O(5')	2,79
Sr'-O(5')	2,73	O(2)-O(5')	3,56
Sr'-O(2')	2,68	O(1)-O(5)	2,83
Sr'-O(5)	2,73	O(2)-O(5)	2,79
		O(4')-O(5)	3,29
Sr'-Sr	3,99	O(5')-O(5)	3,62
		O(2')-O(2)	4,88
		O(1)-O(2')	4,66
		O(1)-O(2)	4,16

(b) V-Koordination (siehe Fig. 2)

	<i>Sr(VO₃)₂ · 4H₂O</i>	<i>KVO₃ · H₂O</i>
	<i>d</i> ± 0,02	(nach Evans, 1960) <i>d</i> ± 0,02
V-O(1)	1,65 Å	1,65 Å
V-O(2'')	1,66	1,67
V-O(3)	1,93	1,93
V-O(3''')	1,97	1,97
V-V''	3,12	
O(2'')-O(1)	2,65	2,65
O(2'')-O(3)	2,75	2,71
O(2'')-O(3''')	3,28	3,27
O(1)-O(3''')	3,17	3,23
O(1)-O(3)	2,74	2,77
O(3)-O(3''')	2,32	2,34

O' bzw. O'' symmetrieäquivalente Lagen zu O durch Gleit-
spiegelung (. . .).O''' symmetrieäquivalente Lagen zu O durch Schraub-
achse (2_{1/2}. . .).

(c) Valenzwinkel der V-Koordination

	<i>Sr(VO₃)₂ · 4H₂O</i>	<i>KVO₃ · H₂O</i>
O(2')-V-O(1)	107°	106°
O(1)-V-O(3)	100	100,7
O(1)-V-O(3''')	123	124,8
O(2')-V-O(3)	100	98,6
O(2'')-V-O(3''')	131	128,9
O(3)-V-O(3')	146	147,5

Tabelle 3. *Diskrepanzfaktoren*

Reflexe	Anzahl der gemessenen Werte	<i>R₁</i> -Werte
0 <i>kl</i>	155	0,16
1 <i>kl</i>	161	0,16
2 <i>kl</i>	144	0,17
3 <i>kl</i>	139	0,14
<i>hk0</i>	30	0,14

die Temperatur 0° abs. umgerechnet wurden und für die nicht beobachteten Reflexe die Hälfte desjenigen Wertes eingesetzt wurde, der zu einer gerade noch beobachtbaren Intensität geführt hätte.

Beschreibung und Diskussion der Struktur des Sr(VO₃)₂ · 4H₂O

Die Vanadium-Atome haben 5er-Koordination (siehe Fig. 2 und 4, sowie Tabelle 2(b) und (c)). Je ein Vanadium befindet sich in der Spiegelebene einer dreiseitigen Doppelpyramide, und zwar etwas dezentriert. Die Doppelpyramiden bilden Ketten in *a*-Richtung und sind durch gemeinsame Kanten mit-

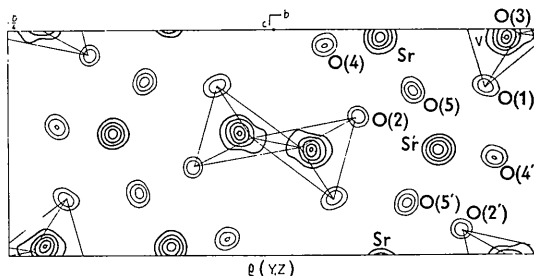


Fig. 1. Letzte Elektronendichteprojektion. Die Kanten der Doppelpyramidenketten die die V-O-Koordination beschreiben, sind eingezeichnet. Sr' liegt in $x = \frac{1}{2}$; O(1), O(2), O(2') liegen in $x = \frac{1}{2}$ und in $x = \frac{3}{8}$; O(4), O(5), O(5') in $x = \frac{3}{8}$ und $x = \frac{5}{8}$. Die Abstände der stark eingezeichneten Höhenlinien verhalten sich zu denen der schwachen wie 3:1.

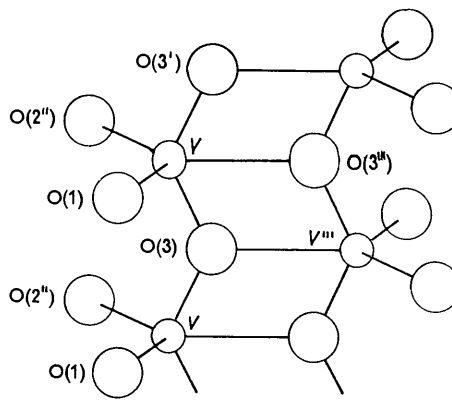


Fig. 2. Vanadium-Sauerstoffkette in *a*-Richtung.

einander verbunden. Die Translation der Kette beträgt $a/2 = 3,69 \text{ \AA}$. Die Doppelpyramiden der Kette werden durch eine Schraubachse ($2_{1/2}$) in Richtung a mit den Translationskomponenten $a/4$ zur Deckung gebracht. Die O-Atome O(1)O(2'')O(3''') liegen auf der Spiegelebene der einzelnen Schichten in $x = \frac{1}{8}$ oder $\frac{5}{8}$, die gleichzeitig Spiegelebene der Superpositionsstruktur ist. Die Vanadat-Ketten einer Schicht werden durch eine c -Gleitspiegelebene in $y = \frac{1}{8}$ aufeinander abgebildet. Die Sr-Atome besitzen 9er Koordination (Fig. 3, 4). Drei der 9 Sauerstoffatome (O(1)O(2')O(2)), und zwar je eines, gehören zu den drei das Sr-Atom umgebenden Vanadat-Ketten. Sie liegen, wie auch das Sr-Atom, auf der Spiegelebene der OD-Schicht und verknüpfen Sr mit den Vanadat-Ketten. Sechs davon, nämlich O(4')O(5)O(5') und die

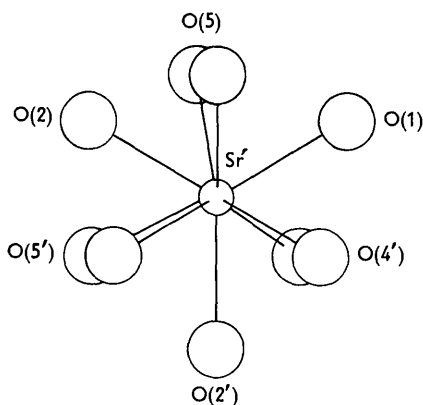


Fig. 3. Strontium-Sauerstoff-Koordination.

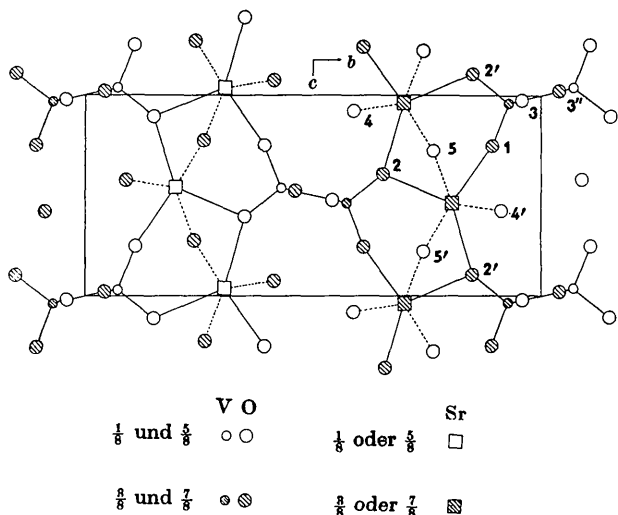


Fig. 4. Schematische Darstellung der Struktur. Die Verbindungslinien zwischen Atomlagen sind Koordinationslinien. Die gestrichelten Linien führen zu jenen Atomlagen, die mit Wahrscheinlichkeit den Sauerstoffatomen der H_2O -Moleküle entsprechen.

dazu spiegelsymmetrischen dürften den in der chemischen Analyse von Hanic angegebenen H_2O -Molekülen zugehören. Sie liegen auf Spiegelebenen der Raumgruppe $Pm\bar{c}n$, parallel zu den Spiegelebenen der OD-Schichten, in welchen die Sr-Atome liegen, und um $a/4$ dazu verschoben. Während die Anordnung der V- und O-Atome die Translationen ($a/2, c$) besitzt, sind die Sr-Atome einer Schicht periodisch mit den Translationen (a, c) angeordnet. Wir können die Anordnung der O- und H_2O folgendermassen beschreiben: Sie bilden Kolonnen von Polyedern aus 3 Sauerstoffatomen und $6\text{H}_2\text{O}$ parallel zur a -Achse. Benachbarte Polyeder haben Dreiecksflächen (aus drei O) gemeinsam. Im Zentrum jedes zweiten Polyeders liegt ein Sr-Atom. Die dazwischen liegenden Polyeder sind 'leer'. Dieser Wechsel zwischen voll und leer in a -Richtung geschieht streng periodisch ($t = a/2$). Im Gegensatz dazu ist der Übergang von einer Schicht zur nächsten zweideutig. Es hat aber nicht nur die Lage der einer herausgegriffenen Schicht L_p unmittelbar vorangehenden Schicht L_{p-1} Einfluss auf die Lage von L_p (so dass alle Paare benachbarter Schichten einander äquivalent sind, OD-Struktur); vielmehr besitzt auch die vorletzte Schicht L_{p-2} noch einen nicht unwesentlichen Einfluss, so dass die weitaus meisten Schichttripel einander äquivalent sind: Die Struktur besteht aus geordneten Bereichen von maximalem Ordnungsgrad ($m\text{OG}_1$ und $m\text{OG}_2$, siehe vorstehende Arbeit, vor allem Fig. 3(a) und (b)).

Es ist wahrscheinlich, dass die Streuzentren O(4) (zwischen je zwei durch die Translation c verknüpften Vanadat-Ketten) Wassermoleküle sind, da auch in der Struktur des $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ das Wassermolekül zwischen zwei Translationsäquivalenten Vanadat-Ketten mit der Translation $8,15 \text{ \AA}$ liegt. Der Abstand $\text{Sr}'\text{-O}(4')$ beträgt $2,62 \text{ \AA}$. Er stimmt mit dem $\text{Sr}\text{-(H}_2\text{O)}$ -Abstand des Difuctose-Strontium-Chlorid-Trihydrat (Eiland & Pepinsky, 1950) gut überein ($2,63 \text{ \AA}$). Für die restlichen Wassermoleküle kommen daher nur noch die Lagen O(5) und O(5') in Frage. Die entsprechenden Sr-Abstände betragen $2,73 \text{ \AA}$. Es ist zu vermuten, dass die Wassermoleküle als induzierte Dipole an der Bindung der freien Valenzen der Sauerstoffatome O(1) und O(2) der Vanadat-Ketten in den Ebenen senkrecht zu a , in welchen keine Sr-Atome liegen, beteiligt sind.

Eine geringfügige Abweichung der Sauerstofflagen O(1)O(2)O(2') von der Periodizität $a/2$ der Superpositionsstruktur ist nach den Ergebnissen der Strukturanalyse wahrscheinlich.

Christ, Clark & Evans (1954) und Evans (1960) fanden bei der Strukturbestimmung des $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fast die gleichen Vanadat-Ketten. Konfiguration, Valenzwinkel und Bindungsabstände stimmen gut mit den entsprechenden des $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ überein. Die Sr-O-Koordination (Tabelle 2) entspricht in guter Näherung der 9er-Koordination mit minimaler potentieller Energie, wie sie von Dunitz (1960) berechnet wurde.

Literatur

- CHRIST, C. L., CLARK, J. R. & EVANS, H. T., JR. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 801.
 DUNITZ, J. D. & ORGEL, L. E. (1960). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 1.

- EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 160.
 EVANS, H. T., JR. (1960). *Z. Kristallogr.* **114**, 237.
 SEDLACEK, P. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 401.
 SEDLACEK, P. (1962). Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Acta Cryst. (1965). **18**, 410

Ammonium Oxalate Monohydrate: Structure Refinement at 30 °K

BY J. H. ROBERTSON

School of Chemistry, The University of Leeds, England

(Received 24 March 1964)

A full set of three-dimensional diffraction data obtained, with liquid hydrogen cooling, at 30 °K (−243 °C) and with Cu radiation, was used to refine the structure of ammonium oxalate monohydrate. The value obtained for R was 0.080 and the e.s.d. of coordinates was of the order 0.004 Å. The oxalate ion is found to be twisted (as at room temperature) by $26.6^\circ \pm 0.4^\circ$; strong hydrogen bonding is responsible for this and the hydrogen atoms themselves appear in the difference Fourier synthesis. The central carbon-carbon bond of the oxalate ion is abnormally long: 1.569 Å (e.s.d., 0.008 Å) — a peculiarity not yet understood but shared by some other oxalates and related molecules. The root mean square thermal vibration amplitudes of the C, N and O atoms are of the order of 0.09 Å.

Introduction

Ammonium oxalate monohydrate, whose structure was first found twenty-eight years ago by Hendricks & Jefferson (1936) and then refined two-dimensionally by Jeffrey & Parry (1952*a*), is interesting because of the unexpected shape of the oxalate ion. In oxalic acid, both anhydrous and hydrated, the molecule is accurately planar (Hendricks, 1935; Cox, Dougill & Jeffrey, 1952; Ahmed & Cruickshank, 1953; Pringle, 1954) and in oxalates generally, including the oxalato complex ions of chromium, the ion is planar (Hendricks, 1935; Hendricks & Jefferson, 1936; Griffith, 1943; Niekerk & Schoening, 1951, 1952; Jeffrey & Parry, 1954; Beagley & Small, 1964). Even the ester dimethyl oxalate is also planar (Dougill & Jeffrey, 1953). But in this particular oxalate the ion is twisted about the central carbon-carbon bond by nearly 30°. This is the more surprising in view of the possibility of resonance in the highly symmetrical ion.

The work now reported was done to investigate this interesting situation with some, at least, of the refinements that modern techniques can offer. It was also an exercise in the collection of diffraction data at liquid hydrogen temperatures.

Experimental

With copper radiation, complete three-dimensional data were collected at liquid hydrogen temperatures.

Copper radiation was used, mainly for the sake of its low background. Four different crystal specimens were employed. To reduce absorption errors, these were all ground to cylindrical shape with diameters of approximately 0.20 mm. (The linear absorption coefficient for copper radiation is 13 cm^{-1} and corrections for absorption were not applied). These specimens had the a , b , c and $[110]$ axes parallel to the cylinder axis, respectively. The shaping of these specimens was carried out on an Airbrasive unit which has been described by Pringle (1960). For the experimental work the specimens were enclosed within thin-walled capillary tubes of the type supplied by Pantak. These had a wall-thickness of $\sim 1 \mu$ and photographs showed almost no halo from scattering by the glass. Diffraction spectra were recorded on film by both Weissenberg and oscillation techniques. All the spectra within the limiting sphere were covered, giving 456 independent measurements; of these, 24 were effectively of zero magnitude and the least-squares refinement was therefore based on 432 structure factors.

All the experimental data were obtained with the crystal held at 30 °K by the use of liquid hydrogen cooling. Cooling was effected by the use of the usual principle of cold gas flow, the gas in this case being hydrogen derived from boiling liquid hydrogen. The apparatus for cooling the crystal was essentially as has been described elsewhere (Robertson, 1960). A gas flow cryostat with the stream of cold gas