

Die Kristallstruktur von Strontiumhydroxid-Monohydrat

VON H. BÄRNIGHAUSEN UND J. WEIDLEIN*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, 78 Freiburg (Breisgau), Albertstrasse 21, Deutschland

(Eingegangen am 24. Mai 1966)

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the non-centrosymmetric orthorhombic space group $P2_1am$ with two formula units per unit cell; lattice parameters $a=6.713_1$, $b=6.198_1$ and $c=3.647_8$ Å. The trial structure was solved by means of Patterson-Harker maps, and the positional and thermal parameters of the strontium and oxygen atoms were refined by the method of least-squares. Each Sr^{2+} -ion is surrounded by six hydroxyl ions (average distance 2.64 Å) and two water molecules (2.72 Å). The former are arranged in a trigonal prism, the latter lie above two of the three prism faces. The strontium coordination polyhedra are linked together by triangular faces in two dimensions, so that a layer structure results with the layers parallel to (010). Between adjacent layers there are strong hydrogen bonds ($\text{O} \cdots \text{O}$ distance 2.64 Å).

1. Einleitung

Im Rahmen von präparativen und kristallchemischen Arbeiten über Verbindungen des zweiwertigen Europiums wurde auch Europium(II)-hydroxid-Monohydrat $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ näher untersucht (Bärnighausen, 1966). Aus Guinier-Aufnahmen ging hervor, dass die Verbindung rhombisch kristallisiert und mit den schon lange bekannten, jedoch kristallographisch noch nicht aufgeklärten Erdalkali-hydroxid-Monohydraten $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isotypist. Da sich von $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine Einkristalle erhalten liessen – die Verbindung wandelt sich nämlich schon bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffabspaltung allmählich in Europium(III)-hydroxid $\text{Eu}(\text{OH})_3$ um – führten wir die vollständige Strukturaufklärung am Beispiel $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus. Die Resultate dürften aber wegen der weitgehenden Übereinstimmung der Gitterkonstanten beider Verbindungen (vgl. Tabelle 1) ohne weiteres auf $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übertragbar sein. Übrigens war auch aus rein methodischen Gründen die Strukturaufklärung von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorzuziehen; denn infolge der niedrigeren Ordnungszahl des 'schweren' Atoms konnte mit einer genaueren Lokalisierung der 'leichten' Atome gerechnet werden.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und der isotypen Verbindung $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Zahlen in Klammern bedeuten Standardabweichungen und beziehen sich auf die letzte der angegebenen Stellen.

	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach Lutz (1965)	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach Bärnighausen (1966)	$\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>a</i>	6,70 Å	6,7131 (7) Å	6,701 (2) Å
<i>b</i>	6,18	6,1981 (6)	6,197 (2)
<i>c</i>	3,65	3,6478 (4)	3,652 (1)

* Gegenwärtige Anschrift: Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Stuttgart, 7 Stuttgart N, Schellingstrasse 26, Deutschland.

2. Kristalldaten und Experimentelles

Im Verlaufe unserer Untersuchungen erschien eine Kurzmitteilung von Lutz (1965) über Strontiumhydroxid, in der die aus Weissenberg-Aufnahmen abgeleitete Elementarzelle von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ebenfalls angegeben wurde. Die relativ grob ermittelten Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 den eigenen Werten gegenübergestellt und stimmen mit diesen befriedigend überein. Unter der Annahme von 2 Formeleinheiten $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der rhombischen Elementarzelle errechnet sich die Dichte zu $3,055 \text{ g.cm}^{-3}$; der pyknometrisch ermittelte Wert (Lutz, 1965) beträgt $3,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Nach der Flächenstatistik (*hkl* alle vorhanden, *h0l* nur mit $h=2n$) sind die Raumgruppen $P2_1am$ (No. 26), $Pma2$ (No. 28) und $Pmam$ (No. 51) möglich, jedoch konnte $Pma2$ auf Grund einer charakteristischen Periodizität der Reflexintensitäten längs *c* schon früher ausgeschlossen werden (Bärnighausen, 1966). Wie inzwischen Weissenberg-Aufnahmen mehrerer Schichtlinien bei Drehung des Kristalls um [001] bestätigt haben, sind nämlich korrespondierende *hk0*- und *hk2*-Reflexe sowie korrespondierende *hk1*- und *hk3*-Reflexe nach Eliminierung der beugungswinkel-abhängigen Faktoren jeweils intensitätsgleich, und es folgt daraus, dass sich zumindest die stark genug streuenden Atome Sr und O auf speziellen Punktlagen mit festgelegten *z*-Parametern ($z=0$ oder $z=\frac{1}{2}$) befinden müssen. Diese Bedingung ist aber nur in den Raumgruppen $P2_1am$ und $Pmam$ erfüllt. In Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass zwischen korrespondierenden *hkl*- und $\overline{h}\overline{k}\overline{l}$ -Reflexen in einigen Fällen deutliche Intensitätsunterschiede bestehen (anomale Dispersion, vgl. insbesondere die Reflexe 210 und 331 in Tabelle 4), führte schliesslich die weiter unten beschriebene Interpretation der Pattersonsynthese eindeutig auf die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1am$.

Kleine Einkristalle von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stellten wir nach Angaben von Carlson (1954) auf hydrothermalem

Wege dar und füllten zu Röntgenuntersuchungen geeignete Exemplare unter Schutzgas in dünnwandige Glaskapillaren (Mark-Röhrchen) ab. Von einem stäbchenförmigen Kriställchen mit den Abmessungen $0,003 \times 0,005 \times 0,045$ cm fertigten wir bei Drehung um die Längsachse $[001]$ integrierte Weissenberg-Aufnahmen des Äquators und der ersten Schichtlinie mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung an. Unter Beibehaltung der Kristalljustierung übernahmen wir den Goniometerkopf in die

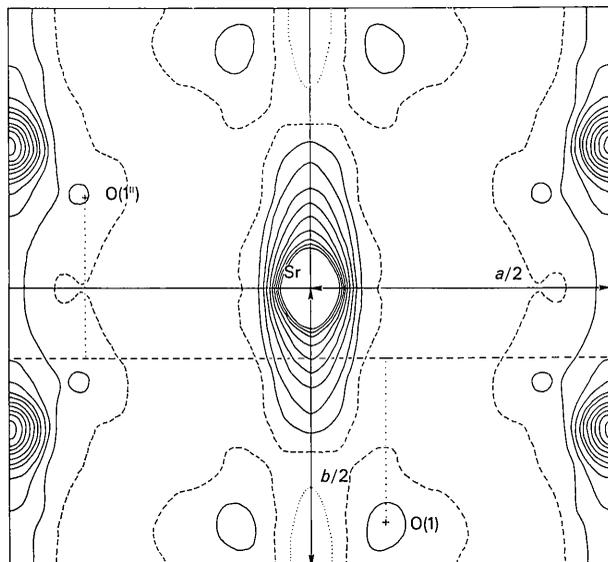


Fig. 1.

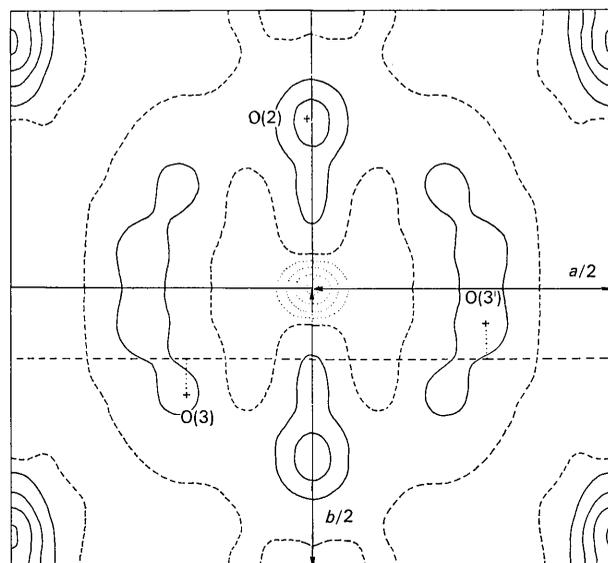


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Patterson-Diagramme $P(uv0)$ und $P(uv\frac{1}{2})$ von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Zuordnung der Maxima ist aus der Beschriftung ersichtlich; die kleinen Kreuze beziehen sich dabei auf die aus der Strukturverfeinerung folgenden Atomlagen. Raumgruppenbedingte Beziehungen zwischen verschiedenen Pattersonmaxima sind über die angedeutete Gleitspiegelebene a leicht zu erkennen.

Buerger-Präzessionskamera und registrierten ebenfalls integrierend und mit der gleichen Strahlung die Reflexe $h0l$ und $h1l$. Bezüglich näherer Einzelheiten über die Aufnahmetechnik und Filmauswertung, über die experimentelle Bestimmung der Angleichungsfaktoren und über die Rechenprogramme zur Korrektur der gemessenen Interferenzintensitäten sei auf eine ausführliche Darstellung in einer früheren Arbeit verwiesen (Bärnighausen, Knausenberger & Brauer, 1965). Der Absorptionseinfluss (berechneter linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 183 \text{ cm}^{-1}$) wurde im Hinblick auf den sehr kleinen Querschnitt des Kristallstäbchens vernachlässigt. Zum Ausgleich von Intensitätsunterschieden infolge anomaler Dispersion mittelten wir die gemessenen Intensitäten der korrespondierenden Reflexe hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Diese Mittelwerte von insgesamt 201 beobachteten Reflexpaaren liegen der nachfolgenden Strukturbestimmung zugrunde.

3. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Da die Atome Sr und O auf speziellen Punktlagen mit den festgelegten z -Parametern 0 bzw. $\frac{1}{2}$ liegen (vgl. §2), genügte zur Ableitung des Strukturmodells die Schnitte (Patterson-Harker-Ebenen) $P(uv0)$ und $P(uv\frac{1}{2})$, die in Fig. 1 und 2 abgebildet sind. Die beiden in der Elementarzelle enthaltenen, über die Gleitspiegelebene a verknüpften Atome Sr und Sr' führen erwartungsgemäss zu einem hohen Maximum auf der Harker-Geraden $P(\frac{1}{2}v0)$. Der freie Parameter v beträgt 0,256, liegt also zufällig sehr nahe bei dem speziellen Wert $\frac{1}{4}$. Nach geeigneter Festlegung des Nullpunkts der Elementarzelle ergeben sich daraus die in Tabelle 2 aufgeführten Sr-Koordinaten xyz . Der Wert $\frac{1}{4}$ für den x -Parameter ist nur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ symmetriebedingte; in der azentrischen Raumgruppe $P2_1am$ ist die Wahl des gleichen Wertes aber zweckmässig, weil dadurch der Sr-Beitrag zum Imaginärteil des Strukturfaktors für sämtliche Reflexe verschwindet.

Die niedrigen Maxima der Sr-O-Vektoren in Fig. 1 und 2 heben sich deutlich vom Untergrund ab, so dass auch die Lage der Sauerstoffatome unmittelbar aus den Patterson-Diagrammen abgeleitet werden konnte. Eine

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturparameter von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P2_1am$

Sr und O(1) in 2(a): $x, y, 0$. O(2), O(3), H(2) und H(3) in 2(b): $x, y, \frac{1}{2}$. H(1) in 4(c): x, y, z . Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

		x	y	z	B (\AA^2)	
Sr		0,25	0,3720 (2)	0	0,52 (2)	a
					0,91 (3)	b
					0,33 (3)	c
O(1)	H ₂ O	0,376 (2)	0,792 (2)	0	1,9 (3)	
O(2)	OH ⁻	0,241 (3)	0,063 (1)	0,5	1,5 (2)	
O(3)	OH ⁻	0,039 (1)	0,563 (2)	0,5	1,0 (2)	
H(1)		0,333	0,879	0,217	1,9	
H(2)		0,099	0,040	0,5	1,5	
H(3)		0,112	0,697	0,5	1,0	

sinnvolle Zuordnung war dabei nur in der Raumgruppe $P2_1am$ möglich; denn in $Pm\bar{a}m$ und ebenso in $Pma2$ hätten die zusätzlich vorhandenen, senkrecht auf a stehenden und durch die Sr-Atome verlaufenden Spiegelebenen mehr O-Atome erzeugt, als die Stöchiometrie der Verbindung zulässt, und ausserdem wären viel zu kurze O-O-Abstände aufgetreten (vgl. z.B. den Abstand zwischen O(1) und dem spiegelsymmetrischen Maximum in Fig. 1). Dass die in Fig. 1 und 2 eingetragene Interpretation der Patterson-Diagramme im Prinzip richtig ist, wurde durch die erste Strukturfaktorberechnung bestätigt; denn diese ergab bereits einen Zuverlässigkeitsindex R von 14% ($R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_c$).

Die Verfeinerung des Strukturmodells führten wir am Deutschen Rechenzentrum (Darmstadt) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des von Busing, Martin & Levy (1962) geschriebenen und von H. Kandler modifizierten Programms ORFLS durch. Minimalisiert wurde $\sum w(F_o - F_c)^2$, wobei wir für die Gewichte w folgendes Schema verwendeten: $w = (F_o/30)^2$ für $F_o < 30$ und $w = (30/F_o)^2$ für $F_o \geq 30$. Nach den ersten beiden Verfeinerungszyklen befassten wir uns eingehend mit den geometrischen Feinheiten der $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ -Struktur und konnten hierbei klären, welches der drei kristallographisch ungleichwertigen O-Atome dem Wassermolekül angehören muss (Begründung in §5). Die getroffene Zuordnung ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Nunmehr wählten wir sinngemäss verbesserte Atomformfaktoren f_o und berücksichtigten gleichzeitig den Einfluss der Dispersion, welche bei der verwendeten Mo $K\alpha$ -Strahlung praktisch nur durch die Sr-Atome verursacht wird. Wir benutzten für O(1) die Atomformfaktortabelle des neutralen Sauerstoffs und für O(2) und O(3) die Tabelle O⁻ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962, Tabelle 3.3.1A). Bei Strontium wählten wir die von Cromer & Waber (1965) für Sr^{2+} berechneten Werte und modifizierten diese mit dem Realteil $\Delta f'$ der Dispersionskorrektur (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962, Tabelle 3.3.2C). Den Imaginärteil $\Delta f''$ berücksichtigten wir in Anlehnung an einen Vorschlag von Patterson (1963) durch Korrektur der experimentell ermittelten Strukturformfaktoren F'_o nach der Formel $F_o = (F_o'^2 - \delta_{Sr}^2 A_{Sr}^2)^{1/2}$, wobei $\delta_{Sr} = \Delta f'' / (f_o + \Delta f')$ bedeutet und A_{Sr} den Sr-Beitrag zum Realteil des berechneten Strukturformfaktors darstellt (der Sr-Beitrag zum Imaginärteil ist für alle Reflexe gleich Null, siehe oben).

Die nachfolgenden Verfeinerungszyklen ergaben bei Annahme isotroper Temperaturbewegung für die einzelnen Atome einen R -Wert von 5,6%; durch Einführung anisotroper Temperaturparameter für das 'schwere' Atom Sr verbesserte sich R auf den endgültigen Wert 3,9% (Reflexe mit $F_o = 0$ sind ausgelassen). Zur Anisotropie des Strontiums sei angemerkt, dass von den 6 möglichen Parametern β_{ij} die Werte β_{13} und β_{23} aus Symmetriegründen gleich Null sein müssen (vgl. die Tabellen von Peterse & Palm, 1966). Wie die Verfeinerung zeigte, konnte aber auch β_{12} gleich Null gesetzt werden, da der gefundene Wert kleiner als die

zugehörige Standardabweichung war. Als Folge dieser Entartung liegen die Hauptachsen des Ellipsoids der thermischen Vibration parallel zu den Achsen der rhombischen Elementarzelle (vgl. Tabelle 2).

Die Genauigkeit unserer F_o -Werte reichte nicht zur experimentellen Bestimmung der Wasserstoffpositionen aus. Durch geometrische Überlegungen und die Berücksichtigung der mutmasslichen Wasserstoffbrücken (vgl. § 5) sowie durch eine qualitative Betrachtung zur Ladungsverteilung gelangten wir jedoch zu plausiblen Lageparametern für die H-Atome (Tabelle 2) und bezogen diese auch in die letzte Strukturfaktorberechnung ein (Ergebnisse in Tabelle 3). Der R -Wert blieb dabei allerdings unverändert. Die in Tabelle 2 angegebenen Temperaturparameter der H-Atome wurden von den zugehörigen O-Atomen übernommen.

4. Anomale Dispersion

Bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Strukturbestimmung haben wir den Einfluss der anomalen Dispersion vernachlässigt; denn die verwendeten Strukturformfaktoren F_o wurden jeweils aus dem Mittelwert der Reflexintensitäten I_H und $I_{\bar{H}}$ berechnet (der Index H bedeutet hkl , \bar{H} bedeutet $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$). Nun soll noch gezeigt werden, dass der Effekt auf der Grundlage des für $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ abgeleiteten Strukturmodells von der Theorie quantitativ richtig wiedergegeben wird. Nach Zachariasen (1965) stellt die dimensionslose Zahl $X_o = (I_H - I_{\bar{H}}) / \frac{1}{2}(I_H + I_{\bar{H}})$ eine geeignete Grösse zur Charakterisierung der anomalen Dispersion dar und kann bei Kenntnis der Dispersionskorrekturen $\Delta f'$ und $\Delta f''$ aller beteiligten Elemente berechnet werden. Im vorliegenden Falle vereinfacht sich die allgemeingültige Berechnungsformel wesentlich, da bei Mo $K\alpha$ -Strahlung die Korrekturglieder der 'leichten' Atome gleich Null sind und ausserdem das für die Dispersion verantwortliche Element Sr einen zentrosymmetrischen Gitterkomplex bildet: $X_c = 4\delta_{Sr} A_{Sr} B_c / (F_c^2 + \delta_{Sr}^2 A_{Sr}^2)$. Gemäss dieser Gleichung hat X_c dann einen hohen Betrag, wenn der Imaginärteil B_c des berechneten Strukturformfaktors F_c gross und F_c selbst möglichst klein ist, wobei natürlich der Sr-Beitrag A_{Sr} zum Realteil A_c des Strukturformfaktors nicht gerade verschwinden darf. Letzteres ist aber in der Regel nicht der Fall; vielmehr wird für fast alle Reflexe der Betrag von A_c und damit auch von F_c (vgl. Tabelle 3) in erster Näherung durch die Grösse A_{Sr} bestimmt (auffällige Ausnahmen: 220, 340, 221, 141, 621). Man kann daher zu einer groben Abschätzung des Effekts gelangen, wenn man A_{Sr} und F_c in der exakt gültigen Gleichung durch A_c ersetzt sowie die gegenüber F_c^2 recht kleine Grösse $\delta_{Sr}^2 A_{Sr}^2$ vernachlässigt: $X_c \sim 4\delta_{Sr} B_c / A_c$. Die Näherungsgleichung hat den Vorteil, dass sie in Kombination mit Tabelle 3 eine rasche Abschätzung von Vorzeichen und Betrag der anomalen Dispersion auch für diejenigen Reflexe gestattet, die nicht in Tabelle 4 enthalten sind. Wir haben nämlich in Tabelle 4 die Belegdaten nur für solche Reflexpaare aufgenommen, deren Intensitäten genau genug gemess-

Tabelle 3. Vergleich zwischen den berechneten Strukturformfaktoren F_c und den experimentell ermittelten Werten F_o

Die F_o -Werte sind das Mittel von $F_o(hkl)$ und $F_o(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ und enthalten eine Dispersionskorrektur (vgl. Text, §3). Wenn in der Spalte F_o die Zahlenangabe fehlt, so liegt der betreffende Reflex unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze. Der Strich bei 010 bedeutet, dass der Reflex infolge Abschattung durch den Primärstrahlfänger nicht gemessen werden konnte. Die Werte für den berechneten Realteil A_c und Imaginärteil B_c des Strukturformfaktors sind aufgeführt, um die anomale Dispersion abschätzen zu können (Formel in §4).

h k l	F_o	F_c	A_c	B_c	h k l	F_o	F_c	A_c	B_c	h k l	F_o	F_c	A_c	B_c	h k l	F_o	F_c	A_c	B_c	
0 1 0	-	38,8	-38,8	0	6 1 0	22,5	21,2	21,1	-1,8	8 2 1			3,2	-3,0	-1,1					
0 2 0	5,2	5,4	5,4	0	6 2 0		1,0	-0,6	0,8	8 3 1	18,1	15,8	15,8	1,1	8 3 1	18,1	15,8	15,8	1,1	
0 3 0	30,7	32,2	32,2	0	6 3 0	23,4	25,1	-24,9	-3,1	8 4 1	21,3	21,3	-21,3	0,1	8 4 1	21,3	21,3	-21,3	0,1	
0 4 0	38,5	40,9	-40,9	0	6 4 0	28,0	28,6	28,5	1,1	8 5 1	16,4	14,7	14,6	-0,8	8 5 1	16,4	14,7	14,6	-0,8	
0 5 0	28,2	27,3	27,3	0	6 5 0	14,8	15,8	-15,6	2,6	8 6 1		2,4	2,3	0,7	8 6 1		2,4	2,3	0,7	
0 6 0		1,6	-1,6	0	6 6 0		2,5	-1,4	-2,1	8 7 1	10,5	11,4	-11,3	-1,8	8 7 1	10,5	11,4	-11,3	-1,8	
0 7 0	24,1	22,2	-22,2	0	6 7 0	15,9	16,8	16,8	0,1	8 8 1	16,7	15,8	-15,8	0,2	8 8 1	16,7	15,8	-15,8	0,2	
0 8 0	16,9	15,8	15,8	0	6 8 0	14,3	14,9	-14,7	-2,6	8 9 1	22,6	24,8	24,8	0,8	8 9 1	22,6	24,8	24,8	0,8	
0 9 0		9,7	8,6	-8,6	6 9 0	25,0	22,9	22,8	1,6	8 10 1	16,3	14,9	-14,7	-2,5	8 10 1	16,3	14,9	-14,7	-2,5	
0 10 0			-7,7	-1,0	7 2 0	31,5	31,1	-31,1	-1,4	8 11 1		0,7	0,6	-0,3	8 11 1		0,7	0,6	-0,3	
1 1 0	41,2	39,2	-38,9	4,6	7 3 0	25,5	24,8	24,7	-1,2	8 12 1	13,8	13,3	13,3	-1,3	8 12 1	13,8	13,3	13,3	-1,3	
1 2 0	51,4	54,9	52,9	14,7	7 4 0		3,5	2,6	-2,3	8 13 1	16,9	17,6	-17,3	-3,0	8 13 1	16,9	17,6	-17,3	-3,0	
1 3 0	44,1	44,9	-43,5	-10,8	7 5 0	13,7	14,3	-14,3	-0,1	8 14 1	14,8	13,5	13,5	0,1	8 14 1	14,8	13,5	13,5	0,1	
1 4 0	14,2	14,9	-14,6	3,0	7 6 0	17,4	18,6	18,6	0,2	8 15 1		2,4	2,4	-0,4	8 15 1		2,4	2,4	-0,4	
1 5 0	24,5	25,7	25,4	-3,3	7 7 0		7,6	9,6	-9,6	0,1	8 16 1	13,9	13,7	-13,6	0,8	8 16 1	13,9	13,7	-13,6	0,8
1 6 0	31,0	31,9	-31,6	4,9	8 0 0	30,4	30,6	30,5	0,2	8 17 1	16,6	16,6	16,6	-0,4	8 17 1	16,6	16,6	16,6	-0,4	
1 8 0	14,4	15,3	15,3	-0,6	8 1 0	13,9	15,9	-15,6	-3,2	8 18 1	15,7	15,2	-15,2	0,5	8 18 1	15,7	15,2	-15,2	0,5	
1 9 0				-1,0	8 2 0		2,1	-1,9	0,9	8 19 1		3,8	-3,7	0,8	8 19 1		3,8	-3,7	0,8	
1 10 0	14,4	14,1	-14,1	0,1	8 3 0	17,3	18,3	18,3	-1,3	8 20 1	14,5	13,2	13,2	-0,1	8 20 1	14,5	13,2	13,2	-0,1	
1 10 0	15,0	14,7	14,7	-0,8	8 4 0	21,9	21,8	-21,8	0,1	8 21 1	13,3	11,9	-11,9	0,4	8 21 1	13,3	11,9	-11,9	0,4	
2 0 0	64,8	63,4	-63,2	-4,4	8 5 0	12,4	13,4	13,3	1,1	8 22 1	30,6	30,1	29,7	-4,6	8 22 1	30,6	30,1	29,7	-4,6	
2 1 0	21,8	21,2	19,6	-7,9	8 6 0		1,8	1,7	-0,7	8 23 1	35,3	34,7	-34,2	6,0	8 23 1	35,3	34,7	-34,2	6,0	
2 2 0	14,2	12,6	1,3	12,6	8 7 0	14,8	14,6	-14,5	1,7	8 24 1	5,4	3,9	-3,1	-2,4	8 24 1	5,4	3,9	-3,1	-2,4	
2 2 0	40,7	41,1	-40,7	5,4	8 8 0	10,1	15,6	16,1	-16,0	1,9	8 25 1	32,0	31,2	31,2	-1,9	8 25 1	32,0	31,2	31,2	-1,9
2 4 0	40,1	41,4	41,4	-2,0	8 9 0	19,4	20,9	20,9	0,2	8 26 1	36,5	35,6	-35,6	-0,4	8 26 1	36,5	35,6	-35,6	-0,4	
2 5 0	20,2	19,3	-19,0	-3,1	8 10 0	12,4	14,7	-14,6	1,1	8 27 1	17,3	16,9	16,9	-1,4	8 27 1	17,3	16,9	16,9	-1,4	
2 6 0		3,6	-3,3	-1,4	8 11 0		5,0	-4,9	-1,2	8 28 1	7,5	5,8	5,7	1,3	8 28 1	7,5	5,8	5,7	1,3	
2 7 0	24,8	24,4	24,2	3,0	8 12 0	14,3	14,2	14,1	1,7	8 29 1	17,4	15,5	-15,3	-2,1	8 29 1	17,4	15,5	-15,3	-2,1	
2 8 0	20,4	20,6	-20,6	-0,6	8 13 0	16,7	16,6	-16,6	0,4	8 30 1	22,8	21,2	21,2	1,3	8 30 1	22,8	21,2	21,2	1,3	
2 9 0	11,9	12,5	12,5	-0,2	10 0 0	23,1	23,0	-23,0	0,8	8 31 1	12,1	9,1	-9,0	-1,5	8 31 1	12,1	9,1	-9,0	-1,5	
3 1 0	53,7	51,9	50,9	-9,9	10 1 0	14,0	14,3	14,3	-0,7	8 32 1	32,0	31,1	-30,9	-3,1	8 32 1	32,0	31,1	-30,9	-3,1	
3 2 0	45,2	45,1	-45,1	-0,6	10 2 0		2,5	-1,1	2,2	8 33 1	43,4	41,7	41,6	-3,2	8 33 1	43,4	41,7	41,6	-3,2	
3 3 0	35,6	35,6	35,5	-3,2	10 3 0	14,5	13,7	-13,7	0,5	8 34 1	21,6	21,8	-21,7	2,2	8 34 1	21,6	21,8	-21,7	2,2	
3 4 0	8,0	5,9	5,9	5,8	10 4 0	16,4	17,1	17,1	-1,4	8 35 1	6,7	5,5	5,5	-2,0	8 35 1	6,7	5,5	5,5	-2,0	
3 5 0		20,1	19,6	-19,2	11 0 0	14,9	13,6	13,6	-0,2	8 36 1	19,7	20,5	20,5	-0,1	8 36 1	19,7	20,5	20,5	-0,1	
3 6 0	29,9	30,3	30,3	-0,3	11 1 0	16,8	16,2	-16,1	-1,7	8 37 1	21,1	22,0	-21,9	-0,2	8 37 1	21,1	22,0	-21,9	-0,2	
3 7 0	13,0	12,7	-12,7	-1,2	0 0 1	46,8	46,1	46,1	0	8 38 1	12,5	12,0	12,0	-0,2	8 38 1	12,5	12,0	12,0	-0,2	
3 8 0		4,0	-3,9	0,9	0 1 1	39,5	39,2	-39,2	0	8 39 1		3,2	3,2	0,7	8 39 1		3,2	3,2	0,7	
3 9 0	11,0	11,5	11,4	1,1	0 2 1	26,1	25,6	-25,6	0	8 40 1	12,2	10,8	-10,8	0,4	8 40 1	12,2	10,8	-10,8	0,4	
4 0 0	52,0	50,7	50,4	5,5	0 3 1	29,4	29,9	29,9	0	8 41 1	32,1	32,0	-31,9	-1,7	8 41 1	32,1	32,0	-31,9	-1,7	
4 1 0	34,0	32,5	-31,9	-6,3	0 4 1	38,4	39,0	-39,0	0	8 42 1	28,3	27,5	27,3	3,4	8 42 1	28,3	27,5	27,3	3,4	
4 2 0	12,4	10,5	10,0	3,1	0 5 1	26,1	26,4	26,4	0	8 43 1	5,7	6,8	3,2	-3,9	8 43 1	5,7	6,8	3,2	-3,9	
4 3 0	34,8	33,5	33,5	-2,1	0 6 1	8,3	8,1	8,1	0	8 44 1	21,0	21,7	-21,6	-0,9	8 44 1	21,0	21,7	-21,6	-0,9	
4 4 0	38,2	37,0	-37,0	-0,2	0 7 1	21,8	22,4	-22,4	0	8 45 1	28,4	27,9	27,9	-1,1	8 45 1	28,4	27,9	27,9	-1,1	
4 5 0	18,4	16,6	16,6	1,2	0 8 1	23,4	23,9	23,9	0	8 46 1	17,6	17,0	-17,0	1,0	8 46 1	17,6	17,0	-17,0	1,0	
4 6 0		1,3	0,1	-1,3	0 9 1	9,1	9,3	-9,3	0	8 47 1		4,1	-3,5	2,0	8 47 1		4,1	-3,5	2,0	
4 7 0	16,1	17,0	-16,8	2,4	0 10 1		0,2	0,2	0	8 48 1	14,2	13,6	13,4	-2,5	8 48 1	14,2	13,6	13,4	-2,5	
4 8 0	15,9	16,5	16,4	-1,3	1 1 1	35,1	34,2	-31,7	12,8	8 49 1	17,3	16,4	-16,4	1,6	8 49 1	17,3	16,4	-16,4	1,6	
4 9 0	10,6	9,8	-9,7	1,6	1 2 1	65,1	67,0	66,9	-4,4	8 50 1	19,1	18,1	18,0	1,8	8 50 1	19,1	18,1	18,0	1,8	
5 1 0	33,7	32,8	-32,6	-3,3	1 3 1	28,9	29,7	-29,6	2,6	8 51 1	29,0	29,7	-29,6	1,8	8 51 1	29,0	29,7	-29,6	1,8	
5 2 0	29,8	30,4	30,4	0,4	1 4 1	8,4	9,3	8,1	0,6	8 52 1	16,2	14,7	14,7	-1,7	8 52 1	16,2	14,7	14,7	-1,7	
5 3 0	20,9	21,9	-21,8	0,5	1 5 1	30,3	30,8	30,5	4,4	7 3 1		3,6	3,6	0,2	7 3 1		3,6	3,6	0,2	
5 4 0	9,2	8,4	-7,3	4,1	1 6 1	25,3	24,8	-24,7	-0,7	7 5 1	21,2	21,2	-21,2	0,6	7 5 1	21,2	21,2	-21,2	0,6	
5 5 0	22,6	21,8	21,8	-0,8	1 7 1	15,6	16,2	16,1	1,4	7 6 1	18,3	19,0	18,9	1,4	7 6 1	18,3	19,0	18,9	1,4	
5 6 0	27,5	28,8	-28,8	-0,5	1 8 1		2,3	2,1	-1,0	7 7 1	11,1	11,5	-11,5	0,3	7 7 1	11,1	11,5	-11,5	0,3	
5 7 0	12,6	12,6	12,6	-0,4	1 9 1	15,1	14,6	-14,5	-1,3	7 8 1		1,6	-1,6	-0,5	7 8 1		1,6	-1,6	-0,5	
6 0 0		3,4	3,3	0,7	1 10 1	13,1	12,2	12,2	1,4	8 0 1	27,5	27,7	27,7	-1,2	8 0 1	27,5	27,7	27,7	-1,2	
6 1 0	41,5	40,5	-39,5	9,0	2 0 1	60,3	59,1	-56,1	-18,8	8 1 1	21,2	20,8	-20,6	3,1	8 1 1	21,2	20,8	-20,6	3,1	

sen werden konnten bzw. bei denen der Effekt besonders deutlich ausgeprägt ist. Es sei aber erwähnt, dass sehr viel mehr Reflexpaare geprüft wurden und dass

Tabelle 4. Anomale Dispersion bei $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Für eine Auswahl von Reflexen ist der beobachtete Effekt $X_o = (I_H - I_{\bar{H}}) / (I_H + I_{\bar{H}})$ dem nach der Formel $X_c = 4\delta_{\text{Sr}} A_{\text{Sr}} B_c / (F_c^2 + \delta_{\text{Sr}}^2 A_{\text{Sr}}^2)$ berechneten gegenübergestellt. In der Beziehung $\delta_{\text{Sr}} = \Delta f'' / (f_0 + \Delta f')$ benutzen wir für den Imaginärteil $\Delta f''$ der Dispersionskorrektur den konstanten Wert 3,5.

hkl	100 X_o	100 X_c	hkl	100 X_o	100 X_c
110	-9	-5	201	17	14
120	13	15	211	3	0
130	9	10	231	-12	-11
200	5	3	241	-1	-4
210	-33	-30	311	-6	-4
230	-11	-6	321	8	6
240	-8	-3	331	43	38
310	-8	-7	401	-9	-12
320	-7	0	411	-9	-9
330	-9	-4	202	4	1
410	12	10	402	5	4
111	-16	-20	602	-15	-13
121	-1	-3	203	14	11

für diese zumindest das Vorzeichen der anomalen Dispersion mit dem von der Theorie geforderten übereinstimmt.

5. Diskussion der Struktur

Für die Interpretation der Kristallstruktur von $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist natürlich Voraussetzung, dass die

3. Das Atom O(1) ist von seinen nächsten Nachbarn, den positiv geladenen Teilchen Sr und Sr' sowie den negativ geladenen Teilchen O(2'') und O(2'v), in Form eines rhombischen Bisphenoids (pseudotetraedrisch) umgeben (vgl. Fig. 3 und 5). Nach Wells (1962) ist diese Anordnung und Ladungsverteilung für isolierte Wassermoleküle in Kristallen charakteristisch.

4. Der relativ kurze Abstand von 2,64 Å zwischen O(1) und O(2'') bzw. O(1) und O(2'v), der übrigens auch gut mit dem IR-spektroskopisch abgeleiteten Wert 2,60 Å übereinstimmt (Dupuis, 1963), weist darauf hin, dass zwischen dem H₂O-Molekül und den benachbarten OH⁻-Ionen Wasserstoffbrücken existieren (Fig. 3). Für die Brückenfunktion kommen hierbei aus Gründen der Raumgruppensymmetrie (Spiegelebenen *m* senkrecht zu *c* in *z*=0 und *z*=½) lediglich die H-Atome des H₂O-Moleküls in Frage. Ferner sei erwähnt, dass die elektrostatische Valenzregel für O(1) und O(2) nur dann streng erfüllt ist, wenn man entsprechend der geometrischen Asymmetrie der Wasserstoffbrücke auch die elektrostatische Bindungsstärke des Brückenwasserstoffs unsymmetrisch aufteilt (Pauling, 1960, p. 557), und zwar muss sie zwischen H(1) und O(1) ¾, zwischen H(1) und O(2'') ¼ betragen.

5. In Übereinstimmung mit der plausiblen Annahme, dass die OH⁻-Ionen stärker als die Wassermoleküle an das Sr²⁺-Ion gebunden sein werden und dass sich dieser Unterschied auch bei den interatomaren Abständen zwischen Strontium und seinen 8 nächsten Nachbarn ausprägen wird, findet man in Tabelle 5 für Sr-O(2) und Sr-O(3) etwas kleinere Werte als für Sr-O(1). Im Mittel betragen die Sr-OH-Abstände 2,64 Å und die Sr-H₂O-Abstände 2,72 Å.

Da die geometrische Anordnung der Atome in der Kristallstruktur von Sr(OH)₂·H₂O massgeblich vom Koordinationsbestreben des Strontiums bestimmt wird, möchten wir die Struktur auf der Grundlage des in Fig. 3 abgebildeten Sr-Koordinationspolyeders diskutieren. Diese Betrachtungsweise ist ausserdem zweckmässig; denn die beiden in der Elementarzelle enthaltenen Sr-Atome befinden sich auf kristallographisch äquivalenten Plätzen, so dass zur Darstellung der Gesamtstruktur (Fig. 5) als einziges Bauelement das nachfolgend beschriebene Polyeder ausreicht. Gemäss Fig. 3 ist das Zentralatom Sr von 8 O-Atomen umgeben; 6 davon (die O(2)- und O(3)-Atome) gehören zu OH⁻-Ionen und bilden angenähert ein trigonales Prisma, die beiden übrigen gehören zu H₂O-Molekülen und liegen in der Spitze von rhombischen Pyramiden, deren Basisflächen mit zwei der drei Prismenflächen zusammenfallen. Das Koordinationspolyeder hat nahezu die Symmetrie 2*mm*, wie aus den in Tabelle 5 aufgeführten Polyederabmessungen genauer zu ersehen ist, und ähnelt dem bei Kristallstrukturen häufig gefundenen quadratischen Antiprisma mit der höheren Symmetrie 4*mm* (vgl. Fig. 4). Das Polyeder könnte daher auch als stark deformiertes quadratisches Antiprisma interpretiert werden, wobei sich die Deformation aus der Verschiedenheit der Liganden (OH⁻ gegen H₂O) leicht er-

klären liesse. Gleichwohl ziehen wir die erstgenannte Auffassung vor; denn erstens wurde bei einem eng verwandten Fall (Eu²⁺-Koordinationspolyeder in Eu₃O₄ nach Rau (1966); wegen der Äquivalenz Sr²⁺-Eu²⁺ siehe Einleitung) die 'Deformation' auch bei 8 gleichen

Tabelle 5. *Interatomare Abstände und Winkel in Sr(OH)₂·H₂O*

Die Standardabweichungen betragen im ungünstigsten Falle bei den Abständen Sr-O 0,02 Å, O-O 0,03 Å und Sr-Sr 0,001 Å, bei den Winkeln O-Sr-O 0,6° und O-O-O 1,0°. Die Zahlen in der Spalte hinter den Messwerten geben an, wie oft der betreffende Wert aus Symmetriegründen am Sr-Koordinationspolyeder der Fig. 3 auftritt. Die Sternchen markieren hypothetische Werte. Dem berechneten Abstand Sr-O liegen die Radien *r*_O=1,40 Å und *r*_{Sr}=1,23 Å zugrunde. Letzterer bezieht sich auf die Achterkoordinatung des Strontiums und wurde aus dem für die Koordinationszahl 6 gültigen Wert 1,18 Å (abgeleitet aus der Gitterkonstanten von SrO nach Schultz, 1966) durch Vergrössern um 4% gewonnen. Von den Winkeln O-O-O der Polyederdreiecke wurden je nach Symmetrie nur einer oder zwei aufgenommen, da die fehlenden leicht berechnet werden können.

Abstände (Å)		Winkel (°)	
Sr'-O(3')	2,59 2	O(1')-Sr'-O(3'')	68,5 2
Sr'-O(2')	2,65 2	O(2')-Sr'-O(3'')	70,1 2
Sr'-O(3'')	2,69 2	O(1)-Sr'-O(3')	70,4 2
Sr'-O(1)	2,70 1	O(1)-Sr'-O(2')	73,0 2
Sr'-O(1')	2,74 1	O(1')-Sr'-O(3')	74,7 2
Sr-O	2,63 *	O(2')-Sr'-O(3')	80,4 2
		O(3')-Sr'-O(3'')	81,3 2
O(1)-O(3')	3,06 4	O(3'')-Sr'-O(3'v)	85,2 1
O(2')-O(3'')	3,07 2	O(2')-Sr'-O(2'')	87,2 1
O(1)-O(2')	3,18 2	O(3')-Sr'-O(3''')	89,4 1
O(1')-O(3')	3,24 2		
O(2'')-O(3')	3,38 2	O(2')-O(3')-O(3'')	53,4
O(3')-O(3'')	3,44 2	O(2')-O(3'')-O(3')	62,2
O-O=c	3,65 3	O(1')-O(3')-O(3'')	54,3
		O(1')-O(3'')-O(3')	59,4
O(1)-O(2'')	2,64	O(1)-O(2')-O(3')	55,4
O(2'')-O(3)	3,38	O(1)-O(3')-O(2')	59,0
O(2')-O(2'')	3,45	O(1)-O(3')-O(3''')	53,4
		O(1)-O(2')-O(2''')	55,0
Sr-Sr=c	3,648	O(1')-O(3')-O(3''')	55,7
Sr-Sr'	3,713		
		O(2'')-O(1)-O(2'v)	87,3
O(1)-H(1)	1,00 *	H(1)-O(1)-H(1')	104,5 *
O(2)-H(2)	0,97 *		
O(3)-H(3)	0,97 *	Sr-O(1)-Sr'	86,0

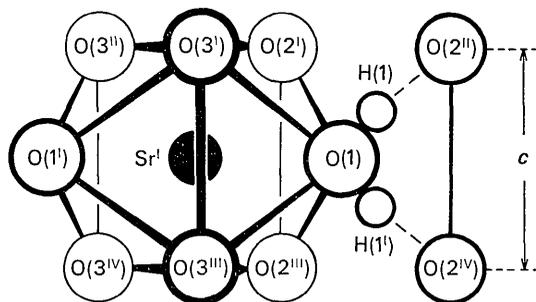


Fig. 3. Koordinationspolyeder des Strontiums mit der idealisierten Symmetrie 2*mm*, dargestellt in der Blickrichtung [110]. Die durch O(1'), Sr' und O(1) verlaufende Spiegelebene ist raumgruppenbedingt und daher exakt gültig. Auf der rechten Bildhälfte ist die Lage der Wasserstoffbrücken zu einem Nachbarpolyeder angedeutet. Polyederabmessungen in Tabelle 5.

Liganden (O^{2-} -Ionen) gefunden, und zweitens kommt dem Polyeder wohl schon insofern eigene geometrische Bedeutung zu, als es das Bindeglied zwischen den bei der Koordinationszahl 7 und 9 häufig beobachteten Anordnungen darstellt (Beispiele aus der Kristallchemie des Europiums in Fig. 4).

Das Gesamtbild der $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ -Struktur lässt sich nun wie folgt beschreiben: Die Sr-Koordinations-

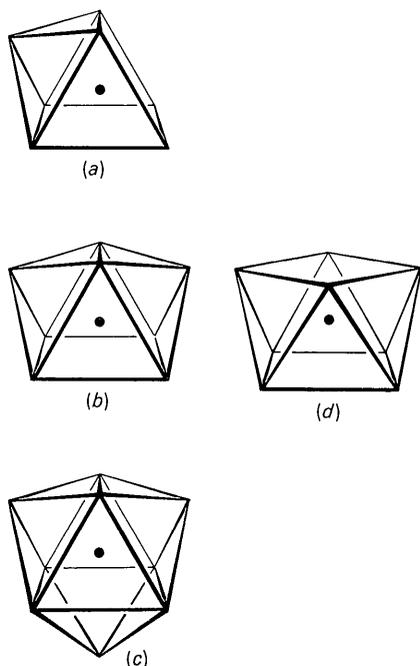


Fig. 4. Vergleich zwischen einigen Polyedern der Koordinationszahlen 7 bis 9. (a) Eu^{3+} -Koordinationspolyeder in $EuOOH$, Bärnighausen (1965); $YOOH$ -Typ nach Klewzowa & Klewzow (1964) und Christensen (1965). (b) Eu^{2+} -Koordinationspolyeder in $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ (diese Arbeit). (c) Eu^{3+} -Koordinationspolyeder in $Eu(OH)_3$, Rau & Glover (1964); $Y(OH)_3$ -Typ nach Schubert & Seitz (1947). (d) Quadratisches Antiprisma. Sr^{2+} -Koordinationspolyeder in $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, Smith (1953).

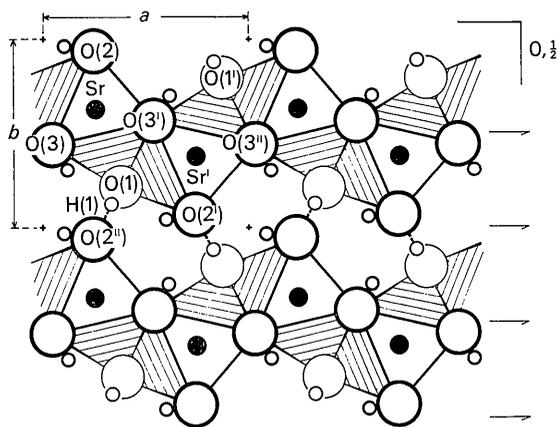


Fig. 5. Darstellung von 4 Elementarzellen der Kristallstruktur von $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ in der Blickrichtung $[001]$. Mit Ausnahme von $H(1)$ liegen sämtliche Atome auf zwei Spiegelebenen senkrecht zu c : Sr und $O(1)$ in $z=0$, $O(2)$ und $O(3)$ nebst zugehörigen H -Atomen in $z=\frac{1}{2}$.

polyeder sind über Dreiecksflächen des Typs $O(1)-O(3')-O(3'')$ und $O(2')-O(3')-O(3'')$ in der Weise miteinander verknüpft, dass stark gewellte Schichten parallel zur Ebene (010) entstehen. Zwischen den Schichten liegt eine starke Vernetzung durch Wasserstoffbrücken vor (vgl. Fig. 5). Wahrscheinlich fehlen aus diesem Grunde bei den $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$ -Kristallen die typischen makroskopischen Merkmale eines Schichtengitters. Trotzdem sind natürlich die Bindungskräfte zwischen den Schichten wesentlich kleiner als innerhalb der Schichten, und die beobachtete thermische Anisotropie des Strontiums (Tabelle 2) mit der höchsten Schwingungsamplitude senkrecht zu (010) ist hiernach ohne weiteres verständlich.

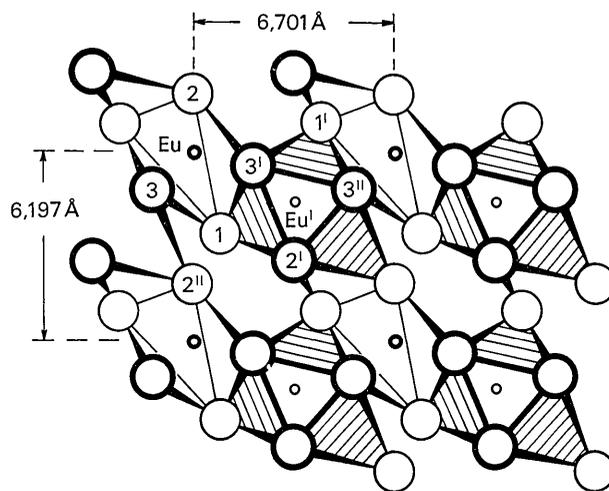


Fig. 6.

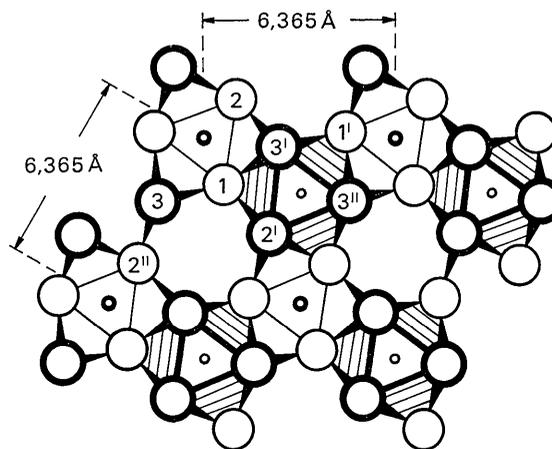


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. Zur strukturellen Verwandtschaft von $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$ und $Eu(OH)_3$. Sämtliche Atome befinden sich auf zwei Spiegelebenen senkrecht zur gewählten Blickrichtung $[001]$ im Abstand von etwa $1,824 \text{ \AA}$. Die Beschriftung der O -Atome (grosse Kreise) entspricht derjenigen in Fig. 5. Um die strukturellen Beziehungen zu verdeutlichen, wurden schon in Fig. 6 diejenigen O -Atome durch Striche miteinander verbunden, die erst in Fig. 7 'wahre' Polyeder um die Eu -Atome bilden. Nähere Erläuterungen im Text.

6. Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Eu}(\text{OH})_3$

Wie in der *Einleitung* bereits erwähnt wurde, wandelt sich die zu $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isotype Verbindung $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ schon bei Zimmertemperatur unter Wasserstoffentwicklung allmählich in $\text{Eu}(\text{OH})_3$ um. Man kann vermuten, dass strukturelle Beziehungen, die offenbar zwischen diesen Kristallarten existieren und an Hand von Fig. 6 und 7 verdeutlicht werden sollen, den Ablauf der Reaktion begünstigen. In beiden Verbindungen sind die Atome auf zwei Spiegelebenen parallel zu (001) im Abstand $\frac{1}{2}c$ angeordnet. Die Gitterkonstanten c unterscheiden sich nur geringfügig voneinander ($\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $c = 3,652 \text{ \AA}$; $\text{Eu}(\text{OH})_3$ nach Rau & Glover (1964): $c = 3,645 \text{ \AA}$), so dass bei Fig. 6 und 7 der räumliche Aufbau in Blickrichtung übereinstimmt. Allerdings stellt Fig. 6 insofern schon eine Abwandlung der eigentlichen $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur dar (vgl. Fig. 5), als die Atome Eu und O(2) unter Beibehaltung der x - und y -Koordinaten um $\frac{1}{2}c$ verschoben sind, während sich alle Atome des Eu'-Polyeders noch in ihren ursprünglichen Lagen befinden. Die gewählte Form der Abbildungen lässt leicht erkennen, dass $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch eine horizontale Scherung in $\text{Eu}(\text{OH})_3$ übergehen kann. Die hierzu erforderliche Energie dürfte nicht besonders gross sein, da zwischen den gegeneinander zu verschiebenden Schichten keine elektrostatischen Bindungen, sondern nur Wasserstoffbrücken, z.B. zwischen O(1) und O(2''), gelöst werden müssen. Die Gesamtenergiebilanz ist sicherlich auch deshalb nicht ungünstig, weil bei der Umwandlung durch die Erhöhung der Koordinationszahl des Europiums von 8 auf 9 (vgl. Fig. 4) ein Gewinn an Gitterenergie auftritt.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr G. Brauer für sein Interesse an dieser Arbeit und die materielle Unterstützung. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte

im Rahmen des Schwerpunktprogramms Kristallstrukturforschung die Röntgenanlagen, die Einkristallgoniometer und das Photometer zur Verfügung. Besonders danken möchten wir Herrn Albrecht von Plehwe, der für die Rechenanlage SIEMENS 2002 mehrere kristallographische Rechenprogramme schrieb.

Literatur

- BÄRNIGHAUSEN, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1047.
 BÄRNIGHAUSEN, H. (1966). *Z. anorg. Chem.* **342**, 233.
 BÄRNIGHAUSEN, H., KNAUSENBERGER, M. & BRAUER, G. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS - A Fortran Crystallographic Least Squares Program*. ORNL - TM - 305. Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.
 CARLSON, E. T. (1954). *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **53**, 371.
 CHRISTENSEN, A. N. (1965). *Acta chem. Scand.* **19**, 1504.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 DUPUIS, T. (1963). *Mikrochim. ichnoanalyt. Acta [Wien]*, S. 976.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 KLEWZOWA, R. F. & KLEWZOW, P. W. (1964). *J. Strukturchem. (UdSSR)*, **5**, 860.
 LUTZ, H. D. (1965). *Z. Naturforsch.* **20b**, 491.
 PATTERSON, A. L. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1255.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PETERSE, W. J. A. M. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 147.
 RAU, R. C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 716.
 RAU, R. C. & GLOVER, W. J. (1964). *J. Amer. Ceram. Soc.* **47**, 382.
 SMITH, H. G. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 604.
 SCHUBERT, K. & SEITZ, A. (1947). *Z. anorg. Chem.* **254**, 116.
 SCHULTZ, N. (1966). Dissertation Freiburg i. Br.
 WELLS, A. F. (1962). *Structural Inorganic Chemistry*, p. 577. Oxford: Clarendon Press.
 ZACHARIASEN, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 714.

Acta Cryst. (1967). **22**, 258

The Crystal Structure of the Chloroform Solvate of Dioxodi-8-quinolinolato-8-quinolinoluranium(VI)

BY D. HALL, A. D. RAE AND T. N. WATERS
Chemistry Department, University of Auckland, New Zealand

(Received 25 April 1966)

The crystal structure of the compound formed when uranium(VI) is precipitated with 8-quinolinol has been determined by three-dimensional X-ray methods, and the molecule formed shown to be dioxodi-8-quinolinolato-8-quinolinoluranium(VI). Two 8-quinolinol molecules are coordinated as bidentate ligands and a third as a monodentate ligand, all three lying approximately in the plane normal to a near-linear uranyl group. Chloroform molecules which co-crystallize exist as solvent of crystallization only, and are slightly disordered.

The compound produced by the precipitation of the uranyl ion with oxine (8-quinolinol) has the formula $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ and contains what appears to

be an extra molecule of oxine. This molecule is lost at 210°C , though at lower temperatures the compound is sufficiently stable for the precipitation of the complex