

## Strontiumazid-Harnstoff, $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ Darstellung und Kristallstruktur

Abbas Taeb<sup>a</sup>, Harald Krischner<sup>\*,a</sup> und Christoph Kratky<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Abteilung für Strukturforschung, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 3. Juni 1986. Angenommen 19. Juni 1986)

### *Strontiumazide-urea, $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ Preparation and Crystal Structure*

$\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$  was prepared by the reaction of  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  with urea in aqueous solution. The crystals are monoclinic,  $a = 12.993(4)$ ,  $b = 7.177(1)$ ,  $c = 7.896(1)$  Å,  $\beta = 98.98(1)^\circ$ , space group  $P2_1/a$ ,  $N = 4$ . The crystal structure was determined by single crystal X-ray methods and refined to  $R_w = 0.086$ . The crystal structure consists of  $[\text{SrN}_6\text{O}_2]$ -antiprism which are linked to form layers parallel 001.

(Keywords: Azide; Crystal structure; Strontium; Urea)

### Einleitung

Von den Aziden der Erdalkalimetalle ist bekannt, daß sie mit Wasser Azidhydrate verschiedener Zusammensetzung bilden können [1–3]. In den letzten Jahren wurden Versuche unternommen, andere solvatisierende Moleküle in Erdalkalimetallazide einzubauen. Die meisten derartigen Verbindungen wurden bisher mit Calciumazid erhalten, das mit einer Reihe verschiedener Moleküle Addukte bildet [4–7].

Auch von Strontiumazid sind zwei Verbindungen mit solvatisierenden Molekülen bekannt. Aus Lösungen von  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  in Dimethylsulfoxid (*DMSO*) erhält man die Verbindung  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$ , die rhombisch in der Raumgruppe  $Cmca$  mit  $N = 4$  kristallisiert [6]. In dieser Verbindung, die mit dem entsprechenden Addukt des Calciumazides isotyp ist, werden die Strontiumatome oktaedrisch von vier Endstickstoffatomen der Azidgruppen und von zwei Sauerstoffatomen des *DMSO* umgeben.

Die Oktaeder sind über vier Azidgruppen zu Schichten verknüpft, zwischen denen die *DMSO*-Moleküle angeordnet sind.

Aus Lösungen von  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  in *DMSO* und Wasser bildet sich die Verbindung  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OS}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert [8]. Strontium hat in dieser Verbindung die Koordinationszahl acht, die Koordinationspolyeder sind verzerrte Antiprismen.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben, Harnstoff in Strontiumazid einzubauen. Von  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  ist eine Verbindung mit Harnstoff der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_4$  bekannt [4]. In dieser werden die Calciumatome oktaedrisch von vier Endstickstoffatomen der Azidgruppen und von zwei Sauerstoffatomen des Harnstoffes umgeben. Die Oktaeder um Calcium sind isoliert voneinander angeordnet.

### Experimentelles

Für die Darstellung von Einkristallen wurde eine gesättigte wäßrige Strontiumazidlösung (1.8 mol/l) mit 2.2 mol/l Harnstoff versetzt und in einen Exsikkator über konz. Schwefelsäure gestellt. Nach etwa vier Tagen, noch bevor sich die Lösung trübte, wurde die Schwefelsäure entfernt. Nach einigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle, die stäbchenförmig oder plättchenförmig waren und die sich unter Raumbedingungen erst nach einigen Tagen zersetzen.

Die chemische Analyse sowie eine genaue Dichtebestimmung ergaben die Zusammensetzung  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ .

Die Intensitätsbestimmung erfolgte bei Raumtemperatur an einem Vierkreisdiffraktometer. Nähere Angaben über die Kristallgröße, die Gitterkonstanten und über die Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das Phasenproblem wurde mittels *Pattersonsynthese* gelöst, die Lage weiterer Atome wurde aus Differenz-*Fouriersynthesen* erhalten. Die Least-Squares-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturkoeffizienten für Strontium und isotropen Temperaturkoeffizienten für alle anderen Atome konvergierte bei  $R_w = 0.086$ . Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wichtige interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 enthalten.

Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturdaten wird an anderer Stelle veröffentlicht [9]. Für die Berechnungen fanden die Programme SHELX [10] und X-ray [11] Verwendung. Alle Berechnungen wurden an einer UNIVAC 1100/81 am Rechenzentrum Graz durchgeführt.

### Beschreibung und Diskussion der Struktur

$\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ , kurz *SRAH*, bildet eine Schichtstruktur, die in Abb. 1 stereoskopisch gezeichnet ist (ORTEP).

Die Strontiumatome werden in *SRAH* von sechs Endstickstoffatomen der Azidgruppen und von zwei Sauerstoffatomen des Harnstoffes umgeben, der mittlere Abstand zu Strontium beträgt 2.66 (6) Å. Die Koordinationsfiguren sind etwas verzerrte Antiprismen, die entlang der *b*-Achse

Tabelle 1. *Experimentelle Parameter und Daten*

Chemische Formel	$\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$
Molekulargewicht	231.68
Zellkonstanten	$a = 12.993(4) \text{ \AA}$ $b = 7.177(1) \text{ \AA}$ $c = 7.896(1) \text{ \AA}$ $\beta = 98.98(1)^\circ$ $V = 727.28 \text{ \AA}^3$
Raumgruppe	$P 2_1/a$ (Nr. 14)
$N$	4
$F(000)$	440.00
beobachtete/berechnete Dichte	$2.0736/2.1152 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Kristalldimensionen	$0.10 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Temperatur	$20 \pm 2^\circ \text{C}$
Winkelbereich	$0 \leq 2\theta \leq 60$ $-18 \leq h \leq 18, 0 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 9$
Meßart	$\omega$ -scan, $\Delta\omega = 1.2^\circ$
Unabhängige Reflexe	1 428
$F_0 \geq 4\sigma F_0 $	562
Absorptionskoeffizient	$7.121 \text{ mm}^{-1}$ , mit Absorptionskorrektur
Extinktionskoeffizient	0.00136
Atomare Streufaktoren	International Tables (1974) [12].
Least squares Parameter	51
$R_1: \sum( F_0  -  F_c ) / \sum  F_0 $	0.1134
$R_w: \sum \sqrt{w}( F_0  -  F_c ) / \sum \sqrt{w} F_0 $	0.0860
Gewichtungsfunktion	$1.8780/(\sigma^2 F_0 )$
Elektronendichte (Rest)	$2.01 \text{ e\AA}^{-3}$

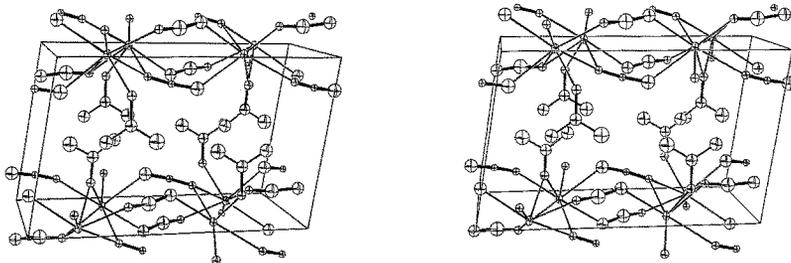
Tabelle 2. *Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturkoeffizienten ( $\text{Å}^2 \cdot 10^{-4}$ ) für  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$* 

Atome	$x$	$y$	$z$	$U$ bzw. $U_{eq}$
Sr	8 120 (2)	2 306 (4)	9 941 (5)	125 (17)
O	7 297 (14)	— 203 (29)	7 905 (28)	179 (54)
C	7 183 (25)	— 502 (51)	6 298 (47)	294 (94)
N1	7 906 (20)	— 203 (40)	5 344 (39)	349 (86)
N2	6 249 (20)	— 839 (45)	5 459 (43)	480 (97)
N11	8 649 (17)	— 961 (33)	1 509 (31)	136 (62)
N12	476 (17)	1 405 (34)	8 113 (33)	107 (63)
N13	9 562 (20)	1 888 (41)	7 878 (38)	408 (90)
N21	6 653 (17)	675 (36)	1 472 (33)	154 (64)
N22	5 862 (21)	1 286 (45)	1 511 (43)	463 (100)
N23	5 013 (19)	2 060 (41)	1 800 (35)	341 (77)

Die anisotropen Temperaturkoeffizienten der Strontiumatome wurden auf  $U_{eq}$  umgerechnet

Tabelle 3. Wichtige Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel (Grad) in  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ 

Sr—O	2.536 (26)	Sr—N11—N12	121.5 (19)
Sr—O	2.583 (26)	Sr—N11—N12	135.0 (19)
Sr—N11	2.691 (27)	Sr—N13—N12	133.8 (22)
Sr—N11	2.706 (27)	Sr—N21—N22	124.1 (24)
Sr—N13	2.684 (29)	Sr—N21—N22	121.4 (22)
Sr—N21	2.680 (29)	Sr—N23—N22	135.2 (22)
Sr—N21	2.698 (28)	Sr—O—C	136.3 (21)
Sr—N23	2.699 (28)	Sr—O—C	122.4 (20)
C—O	1.273 (43)	O—C—N1	124.3 (29)
C—N1	1.310 (48)	O—C—N2	119.3 (33)
C—N2	1.311 (41)	N1—C—N2	115.5 (33)
N12—N11	1.174 (31)	N11—N12—N13	174.1 (31)
N12—N13	1.223 (34)	N21—N22—N23	171.0 (35)
N22—N21	1.122 (37)		
N22—N23	1.288 (40)		

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ 

über zwei Stickstoffatome und über ein Sauerstoffatom zu Ketten verknüpft sind. Außerdem hat jedes Antiprisma in Richtung der  $a$ -Achse auch über Azidgruppen Kontakt zu Nachbarpolyedern, wodurch sich Schichten parallel 001 ausbilden.

Auch in  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  hat Strontium die Koordinationszahl acht [13], die Koordinationspolyeder sind verzerrte Antiprismen und die Sr—N-Abstände betragen 2.63 (1) und 2.75 (1)  $\text{\AA}$ , in guter Übereinstimmung mit *SRAH*.

Jedes Harnstoffmolekül ist in *SRAH* mit dem Sauerstoffatom zu zwei Strontiumatomen koordiniert, die  $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ -Gruppen befinden sich zwischen den Schichten. Die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb der Moleküle stimmen mit den Werten in kristallisiertem Harnstoff gut überein [14].

Beide Azidgruppen sind zu drei Strontiumatomen koordiniert, mit einem Endatom zu zwei, mit dem anderen zu einem. Die Azidgruppen sind

nicht symmetrisch und weichen deutlich von der Linearität ab. Die Sr—N—N-Bindungswinkel betragen im Mittel  $129(7)^\circ$ , gegenüber  $113^\circ$  und  $135^\circ$  in  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  (Lit. [13]).

*SRAH* unterscheidet sich wesentlich von der Verbindung des  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  mit Harnstoff. Während  $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$  nur ein Mol Harnstoff einbaut, bildet  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$  mit vier Molen Harnstoff die Verbindung  $\text{Ca}(\text{N}_3)_2[\text{OC}(\text{NH}_2)_2]_4$ , die in der Einleitung kurz beschrieben wurde.

Große Ähnlichkeiten bestehen zwischen den Kristallstrukturen des *SRAH* und einer Verbindung des Strontiumazides mit Dimethylsulfoxid und Wasser (*SRSW*) [8]. Beide Verbindungen kristallisieren in derselben Raumgruppe (verschiedene Aufstellungen), *SRAH* enthält vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, *SRSW* enthält acht. Beide Verbindungen bilden Schichtstrukturen mit den solvatisierenden Molekülen zwischen den Schichten. In beiden Verbindungen hat Strontium die Koordinationszahl acht und die Koordinationspolyeder sind Antiprismen. *SRSW* hat in den Koordinationspolyedern um Strontium ein Wassermolekül anstelle des sechsten Stickstoffatoms in *SRAH*. Die Verknüpfung der Antiprismen über gemeinsame Atome ist in beiden Verbindungen ähnlich, deutliche Unterschiede bestehen aber in der Koordination der Azidgruppen.

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

### Literatur

- [1] *Krischner H* (1968) *Monatsh Chem* 99: 2134
- [2] *Krischner H, Roth HE* (1973) *Z Kristallogr* 137: 311
- [3] *Torkar K, Krischner H, Radl H* (1965) *Monatsh Chem* 96: 932
- [4] *Taeb A, Krischner H, Kratky Ch* *Z Kristallogr* (im Druck)
- [5] *Mautner FA, Krischner H, Kratky Ch* *Z Kristallogr* (im Druck)
- [6] *Taeb A, Krischner H, Kratky Ch* *Z Kristallogr* (im Druck)
- [7] *Taeb A, Krischner H, Kratky Ch* *Z Anorg Allg Chem* (im Druck)
- [8] *Taeb A, Krischner H, Kratky Ch* *Z Kristallogr* (im Druck)
- [9] *Taeb A* (1986) Dissertation, TU Graz
- [10] *Sheldrick GM* (1976) *SHELX-76, A Program for crystal structure determination*. University of Cambridge, England
- [11] *Stewart JM* (1976) *The X-ray system, version of 1976, technical report TR-466*, University of Maryland, College Park, U.S.A.
- [12] *International tables for X-ray crystallography* (1974) Kynoch Press
- [13] *Krischner H, Kelz G* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 494: 203
- [14] *Caron A, Donohue J* (1964) *Acta Crystallogr* 17: 544