

Die Kristallstruktur des Calciumazid-Dihydrates

Franz A. Mautner^a, Harald Krischner^{a*} und Christoph Kratky^b

^a Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,
Abteilung für Strukturforschung, Technische Universität Graz,
A-8010 Graz, Austria

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Austria

(Eingegangen 23. Oktober 1987. Angenommen 11. November 1987)

The Crystal Structure of Calciumazide Dihydrate

Single crystals of $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been prepared from aqueous solutions at room temperature. The crystals are monoclinic, $a = 1159.0(3)$, $b = 614.2(2)$, $c = 785.5(2)$ pm, $\beta = 106.52(2)^\circ$, $Z = 4$, space group $\text{P}2_1/\text{n}$. The crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction (1109 Mo-K α -reflexions, $R = 0.052$). Calcium atoms are surrounded by four azide groups and four water molecules. The coordination polyhedra are antiprism which are sharing azide groups and water molecules to form layers. The lattice constants and powder pattern agree well with values reported earlier for $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [1]. It was also shown, that $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is isotopic with $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(Keywords: Azide; Calcium; Crystal structure; Dihydrate)

Einleitung

Calciumazid und Calciumazidhydrate wurden 1968 von *Krischner* [1] untersucht. Mittels Röntgen-Pulveraufnahmen konnten drei Azidhydrate nachgewiesen werden, für die Wassergehalte von 0,5, 1,5 und 4 Molen Wasser pro Mol Calciumazid bestimmt wurden. Das Zustandsdiagramm $\text{Ca}(\text{N}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ wurde 1969 [2] untersucht, wobei auch die Bestimmung von Lösungswärmen, Dampfdrücken und Normalbildungsenthalpien erfolgte.

Bei Versuchen, Einkristalle des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ herzustellen, die nach dem Zustandsdiagramm im Temperaturbereich zwischen 273 und 298 K beständig sind, bildeten sich bei Raumtemperatur aus gesättigten Calciumazidlösungen nach einer Kristallisationszeit von mehreren Wochen einige kleine Einkristalle, die sich für Röntgenuntersuchungen eigneten.

Die Gitterkonstanten der Einkristalle stimmten mit den für $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ bestimmten Werten gut überein, und auch die Pulverdaten entsprachen den in [1] angegebenen Werten. Die Kristallstrukturanalyse, die nachfolgend beschrieben wird, ergab aber einen Wassergehalt von 2 Mol Wasser gegenüber 1.5 Molen in der älteren Arbeit. Inwiefern es sich bei den in [1] untersuchten Proben um teilweise entwässerte Präparate gehandelt hat oder ob der Wassergehalt der Azidhydrate innerhalb bestimmter Grenzen schwanken kann, soll eine weitere Arbeit klären.

Experimenteller Teil

Eine an den Enden zugespitzte Kristallnadel mit den in Tabelle 1 angegebenen Abmessungen wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem

Tabelle 1. *Gitterkonstanten und experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

Chemische Formel	$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Formelmasse	160.15
Gitterkonstanten a	1 159.0 (3) pm
b	614.2 (2) pm
c	785.5 (2) pm
β	106.52 (2)°
V	$536.01 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P2_1/n$
Z	4
$F(000)$	320
Beobachtete/berechnete Dichte	1.87 (1)/1.95 Mg m^{-3}
Instrument	STOE-Vierkreisdiffraktometer
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$
Ungefähre Kristallabmessungen	$0.40 \times 0.125 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Meßtemperatur	295 (2) K
Meßbereich	$3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, h, k, l: -16, 0, 0/16, 8, 11
Scanmodus	ω -scan, $\Delta\omega = 1.2^\circ$
Anzahl/Frequenz der Standardreflexe	3/100
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1 790
Anzahl der signifikanten Reflexe ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$)	1 109
Atomare Streufaktoren	International Tables (1974)
Anzahl der Least-squares-Parameter	98
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.042 \text{ mm}^{-1}$
$R_1: \Sigma(F_0 - F_c)/\Sigma F_0 $	0.052
$R_2: [\Sigma w(F_0 - F_c)^2/\Sigma w F_0 ^2]^{1/2}$	0.046
Gewichtsfunktion	$1.1749 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$

modifizierten STOE-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur gemessen. Wichtige experimentelle Daten sowie die Gitterkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Gitterkonstanten, die durch „least squares“-Anpassung an 33 ausgewählte Reflexe verfeinert wurden, stimmen mit den für ein 1.5-Hydrat angegebenen Größen [1] gut überein. Als Raumgruppe wurde $P2_1/n$ bestimmt. Die Datensammlung erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im 2θ -Bereich von 3 bis 60° und beinhaltete ein Viertel des reziproken Raumes. Die Reflexe wurden im ω -Scanmodus vermessen. Regelmäßige Überprüfungen von drei Standardreflexen zeigten keinen Intensitätsabfall im Verlauf der Messung, der eine allfällige Zersetzung durch die Röntgenbestrahlung angezeigt hätte.

Die Datenreduktion wurde in üblicher Weise durchgeführt, auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mittels direkter Methoden. Im Verlauf der Strukturbestimmung mußte die Zusammensetzung von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ auf $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ korrigiert werden, da eindeutig ein Verhältnis von Calcium zu Wasser von eins zu zwei in der Elementarzelle gefunden wurde.

Die Verfeinerung der Parameter erfolgte mittels „least squares“-Methoden (F -Werte) und Differenzfouriersynthesen. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden unter Fixierung der O—H- und H—H-Abstände mit isotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung miteinbezogen.

Die Atomkoordinaten sowie die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die folgenden Computerprogramme wurden für die Auswertung herangezogen: SHELX 76,86 [6], XRAY [7] und ORTEP [8]. Alle Berechnungen wurden auf einer UNIVAC 1100/81 am Rechenzentrum Graz durchgeführt. Die Listen der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren können vom zweiten Autor angefordert werden.

Tabelle 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (pm^2) in $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. U_{eq} wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet. Der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U oder U_{eq}
Ca	9 875 (1)	2 457 (1)	3 161 (1)	170 (3)
N11	8 562 (3)	5 677 (5)	1 563 (4)	228 (16)
N12	8 737 (3)	5 984 (5)	145 (4)	191 (15)
N13	8 909 (3)	6 254 (6)	-1 225 (5)	244 (17)
N21	992 (3)	-789 (6)	2 380 (5)	270 (17)
N22	1 287 (3)	-971 (5)	1 073 (4)	192 (15)
N23	1 591 (3)	-1 099 (6)	-230 (4)	243 (16)
O1	1 140 (2)	896 (4)	6 018 (3)	190 (13)
O2	1 089 (2)	5 836 (5)	4 727 (4)	217 (14)
H1	1 159 (39)	1 896 (69)	6 913 (51)	696 (200)
H2	1 915 (23)	487 (77)	6 057 (63)	574 (167)
H3	1 852 (30)	5 273 (87)	5 038 (73)	722 (213)
H4	1 016 (59)	7 040 (87)	3 977 (85)	1 472 (327)

Ergebnisse und Diskussion

Eine Stereozeichnung der Kristallstruktur (ORTEP) ist in Abb. 1 dargestellt. Man erkennt deutlich den schichtartigen Aufbau der Struktur, die Wasserstoffbrücken sind als dünnere Linien gezeichnet.

Jedes Calciumatom wird von vier Endstickstoffatomen der Azidgruppen und von vier Wassermolekülen umgeben, die Koordinationspolyeder sind etwas verzerrte Antiprismen. Die Ca—N- und Ca—O-Abstände unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander und schwanken zwischen 248 und 261 pm. Die Koordinationspolyeder sind ähnlich denen im wasserfreien $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$, das ebenfalls die Koordinationszahl acht aufweist mit Ca—N-Abständen von 251 und 264 pm [5]. Das Bild eines Koordinationspolyeders ist in Abb. 2 gezeigt.

Die Koordinationspolyeder um Calcium sind entlang der *c*-Achse abwechselnd über vier Azidgruppen und über vier Wassermoleküle zu Schichten verknüpft, die in Richtung der *a*-Achse über Wasserstoffbrücken verbunden werden. Im Gegensatz dazu sind im wasserfreien Calciumazid die Koordinationspolyeder dreidimensional über gemeinsame Stickstoffatome und über Azidgruppen verknüpft.

Jedes Wassermolekül ist zu zwei Calciumatomen koordiniert, in der unmittelbaren Umgebung befinden sich außerdem ein weiteres Wassermolekül und vier Azidgruppen. Die Wassermoleküle fungieren als Brückenliganden zwischen benachbarten Polyedern und bilden Wasserstoffbrücken sowohl zu Atomen desselben Polyeders als auch zu Azidgruppen von Ca-Polyedern benachbarter Schichten aus. Die O—H-

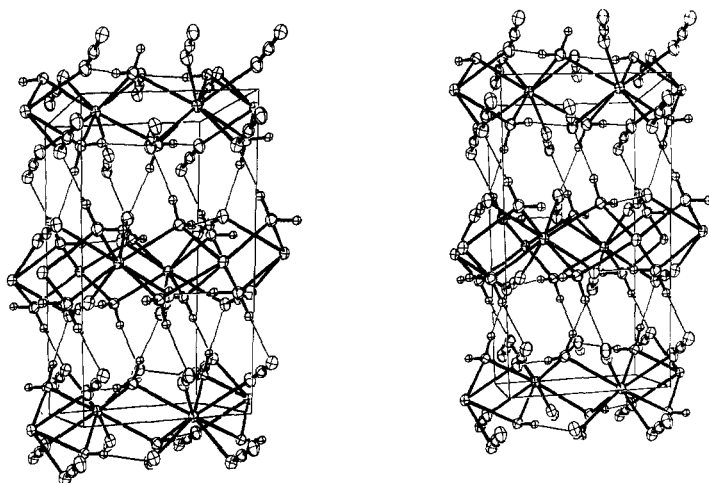


Abb. 1. Stereozeichnung (ORTEP) der Elementarzelle des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Richtung der *c*-Achse

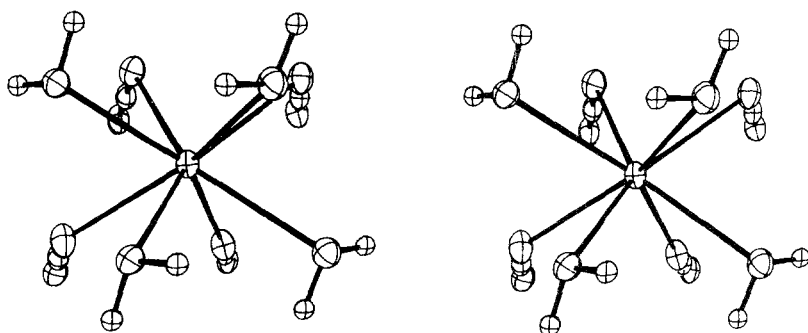


Abb. 2. Stereozzeichnung (ORTEP) eines Koordinationspolyeders um Calcium

Abstände betragen 92 (6) pm, die H—H-Abstände 153 (7) pm, die Winkel der Wasserstoffbrücken liegen zwischen 165 und 173°.

Jede Azidgruppe ist mit beiden Endatomen zu je einem Calciumatom koordiniert, die Ca—N—N-Bindungswinkel schwanken zwischen 110 und 153°. Beide Azidgruppen sind nahezu linear, der Abstand N12—N11 ist um 4 pm länger als der Abstand N12—N13. Diese Asymmetrie ist vermutlich auf eine einseitige Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen N11 über H1 und H2 zurückzuführen, während N13 keine Wasserstoffbrücken ausbildet. Die N—N-Abstände der Azidgruppe zwei sind gleich lang, hier werden zu beiden Endstickstoffatomen je eine

Tabelle 3. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad) in $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die hochgestellten Zahlen beziehen sich auf die unten angegebenen Symmetrioperationen

Ca—N13 ³	247.9 (18)	Ca—N11—N12	109.7 (3)
—O2 ⁴	248.1 (15)	Ca—N13—N12	153.1 (3)
—O1 ¹	249.7 (27)	Ca—N21—N22	125.4 (3)
—O1 ⁵	254.4 (7)	Ca—N23—N22	120.9 (3)
—N21 ¹	254.5 (7)	N11—N12—N13	179.2 (4)
—N23 ⁶	258.0 (30)	N21—N22—N23	178.3 (4)
—N11	259.2 (15)		
—O2 ¹	261.1 (14)	Mögliche Wasserstoffbrücken	
N12—N11	120.2 (6)	N11—H1 ⁴	188 (4)
—N13	116.1 (7)	N11—H2 ⁸	197 (3)
N22—N21	117.6 (8)	N21—H4 ²	183 (6)
—N23	117.6 (8)	N23—H3 ⁷	196 (3)

Symmetrioperationen: ¹ $1 + x, y, z$; ² $x, y - 1, z$; ³ $2 - x, 1 - y, -z$; ⁴ $1 - x, 1 - y, 1 - z$; ⁵ $1 - x, -y, 1 - z$; ⁶ $1 - x, -y, -z$; ⁷ $0.5 - x, -0.5 + y, 0.5 - z$; ⁸ $0.5 + x, 0.5 - y, z - 0.5$

Wasserstoffbrücke ausgebildet. In wasserfreiem Calciumazid sind die Azidgruppen symmetrieebedingt symmetrisch, und jedes Endatom ist zu zwei Calciumatomen koordiniert und hat acht benachbarte Azidgruppen. Die Ca—N—N-Bindungswinkel betragen in $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ 113 und 136° . Wichtige interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Kristallstruktur des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ähnlich der des $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert. Strontium wird in dieser Verbindung von vier Chloridionen und vier Wassermolekülen umgeben, und die Struktur ist ebenfalls aus Schichten aufgebaut [9].

Die Gitterkonstanten des $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die von *Werner* [4] aus den von *Krischner* [3] angegebenen Röntgen-Pulverdaten bestimmt wurden, lassen Isotypie zwischen $\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erkennen. Durch Transformation der in [4] angegebenen Zelle ($a_2 = c_1 - a_1$; $c_2 = c_1 + a_1$) erhält man die in Tabelle 4 zusammengestellten Gitterkonstanten, die Ähnlichkeiten zwischen den Verbindungen erkennen lassen.

Tabelle 4. Vergleich der Gitterkonstanten (pm)

$\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lit. [4]	$\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ transformiert	$\text{Ca}(\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Lit. [9]
$a = 812.9(3)$	$a = 1194.8(5)$	$a = 1159.0(3)$	$a = 1171$
$b = 639.1(7)$	$b = 639.1(7)$	$b = 614.2(2)$	$b = 639$
$c = 613.5(4)$	$c = 804.2(4)$	$c = 785.5(2)$	$c = 667$
$\beta = 113.04(3)$	$\beta = 107.22(3)$	$\beta = 106.52(2)$	$\beta = 105.7^\circ$

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

Literatur

- [1] *Krischner H* (1968) *Monatsh Chem* 99: 2134
- [2] *Torkar K, Krischner H, Ernst G* (1969) *Monatsh Chem* 100: 203
- [3] *Krischner H, Roth HE* (1973) *Z Kristallogr* 137: 311
- [4] *Werner PE* (1974) *Z Kristallogr* 140: 331
- [5] *Krischner H, Kelz G* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 494: 203
- [6] *Sheldrick GM* (1976, 1986) *SHELX 76, SHELXS 86*, a program for crystal structure determination. University of Cambridge, England, Universität Göttingen, Federal Republic of Germany

- [7] *Stewart JM* (1976) The X-RAY SYSTEM, version of 1976, technical report TR-466, University of Maryland, College Park, U.S.A.
- [8] *Johnson CK* (1965, 1976) ORTEP, a FORTRAN thermal allipsoid program, ORNL-3794, Oak Ridge, Tenn, U.S.A.
- [9] *Tovborg-Jensen A* (1942) Kgl Danske Videnskab Selskab Math Fys Medd 20: 1750