

## Strukturuntersuchung an Bariumazid $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

Von E. M. WALITZI

Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Graz

und H. KRISCHNER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 22. Juli 1968)

### Abstract

The structure of anhydrous barium azide was investigated by means of Patterson and Fourier projections.  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  crystallizes in the space group  $P2_1/m$ . Each barium ion is surrounded by nine nitrogen ions. The azide ion appears to be linear and nearly symmetrical.

### Auszug

Die Struktur des kristallwasserfreien Bariumazides wurde mittels Patterson- und Fourierprojektion untersucht.  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Jedes Ba-Ion ist von neun N-Ionen umgeben. Die  $\text{N}_3$ -Gruppen erscheinen linear und nahezu symmetrisch.

### Einleitung

Obwohl Bariumazid bereits von CURTIUS und RISSOM (1898) dargestellt und beschrieben wurde, war die Kristallstruktur dieser Verbindung bis jetzt nicht bekannt. Man nahm an, daß Bariumazid rhombisch kristallisiert. GÜNTHER *et al.* (1929) gaben röntgenographische Daten einer Verbindung an, die sie für Bariumazid hielten. TORKAR *et al.* (1965) wiesen darauf hin, daß es sich bei der untersuchten Verbindung offensichtlich um ein Bariumazid-Hydrat gehandelt hat.

TORKAR *et al.* (1965, 1966) haben das System Bariumazid–Wasser untersucht, die Existenz von Bariumazidhydraten nachgewiesen und Methoden angegeben, Einkristalle von kristallwasserfreiem  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  herzustellen. Ein weiteres Verfahren zur Einkristallherstellung wurde von MANNO (1965) beschrieben.

### Experimentelles

Einkristalle von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  wurden nach TOKAR *et al.* (1965) präpariert.  $\text{HN}_3$  wurde mittels Ionenaustauschern gewonnen, mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  p.a. neutralisiert und zweimal mit Aceton gefällt. Die Kristallisation erfolgte aus wässriger Lösung zwischen  $90^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$ , wobei klare, plattige Kristalle mit einer Kantenlänge bis zu 5 mm entstanden. Die Kristalle wurden mit Aceton und Äther gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

Einkristall-Röntgenaufnahmen um die Zonen [100], [010] und [001] ergaben die in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten.

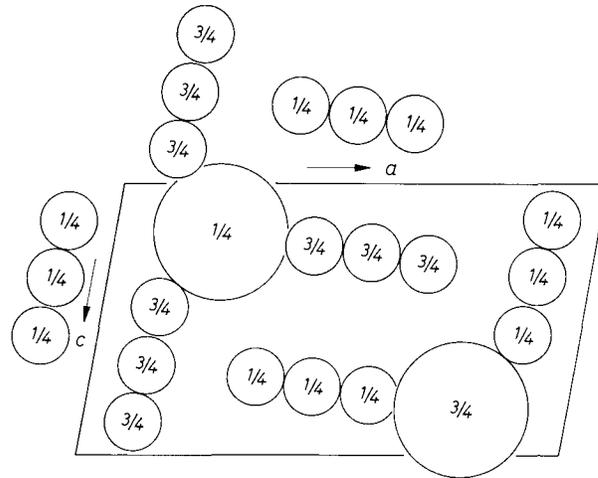
Tabelle 1. Gitterkonstanten des  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$

$a = 9,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{exp}} = 3,22 \text{ g/cm}^3$
$b = 4,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$\rho_{\text{röntg}} = 3,23 \text{ g/cm}^3$
$c = 5,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$Z = 2$
$\beta = 99^\circ 34' \pm 10'$	

Nach den Auslöschungsbedingungen waren die Raumgruppen  $P2_1-C_2^2$  oder  $P2_1/m-C_{2h}^2$  möglich. Kristallvermessungen ergaben die Kristallklasse  $2/m$ . Daher erfolgte die Strukturbestimmung in der Raumgruppe  $P2_1/m$ .

Zur Gewinnung der Intensitätsdaten wurden Röntgenaufnahmen mit einer integrierenden Weissenberg-Kamera für die Zonen [100], [010] und [001] hergestellt. Bei Verwendung von  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung konnte ein Reflexbereich bis zu  $(\sin \theta)/\lambda = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$  erfaßt werden. Um Absorptionskorrekturen vernachlässigen zu können, wurden Kristalle mit einem Querschnittsdurchmesser von 0,15 bis 0,17 mm ausgewählt. Da sich die Kristalle bei längerer Röntgenbestrahlung teilweise zersetzten, war es notwendig, für jede Achsenrichtung einen neuen Kristall zu verwenden. Es wurde darauf geachtet, möglichst gleich große und gleich ausgebildete Kristalle zu untersuchen. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte zum größten Teil mit einem Mikrodensitometer.

Zur Ermittlung der Struktur wurde zunächst eine Patterson-Projektion nach (010) gerechnet, wobei mehr als 200  $h0l$ -Reflexe erfaßt werden konnten. Eine anschließende Fourierprojektion ermöglichte die Festlegung der Koordinaten  $x$  und  $z$  sämtlicher Atome. Es erwies sich dabei als vorteilhaft, daß in der gewählten Projektion keine Überlagerung von Elektronendichte-Maxima auftrat. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Struktur-

Fig. 1. Projektion von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  in die (010)-Ebene

faktoren ergab einen  $R$ -Wert von 11,0%. Entsprechend der Raumgruppensymmetrie waren die  $y$ -Koordinaten aller Atome mit  $1/4$  bzw.  $3/4$  gegeben. Der Vergleich zwischen einigen berechneten und beobachteten Struktur Faktoren der Zonen  $[100]$  und  $[001]$  bestätigte die in Fig. 1 projizierte Struktur. In Tab. 2 sind die Atomkoordinaten zusammengestellt.

Tabelle 2. Atomkoordinaten des  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 

	$x$	$y$	$z$
Ba	0,218	0,250	0,172
N(1)	0,100	0,750	0,869
N(2)	0,108	0,750	0,661
N(3)	0,117	0,750	0,448
N(4)	0,417	0,750	0,224
N(5)	0,461	0,250	0,747
N(6)	0,339	0,250	0,708

### Diskussion der Struktur

Die  $\text{N}_3$ -Gruppen erscheinen im kristallwasserfreien Bariumazid linear und nahezu symmetrisch. Die Struktur ist daher als vorwiegend ionogen anzunehmen. Der mittlere N—N-Abstand beträgt 1,16 Å und entspricht damit dem anderer anorganischer Azide, vgl. EVANS *et al.* (1959). Der kleinste Ba—Ba-Abstand beträgt 4,84 Å. Jedes

Bariumion ist von neun Stickstoffionen umgeben, wobei der Abstand im Mittel  $2,92 \pm 0,11$  Å beträgt. Drei weitere N-Ionen liegen etwa 3,5 Å vom Bariumion entfernt.

Es ist beabsichtigt, eine Verfeinerung der Struktur durchzuführen.

Für die Strukturuntersuchung standen uns die Röntgen-Apparaturen und die Röntgen-Kameras des Institutes für Mineralogie und Petrographie der Universität Graz, Vorstand Prof. Dr. H. HERITSCH, zur Verfügung.

#### Literatur

- TH. CURTIUS und J. RISSOM (1898), Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff  $N_3H$ . Journ. prakt. Chem. **58**, 261–309.
- B. L. EVANS, A. D. YOFFE and P. GRAY (1959), Physics and chemistry of the inorganic azides. Chem. Rev. **59**, 515–564.
- P. GÜNTHER, J. PORGER und P. ROSBAUD (1929), Kristallstruktur und Schlagempfindlichkeit von Rubidiumazid und Bariumazid. Z. physik. Chem. [B] **6**, 459–480.
- R. P. MANNO (1965), Preparation of single crystals of barium azide. Nature **207**, 1087–1088.
- K. TORKAR, H. KRISCHNER und H. RADL (1965), Bariumazid und die Bariumazidhydrate. Mh. Chem. **96**, 932–940.
- K. TORKAR, H. KRISCHNER und H. RADL (1966), Das Zustandsdiagramm Bariumazid–Wasser. Mh. Chem. **97**, 313–321.