

Erneute Strukturbestimmung von Bariumnitrat mit Neutronenbeugung

Von **RONALD BIRNSTOCK**

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München

(Eingegangen am 12. August 1965)

Abstract

Barium nitrate crystallizes in the crystal class $T-23$. It had been assumed to belong to the space group $T_h^6-P2_1^3$ since no exceptions to the extinction rule for this space group ($hk0$ with $h = \text{odd}$) had been found with x-ray diffraction methods. It was, however, possible to detect the existence of these forbidden reflections by means of neutron diffraction. The distribution of intensities indicated an only very small deviation from centrosymmetry (space group $T^4-P2_1^3$). From the new parameters obtained by the least-squares refinement method, it was found that the NO_3 groups build flat pyramids with the oxygen atoms in the basal plane ($h = 0.10 \text{ \AA}$, angle O-N-O approximately 119°). Computation on data obtained from the measurement of a different zone lead to the same results. The orientation of the NO_3 groups explains the pronounced tetrahedral habit of the crystals.

Auszug

Bariumnitrat kristallisiert in der Kristallklasse $T-23$. Aus Röntgenaufnahmen wurde bisher auf die Raumgruppe $T_h^6-P2_1^3$ geschlossen, weil keine dem Auslöschungsgesetz dieser Raumgruppe widersprechenden Reflexe ($hk0$ mit $h = \text{ungerade}$) gefunden wurden. Mit Neutronenbeugung können jedoch solche Reflexe nachgewiesen werden. Die Intensitäten-Verteilung deutet auf eine geringe Abweichung von der Zentrosymmetrie und auf die Raumgruppe $T^4-P2_1^3$. Mit neuen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinerten Parametern bilden die NO_3 -Gruppen flache Pyramiden (Höhe der Pyramiden $0,10 \text{ \AA}$; Winkel O-N-O etwa 119°). Dies ergab sich auf Grund der Intensitäten von Interferenzen der Zone $[001]$. Interferenzen der Zone $[111]$ führten zum gleichen Ergebnis. Die Orientierung der NO_3 -Gruppen erklärt den deutlich tetraedrischen Habitus der Kristalle.

Einleitung

Für Bariumnitrat und die isomorphen Sr-, Ca- und Pb-Nitrate fand VEGARD (1922)¹ die Raumgruppe² $T_h^6-P2_1^23i$. Dies widerspricht der Morphologie der Kristalle, welche kein Inversionszentrum zeigt. Die Diskrepanz konnte auch von den späteren Autoren JAEGER und VAN MELLE (1928)³ und VEGARD (1932)⁴ nicht behoben werden. Neuere Untersuchungen mit Neutronenbeugung an $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ von HAMILTON⁵ und LUTZ⁶ ergaben eine schlechte Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Intensitäten, welche die genannten Autoren durch Einführung eines weiteren Parameters, Oszillation der NO_3 -Gruppen, zu beheben suchten. Auch eine Theorie von KLEBER⁷, der mit „einiger Wahrscheinlichkeit“ eine sog. Hypomorphie von der Klasse 23 zu $23i$ annimmt (bedingt durch vorübergehende Fremdkörperabsorption beim Kristallwachstum), vermag die Unstimmigkeiten nicht überzeugend zu erklären. Es erschien daher eine neue Untersuchung der Struktur eines der oben genannten Salze von allgemeinem Interesse. Wegen des hohen Röntgen-Beugungsvermögens von Barium gegenüber dem von Stickstoff und Sauerstoff bleiben bei Röntgenuntersuchungen Informationen über die Lage der Stickstoff- und Sauerstoffatome gegenüber denen der Schwermetallatome weit zurück. Die Neutronenstreuquerschnitte dieser Elemente sind dagegen vergleichbar. So war es Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe von Neutronenbeugungsdaten das bisher angenommene Modell auf seine Brauchbarkeit hin zu prüfen, es entweder zu verbessern, oder ein neues Modell aufzustellen, mit besonderer Rücksicht auf die Lage der NO_3 -Gruppen.

¹ L. VEGARD, Die Struktur der isomorphen Gruppe $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Z. Physik **9** (1922) 395–410.

² In dieser Arbeit werden die Raumgruppensymbole nach SCHÖNFLIES und MENZER [Z. Kristallogr. **113** (1960) 155–177] verwendet.

³ F. M. v. JÄGER und F. A. VAN MELLE, Über die Struktur des Calcium-, Strontium-, Barium- und Bleinitrats. Proc. kgl. Nederl. Akad. Wet. **31** (1928) 651–666.

⁴ L. VEGARD und L. BILBERG, Die Kristallstruktur der Nitrate von Ca, Sr, Ba und Pb. Avhdl. Norske Vid.-Akad. I, Oslo, Nr. 12 (1932) 1–22.

⁵ W. HAMILTON, A neutron crystallographic study of lead nitrate. Acta Crystallogr. **10** (1957) 103–107.

⁶ G. LUTZ, Strukturuntersuchung von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit Neutronenbeugung. Z. Kristallogr. **114** (1960) 232–244; und mündliche Mitteilung.

⁷ W. KLEBER, Hypomorphie und morphologischer Aspekt. Jahrb. Min., Monatsh. 1957, 105–111.

Verwendetes Material. Kristallzuchtung

Die untersuchten Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten gesättigter, wäßriger Lösung gewonnen. Der Verunreinigungsgrad mit anderen Erdalkalien des zur Züchtung verwendeten chemisch reinsten Bariumnitratpulvers wird von der herstellenden Firma mit 0,05% angegeben. Meist bildeten sich die Kristalle bei Übersättigung am Gefäßboden, von welchem unerwünscht ausgefallene Kristallisationskeime entfernt wurden. Außerdem waren Impfkristalle aufgehängt, um ein möglichst freies Wachstum zu gewährleisten. Derart gezüchtete Kristalle unterscheiden sich aber nicht von den anderen. Gezüchtet wurden etwa 400 Kristalle (4 bis 12 mm), deren äußere Form weitgehend die Beobachtungen von SCACCHI⁸ und WULFF⁹

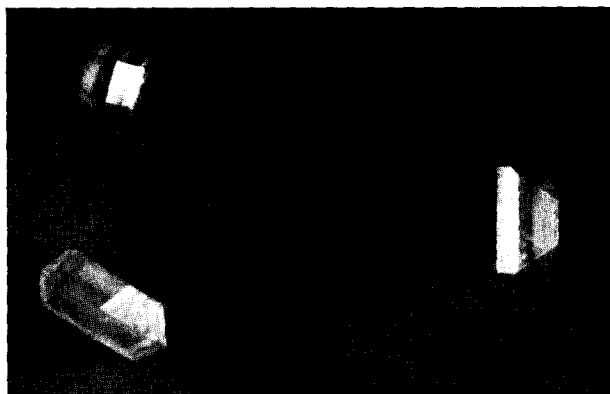


Fig. 1. Zwillinge nach dem Spinellgesetz, zum Vergleich dazu rechts ein normal gewachsener Kristall, 1×

bestätigt. Statistisch ergab sich: 60% der Kristalle waren auf Würfel-, 40% auf Tetraederflächen aufgewachsen. Im ersteren Fall bildeten sich die Würfel­flächen besonders gut und kombiniert mit den Tetraederflächen $\{111\}$. Die Flächen des Gegentetraeders $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ sind jedoch sehr klein oder fehlen häufig. Die mit $\{111\}$ -Flächen aufgewachsenen Kristalle zeigten ausnahmslos schön ausgebildete Tetraeder mit ganz schmalen $\{100\}$ -Flächen. „Oktaedrische“ Ausbildung wurde nie beobachtet. Die äußere Kristallgestalt weist daher deutlich auf die

⁸ A. SCACCHI, Untersuchungen über Hemiedrie. Poggend. Ann. **109** (1860) 365–376.

⁹ L. WULFF, Über die Kristallformen der isomorphen Nitrate der Bleigruppe. Z. Kristallogr. **4** (1880) 122–161.

Klassen $T-23$ und T_a-23m . Bemerkenswert ist, daß etwa 10% der gezüchteten Kristalle nach dem Spinellgesetz verzwillingt waren (Fig. 1).

Optische Untersuchungen

Eine schon von KLOCKE¹⁰ und BRAUNS¹¹ beobachtete Doppelbrechung, die auch bei fast allen hier untersuchten Kristallen beobachtbar war, ließ vermuten, daß $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nicht zum kubischen System gehöre, obgleich die Morphologie (Winkelmessungen!) darauf hinweist.

Etwa 95% aller Kristalle (ca. 5% waren isotrop) zeigen im Mikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren Bilder wie Fig. 2. In



Fig. 2. Spannungsdoppelbrechung von Bariumnitratkristallen, $20\times$

jeweils benachbarten Bereichen haben n_x und n_y gleiche Schwingungsrichtung (Fig. 3). In den Grenzlinien ist $n_y = n_x$. Folgende Versuche zeigen eindeutig, daß die auftretende Doppelbrechung nicht symmetriebedingt ist, sondern daß sie durch Annahme innerer Spannungen gut zu erklären ist.

1. Kristalle verschiedener Größe werden mit einem vierachsigen Universaldrehtisch untersucht. Die drei Hauptschnitte liegen senkrecht zu den zweizähligen Symmetrieachsen. Es kann keine einheitliche optische Achse gefunden werden.

¹⁰ F. KLOCKE, Bemerkungen über optische Anomalien. Jahrb. Min. (1880) I, 158–162 u.a.m.

¹¹ z. B. R. BRAUNS, Zur Frage der optischen Anomalien. Jahrb. Min. (1887) I, 47–57, weitere Literatur s. dort.

2. Die Doppelbrechung wird an vierzehn Kristallen verschiedener Dicke mit einem Drehkompensator nach EHRINGHAUS¹² gemessen. Die gefundenen und in Tab. 1, Spalte 1 und 2 wiedergegebenen Werte der numerischen Doppelbrechung

$$D = \Gamma \cdot \lambda/d \quad (1)$$

zeigen, daß der Gangunterschied Γ nicht direkt proportional der Kristalldicke d ist. Da es sich um Kristalle gleicher Substanz, gleicher Züchtung, gleichen Reinheitsgrades, gleicher Tracht handelt, darf als erwiesen gelten, daß die Ursachen dieser Doppelbrechung anomal sind, sofern sich Verzwilligung als Ursache ausschließen läßt.

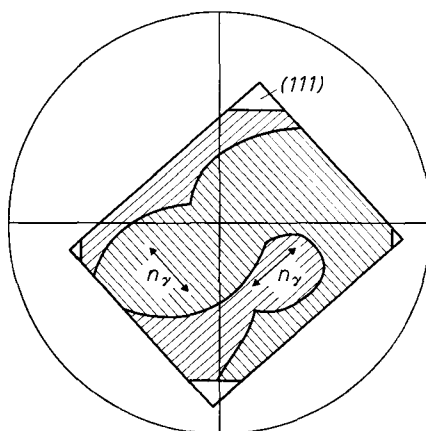


Fig. 3. Schwingungsrichtung der polarisierten Welle in doppelbrechenden Bereichen

3. Die vierzehn Kristalle wurden 170 Stunden lang auf 240°C erhitzt und mit einem Temperaturgefälle von 20°/h abgekühlt. Bis auf vier zersprungene Kristalle konnte in jedem Falle eine Abnahme der numerischen Doppelbrechung zwischen 30 und 60% festgestellt werden (Tab. 1, Spalte 3).

4. Die Doppelbrechung wurde an einem Kristall als Funktion der Kristalldicke d gemessen. Der Kristall wurde in äquidistanten Schritten von $d \approx 0,3$ mm abgeschliffen und gemessen. Tab. 2 und Fig. 4 zeigen ein anomales Verhalten, das sich folgendermaßen erklären läßt: Übereinanderliegende doppelbrechende Schichten befinden sich in Subtraktionsstellung, beobachtet wird zunächst nur die Resultierende.

¹² A. EHRINGHAUS, Drehbare Kompensatoren aus Kombinationsplatten doppelbrechender Kristalle. Z. Kristallogr. 76 (1931) 315–321.

Tabelle 1. Anomale Doppelbrechung verschieden dicker Ba(NO₃)₂-Kristalle vor und nach dem Tempern

<i>d</i>	Numerische Doppelbrechung <i>D</i>	<i>D</i> nach 170 h Erhitzen auf 240°
6,360 mm	6,0 · 10 ⁻⁵	4,2 · 10 ⁻⁵
6,120	6,6	4,3
4,725	9,8	zersprungen
4,360	7,2	3,5
4,212	6,1	zersprungen
3,830	10,0	zersprungen
3,315	4,8	3,5
2,782	11,0	6,0
2,760	10,0	5,2
2,280	11,1	zersprungen
1,960	11,0	5,7
1,865	12,6	6,0
1,545	15,4	8,4
0,945	21,0	9,7

Tabelle 2
Numerische Doppelbrechung eines Ba(NO₃)₂-Kristalls als Funktion der Dicke

<i>d</i>	<i>D</i>	<i>d</i>	<i>D</i>
4,60 mm	6,6 · 10 ⁻⁵	2,44 mm	3,9 · 10 ⁻⁵
4,30	5,1	2,17	4,4
4,10	4,9	1,75	5,3
3,93	4,0	1,47	6,2
3,53	3,0	1,03	9,2
3,33	2,7	0,63	10,6
3,04	2,6	0,36	6,6
2,75	3,3	0,10	0,0

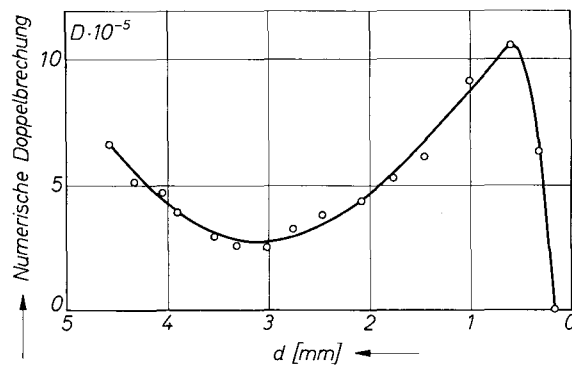


Fig. 4. Die Doppelbrechung eines Bariumnitratkristalles in Abhängigkeit von seiner Dicke

Beim Abschleifen solcher entgegengewirkender Schichten muß die Doppelbrechung schließlich, wenn nur noch eine einheitlich orientierte Schicht übrig geblieben ist, ein Maximum erreichen. Alle Versuche wurden mit Natriumlicht durchgeführt.

Eine Restaufhellung in ganz dünnen Schichten wird nicht beobachtet. Somit läßt sich vom optischen Standpunkt kein Argument finden, daß $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nicht zum kubischen System gehöre.

Röntgenaufnahmen nach dem Guinier-Verfahren

Das Ergebnis der optischen Untersuchungen sollte nicht der einzige Hinweis auf kubische Symmetrie sein. Da mit keiner großen Abweichung von einer solchen zu rechnen ist, wurde versucht, Linienaufspaltung mit dem Verfahren von GUINIER, welches mit einem fokussierenden Monochromator Pulveraufnahmen mit sehr scharfen Interferenzen liefert, nachzuweisen.

Für die Aufnahmen stand eine Guinier-Doppelkammer nach JAGODZINSKI mit Präzisionsmonochromator [parallel zur $(10\bar{1}1)$ -Fläche geschnittene Quarzlamelle, auf den Krümmungsradius $2R$ ausgeschliffen und auf R elastisch gebogen] zur Verfügung, welche im symmetrischen (senkrechter Einfall der Röntgenstrahlen auf die Präparatoberfläche, $\beta = 0^\circ$) und im asymmetrischen Verfahren ($\beta = 45^\circ$) betrieben werden kann. Wegen des größeren Reflexionswinkelbereiches wurde das asymmetrische Verfahren gewählt, obgleich dabei zur Indizierung die gleichzeitige Aufnahme einer Eichsubstanz notwendig ist. Gemessen wurde der Reflexionsbereich $\theta = 0 - 90^\circ$ ($0^\circ \leq \theta \leq 52,5^\circ$ im Durch- und $37,5^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ im Rückstrahlverfahren). Als Eichsubstanz diente Quarzpulver. Durch Sieben wurde eine möglichst gleichmäßige Korngröße von maximal 0,01 mm Durchmesser erhalten. Die Präparate wurden nach dem Cellitverfahren nach FLÖRKE und SAALFELD¹³ hergestellt. Folgende Reflexe wurden beobachtet: 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333, 440, 531, 600, 533, 622, 444, 711, 640, 642, 731, 820, 822, 751, 662, 911, 842, 931, 210, 211 (vgl. dazu die Diskussion in einem späteren Kapitel).

In der Betriebsanleitung zur Guinier-Kammer wird angegeben, daß unter den beschriebenen Aufnahmebedingungen noch zwei Linien mit einer Winkeldifferenz von $8'$ auflösbar sind. Eine Aufspaltung der beobachteten Linien wird in keinem Falle festgestellt. Selbst Messun-

¹³ O. W. FLÖRKE und H. SAALFELD, Herstellung dünner, ebener Pulverpräparate für Röntgenfeinstrukturuntersuchungen. *Jahrb. Min., Monatsh.* 1953, 186–187.

gen mit einem empfindlichen Mikrophotometer ergeben als Linienprofil die bekannte, glockenförmige Intensitätsverteilung. Die Rechnung mit dem angegebenen Auflösungsvermögen als Grundlage ergibt aber im θ -Bereich zwischen 40° und 60° Aufspaltung schon bei einer Abweichung von kartesischen Achsen um $10'$.

Eine ziemlich starke Untergrundschwärzung der durch die Bariumnitratreflexe belichteten Filmteile, die sich als Barium-*L*-Strahlung, angeregt durch die verwendete $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, deuten läßt, beeinflußt die Reproduktion der Guinieraufnahmen äußerst ungünstig. Aus diesem Grunde wird auf ihre Wiedergabe verzichtet.

Auf Laueaufnahmen zeigen symmetrische Reflexe gleiche Intensität. Jedoch ist dieser Tatsache wenig Bedeutung beizumessen, da eine Symmetrierniedrigung vorwiegend bei den NO_3 -Gruppen zu suchen ist, welche nur einen geringen Beitrag zur Röntgenbeugung liefern.

Das Modell von VEGARD

1922 stellte VEGARD¹ das folgende Strukturmodell von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und den isomorphen Salzen auf. Debye-Scherrer-Aufnahmen ergeben nur Reflexe mit ungemischten Indizes, zusätzlich bei den Salzen des Strontiums und Calciums die Linien (210) und (211). Daraus wird ein primitives Gitter gefolgert, in dem die Metallatome flächenzentrierte Lagen einnehmen. Ein raumzentriertes Gitter scheidet aus, weil Reflexe $h+k+l = \text{ungerade}$ vorhanden sind. Wegen der morphologisch offensichtlichen Symmetrieelemente und der Zähligkeit der Punktlagen wird für die Raumgruppen $T_h^6 - P2_1^3i$ oder $T^4 - P2_1^3$ entschieden. Die geschätzten Intensitäten ergeben bessere Übereinstimmung mit einem Modell der ersteren. Die Sauerstoffatome gelten darin als „nicht sehr sicher bestimmt“ und bilden die Ecken der Grundfläche einer dreiseitigen Pyramide, deren Spitze, das Stickstoffatom, auf den dreizähligen Achsen der durch die Metallatome aufgespannten Elementarzelle liegt.

Die Raumgruppenfrage wird auch durch Drehkristallaufnahmen nicht entschieden³.

1932 korrigierte VEGARD⁴ sein Modell durch neue Pulveraufnahmen. Die Raumgruppen $T^1 - P23$, $T_h^1 - P23i$, $T_d^1 - P23m$, werden auf ihre Möglichkeit geprüft und nach Gesichtspunkten der Besetzung eines flächenzentrierten Gitters der Metallatome, der Atomradien, des Vorhandenseins gewisser Reflexe usw. ausgeschieden. Übereinstimmung mit den vorhandenen Reflexen ergeben nur die Raumgruppen

$T_h^6-P_1^{2x}3i$ und $T^4-P_1^{2x}3$. „Aus chemischen und atomtheoretischen Gründen“ und wegen der Übereinstimmung der geschätzten mit den berechneten Intensitäten wurde wieder zugunsten von $T_h^6-P_1^{2x}3i$ entschieden. Die Parameter werden neu bestimmt: $Z = 4$; $a = 8,11 \text{ \AA}$; Barium nimmt die vier flächenzentrierten Plätze $(000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \bar{Q})$ ein. Für die acht Stickstoffatome in $\pm (uuu; \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; \bar{Q})$ ist $u = 0,350$. Sauerstoff besetzt die 24 allgemeinen Lagen $\pm (xyz; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \bar{Q})$ mit $x = 0,280$; $y = 0,296$; $z = 0,474$. Die NO_3 -Gruppen bilden (mit den neuen Parametern) ebene, gleichseitige Dreiecke parallel $\{111\}$.

Diese Werte wurden von G. LUTZ⁶ mit den sechs stärksten Neutronenbeugungslinien eines Pulverpräparates nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, änderten sich aber nur unwesentlich ($\Delta x = + 0,004$; $\Delta y = - 0,004$; $\Delta z < 0,001$; $\Delta u < 0,001$).

Prüfung des Auslöschungsgesetzes mit Röntgenaufnahmen nach dem Buergerverfahren

Da aus Röntgenaufnahmen (ohne Berücksichtigung anomaler Dispersion) nur die entsprechende Laue-Symmetrie gefolgert werden kann, ist über das Vorhandensein eines Inversionszentrums röntgenographisch schwer zu entscheiden. Die Raumgruppe $T_h^6-P_1^{2x}3i$ enthält aber Gleitspiegelebenen, die systematische, zonale Auslöschungen zur Folge haben; $hk0$ ausgelöscht, wenn h ungerade ist. Bei Pulveraufnahmen ist es nicht möglich, zwischen $hk0$ und $kh0$ zu unterscheiden. So gründen die Autoren ihre Annahme der Raumgruppe wesentlich auf das Fehlen der Reflexe (110) und (330) . Eine Überprüfung des Auslöschungsgesetzes schien daher erforderlich. Hierfür wurde das Buerger-Verfahren gewählt.

Obwohl die $K\alpha$ -Strahlung von Mo ($\lambda = 0,710 \text{ \AA}$) und Ag ($\lambda = 0,558 \text{ \AA}$) benutzt wurde, war es wegen der großen Absorption solch schwerer Atome wie Barium notwendig, dünne Plättchen anzufertigen. Die optimale Dicke $d = 1/\mu$ erfordert einen Dünnschliff von 0,12 bis 0,15 mm. Der Verlust der Strahlungsintensität beträgt hier etwa 60%.

Die Aufnahme der nullten Schicht (Fig. 5) zeigt die Problematik einer Röntgenstrukturbestimmung für Substanzen, die Atome mit hoher Elektronenzahl neben sehr leichten enthalten. Beobachtet werden die starken Bariumreflexe 200, 020, 400, 040, 240, 420, 620, 260, 460, 840, 480 usw.

Dagegen erscheinen nur wenige Reflexe, zu deren Intensität nur Stickstoff und Sauerstoff beitragen, die jedoch mit Ausnahme von 210,

den auch die anderen Autoren beobachteten, im Vergleich zu den ungemischten äußerst schwach sind: 210, 410, 610, 430, 630, 650, 470 und die dazu symmetrischen Ebenen, mit den gleichen negativen Indizes; h und k sind nicht vertauschbar. Eine Schwenkaufnahme mit vierfacher Belichtungszeit bringt keine neuen Reflexe. Die Aufnahme der ersten Schicht (Fig. 6) zeigt wiederum sehr stark: 311, 131, 511, 531, 731, 751 usw. und die schwachen Reflexe ohne Bariumbeitrag: 211, 411, 021, 121, 431, 041, 241, 651, 061, 461.

Für die Raumgruppe $T_h^6 - P 2_1^3 i$ sind die charakteristischen Auslöschungen der nullten Schicht jene, bei denen h ungerade ist. In der

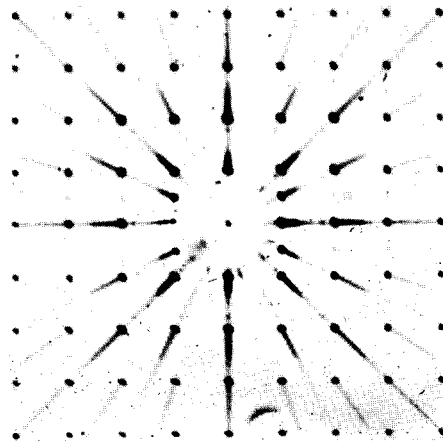


Fig. 5. Das reziproke Gitter (0. Schicht) von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nach dem Buergerverfahren. Aufgenommen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Belichtungszeit 10 h

ersten Schicht müssen Reflexe mit $h = 0$ und $k = \text{ungerade}$ und alle Reflexe mit $k = 0$ fehlen. Reflexe, die diesem Gesetz widersprechen, konnten (auch auf der Guinieraufnahme) nicht gefunden werden.

Der Satz, daß die Symmetrieelemente einer Raumgruppe gewisse Auslöschungen bedingen, ist nicht umkehrbar. Um daher eine Entscheidung nicht aus den Auslöschungen, sondern durch Intensitätsvergleich mit möglichst vielen photometrierten Reflexen zu ermöglichen, wurde zusätzlich die reflexreiche Zone [111] aufgenommen. Fig. 7 zeigt aber trotz extrem langer Belichtungszeit so wenig Reflexe ohne Bariumbeitrag ($1\bar{2}1$, $1\bar{4}3$, $1\bar{6}5$ und die symmetrischen), so daß auf eine solche Entscheidung verzichtet werden mußte.

Als Resultat dieser Untersuchungen ergab sich erstens, daß Zweifel an den flächenzentrierten, speziellen Bariumparametern unbegründet

sind (zumal auch in der aufgenommenen [111]-Zone die dafür charakteristischen Reflexe $\bar{2}02$, $\bar{4}22$, $0\bar{4}4$, $\bar{4}\bar{2}6$, $\bar{6}60$ usw. besonders stark und sämtlich vorhanden sind), und zum zweiten, daß bei Vorhandensein solcher schwerer Atome wie Barium aus Röntgenuntersuchungen nur zögernd auf Art und Lage der Nitratgruppen geschlossen werden kann.

Günstiger ist das Verhältnis der Atomformfaktoren für Röntgenstrahlen beim isomorphen $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, das daher ebenfalls untersucht wurde. Da die Aufnahmen eine starke Untergrundschwärzung (hergerufen durch die durch $\text{MoK}\alpha$ angeregte Strontiumeigenstrahlung) zeigten und keine neuen Reflexe brachten, wurden sie nicht ausgewer-

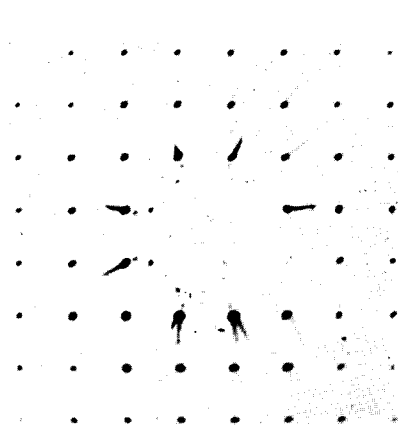


Fig. 6

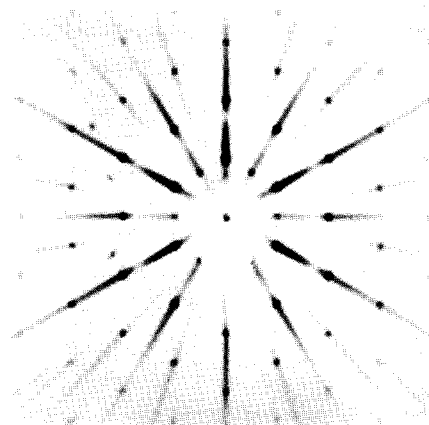


Fig. 7

Fig. 6. Reziprokes Gitter von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (1. Schicht), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Belichtungszeit 10 h

Fig. 7. Reziprokes Gitter von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Zone [111]), $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung, Belichtungszeit 50 h

tet. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ist bei Zimmertemperatur stark hygroskopisch und wegen der Symmetrierniedrigung bei der Aufnahme von Kristallwasser zu Untersuchungen nicht geeignet.

Hochtemperaturuntersuchungen

Von manchen Autoren^{5,6,14} wird eine Oszillation oder Rotation der Nitratgruppen diskutiert. Der Einfluß solcher und anderer Unordnungsphänomene, z. B. verschiedene Stellungen der NO_3 -Gruppen,

¹⁴ L. VEGARD und K. ROER, Verfahren zur röntgenometrischen Bestimmung des Temperatureinflusses auf Kristallgitter mit Verwendung von Nitraten zweiwertiger Metalle. Avhdl. Norske Vid.-Akad. I, Oslo, Nr. 17 (1942) 1–18.

auf die Röntgendiagramme soll durch Aufnahmen bei erhöhter Temperatur untersucht werden, insbesondere im Hinblick auf die Frage, ob die Bariumatome an diesen Erscheinungen teilhaben. Um die Wirkung einer etwa vorhandenen extremen Wärmebewegung auf die Struktur bei Zimmertemperatur zu prüfen, schien eine Temperatur von maximal 200°C ausreichend.

Zum Vergleich wurden Schwenkaufnahmen bei Zimmertemperatur, 100° und 140°C, hergestellt. Die Belichtungszeit betrug jeweils genau 10 h. Die Aufnahmen wurden unmittelbar hintereinander gemacht, die Aufnahme bei Zimmertemperatur wiederholt, um die Reversibilität etwaiger Veränderungen feststellen zu können. Bei keinem Reflex ließ sich eine Intensitätsminderung als Folge der Zunahme der vermuteten Unordnung feststellen. Mit Sicherheit darf daher angenommen werden, daß mindestens die Lage der Bariumatoms auch bei höherer Temperatur unbeeinflusst ist, und daß sich die Symmetrierniedrigung nicht auf solche Phänomene gründet.

Prüfung des Auslöschungsgesetzes mit Neutronenbeugung

Die Neutronenstreuamplituden für die in Bariumnitrat enthaltenen Elemente sind nach¹⁵ $b_{\text{Ba}} = 0,52$; $b_{\text{N}} = 0,94$; $b_{\text{O}} = 0,58 \cdot 10^{-12}$ cm. Damit ist die Überlegenheit einer Strukturuntersuchung mit Hilfe von Neutronenbeugung gegenüber den röntgenographischen Methoden bei dieser Substanz dargelegt.

Für die Messungen stand das von G. LUTZ⁶ gebaute Neutronenspektrometer im Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München zur Verfügung, welches ein Abtasten der Linien in Abständen von 5' bzw. 10' gestattet. Dabei wird bei Einkristalluntersuchungen der Kristall mit halber Zählrohrgeschwindigkeit mitgedreht. Die Geschwindigkeit der verwendeten Neutronen entspricht einer Wellenlänge von $\lambda = 1,08$ Å. Als Präparat diente ein zylindrisch geschliffener Einkristall ($d = 4$ mm, $h = 17$ mm). Damit wurde Unabhängigkeit des Absorptionseffekts vom Beugungswinkel erreicht. Gemessen wurden die integralen Intensitäten aller Linien der Zone [001] mit einem Beugungswinkel bis $2\theta = 98^\circ$ in Schritten von 10' je 30 sec. Die Gleichheit der Intensitäten $hk0$, $\bar{h}k0$, $h\bar{k}0$ und $\bar{h}\bar{k}0$ gestattet eine Meßfehlerabschätzung. Der Untergrund wurde nach¹⁶ nicht durch Messen in Bereichen vor und nach der Linie bestimmt, sondern am Ort der

¹⁵ G. E. BACON, Neutron diffraction. Oxford 1962, 31–32.

¹⁶ H. DACHS, Neutronen- und Röntgenuntersuchungen am Manganit, MnOOH. Z. Kristallogr. 118 (1963) 303–326.

Linie nach Verdrehen des Kristalls um 3° , bzw. $2^\circ 30'$ bei höheren θ -Winkeln, aus der Reflexionsstellung φ heraus, so daß keine kohärent gestreute Strahlung ins Zählrohr gelangen kann. Durch jeweils gleichsinniges Verdrehen kann eine eventuelle Erhöhung des Untergrunds als Ausläufer von benachbarten starken Linien festgestellt werden. In diesem Falle müßten die Untergrundmessungen von $hk0$ und $h\bar{k}0$ verschiedene Werte ergeben. Bei Linien geringer Intensität wurde der Untergrund zweimal gemessen ($\varphi + 3^\circ$ und $\varphi - 3^\circ$), um sein etwaiges Steigen infolge der Mosaikverteilung festzustellen.

Gefunden wurden alle Linien mit geradem Index h . Außerdem die dem Auslöschungsgesetz der Raumgruppe $T_h^6 - P2_1^3i$ widersprechenden Linien 110, 120, 130, 320, 140, 330, 160, 360, 170, 550, 730, 370, 180, 740, 920, 580, 770, 1.10.0, 5.10.0, die jedoch mit Aus-

Tabelle 3. Intensitäten und Untergrund der Linien mit ungeradem h (je eine Messung)

hkl	Intensität		Integrale Intensität	hkl	Intensität		Integrale Intensität	hkl	Intensität		Integrale Intensität
	Reflex	Unter- grund			Reflex	Unter- grund			Reflex	Unter- grund	
110	2483	2019	464	530	4342	3555	787	380	5690	5123	267
120	4270	3002	1270	550	4436	4360	0	570	6533	5498	1035
300	2794	2800	0	160	4555	4245	310	900	5828	5775	0
310	3910	3045	865	360	5597	4860	737	910	6810	5170	1640
130	4320	3858	462	700	3342	3449	0	190	5865	5488	377
320	3147	3102	0	170	4975	3738	1237	920	4960	4520	440
140	5292	3742	1820	550	5114	3992	1122	760	6941	5901	1040
330	7599	3760	3749	720	5278	3621	1657	580	6526	6006	520
340	4327	4092	235	730	5249	4479	770	930	5806	5093	713
500	4282	4247	0	370	5537	5345	192	390	5050	5161	0
510	5330	3627	1703	560	5152	4232	920	940	6827	5177	1650
150	3837	3607	230	180	5794	5378	376	770	5613	5084	529
520	3771	3191	580	740	5360	5078	302				

nahme von 330 äußerst intensitätsschwach sind. Ihre Realität sollte zunächst mit einem 12 mm dicken Kristall geprüft werden, bei welchem auf Absorptionsunabhängigkeit vom Beugungswinkel zugunsten einer wesentlichen Intensitätssteigerung verzichtet wird.

Neu hinzugefunden werden: 310, 340, 510, 150, 520, 530, 720, 560, 380, 570, 910, 190, 760, 940, 590, 960. Die schon an dünneren Kristallen beobachteten Linien finden sich entsprechend verstärkt wieder. Die Verstärkung ist allerdings nicht proportional der Intensitätssteigerung der starken Reflexe, was damit begründet werden kann, daß diesen äußerst schwachen Linien zusätzliche hohe durch die statistische Untergrundschwankung entstehende Fehler anhaften. In der Regel überragen bei diesen Messungen die Linien den Untergrund um mehr als 10%, weniger als 5% wurde als Auslöschung gewertet (Tab. 3).

Häufig wird eine Sekundärreflexion beobachtet, welche die gemessene Intensität verfälscht (Umweganregung nach RENNIGER¹⁷).

¹⁷ M. RENNIGER, „Umweganregung“, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungerscheinung bei Raumgitterinterferenzen. Z. Physik 106 (1937) 141–176.

Dies tritt besonders dann ein, wenn wegen des geringen Absorptionskoeffizienten für die verwendete Strahlungsart größere Präparate verwendet werden, also speziell im Fall der Neutronenbeugung. Eine quantitative Darstellung dafür wird durch MOON und SHULL¹⁸ gegeben.

Es muß der Beweis erbracht werden, daß die gefundenen Linien real sind, und die gemessene Intensität ihre Ursachen nicht in Sekundärreflexion auf Grund von Umweganregung hat. Der Vergleich mit benachbarten Linien mit geradem Index h ergibt volle Übereinstimmung des Linienbildes (Halbwertsbreite, Peakform usw.) über den

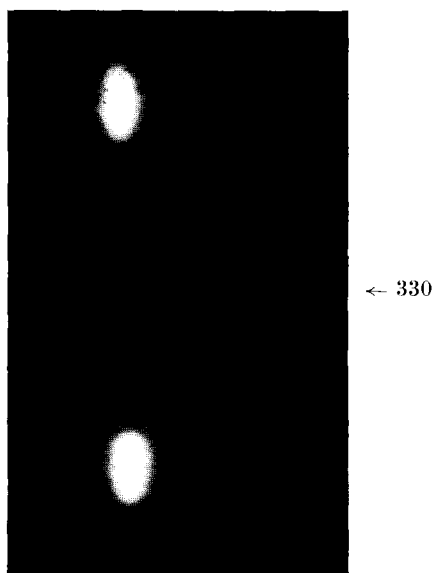


Fig. 8. Neutronenphotographie des Reflexes 330, Belichtungszeit 1,5 h

gesamten θ -Bereich. Eine Verfälschung der Intensitäten durch $(\lambda/2)$ -Reflexion ist auszuschließen. Messungen am derartigen stärksten Linienpaar, $1\frac{1}{2}0$ und 210 , ergeben ein Intensitätsverhältnis von $70:28700$; das ist weniger als 3‰ und zu vernachlässigen. Die stärkste Linie mit ungeradem h , 330 , wird nach einem Verfahren von SHULL¹⁹ fotografiert. Die in Fig. 8 wiedergegebene Aufnahme zeigt jedoch nur einen schwachen Lichtfleck auf relativ starkem Unter-

¹⁸ R. M. MOON and C. G. SHULL, The effects of simultaneous reflections on single-crystal neutron diffraction intensities. *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 805–812.

¹⁹ S. P. WANY, C. G. SHULL and C. W. PHILLIPS, Photography of neutron diffraction patterns. *Rev. Sci. Instr.* **33** (1962) 126–128.

grund. Die starken Reflexe im oberen und unteren Teil des Bildes beweisen aber, daß in der gleichen Reflexionsstellung die Ausbreitungskugel von mindestens noch einem Punkt des reziproken Gitters durchschritten wird. Die durch ihn repräsentierte Interferenz hat eine große Strukturamplitude und könnte zu Umweganregung Anlaß geben. (Der Debye-Scherrer-Ring kommt von der Messinghalterung.)

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind für das Vorhandensein wirklicher Linien wohl notwendig, können aber ihre Realität nicht hinreichend beweisen. Um die Frage endgültig und hinreichend zu klären, wurde folgender Versuch unternommen: Goniometerkopf und Kristall werden zusätzlich um eine waagrechte Achse gedreht. Der Kristall erhält eine Lage, bei der die Normale der reflektierenden

Tabelle 4. Die Intensitäten einiger Reflexe als Funktion des Drehwinkels der Normalen der reflektierenden Flächen

hkl	φ^\perp	Intensität		Integrale	Mittel-	hkl	φ^\perp	Intensität		Integrale	Mittel-	
		Reflex	Unter-	Intensität	wert			Reflex	Unter-	Intensität	wert	
			grund						grund			
140	90°	2167	1825	342	342	550	30°	2018	(1800	218	225	
60		2252	1819	423	423				(1786	232		
30		2117	(1775	342	288	15		2042	(1827	215	223	
			1883	234					(1811	231		
510	90	2042	(1638	404	394	720	0	1960	1742	218	218	
			1668	384			0	1972	1629	343	343	
70		1991	1684	307	307	20		2038	1712	326	326	
50		2034	(1640	394	398	40		2027	1720	367	367	
			1631	405		370	90	1527	(1324	203	203	
30		1886	(1596	290	290				(1325	202		
10		1940	1659	281	281	60		1500	(1329	171	174	
			1659	281					(1324	176		
550	90	1959	(1737	222	240	30		1627	(1377	250	233	
			1702	257					(1411	216		
75		1977	1737	220	220	760	90	1702	1421	281	281	
60		1923	(1744	179	204				1935	1778	157	157
			1695	228					1912	1761	151	151
			1882	274					1928	1664	204	204
45		2156	(2001	155	215							

Fläche mit dieser Achse zusammenfällt. Sie bildet den Durchstoßpunkt durch die Ausbreitungskugel, und bei Drehung bleibt nur dieser eine reziproke Gitterpunkt auf deren Oberfläche. Die fragliche Fläche bleibt in Reflexionsstellung und die Intensität darf keine Abhängigkeit von φ^\perp (Verdrehung der waagrechten Achse aus einem willkürlichen Nullpunkt heraus) zeigen. Sie darf sich höchstens an diskreten Punkten infolge zusätzlicher Umweganregung erhöhen.

Nach diesem Verfahren wurden einige relativ starke Linien geprüft. Da ein negatives Ergebnis nicht Folge falscher Justierung sein sollte, mußte darauf besondere Sorgfalt verwendet werden. So wurde stets vorher die stärkste Linie ($nh, nk, 0$) der Zone oder die nächstbenachbarte auf die gleiche Art und Weise geprüft. Untersucht wurden die Linien 140, 330, 510, 550, 720, 560, 570, 920, 760, 770. Über 770, 920 und 510 lassen sich bei dieser Versuchsanordnung infolge ihrer geringen Intensität nur unsichere Aussagen machen. 330 wird auf diese Weise nicht gefunden. Somit muß sich die beim Beugungswinkel dieser Linie

gemessene Intensität auf Umweganregung gründen. In Tab. 4 sind die Intensitäten als Funktion von φ^\perp wiedergegeben. Sie bleiben bis auf Meßfehler und statistische Schwankungen im Winkelbereich $0 < \varphi^\perp < 90^\circ$ gegen eine Änderung von φ^\perp invariant (Fig. 9). Gemessen wurde wieder die integrale Intensität in Schritten von $10'/30 \text{ sec}$, der

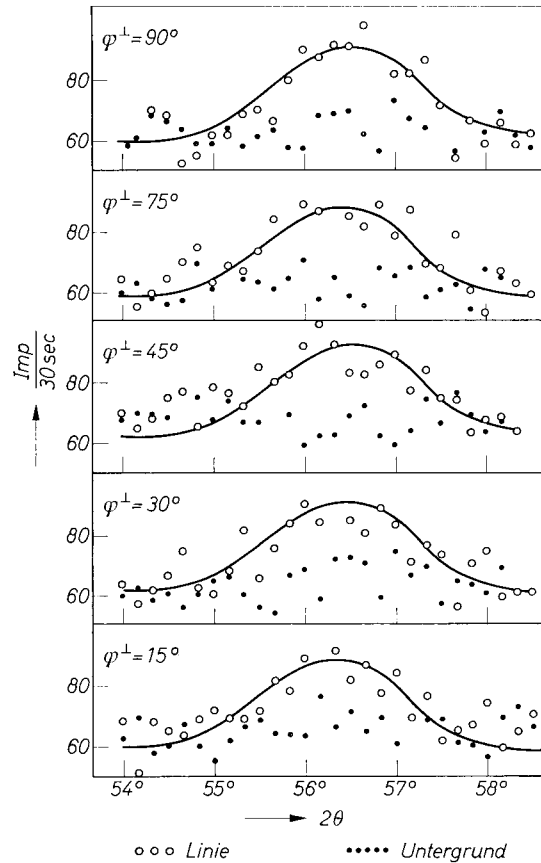


Fig. 9. Profil der Linie (550) bei Drehung um die Flächennormale

Untergrund häufig in der beschriebenen Weise doppelt bestimmt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann Bariumnitrat nicht zur Raumgruppe $T_h^6-P2_1^23i$ gehören.

Um die Berechnung der neuen Parameter durch möglichst viele Daten zu stützen, werden zusätzlich die Reflexe der Zone [111] gemessen. Die meisten Reflexe an Flächen dieser Zone haben Strukturamplituden, zu denen nur Sauerstoff und Stickstoff beitragen.

Übergang zur Raumgruppe $T^4-P2_1^3$

Aus allen gefundenen Reflexen läßt sich folgendes Auslöschungsgesetz ablesen: $h00$ ist ausgelöscht, wenn h ungerade ist. Diese Auslöschungen werden in der Klasse $T-23$ nur von der Raumgruppe $T^4-P2_1^3$ bedingt. Wegen der Nichtumkehrbarkeit dieses Satzes müssen jedoch auch die Raumgruppen T^1-P23 , T_h^1-P23i und T_d^1-P23m zur Diskussion gestellt werden. Allen anderen widersprechen vorhandene Reflexe. T_d^1-P23m scheidet wegen der Vertauschbarkeit von h und k aus. Für T^1-P23 und T_h^1-P23i wird kein Modell gefunden, welches auch nur eine grobe Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Intensitäten ergäbe. T_h^1-P23i widerspricht außerdem dem morphologischen Befund.

Die Strukturamplitude

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \cdot \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2)$$

(b_j = Streuamplitude des j -ten Atoms) wurde aus

$$I_{hkl} = C \cdot L_{hkl} \cdot F_{hkl}^2 \cdot \exp - B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (3)$$

bestimmt (F_0) und in Tab.5 den aus dem Modell berechneten (F_c) gegenübergestellt. C ist ein konstanter Proportionalitätsfaktor. L_{hkl} ist der Lorentzfaktor und für Einkristalluntersuchungen gleich $1/\sin 2\theta$. Der letzte Faktor ist der Debyesche Temperaturfaktor. Zur Berechnung der Strukturaktoren aus dem Modell stand ein Fortran-Programm

Tabelle 5. Neutronendaten. Die berechneten Strukturamplituden sind jeweils mit dem Faktor C multipliziert

h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c	h	k	l	F_0	F_c					
$C = 1,03 \pm 0,01$																								
2	0	0	3,96	3,86	6	7	0	2,05	1,84	1	6	0	0,51	0,25	3	-4	1	2,32	2,46					
2	1	0	9,04	9,36	8	5	0	5,77	5,88	3	6	0	0,41	0,50	2	-5	3	2,89	3,02					
2	2	0	1,62	1,30	4	9	0	3,07	3,16	7	0	0	0,00	0,00	3	-5	2	7,73	7,55					
2	3	0	1,10	0,84	8	6	0	1,53	1,33	1	7	0	1,08	1,88	1	-5	4	1,23	1,10					
4	0	0	4,86	4,53	6	8	0	2,09	2,28	5	5	0	1,02	1,50	4	-5	1	1,84	2,02					
4	1	0	4,70	4,60	10	1	0	4,66	4,54	7	2	0	1,25	1,07	3	-6	3	1,21	1,93					
4	2	0	0,95	0,28	10	2	0	3,73	3,74	7	3	0	0,93	0,87	2	-6	4	1,81	1,66					
2	4	0	1,28	1,31	2	10	0	2,46	2,45	3	7	0	0,43	0,48	4	-6	2	3,21	3,20					
4	3	0	2,59	2,49	10	3	0	1,87	2,41	5	6	0	0,96	1,04	1	-6	5	6,73	6,43					
2	5	0	4,50	4,36	8	7	0	1,22	1,16	1	8	0	0,62	0,49	5	-6	1	5,52	5,83					
4	4	0	10,45	11,23	10	4	0	6,37	6,55	7	4	0	0,55	0,31	3	-7	4	2,53	2,34					
6	0	0	8,86	8,68	4	10	0	6,54	6,76	3	8	0	0,53	0,44	4	-7	3	2,84	2,73					
6	1	0	4,43	3,53	6	9	0	2,07	1,81	5	7	0	1,04	1,24	2	-7	5	7,91	7,85					
6	2	0	1,17	0,80	10	5	0	2,50	2,54	9	0	0	0,00	0,00	5	-7	2	2,25	1,98					
2	6	0	2,23	2,25	8	8	0	1,48	1,39	9	1	0	1,33	1,34	1	-7	6	0,00	0,23					
4	5	0	2,45	2,32	1	1	0	0,31	0,28	1	9	0	0,64	0,16	6	-7	1	4,70	4,63					
6	3	0	4,60	4,29	1	2	0	0,67	1,09	9	2	0	0,69	0,59	4	-8	4	3,45	3,63					
6	4	0	1,57	1,58	3	0	0	0,00	0,00	7	6	0	1,06	1,34	3	-8	5	1,75	2,01					
4	6	0	2,08	2,09	3	1	0	0,64	0,88	5	8	0	0,69	0,36	5	-8	3	5,40	5,55					
2	7	0	3,31	3,36	1	3	0	0,46	0,22	9	3	0	0,89	0,43	2	-8	6	1,57	1,64					
6	5	0	7,56	7,58	3	2	0	0,00	0,09	3	9	0	0,00	0,05	6	-8	2	1,62	1,35					
8	0	0	3,74	2,95	1	4	0	1,04	1,08	9	4	0	1,36	2,13	1	-8	7	1,71	1,56					
8	1	0	4,24	4,11	3	3	0	1,61	0,21	7	7	0	0,77	0,45	7	-8	1	1,92	1,64					
4	7	0	4,68	4,41	3	4	0	0,41	0,22						4	-9	5	2,94	3,05					
8	2	0	1,46	0,88	5	0	0	0,00	0,00	$C = 1,40 \pm 0,02$										5	-9	4	2,15	2,06
2	8	0	1,05	0,85	5	1	0	1,10	1,76						5	-9	6	1,78	1,54					
8	3	0	0,00	0,13	1	5	0	0,41	0,25	1	-2	1	7,98	8,17	6	-9	3	0,60	0,46					

für die IBM 7090 von BUSING und LEVY²⁰ zur Verfügung, welches auch eine Parameterverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate leistet. Dabei können auch C und B , bzw. isotrope Temperaturfaktoren (B aufgespalten in β_{ij} ; $i, j = 1$ bis 3) variiert werden. Das Programm benutzt die volle Matrix und minimalisiert den Ausdruck $(C \cdot F_c - F_o)^2$, welcher zusätzlich mit einem Gewichtungsfaktor w versehen werden kann. Als Maß für die Güte des Modells dient der Wert

$$R' = \sqrt{\sum w (F_o - C \cdot F_c)^2} / \sqrt{\sum w \cdot F_o^2}$$

oder

$$R = \sum w ||F_o| - |C \cdot F_c|| / \sum w |F_o|. \quad (4)$$

Wegen der äußerst geringen Intensitäten der Linien mit ungeradem h , kann die Abweichung von der Zentrosymmetrie nur gering sein²¹. Es erscheint daher sinnvoll, zur Berechnung der Ortskoordinaten zunächst die Parameter der Raumgruppe $T_h^6 - P 2_1^2 3 i$ als Grundlage zu benutzen. Einen direkten Übergang zur niedersymmetrischen Raumgruppe gestattet das Programm nicht, weil dann die Matrix gleiche Elemente und somit eine Nulldeterminante aufweist, sich also nicht umkehren läßt. Dreht man, um diesen Effekt auszuschalten, die NO_3 -Gruppen bei festgehaltenem Barium um einen willkürlichen Winkel, so divergiert die Verfeinerung. Folgendes Verfahren soll keine exakten Parameter liefern, sondern nur Größenordnung und Richtung der Verdrehung bzw. Verschiebung aus der zentrosymmetrischen Lage, so daß die korrigierten Ortskoordinaten einer Verfeinerung unterzogen werden können. Eine Abschätzung aus den Röntgenreflexen ergibt, daß mögliche Abweichungen klein und im wesentlichen bei den NO_3 -Gruppen zu suchen sind. Die Ortskoordinaten dieser Atome erhalten additiv

²⁰ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, OR FLS, a fortran crystallographic least-squares program. Oak Ridge National Laboratory 1962, ORNL-TM-305.

²¹ Mit Hilfe des Rechenprogramms wurden die Temperaturkoeffizienten in $T_h^6 - P 2_1^2 3 i$ anisotrop aufgespalten. Die aus $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = 0,0027$, $\beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0,0012$ für Stickstoff und $\beta_{11} = 0,0064$, $\beta_{22} = 0,0056$, $\beta_{33} = 0,0032$, $\beta_{12} = 0,007$, $\beta_{13} = 0,0019$, $\beta_{23} = 0,0013$ für Sauerstoff erhaltenen Schwingungsellipsoide lassen aus ihrer Form nicht auf anomale Temperaturbewegung schließen, ergeben aber eine Abschätzung, in welcher Größenordnung die Parameter von den symmetrischen Lagen abweichen. Die mit den so berechneten Werten vorgenommene Verfeinerung bringt eine Änderung der Sauerstoffparameter im gleichen Sinn wie das beschriebene Verfahren und stützt somit dieses Ergebnis. Die Temperaturkoeffizienten von Barium haben wegen dessen spezieller Lagen Kugelsymmetrie.

zusätzliche Parameter (α, β, \dots) , deren Kleinheit es gestattet, eine Taylorentwicklung der Formeln für die Strukturamplituden nach dem ersten Gliede abzubrechen. Es wird so ein lineares Gleichungssystem erhalten, dessen Auflösung die kleinen Verschiebungsparameter ergibt. In der Raumgruppe $T^4-P2_1^3$ spalten die Ortskoordinaten von VEGARD und LUTZ auf in

$$\begin{aligned} x_1 &= 0,284, & y_1 &= 0,292, & z_1 &= 0,474 & \text{für Sauerstoff} \\ x_2 &= 0,716, & y_2 &= 0,708, & z_2 &= 0,726 \\ u_1 &= 0,350 & & & & & \text{für Stickstoff;} \\ u_2 &= 0,647 & & & & & \end{aligned}$$

u_2 muß aus den obengenannten Gründen willkürlich um 0,003 verrückt werden. Unter der Annahme, daß die Verrückung der Sauerstoffatome aus der symmetrischen Lage etwa gleich sei, ergeben sich mit den zwei Stickstoffkoordinaten fünf Parameter (α, β, γ für O und O'; δ für N; ε für N'). Die Rechnung wird mit den fünf Linien reiner Sauerstoff- und Stickstoffbeiträge, 410, 250, 630, 810 und 290, durchgeführt, sämtlich von der Art $h+k=2n+1$, $k+l=2n+1$, $l=0$. Damit vereinfacht sich die Exponentialfunktion in Gl. (2) nach²² bei $F^2=A^2+B^2$ zu

$$\begin{aligned} A &= -4 (\sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky + \sin 2\pi hy \cdot \sin 2\pi kz \\ &\quad + \sin 2\pi hz \cdot \sin 2\pi kx) \\ B &= 0. \end{aligned}$$

Dann ist die Strukturamplitude für diese Flächen

$$\begin{aligned} F_{hko} &= -4b_O (\sin 2\pi hx_1 \cdot \sin 2\pi ky_1 + \sin 2\pi hy_1 \cdot \sin 2\pi kz_1 \\ &\quad + \sin 2\pi hz_1 \cdot \sin 2\pi kx_1 + \sin 2\pi hx_2 \cdot \sin 2\pi ky_2 \\ &\quad + \sin 2\pi hy_2 \cdot \sin 2\pi kz_2 + \sin 2\pi hz_2 \cdot \sin 2\pi kx_2 \\ &\quad - 4b_N (\sin 2\pi hu_1 \cdot \sin 2\pi ku_1 + \sin 2\pi hu_2 \cdot \sin 2\pi ku_2). \end{aligned} \quad (5)$$

Die Sinusfunktionen der mit 1 indizierten Sauerstoffkoordinaten unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen von denen der mit 2 indizierten. Somit wird (5) zu

$$\begin{aligned} F_{hko} &= -8b_O (\sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky + \sin 2\pi hy \cdot \sin 2\pi kz \\ &\quad + \sin 2\pi hz \cdot \sin 2\pi kx) \\ &\quad - 4b_N (\sin 2\pi hu_1 \cdot \sin 2\pi ku_1 + \sin 2\pi hu_2 \cdot \sin 2\pi ku_2), \end{aligned} \quad (6)$$

Es wird ersetzt: x, y, z, u_1, u_2
durch $x + \alpha, y + \beta, z + \gamma, u_1 + \delta, u_2 + \varepsilon$.

²² International tables for x-ray crystallography, I (1952) 497.

Die Entwicklung in eine Taylorreihe, nach dem ersten Glied abgebrochen, ergibt unter Vernachlässigung von Gliedern 2. Ordnung für jeden $\sin \cdot \sin$ -Term einen Ausdruck von der Art

$$\frac{\sin 2 \pi h x \cdot \sin 2 \pi k y}{+ 2 \pi h \alpha \cdot \cos 2 \pi h x \cdot \sin 2 \pi k y} + 2 \pi k \beta \cdot \cos 2 \pi k y \cdot \sin 2 \pi h x.$$

Die unterstrichenen Terme ergeben, zusammengefaßt, gerade die Strukturamplitude des durch die angenommenen Parameter bestimmten Modells $F(hkl)_{\text{Mod}}$. Auf der linken Seite von (6) steht die gemessene Strukturamplitude $F(hkl)_{\text{gem}}$, so daß sich diese Gleichung schreiben läßt:

$$\begin{aligned} F(hkl)_{\text{gem}} - F(hkl)_{\text{Mod}} = & -16 \pi \alpha b_{\text{O}} (h \cdot \cos 2 \pi h x \cdot \sin 2 \pi k y \\ & + k \cdot \cos 2 \pi k x \cdot \sin 2 \pi h z) \\ & -16 \pi \beta b_{\text{O}} (h \cdot \cos 2 \pi h y \cdot \sin 2 \pi k z \\ & + k \cdot \cos 2 \pi k y \cdot \sin 2 \pi h x) \\ & -16 \pi \gamma b_{\text{O}} (h \cdot \cos 2 \pi h z \cdot \sin 2 \pi k x \\ & + k \cdot \cos 2 \pi k z \cdot \sin 2 \pi h y) \\ & - 8 \pi b_{\text{N}} (h \cdot \cos 2 \pi h u_1 \cdot \sin 2 \pi k u_1 \\ & + k \cdot \cos 2 \pi k u_1 \cdot \sin 2 \pi h u_1) \\ & - 8 \pi b_{\text{N}} (h \cdot \cos 2 \pi h u_2 \cdot \sin 2 \pi k u_2 \\ & + k \cdot \cos 2 \pi k u_2 \cdot \sin 2 \pi h u_2). \end{aligned}$$

Das so erhaltene lineare Gleichungssystem ergibt nach Auflösung $\alpha = -0,008$; $\beta = -0,011$; $\gamma = -0,004$; $\delta = +0,001$; $\varepsilon = -0,008$. Bei der anschließenden Verfeinerung (4 Zyklen) der um diese Werte

Tabelle 6. Atomparameter

Auswertung der Neutronendaten		nach VEGARD und LUTZ
O	$x = 0,2730 \pm 0,0009$	0,284
	$y = 0,2804 \pm 0,0009$	0,292
	$z = 0,4686 \pm 0,0008$	0,474
	$B = 1,16 \pm 0,19$	—
O'	$x = 0,7021 \pm 0,0009$	—
	$y = 0,6965 \pm 0,0010$	—
	$z = 0,5153 \pm 0,0011$	—
	$B = 1,16 \pm 0,19$	—
N	$x = y = z = 0,3479 \pm 0,0007$	0,350
	$B = 1,21 \pm 0,21$	—
N'	$x = y = z = 0,6464 \pm 0,0007$	—
	$B = 1,21 \pm 0,12$	—
Ba	$x = y = z = 0,000$	0,000
	$B = 0,93 \pm 0,12$	—

geänderten Parameter konvergierte die beschriebene Verfeinerung. Dabei erhielten sehr schwache Linien das Gewicht null, da sie mit besonders hohen Meßfehlern behaftet sind. Alle anderen haben Einheitsgewicht. Tabelle 6 enthält die neugefundenen Ortskoordinaten. Die angegebenen, mittleren Fehler sind Ergebnis der Ausgleichsrechnung mit Hilfe der Korrelationsmatrix. Der Vergleich der mit diesen Parametern erhaltenen Strukturamplituden mit den aus den beobachteten Intensitäten ergibt einen R -Wert von $7,0\%$.

Geometrische Diskussion des Modells

Die Raumgruppe $T^4-P2_1^3$ hat die Punktlagen²²

- (a) $4:uuu; \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; \bar{Q}$
 (b) $12:xyz; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \bar{Q}$.

Barium hat in (a) $u = 0$, Stickstoff besetzt zweimal (a) und Sauerstoff zweimal (b) (Tab. 6). Nach AHRENS und GOLDSCHMIDT²³ sind die Ionenradien von $Ba^{++} r = 1,34 \text{ \AA}$ und von $O^{--} r = 1,32 \text{ \AA}$ für die Koordinationszahl $Z = 6$, die sich für $Z = 12$ entsprechend erhöhen. Die Abstände in Tab. 7 wurden mit einem Fortran-Programm für die IBM 7090 von BUSING, MARTIN und LEVY²⁴ gerechnet, welches gestattet, im Anschluß an die Parameterverfeinerung dem Verfeinerungsprogramm²⁰ alle Daten einschließlich der Korrelationsmatrix über ein Magnetband zu entnehmen. So enthalten die angegebenen Fehler die Unbestimmtheiten der Parameter in vollem Maße. Dagegen sind darin keine Fehler enthalten, die sich aus der Bestimmung der Gitterkonstanten ergeben, welche mit $a = 8,11 \text{ \AA}$ der Literatur²⁵ entnommen ist.

Tabelle 7. Atomabstände

$3 \times Ba-O$	$2,859 \pm 0,007 \text{ \AA}$	$O-O'$	$2,843 \pm 0,012$
$2 \times Ba-O$	$2,942 \pm 0,007$	$2 \times O'-O'$	$3,181 \pm 0,013$
$3 \times Ba-O'$	$2,903 \pm 0,007$	$O-O'$	$3,225 \pm 0,011$
$3 \times Ba-O'$	$2,965 \pm 0,008$	$2 \times O-O$	$3,235 \pm 0,012$
$3 \times Ba-N$	$3,324 \pm 0,001$	$O-O'$	$3,281 \pm 0,012$
$3 \times Ba-N'$	$3,330 \pm 0,001$	$O-O'$	$3,444 \pm 0,013$
$2 \times O-O$	$2,207 \pm 0,012$	$O-O'$	$3,920 \pm 0,013$
$2 \times O'-O'$	$2,115 \pm 0,013$	$O-O'$	$3,996 \pm 0,013$

²³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Teil 4, Springer 1955, 519.

²⁴ W. R. BUSING, K. O. MARTIN and H. A. LEVY, OR FFE, a fortran crystallographic function and error program. Oak Ridge National Laboratory 1964, ORNL-TM-306.

²⁵ Strukturbericht der Z. Kristallogr. Bd. 2 (1928—1932) 73.

Die Metallatome sind von zwölf Sauerstoffatomen dichtest umgeben. Die Koordinationszahl zwölf wird beim Sauerstoff durch zwei Bariumatome, zwei Sauerstoffatome der gleichen NO_3 -Gruppe und acht nächste Sauerstoffnachbarn erreicht.

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Modells soll durch die Abstandsänderung in Abhängigkeit einer Verdrehung der Sauerstoffgruppen um die dreizählige Achse geprüft werden.

Nach GAUSS läßt sich ein rotierender Vektor \mathbf{r}^* in Abhängigkeit vom Drehwinkel φ darstellen:

$$\mathbf{r}^* = \mathbf{r} \cos \varphi + [\mathbf{p} \mathbf{r}] \sin \varphi + (\mathbf{p} \mathbf{r}) \mathbf{p} (1 - \cos \varphi) \quad (7)$$

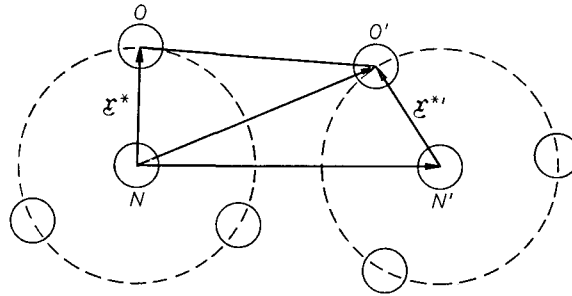


Fig. 10. Zur Berechnung der Sauerstoffabstände in Abhängigkeit von der Rotation der NO_3 -Gruppen

mit \mathbf{r} = Vektor bei $\varphi = 0$ (willkürlich), \mathbf{p} = Einheitsvektor in Drehachsenrichtung. Dieser hat für die (111)-Ebene die Koordinaten $(1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$, wenn der Nullpunkt des Systems im Stickstoffatom angenommen wird. Nach Fig. 10 ist $\overrightarrow{OO'} = \overrightarrow{NN'} + \mathbf{r}^{*'} - \mathbf{r}^*$. Der Abstand zweier O-Atome läßt sich somit darstellen als

$$d^2 = (\overrightarrow{OO'})^2 = (\overrightarrow{NN'})^2 + 2\mathbf{r}^{*'} \overrightarrow{NN'} - 2\mathbf{r}^* \overrightarrow{NN'} + \mathbf{r}^{*'}{}^2 - 2\mathbf{r}^{*'} \mathbf{r}^* + \mathbf{r}^{*2}. \quad (8)$$

Führt man die Multiplikation aus, so ergibt sich für d^2 der Ausdruck

$$d^2 = a \sin^2 \varphi + b \cos^2 \varphi + c \sin \varphi + d \cos \varphi + e \sin \varphi \cos \varphi + f,$$

wobei a, b, c, d, e und f komplizierte Funktionen des Skalar- und Vektorproduktes von $\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{r}$ und \mathbf{r}' sind, die sich aber wegen $\mathbf{p} \perp \mathbf{r}$ und $\mathbf{p}' \perp \mathbf{r}'$ etwas vereinfachen {z. B. ist $f = (\overrightarrow{NN'})^2$ und $a = [\mathbf{p}' \mathbf{r}']^2 + 2[\mathbf{p} \mathbf{r}] [\mathbf{p}' \mathbf{r}'] + [\mathbf{p} \mathbf{r}]^2$ usw.}. Auf diese Weise wurden die Abstandsänderungen $d = f(\varphi)$ für das Sauerstoffatom $A(x_1, y_1, z_1)$ mit seinen nächsten

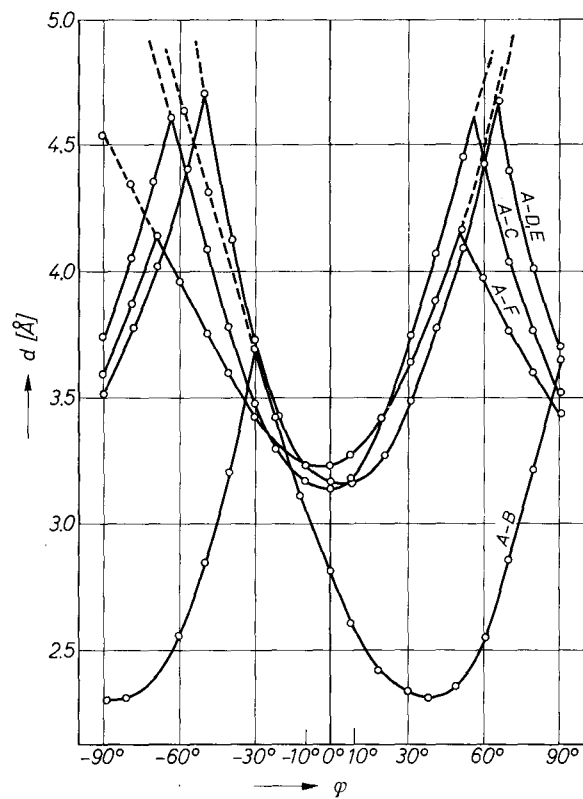


Fig. 11. Die Abstandsänderungen eines Sauerstoffatoms zu seinen nächsten Nachbarn bei Rotation der NO_3 -Gruppen

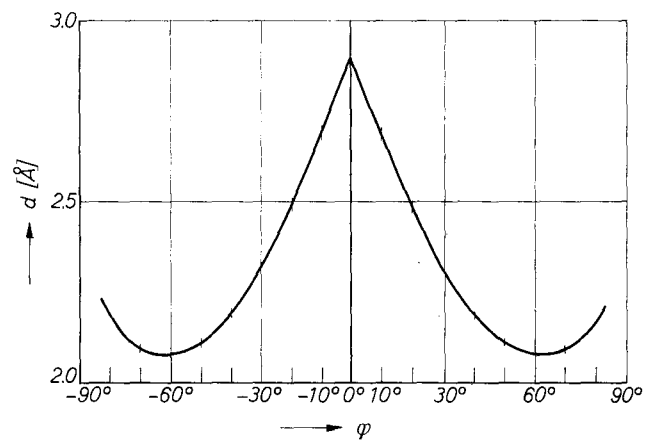


Fig. 12. Die Abstandsänderung Barium-Sauerstoff bei Rotation der NO_3 -Gruppen

Nachbarn $B(y_2 - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z_2, 1 - x_2)$, $C(\frac{1}{2} - z_2, 1 - x_2, y_2 - \frac{1}{2})$, $D(z_1 - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x_1, 1 - y_1)$, $E(\frac{1}{2} - y_1, 1 - z_1, \frac{1}{2} + x_1)$ und $F(1 - z_2, x_2 - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - y_2)$ für φ von -60° bis $+60^\circ$ in Abständen von 10° berechnet. Dabei erwiesen sich die Kurven für die Atome D und E identisch. Ähnlich wurde der Sauerstoffabstand zu einem Bariumatom in Abhängigkeit vom Rotationswinkel φ berechnet²⁶. Alle Vorgänge sind periodisch in 120° .

In Fig. 11 ist der Verlauf der einzelnen Abstandsänderungen bei einer Rotation der NO_3 -Gruppen graphisch wiedergegeben. Bei dieser Variation der Sauerstofflagen liegen die festen Parameter des angenommenen Modells asymmetrisch bei einer Verdrehung von $\varphi \approx -2^\circ$ ($\varphi \approx -7^\circ$ entspricht dem Modell von VEGARD, $\varphi = 0^\circ$ der symmetrischen Lage zwischen den Bariumatomen). Der Ba—O-Abstand erreicht unterhalb seines Maximums gerade die Radiensumme beider Ionen (Fig. 12). Vier Sauerstoffatome nehmen zu dem betrachteten Atom ihren minimalen Abstand ein, zwei berühren sich. Somit wird mit den Parametern angenähert eine dichteste Kugelpackung erreicht.

Es muß bemerkt werden, daß die Parameter, welche bestmögliche Übereinstimmung mit der gemessenen Intensitätsverteilung ergeben, einer 1929 von ZACHARIASEN²⁷ aufgestellten Regel widersprechen, wonach Ionen vom Typ BX_3 eine ebene Konfiguration haben, wenn folgende Bedingung erfüllt ist: Die Gesamtzahl der Valenzelektronen in der Gruppe ist gleich der dreifachen Anzahl der Valenzelektronen des Edelgases, welches im periodischen System auf das Element X folgt. Obwohl für NO_3^- diese Bedingung mit $3 \times 6 (\text{O}) + 5 (\text{N}) + 1 (\text{Ba}) = 3 \times 8 (\text{Ne})$ erfüllt ist, bilden die Nitratgruppen mit den gefundenen Parametern sehr flache dreiseitige Pyramiden ($h = 0,1 \text{ \AA}$) mit einem O—N—O-Winkel von 119° . Die Parameterverfeinerung wurde mit den Reflexen der beiden gemessenen Zonen, [100] und [111], getrennt durchgeführt. Die Ergebnisse sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Damit werden die quantenmechanischen Berechnungen von PAULING²⁸ durch das Experiment bestätigt, ebenso die Vermutung

²⁶ Die numerische Rechnung wurde am zentrosymmetrischen Modell durchgeführt. Die Änderungen, die sich durch die neuen Parameter ergeben, liegen innerhalb der Fehlergrenzen, die durch den Maßstab der Zeichnung gegeben sind.

²⁷ W. H. ZACHARIASEN, The structure of groups XO_3 in crystals. Journ. Americ. Chem. Soc. **53** (1931) 2123—2130.

²⁸ L. PAULING, The nature of the chemical bond. Journ. Amer. Chem. Soc. **53** (1931) 1347—1400.

von SCHAEFER und seinen Mitarbeitern²⁹, die aus den Aufspaltungen der drei Eigenfrequenzen im Absorptionsspektrum (7μ , 12μ , 15μ) auf eine pyramidale Struktur der NO_3 -Ionen schlossen.

Der ausgesprochen tetraedrische Habitus der Bariumnitratkristalle findet durch die Polarisation der NO_3 -Gruppen seine Begründung. Während im zentrosymmetrischen Fall diese Gruppen auf Oktaederflächen liegen, sind sie mit der gefundenen Atomanordnung in dem Sinne polarisiert, daß die Stickstoffatome als Pyramidenspitzen jeweils auf gleichwertige Tetraederflächen weisen.

Die Struktur von Bariumnitrat hat also kein Inversionszentrum. Es versteht sich von selbst, daß die gefundenen Parameter durch dreidimensionale Neutronendaten eventuell noch verbessert werden könnten.

Die Arbeit wurde mit Sachbeihilfen und finanzieller Unterstützung aus Forschungsmitteln des Bundesministeriums für Atomenergie durchgeführt. Die für die Röntgenuntersuchungen benutzten Geräte sind Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Das Deutsche Rechenzentrum in Garching ermöglichte die Auswertung auf der IBM 7090.

Den Herren Professor G. MENZER und Professor H. JAGODZINSKI darf ich für den Arbeitsplatz am Universitätsinstitut für Kristallographie und Mineralogie danken, Herrn Professor H. MAIER-LEIBNITZ für die Arbeitsmöglichkeit am Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München. Besonderen Dank jedoch schulde ich Herrn Dr. H. DACHS für sein ständiges Interesse an der Arbeit, für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

²⁹ C. SCHAEFER, F. MATOSI und F. DANE, Über die Kristallstruktur der Carbonate und Nitrate. *Z. Physik* **45** (1927) 493–500.