

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 $Pb(NO_3)_2$ und $Ba(NO_3)_2$ 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 $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$. 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 $Ba(NO_3)_2$ 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

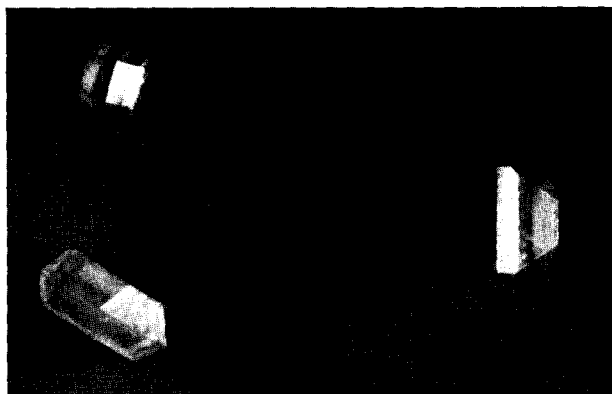


Fig. 1. Zwillinge nach dem Spinellgesetz, zum Vergleich dazu rechts ein normal gewachsener Kristall, 1×

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.

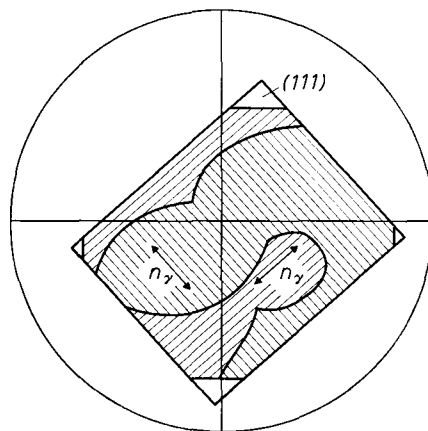


Fig. 3. Schwingungsrichtung der polarisierten Welle in doppelbrechenden Bereichen

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	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$
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	$6,6 \cdot 10^{-5}$	2,44 mm	$3,9 \cdot 10^{-5}$
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

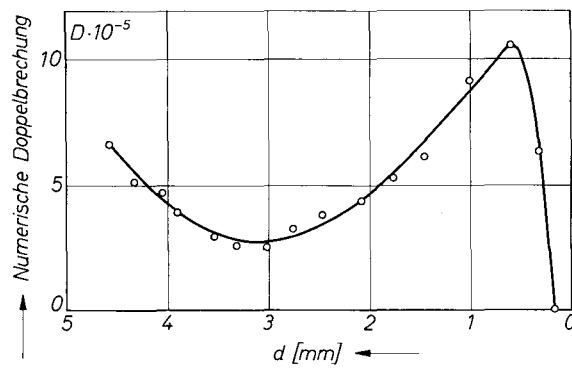


Fig. 4. Die Doppelbrechung eines Bariumnitratkristalles in Abhängigkeit von seiner Dicke

Beim Abschleifen solcher entgegenwirkender 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 Restauffhellung 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 $T_h^6 - P 2_1^3 i$ oder $T^4 - P 2_1^3$ 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 $T^1 - P 23$, $T_h^1 - P 23 i$, $T_d^1 - P 23 m$, 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 $T_h^6 - P2_1^2 3i$ sind die charakteristischen Auslöschungen der nullten Schicht jene, bei denen h ungerade ist. In der

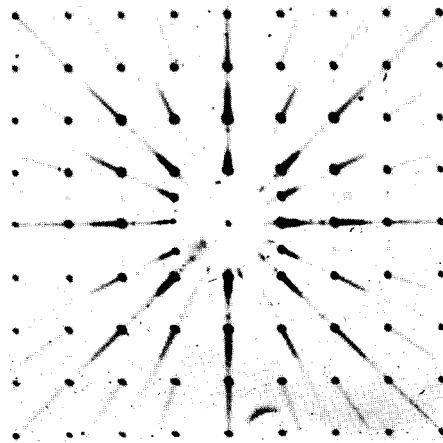


Fig. 5. Das reziproke Gitter (0. Schicht) von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nach dem Buergerverfahren. Aufgenommen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Belichtungszeit 10 h

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

