

method has been applied with success to homologous series of sodium, potassium, lithium and silver soaps containing from four to twenty carbon atoms in the hydrocarbon chains.

I wish to thank Mr A. Lang for the preparation of the potassium caproate and Mr T. R. Lomer for measurement of the photographs, and the Directors of Lever

Brothers and Unilever Limited for permission to publish this paper.

References

- VAND, V., LOMER, T. R. & LANG, A. (1947). *Nature, Lond.*, **159**, 507.
 ZACHARIASEN, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*. New York: Wiley.

Acta Cryst. (1948). **1**, 115

Die Kristallstruktur des einwertigen Kupferazids, CuN_3

VON HEINZ WILSDORF

Institut für allgemeine Metallkunde, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen 15 Januar 1948)

CuN_3 belongs to the space group $C_{4h}^6-I4_1/a$ with cell dimensions $a = 8.65_3 \pm 0.01$ A., $c = 5.59_4 \pm 0.01$ A., $c/a = 0.646$. The observed density is 3.26 g.cm.⁻³, giving $Z = 8$ and a calculated density of 3.34 g.cm.⁻³. The atomic positions are: 8 Cu at (d); 8 N_I at (c); and 16 N_{II} at (f) with parameters $x = 0.077$, $y = 0.173$, $z = 0.250$. The structure consists of Cu ions and of N₃ groups which are arranged in chains in the direction of the body diagonal of the cell. The structure is not related to any known standard type.

Während die strukturell bekannten anorganischen Azide nur als ein- oder zweiwertige Verbindungen vorkommen, bildet die Stickstoffwasserstoffsäure mit Kupfer das Monoazid CuN_3 und das Diazid $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$. Somit ist ein Vergleich von Strukturen mit einer oder zwei N₃-Ketten bei dem gleichen Metall möglich. Als erster Teil der Untersuchung soll in dieser Arbeit die Struktur des CuN_3 beschrieben werden.

Die Darstellung des CuN_3 wurde zunächst durch Wöhler & Krupko (1913) und Martin (1915) bekannt. Sie reduzierten eine Kupfersulfatlösung mit Kaliumbisulfit, gaben sie zu Natriumazid und beobachteten einen feinen weissen Niederschlag (Verfahren I). Bei eigenen Versuchen nach diesem Verfahren konnten Kristallnadeln bis zu 3 mm. Länge erhalten werden, die röntgenographisch nach dem Drehkristallverfahren untersucht wurden. Die Aufnahmen ergaben tetragonale Symmetrie mit $a = 8,64$ A. und $c = 5,60$ A. Eine zweite Möglichkeit der Darstellung wurde von Straumanis & Cirulis (1943) beschrieben. Danach lässt man wässrige HN_3 auf Kupferpulver einwirken, das nach mehreren Tagen in eine farblose Substanz übergeht (Verfahren II), die dieselben Interferenzen wie die nach Verfahren I dargestellten Kristalle zeigte. Aus den unregelmässigen Aggregaten konnten keine Einkristalle isoliert werden.

Für die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten (nach Straumanis) wurde ein Präparat nach Verfahren II gewählt, das $a = 8,65_3 \pm 0,01$ A. und $c = 5,59_4 \pm 0,01$ A. ergibt; $c/a = 0,646$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt $\rho = 3,26$ g.cm.⁻³ ($\rho_{\text{röntg.}} = 3,34$ g.cm.⁻³);

die Zelle enthält danach 8 Moleküle: 8 Kupfer- und 24 Stickstoffatome. Da in den bekannten Aziden immer drei Stickstoffatome eine Kette bilden, wird das Gleiche auch hier als Arbeitshypothese zur Ermittlung der Struktur benutzt.

Die Flächenstatistik führt auf ein raumzentriertes Gitter. Die beobachteten Auslöschungen sind charakteristisch für die Raumgruppen $C_{4h}^6-I4_1/a$ und $D_{4h}^{19}-I4/amd$; möglich sind ferner alle Raumgruppen der Klassen $C_{4h}-4/m$, C_4-4 , $S_4-\bar{4}$, sowie $D_{4h}^{1,4,6,7,9,12,14,17,19}$, D_4^{1-10} , $C_{4v}^{1,4,6,7,9,12}$ und $D_{2d}^{1-5,8,9,11,12}$.

Da zwischen $D_{4h}^{19}-I4/amd$ und $C_{4h}^6-I4_1/a$ nicht experimentell entschieden werden konnte,* wurde die Ausschliessung auf rechnerischem Wege vorgenommen. Die beiden Raumgruppen unterscheiden sich durch die 16- und 32-zähligen Punktlagen. Wie bei der Diskussion von $C_{4h}^6-I4_1/a$ später gezeigt werden wird, können die 16 äusseren Stickstoffatome nicht in den beiden Raumgruppen gemeinsamen 4- und 8-zähligen Lagen untergebracht werden. Ferner ergab die Intensitätsrechnung, dass mit den bei $D_{4h}^{19}-I4/amd$ angegebenen 16-zähligen Lagen, bei denen die Ketten nur senkrecht zur c -Achse liegen können, die beobachteten Intensitäten in keiner Weise wiedergegeben werden. Da ferner bei $D_{4h}^{19}-I4/amd$ nur noch eine 32-zählige Punktlage zur Verfügung steht, kann diese Raumgruppe für die Struktur nicht in Frage kommen.

Die zweite wahrscheinliche Raumgruppe ist $C_{4h}^6-I4_1/a$. Hier stehen 4-, 8- und 16-zählige Punktlagen zur

* Aus äusseren Gründen waren Schwenk- oder Goniometeraufnahmen nicht möglich.

Verfügung. Da $(h00)$ nur mit $h=4n$ beobachtet wird, sind zwei senkrecht aufeinanderstehende vertikale Netzebenen zu erwarten, die einen Abstand von $\frac{1}{2}a$ haben und gleiches Streuvermögen besitzen müssen. Wegen der nicht unerheblichen Intensität dieser Interferenzen werden die Kupferionen massgeblichen Anteil an der Streuung haben, und es liegt nahe, sie sich auf den Schnittgeraden dieser Netzebenen zu denken: Punktlagen (c) oder (d). Wählt man für die Kupferionen (d), so lassen sich die 8 mittleren Stickstoffatome (N_7) in (c) und die 16 äusseren (N_{11}) in (f) unterbringen.

Um die drei Parameter x , y und z der Punktlage (f) bestimmen zu können, wurden unter der Annahme eines symmetrischen N_3 -Kettenbaues von bestimmter Länge zwei Hilfsparameter α und β eingeführt, von denen α den Neigungswinkel der Kette gegen $[001]$, und β das Azimut gegen a bezeichnet, um das die Kette

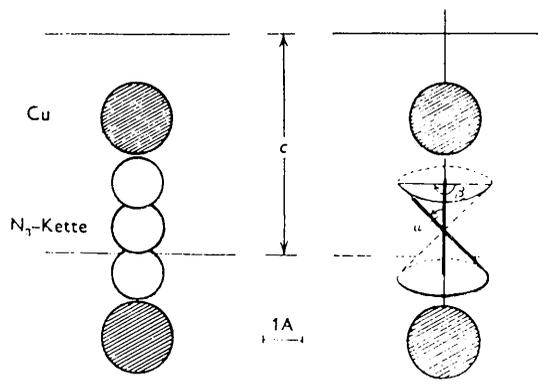


Fig. 1. Zeichnung zur systematischen Intensitätsberechnung. α , Lage der N_3 -Kette bei $x=0$ und $y=0,25$; β , Schwenkmöglichkeiten der Kette für die angegebenen Punktlagen.

um $[001]$ geschwenkt wird (siehe Fig. 1). Die Intensitäten wurden zunächst für die Flächen (211) , (220) , $(031) + (112)$ und (022) für ein Parameterfeld berechnet, und zwar für je 7 verschiedene α -Werte (von $0-180^\circ$) und für 18 verschiedene β -Werte (ebenfalls für den Winkelbereich $0-180^\circ$). Nur für die Werte $z=0,25$ (umgerechnet aus α) und $\beta=135^\circ$ ergaben die beobachteten und berechneten Intensitäten keine Ausschliessungen, auch war die Berechnung weiterer Intensitäten mit diesen Parameterwerten mit der Beobachtung vereinbar.

Zur genaueren Bestimmung der Parameter wurden Interferenzen herangezogen, die zufällige Auslöschungen zeigen wie z.B. (460) und (280) . Aus dem Strukturfaktor kann man ersehen, dass ihre Intensität nur von den Atomen der allgemeinen Lage abhängt und daher auf Parameteränderungen sehr empfindlich anspricht. Die erhaltenen Werte sind $x=0,077$, $y=0,173$ und $z=0,250$. Damit wurden die Intensitäten aller möglichen Reflexionen berechnet und den geschätzten Werten einer Pulveraufnahme gegenübergestellt (Tabelle 1).

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Bei der Intensitätsberechnung ist zu beachten, dass $hkl \neq khl$ ist. Ferner ergeben sich ausser den aufgeführten noch folgende systematischen Auslöschungen: $(hkl)=0$ für $h+k+l \neq 4n$, wenn $h=2n$, $k=2n$, $l=2n$; $(hkl)=0$, wenn $h=2n+1$, $k=2n+1$, $l=4n$. Keine der nach dieser speziellen Auslöschungsregel verbotenen Interferenzen

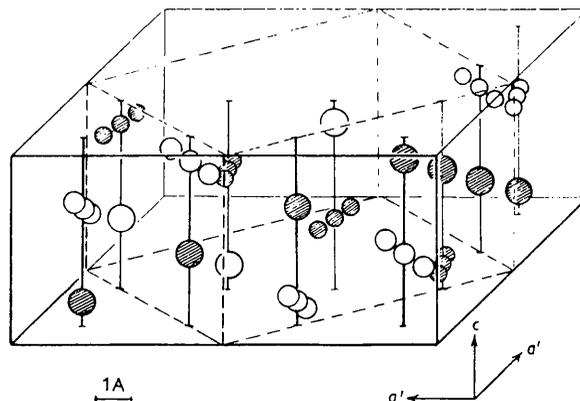


Fig. 2. Aufbau des Gitters durch Ketten von Cu-Ionen und N_3 -Gruppen (Schraffur). Vorderfläche entspricht (110) der Abb. 3. Es wurden nur zwei $(h00)$ -Ebenen und eine $(0k0)$ -Ebene mit Atomen belegt.

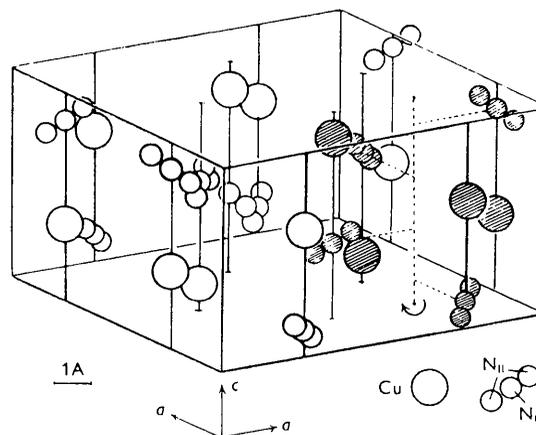


Fig. 3. Elementarzelle von CuN_3 . Besonders hervorgehoben ist eine 4-zählige Schraubenachse (gestrichelt); die dazugehörigen Gitterelemente haben Schraffur.

wurde auf dem Film beobachtet, was als weitere Bestätigung der Struktur und des speziellen Parameterwertes angesehen werden kann. Die beiden 4-zähligen Punktlagen (a) und (b) sowie die 8-zählige Lage (e) konnten bei Annahme der beschriebenen N_3 -Kette ausgeschlossen werden.

Die anderen noch möglichen Raumgruppen der Klassen $C_{4h}-4/m$, C_4-4 und S_4-4 konnten ausgeschlossen werden, da die speziellen Lagen eine zu geringe Zähligkeit haben, und die allgemeinen Lagen auf $C_{4h}^6-I4_1/a$ führen.

Das Gitter ist aufgebaut aus Cu-Ionen und linearen N_3 -Gruppen. Die beiden Gitterbestandteile bilden jede

Tabelle 1. Pulveraufnahme von CuN_3

(Cu $K\alpha$ Strahlung)																				
Nr.	θ gem. ($^\circ$)	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl	$J_{\text{gesch.}}$	$J_{\text{ber.}}$	Nr.	θ gem. ($^\circ$)	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl	$J_{\text{gesch.}}$	$J_{\text{ber.}}$							
1	9,46	0,0270	0,0268	011	8	261	60	—	—	0,5881	273	0	7							
2	14,03	0,0587	0,0584	211	8	319	61	—	—	0,5949	381	0	12							
3	14,66	0,0633	0,0631	220	10	691	62	51,265	0,6085	0,6058	415	1	10							
4	17,625	0,0917	0,0912	031	1	26	63	52,095	0,6226	0,6121	282	2	64							
5			0,0912	112						0,6175	624			0,6313	480	0	26			
6	19,18	0,1080	0,1070	022	8	497	65	—	—	0,6512	653	1	9							
7	20,51	0,1227	0,1215	231	4	135	66	54,035	0,6551	0,6581	901	0	5							
8	20,955	0,1279	0,1263	400	4	148	67	—	—	0,6595	572	0	2							
9	23,145	0,1544	0,1530	411	4	20	69	55,125	0,6730	0,6689	435	1	13							
10			0,1544	123						0,6689	505			0,6827	813	1	9			
11			0,1579	240						0,6827	743			0,6896	921			1	12	
12	24,99	0,1785	0,1777	013	2	36	71	55,93	0,6863	0,6897	671	1	6							
13	27,36	0,2112	0,2093	213	2	34	72	56,565	0,6964	0,7005	255			1	9					
14	27,875	0,2186	0,2162	431	3	50	73	76	0,7133	0,6896	921	2	56							
15	—		0,2162	051						261	76			77	—	—	0,7122	644	2	5
16			0,2175	332													0,7212	581		
17	29,045	0,2357	0,2333	422	4	261	76	57,65	0,7133	0,7844	491	0	10							
18	29,535	0,2430	0,2408	033	1	7	77	—	—	0,7857	392	0	0							
19	30,025	0,2504	0,2477	521	1	29	78	—	—	0,7891	680	0	4							
20	30,31	0,2547	0,2525	440	1	31	79	59,56	0,7433	0,7952	545	1	19							
21	31,63	0,2751	0,2724	323	1	17	80	61,135	0,7669	0,8068	804			1	49					
22	32,185	0,2838	0,2817	152	1	4	81	—	—	0,8090	903	0	13							
23	33,50	0,3046	0,3019	004	1	12	82	—	—	0,8159	1.10.1	0	11							
24			0,3039	413						0,8211	336	0	0	86	—	—	0,8211	336	0	0
25	34,08	0,3140	0,3109	611	2	39	84	63,215	0,7969	0,7952	545	1	19							
26			0,3157	260						0,8068	804			0,8267	635	1	16			
27			—	—						0,3281	442			0	0			86	—	—
28	35,865	0,3432	0,3424	541	1	18	87	—	—	0,8384	284	0	1							
29			0,3438	352						0,8406	923	1	8							
30	37,205	0,3656	0,3596	602	3	58	89	65,58	0,8290	0,8207	2.10.0	1	37							
31			0,3653	224						0,8267	635			0,8370	426	2	78			
32			0,3671	343						0,8384	284			0	1					
33	—	—	0,3671	503	3	3	92	—	—	0,8406	923	1	8							
34	37,99	0,3788	0,3740	631	1	12	93	66,725	0,8438	0,8489	772	0	0							
35	39,225	0,3999	0,3986	253	1	4	94	—	—	0,8583	705	0	3							
36	—	—	0,4056	701	0	10	95	—	—	0,8646	862	2	86							
37	—	—	0,4104	460	0	0	96	—	—	0,8700	664	2	63							
38	40,985	0,4301	0,4281	044	2	55	97	68,62	0,8671	0,8721	583	0	19							
39	—	—	0,4372	271	0	16	98	—	—	0,8790	3.10.1	0	12							
40	—	—	0,4438	334	0	0	99	—	—	0,8843	156	0	1							
41	42,92	0,4637	0,4597	244	1	4	100	—	—	0,8899	725	1	10							
42			0,4618	613						0,9106	781	0	9							
43	—	—	0,4701	172	0	1	102	70,67	0,8904	0,9120	592	0	4							
44	—	—	0,4701	552	0	2	103	—	—	0,9154	4.10.0	0	0							
45	43,46	0,4731	0,4795	015	1	6	104	—	—	0,9323	107	0	6							
46	44,355	0,4887	0,4858	642	1	78	105	—	—	0,9332	484	1	108							
47	—	—	0,4934	453	0	14	106	—	—	0,9353	493	0	16							
48	—	—	0,5003	561	0	23	107	75,31	0,9360	0,9422	691	0	15							
49	—	—	0,5050	800	0	12	108	—	—	0,9474	356	0	3							
50	45,785	0,5138	0,5111	215	1	14	109	—	—	0,9530	565	0	22							
51	46,62	0,5283	0,5249	633	1	14	110	—	—	0,9632	066 α_1	2	72							
52	47,00	0,5349	0,5348	471	1	9	111	—	—	0,9639	127			1	17					
53			0,5348	811						0,9668	1.10.3	0,9684	066 α_2			185	0	13		
54			0,5332	372						0,9684	066 α_2									
55	—	—	0,5366	280	0	0	114	79,96	0,9696	—	—	0	—							
56	—	—	0,5426	305	0	3	115	—	—	—	—	0	—							
57	48,295	0,5574	0,5564	703	1	3	116	—	—	—	—	0	—							
58	49,33	0,5753	0,5682	660	1	10	—	—	—	0,9845	185	0	—							
59			0,5742	325						—	—			—	—	—	—	—	—	—

$$J = S_F^2 \nu \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}; \nu = \text{Flächenhäufigkeit}$$

$$S_F = F_{\text{Cu}} \{ [\exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2k+5l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(4h+2k+l)]] [1 + \exp [\pi ik]] \} \\ + [\exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2h+3l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2h+4k+7l)]] [1 + \exp [\pi ih]] \} \\ + F_{\text{N}} \{ [\exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2k+l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(4h+2k+5l)]] [1 + \exp [\pi ik]] \} \\ + [\exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2h+7l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2h+4k+3l)]] [1 + \exp [\pi ih]] \} \\ + 2 \cos 2\pi (xh+yk) [\exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}l] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}k] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2h+2k+3l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(h+l)]] \\ + 2 \cos 2\pi (yh-xk) [\exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(3l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}h] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(2h+2k+l)] + \exp [2\pi i \cdot \frac{1}{3}(k+l)]] \}$$

für sich homogene Ketten, die in Richtung der Raumdiagonalen verlaufen; in aufeinanderfolgenden Ebenen wechseln die Ketten ihre Richtung. In Fig. 2 ist eine Zelle in flächenzentrierter Aufstellung gezeichnet, in die die kleinste Zelle (innenzentrierte Aufstellung, siehe Fig. 3) hineingestellt ist. Der Abstand zwischen zwei Kupferionen und zwischen zwei N_1 beträgt jeweils 3,36 Å. (weitere Abstandsverhältnisse Tabelle 2).

Tabelle 2. Nachbarschaften des CuN_3 -Gitters

Atomart	gleichw. Nachb.		Abstand in Å.	
	Anzahl	Art		
Cu	4	Cu	3,36	
	2	Cu	4,33	
	2	Cu	5,15	
	2	N_1	2,795	
	4	N_1	3,36	
	4	N_{11}	2,23	
	2	N_{11}	3,28	
	2	N_{11}	3,56	
	N_1	2	N_{11}	3,56

Alle anderen Nachbarschaften wie Cu

Das Gitter konnte, auch wenn nur der Schwerpunkt der N_3 -Gruppe berücksichtigt wurde, nicht auf einen bekannten Gittertyp zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der gefundenen Struktur mit den Azidstrukturen benachbarter Elemente in der ersten Gruppe des periodischen Systems zeigt, dass das CuN_3 aus dem bisher beobachteten Bauprinzip herausfällt.

KN_3 kristallisiert in der Raumgruppe $D_{4h}^{18}-I4/mcm$ und kann als ein deformiertes CsCl-Gitter aufgefasst werden (Hendricks & Pauling, 1925). Auch AgN_3 gehört dem $F5_2$ -Typ an, ist jedoch rhombisch und nur noch pseudotetragonal (Bassière, 1935). Die Zelle enthält in beiden Fällen 4 Moleküle. Beim CuN_3 besteht die Zelle aus 8 Molekülen, und ein charakteristisches Merkmal der anderen aufgeführten Strukturen—zur Basis parallele, senkrecht aufeinanderstehende N_2 -Ketten—ist nicht mehr vorhanden. Diese Anordnung ist nur noch in der Projektion auf die Basisebene wiederzufinden, gegen die die Ketten eine Neigung von $36^\circ 43'$ haben. Die unerwartete Gitterbildung des Kupferions ist auch bei einigen anderen Cu-Verbindungen zu beobachten, z. B. beim Oxyd und den Halogenverbindungen.

Herrn Professor Dr. Masing danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Professor Dr. Ernst für seine stetige Unterstützung.

Schrifttum

- BASSIÈRE, M. (1935). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **201**, 735.
 HENDRICKS, S. B. & PAULING, L. (1925). *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 2904.
 MARTIN, F. (1915). *Über Azide und Fulminate und das Wesen der Initialzündung*. Darmstadt.
 STRAUMANIS, M. & CIRULIS, A. (1943). *Z. anorg. Chem.* **251**, 315.
 WÖHLER, L. & KRUPKO, W. (1913). *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 2045.

Acta Cryst. (1948). **1**, 118

The Use of the 'Fly's Eye' Apparatus to Study Crystal Structures containing Atoms of Different Scattering Powers

BY PIETER J. G. DE VOS*

Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England

(Received 28 January 1948)

Introduction

The 'Fly's Eye' apparatus (Bragg, 1944), as improved by Stokes (1946), consists of a regular array of tiny perspex lenses embossed on a perspex sheet. Its purpose is to form a multiple photograph of a proposed crystal structure projected along some crystallographic direction. This multiple photograph can then be used as a diffraction grating for visible light, and it will give orders of diffraction which have intensities similar to the X-ray reflexions from the real crystal in a zone corresponding to the direction of projection.

A fly's eye apparatus is a valuable aid in the trial and error method of crystal analysis. It was, for example, extensively used by Bunn in the determination of the structure of penicillin.

* Now at University of Stellenbosch, South Africa.

Originally the fly's eye consisted of an array of multiple pinholes instead of lenses, and the complete picture was obtained by moving a lamp into the different atomic positions, and exposing a photographic plate at every position of the lamp. A positive print of this negative photograph was then used as the diffraction grating. When the lens fly's eye was introduced it became practicable to use black disks on an illuminated background which gave the whole multiple picture at one exposure. This picture, consisting of transparent apertures on an opaque background, can be used at once as the optical diffraction grating. As this picture is remarkably clear and well resolved it becomes worth while to inquire fully into the relation between the number and intensity of the orders observed and the size and shape of the apertures.