

Bariumazid und die Bariumazidhydrate*

Von

K. Torkar, H. Krischner und H. Radl

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in
Graz, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1965)

Bei der Untersuchung des Systems Bariumazid—Wasser gelang es, drei definierte Verbindungen darzustellen und zu beschreiben:

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ wurde erstmals in Form von Einkristallen dargestellt und untersucht. Die Gitterparameter der monoklinen Elementarzelle wurden bestimmt und die Pulveraufnahmen indiziert.

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ wurde untersucht und dabei festgestellt, daß die in der Literatur für „Bariumazid“ angegebenen Röntgen-daten dem Bariumazid-Monohydrat zugehören. Die Gitterparameter wurden an Hand von Pulveraufnahmen korrigiert und die Röntgeninterferenzen angegeben.

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ wurde erstmals dargestellt und beschrieben. Die plättchenförmigen Kristalle monokliner Symmetrie sind nur bei tiefen Temperaturen beständig. Die Gitterparameter sowie die Röntgeninterferenzen wurden bestimmt.

The investigation of the system barium azide—water led to the preparation of three defined compounds:

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ was prepared and investigated for the first time in form of single crystals. The lattice parameters of the monoclinic unit cell were determined, and the X-ray powder diagram was indexed.

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ was investigated. The X-ray diffraction patterns of this hydrate and of the “barium azide” described in the literature were found to be identical. The lattice parameters were corrected according to these powder diagrams, and the X-ray interferences reported.

$\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ was prepared for the first time and is described. The crystals are small plates with monoclinic symmetry, and are stable at low temperatures only. The lattice parameters, as well as the X-ray diffraction patterns were determined.

* Frau Prof. Dr. Erika Cremer zum Geburtstag gewidmet.

Einleitung

Da das Reaktionsverhalten von Bariumazid durch Variation der Präparationsmethoden beeinflußt wird, haben wir eine Reihe verschiedener Herstellungsverfahren ausgearbeitet, die es gestatten, definierte Präparate von Bariumazid zu erhalten. Bei diesen Arbeiten wurde dem Wassergehalt der Kristalle besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da in der Literatur verschiedene Meinungen über die Existenz von Bariumazid-Hydraten vertreten werden.

Diese Unsicherheiten im Wassergehalt können hauptsächlich auf die thermische Instabilität des Bariumazides zurückgeführt werden, die eine Entwässerung bei höheren Temperaturen nicht gestattet. Wird die Dehydratation aber bei Zimmertemperatur durchgeführt, gelingt es vielfach nicht, das Wasser vollständig zu vertreiben. Dieser Umstand hat im Laufe der Jahre zu einer Reihe von Irrtümern geführt.

Darüber hinaus sind auch die meist verwendeten Präparationsmethoden dafür verantwortlich zu machen, daß Präparate mit nicht definierbarem Wassergehalt für Untersuchungen herangezogen werden. Wird nämlich Bariumazid aus wäßriger Lösung mittels Aceton oder Alkohol ausgefällt, so erhält man in den meisten Fällen kein einheitliches Produkt. Wie unsere röntgenographischen Untersuchungen zeigen konnten, handelt es sich dabei um ein Gemenge von Bariumazid mit Bariumazid-Monohydrat. Allerdings können röntgenographische Untersuchungen, die sich bei diesem System wegen der großen Anzahl von Interferenzen schwierig gestalten, nur dann erfolgreich durchgeführt werden, wenn die Röntgendaten der reinen Komponenten bekannt sind, was bisher nicht gegeben war. Es wurde zwar die Kristallstruktur eines „Bariumazides“ von *Günther, Porger* und *Rosbaud*¹ beschrieben, doch hat gerade bei dieser Arbeit die Unsicherheit in der Bestimmung des Wassergehaltes zu unrichtigen Folgerungen Anlaß gegeben, worauf später noch ausführlich eingegangen werden soll.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, die einzelnen festen Phasen im System Bariumazid/Wasser rein darzustellen und soweit zu charakterisieren, daß eine einwandfreie Identifizierung sämtlicher Kristallarten ermöglicht wird.

Bariumazid-Monohydrat, $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$

Darstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial für sämtliche Präparationsmethoden diente Bariumazid, das durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von HN_3 mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhalten wurde. Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Beschieken einer Austauscherkolonne (Amberlite IR 120 in H^+ -Form) mit NaN_3 in einer Konzentration von ca. 7% erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit Aceton versetzt und auf diese Weise ein Gemisch von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ ausgefällt.

Zur Darstellung von Bariumazid-Monohydrat wurde der Niederschlag aus der Acetonfällung in Wasser gelöst und einigemal aus Wasser umkristallisiert. Auf diese Weise konnten, durch langsames Auskristallisieren bei

¹ P. Günther, J. Porger und P. Rosbaud, Z. Physik. Chem. 6 B, 472 (1929).

Zimmertemp. in CO₂-freier Atmosphäre, gut ausgebildete Kristalle von Ba(N₃)₂ · 1 H₂O erhalten werden. Die Kristalle bildeten sechsseitige Säulen, die vielfach zu sternförmigen Gebilden zusammengelagert waren. In der Mutterlauge und kurz nach der Entnahme waren die Kristalle klar, wurden aber beim Stehen an Luft langsam trüb.

Röntgenographische Untersuchung

Mit einem Einkristall von Ba(N₃)₂ · 1 H₂O, dessen Wassergehalt $0,99 \pm 0,05$ Mole Wasser pro Mol Ba(N₃)₂ betrug, wurde eine Drehkristallaufnahme um die *c*-Achse (001) durchgeführt. Der Identitätsabstand wurde mit 7,0 Å bestimmt. Bei der weiteren Auswertung der Aufnahme zeigte sich überraschenderweise eine weitreichende Übereinstimmung mit den Daten, die *Günther, Porger* und *Rosbaud*¹ für „Bariumazid“ angegeben haben. Nachdem auch eine weitere Drehkristallaufnahme um (0*kl*0) ähnliche Werte lieferte, wie sie in der oben zitierten Literaturstelle für Bariumazid angegeben wurden, lag die Vermutung nahe, daß die von *Günther, Porger* und *Rosbaud* für Bariumazid angegebenen Daten in Wirklichkeit dem Bariumazid-Monohydrat zuzuschreiben sind.

Günther, Porger und *Rosbaud* haben ihre „Bariumazid“-Einkristalle durch Verdunsten einer wäßrigen Lösung von Bariumazid an Luft und mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhalten. Sie waren der Meinung, daß nach längerem Stehen an Luft oder im Vakuumexsiccator über P₂O₅ niemals ein Gehalt an Kristallwasser vorhanden sei. Dieser Irrtum ist auf die sehr langsame Wasserabgabe des Bariumazid-Monohydrates an Luft zurückzuführen.

Als weiterer Beweis dafür, daß die genannten Autoren irrtümlicherweise das Monohydrat untersucht haben, ist in der Beschreibung der Kristallgestalt gegeben. Die Kristalle wurden als sechsseitige Säulen beschrieben, die an einem Ende abgestumpft sind. Bariumazid-Monohydrat bildet aber sechsseitige Säulen, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist.

Um festzustellen, ob man durch Entwässerung eines Einkristalles von Bariumazid-Monohydrat zu einem Einkristall von Bariumazid gelangen könnte, wurde ein Ba(N₃)₂ · 1 H₂O-Einkristall in der Röntgen-Drehkristallkammer durch mehrtägiges Trocknen im Vak. über P₂O₅ entwässert, ohne daß der Kristall aus der Kammer genommen werden mußte. Der Kristall behielt im Laufe der Entwässerung die säulenförmige Gestalt bei, verlor aber seine glasige Transparenz und wurde milchig trüb. Röntgenographisch wurde das Auftreten von *Debye*—*Scherrer*-Ringen des wasserfreien Bariumazides neben den Einkristallinterferenzen des Monohydrates beobachtet. Am Ende der Entwässerung war makroskopisch wohl noch der Einkristall zu erkennen, röntgenographisch waren aber nur noch *Debye*—*Scherrer*-Ringe des wasserfr. Präparates nachzuweisen. Auch dieser Versuch weist darauf hin, daß von den zitierten Autoren irrtümlicherweise Kristalle des Bariumazid-Monohydrates untersucht wurden.

In der Folge wurden Kristalle von Ba(N₃)₂ · 1 H₂O zerrieben und Pulveraufnahmen nach dem *Guinier*-Verfahren angefertigt. Beim Versuch,

die Diagramme mit Hilfe der von *Günther, Porger* und *Rosbaud* angegebenen Daten zu indizieren, ergab sich die Notwendigkeit, die angegebenen Gitterparameter geringfügig zu verändern. Die Indizierung der Pulveraufnahmen gelang vollständig, wobei wegen der Länge der *b*-Achse viele Interferenzen durch eine größere Anzahl von Ebenen beschrieben werden können. In Tab. 1 sind die bisher noch nicht veröffentlichten Röntgendaten des Bariumazid-Monohydrates zusammengestellt. Die Indizierung erfolgte mit den in Tab. 2 angegebenen Werten.

Nach dem bisher angeführten kann man folgern, daß die bisher für Bariumazid angegebenen Röntgendaten in Wirklichkeit dem Bariumazid-Monohydrat zugehören. Die Daten für Bariumazid-Monohydrat sind in Tab. 2 zusammengestellt.

In der Elementarzelle des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ befinden sich nicht 10 Mole $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, wie ursprünglich angenommen wurde, sondern nur 9 Mole $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, was in guter Übereinstimmung

mit der bestimmten Dichte von $2,93 \text{ g/cm}^3$ steht. Dieser Umstand ist für weitere Strukturuntersuchungen von Wichtigkeit.



Abb. 1. Kristalle von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$;
Vergr. $\times 35$

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

Herstellung der Präparate

Um wasserfreies Bariumazid herzustellen, können die feinen nadelförmigen Kristalle aus der Acetonfällung durch mindestens 24stdg. Trocknen im Vak. über P_2O_5 entwässert werden. Es ist zweckmäßig, das Ausgangsmaterial vor der Entwässerung fein zu pulvern.

Ein wesentlich gleichmäßigeres Produkt erhält man, wenn man das im Vak. entwässerte $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ in nichtwäßrigen Lösungsmitteln auflöst und daraus mittels wasserfr. Aceton das $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ ausfällt. Als Lösungsmittel wurden Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) verwendet.

Es war allerdings zunächst nicht möglich, Einkristalle von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ herzustellen, da aus wäßr. Lösung das Monohydrat auskristallisiert, während aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln nur feinkristallines Material erhalten wurde. Da aber die kristallographischen Daten von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ bisher nicht bestimmt wurden, waren wir an der Darstellung größerer Kristalle interessiert. Es wurden dafür zwei Verfahren ausgearbeitet, die nachfolgend beschrieben werden sollen.

Tabelle 1. Röntgeninterferenzen von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$

$d, \text{Å}$	Int.	$Q_{\text{exp.}}$	h	k	l	$Q_{\text{ber.}}$
5,899	6	0,0287	1	1	0	0,0286
			0	5	0	0,0287
5,374	2	0,0346	1	2	0	0,0320
			1	0	$\bar{1}$	0,0365
4,985	10	0,0402	0	4	1	0,0403
4,190	10	0,0569	0	7	0	0,0563
4,011	6	0,0622	1	0	1	0,0621
3,525	7	0,0805	1	4	1	0,0805
3,344	4	0,0894	1	0	$\bar{2}$	0,0894
3,218	2	0,0966	0	8	1	0,0955
3,201	7	0,0976	0	3	2	0,0979
3,026	2	0,1092	2	0	0	0,1096
2,948	5	0,1151	0	9	1	0,1150
			0	10	0	0,1150
2,943	5	0,1155	2	3	$\bar{1}$	0,1162
2,840	4	0,1240	2	4	$\bar{1}$	0,1243
2,813	5	0,1264	2	4	0	0,1280
2,766	3	0,1307	1	6	$\bar{2}$	0,1308
2,673	4	0,1400	1	0	2	0,1406
2,510	7	0,1587	2	1	1	0,1583
2,501	7	0,1599	1	4	2	0,1590
			2	7	0	0,1659
2,460	7	0,1652	0	12	0	0,1656
2,361	7	0,1794	2	8	$\bar{1}$	0,1795
2,297	1	0,1895	1	1	3	0,1873
2,252	5	0,1972	0	0	3	0,1971
2,190	4	0,2085	0	3	3	0,2074
2,165	5	0,2133	2	7	1	0,2134
2,140	5	0,2184	2	8	$\bar{2}$	0,2196
2,101	1	0,2265	2	10	0	0,2264
2,062	2	0,2352	3	2	$\bar{1}$	0,2347

Tabelle 2. Gitterparameter des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ (monoklin)

Werte aus Lit. ¹	Korrigierte Werte	
$a = 6,22 \text{ Å}$	$a = 6,29 \text{ Å}$	$\rho_{\text{exp.}} = 2,93 \text{ g/cm}^3$
$b = 29,29 \text{ Å}$	$b = 29,49 \text{ Å}$	$\rho_{\text{Röntg.}} = 2,87 \text{ g/cm}^3$
$c = 7,02 \text{ Å}$	$c = 7,00 \text{ Å}$	$N = 9$
$\beta = 105^\circ 14'$	$\beta = 105^\circ 9'$	

Das erste Verfahren zur Darstellung von Einkristallen des wasserfr. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ ging von Lösungen in *DMSO* aus, die nach Zugabe geringer Mengen Wasser sehr langsam von 100°C auf Zimmertemp. abgekühlt wurden.

Das zweite Verfahren, das wir heute ausschließlich verwenden, geht von wäbr. Lösungen aus, die im Temperaturbereich zwischen 100 und 55°C langsam abgekühlt werden. Dabei kristallisiert $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ in Form von Nadeln aus, die manchmal eine Länge von mehr als 2 cm aufweisen.

Die Kristalle des wasserfr. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ unterscheiden sich in ihrer Gestalt wesentlich von denen des Bariumazid-Monohydrates. Wasserfreies $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ kristallisiert bevorzugt in Form von 4kantigen Nadeln gegenüber 6kantigen Säulen beim Monohydrat. Der Unterschied zwischen beiden Kristallformen kann aus Abb. 2 erkannt werden.

Diese beiden Verfahren zur Darstellung wasserfr. $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ sind von Wichtigkeit, da es bisher nicht gelungen war, Einkristalle von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ herzustellen, und daher die meisten Daten nur mangelhaft bekannt sind.

Röntgenographische Untersuchungen

Einkristalle von Bariumazid, die nach dem eingangs erwähnten Verfahren dargestellt worden waren, wurden in einer Röntgen-Drehkristallkammer untersucht. Die Aufnahme bei Drehung des Kristalles um die $(h00)$ -Richtung ergab einen Identitätsabstand von $5,42 \text{ \AA}$, eine Aufnahme um $(0k0)$ einen Abstand von $4,39 \text{ \AA}$. Der Identitätsabstand auf der dritten Achse wurde mit $10,1\text{--}10,35 \text{ \AA}$ bestimmt, wenn der Achsenwinkel 68° betrug.

Zur weiteren Untersuchung des Bariumazides wurden Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren angefertigt. Die Aufnahmen ließen sich vollständig indizieren, wobei die in Tab. 3 angegebenen Werte erhalten wurden. Die zunächst bestimmte Elementarzelle wurde reduziert, wodurch sich der Achsenwinkel von $111^\circ 53'$ auf $99^\circ 45'$ verkürzte. In der Elementarzelle, die monokline Symmetrie zeigt, befinden sich 2 Formeleinheiten $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$. Die Zellenabmessungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

In Tab. 3 sind die Röntgeninterferenzen von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ zusammengestellt. Die Indizierung wurde mit den Daten für die reduzierte Zelle vorgenommen. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Q -Werten ($Q = 1/d^2$) kann als gut bezeichnet werden.

Bariumazid-Eineinhalbhydrat $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$

Darstellung der Präparate

Bei der Darstellung von Bariumazid-Monohydrat aus wäßriger Lösung war es aufgefallen, daß sich die Kristallgestalt merklich änderte, wenn der Kristallisationsprozeß bei Temperaturen unterhalb von etwa 10° C vorgenommen wurde. Während im Bereich zwischen 50 und 10° C sechsseitige Säulen von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ auskristallisieren, bilden sich bei tieferen Temperaturen plättchenförmige Kristalle, die meist vollkommen klar mit gut ausgebildeten Flächen kristallisieren (Abb. 3).

Die Wasserbestimmung dieser Präparate, die aus dem Gewichtsverlust nach Entwässerung im Vakuum über P_2O_5 ermittelt wurde, ergab einen Wert

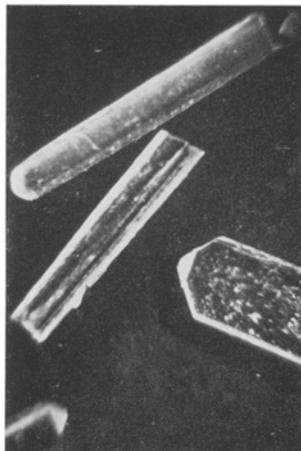


Abb. 2. Kristalle von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$;
Vergr. $\times 25$

Tabelle 3. Röntgeninterferenzen von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ (reduzierte Zelle)

$d, \text{Å}$	Int.	$Q_{\text{exp.}}$	$h \ k \ l$	$Q_{\text{ber.}}$
9,474	2	0,0112	0 0 1	0,0112
5,331	2	0,0352	1 0 0	0,0350
5,031	6	0,0395	1 0 $\bar{1}$	0,0395
4,729	7	0,0447	0 0 2	0,0447
4,351	3	0,0528	1 0 1	0,0529
3,985	10	0,0630	0 1 1	0,0631
3,393	6	0,0869	1 1 0	0,0869
3,274	2	0,0933	1 0 2	0,0931
3,153	3	0,1006	0 0 3	0,1006
3,078	7	0,1056	1 1 1	0,1048
2,943	2	0,1155	1 0 $\bar{3}$	0,1165
2,909	8	0,1182	1 1 $\bar{2}$	0,1182
2,693	4	0,1379	2 0 $\bar{1}$	0,1378
2,673	3	0,1400	2 0 0	0,1400
2,627	1	0,1449	1 1 2	0,1450
2,562	7	0,1523	0 1 3	0,1525
2,537	1	0,1554	1 0 3	0,1557
2,514	1	0,1582	2 0 $\bar{2}$	0,1579
2,468	2	0,1642	2 0 1	0,1646
2,366	1	0,1786	0 0 4	0,1789
2,295	4	0,1899	2 1 $\bar{1}$	0,1897
2,282	4	0,1820	2 1 0	0,1919
2,196	7	0,2074	0 2 0	0,2074
2,182	2	0,2100	1 1 3	0,2076
2,152	1	0,2159	2 0 2	0,2115
2,083	3	0,2305	2 1 1	0,2164
2,046	1	0,2389	0 1 4	0,2308
2,030	1	0,2427	1 1 $\bar{4}$	0,2390
2,013	1	0,2427	1 2 0	0,2424
2,013	4	0,2468	1 2 $\bar{1}$	0,2469
1,992	6	0,2520	2 1 $\bar{3}$	0,2523
1,961	3	0,2600	0 2 2	0,2521
1,952	3	0,2624	1 2 1	0,2603
1,942	1	0,2652	2 1 2	0,2634
1,893	2	0,2791	2 0 $\bar{4}$	0,2653
1,823	2	0,3009	0 0 5	0,2798
1,803	3	0,3076	2 0 3	0,2808
			1 2 2	0,3005
			0 2 3	0,3080

Tabelle 4. Gitterparameter des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ (monoklin)

Werte aus Einkristallaufnahmen	Reduzierte Zelle	
$a = 5,42 \text{ Å}$	$a = 5,42 \text{ Å}$	$\rho_{\text{exp.}} = 3,22 \text{ g/cm}^3$
$b = 4,39 \text{ Å}$	$b = 4,39 \text{ Å}$	$\rho_{\text{Röntg.}} = 3,25 \text{ g/cm}^3$
$c = 10,26 \text{ Å}$	$c = 9,59 \text{ Å}$	$N = 2$
$\beta = 111^\circ 53'$	$\beta = 99^\circ 45'$	

Tabelle 5. Röntgeninterferenzen von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (reduzierte Zelle)

$d, \text{Å}$	Int.	$Q_{\text{exp.}}$	$h \ k \ l$	$Q_{\text{ber.}}$
7,221	3	0,0192	0 0 2	0,0192
6,845	4	0,0213	1 0 $\bar{1}$	0,0213
6,555	7	0,0233	1 0 1	0,0232
4,912	7	0,0414	0 1 1	0,0414
4,150	7	0,0581	1 0 $\bar{3}$	0,0577
3,950	5	0,0641	1 0 3	0,0635
3,784	3	0,0698	2 0 0	0,0698
3,744	10	0,0713	1 1 $\bar{2}$	0,0713
3,638	9	0,0756	1 1 2	0,0752
3,602	2	0,0771	0 0 4	0,0767
3,425	1	0,0852	2 0 2	0,0851
2,977	7	0,1128	2 1 1	0,1131
2,681	6	0,1391	2 0 $\bar{4}$	0,1387
2,650	3	0,1424	1 0 5	0,1423
2,635	1	0,1440	2 1 $\bar{3}$	0,1437
2,613	5	0,1465	0 2 0	0,1464
2,544	7	0,1545	2 0 4	0,1544
2,527	10	0,1566	0 1 5	0,1565
2,428	5	0,1696	1 2 1	0,1696
2,406	2	0,1727	0 0 6	0,1727
2,288	9	0,1910	3 0 $\bar{3}$	0,1914
2,213	4	0,2042	1 2 $\bar{3}$	0,2041
2,200	6	0,2066	3 0 3	0,2090
2,181	6	0,2102	1 2 3	0,2099
2,150	7	0,2163	2 2 0	0,2162
2,126	3	0,2212	2 1 $\bar{5}$	0,2165
2,116	4	0,2232	1 1 $\bar{6}$	0,2209
2,079	2	0,2314	0 2 4	0,2232
2,072	3	0,2329	2 0 $\bar{6}$	0,2307
1,967	1	0,2585	2 2 2	0,2315
1,894	5	0,2788	1 1 6	0,2326
			1 0 7	0,2593
			1 2 $\bar{5}$	0,2789

Tabelle 6. Gitterparameter des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (monoklin)

Werte aus Einkristallaufnahmen	Reduzierte Zelle
$a = 7,567 \text{ Å}$	$a = 7,58 \text{ Å}$
$b = 5,225 \text{ Å}$	$b = 5,22 \text{ Å}$
$c = 16,68 \text{ Å}$	$c = 14,56 \text{ Å}$
$\beta = 120^\circ 1'$	$\beta = 93^\circ 5'$

von 1,5 Molen H_2O pro Mol $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$. An Luft zeigen die Kristalle bei Zimmertemp. nur eine sehr beschränkte Haltbarkeit und wandeln sich ziemlich schnell in das Monohydrat um. Bei dieser Entwässerung werden die Kristalle milchig trüb, so daß nach etwa einer Stunde durch Ausbildung einer Schicht an der

Oberfläche die glasige Transparenz verloren geht. Bei Temperaturen unter 0°C sind die Präparate über mehrere Tage beständig.

Röntgenographische Untersuchungen

Röntgen-Pulveraufnahmen des $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$, die mit einer *Guinier*-Kammer durchgeführt wurden, zeigten eine große Anzahl von Interferenzen, die verschieden waren von denen des wasserfreien Bariumazides und auch von denen des Monohydrates. Allerdings war es bisher nicht möglich, bedingt durch die relativ langen Belichtungszeiten (4 Stdn.), Aufnahmen ohne Beimischung von Bariumazid-Monohydrat zu erhalten. Die in Tab. 5 angeführten Röntgeninterferenzen waren trotzdem einwandfrei zu identifizieren. Es ist allerdings möglich, daß einige Linien, die etwa mit starken Interferenzen des Monohydrates koinzidieren, nicht registriert wurden. Dieser Umstand dürfte aber keinen Einfluß auf die weitere Auswertung haben.



Abb. 3. Kristalle von $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$; Vergr. $\times 25$

In der Folge wurden Einkristall-Drehaufnahmen durchgeführt. Da keine Tieftemperaturkammer zur Verfügung stand, mußte die Justierung und Belichtung innerhalb von 60–90 Min. durchgeführt werden. Die Auswertung der Aufnahmen ist in Tab. 6 zusammengestellt.

Die *c*-Achse wurde zunächst mit einem Winkel von 120° gegenüber der *a*-Achse angenommen. Diese im Kristallbau ausgezeichnete Richtung ermöglichte es eine Drehkristallaufnahme durchzuführen, wobei die 2., 4., 5. und 6. Ordnung der Schichtlinien ausgemessen wurde. Die so ermittelte Elementarzelle ließ sich reduzieren, wobei die in Tab. 6 angegebenen Daten erhalten wurden.

Die Indizierung der Pulveraufnahme mit den in Tab. 5 angegebenen Daten gelang für alle Interferenzen zufriedenstellend. Die in Tab. 5 angegebenen Indizes beziehen sich auf die reduzierte Zelle.

Diese Arbeit wurde durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gefördert.