Über die Kristallstrukturen von Bariumcyanamid

VON KARL-GUSTAV STRID *)

Inhaltsübersicht

Einkristalle von BaCN_2 , das aus BaCO_3 und HCN bei 650°C hergestellt wurde, wurden röntgenographisch untersucht. Die Struktur ist rhombisch mit $a = 8,60$, $b = 10,19$ und $c = 12,97$ Å, Symmetriegruppe $\text{Pn}2_1\text{a}$ oder Pnma . Eine zweite, bei niedrigerer Temperatur gebildete Modifikation von BaCN_2 ist ebenfalls rhombisch mit $a = 11,86$, $b = 20,54$ und $c = 7,45$ Å, Raumgruppe $\text{C}2\text{ca}$ oder Cmca ; sie läßt sich als pseudohexagonal beschreiben.

Summary

Single crystals of BaCN_2 , prepared from BaCO_3 and HCN at 650°C , were examined by x-ray methods. The crystal structure is orthorhombic with $a = 8.60$, $b = 10.19$ and $c = 12.97$ Å, symmetry group $\text{Pn}2_1\text{a}$ or Pnma . A second modification of BaCN_2 , formed at lower temperature, is also orthorhombic with $a = 11.86$, $b = 20.54$ and $c = 7.45$ Å, space group $\text{C}2\text{ca}$ or Cmca ; it can be described as pseudohexagonal.

Darstellung von BaCN_2

Zur Darstellung von Bariumcyanamid wurde Bariumcarbonat in einem elektrisch geheizten Rohrofen bei 550 – 880°C der Einwirkung von Ammoniak, HCN -Gas oder Dicyan ausgesetzt; ferner wurde auch Bariumoxid bei 750°C mit HCN -Gas behandelt. Die erhaltenen Präparate waren meistens weiß oder gelbweiß bis hellgrau. Ihr Stickstoffgehalt wurde nach KJELDHAHL bestimmt. Die höchsten Ausbeuten wurden bei der Reaktion mit Ammoniak erhalten, aber diese ergab keine für eine Röntgenuntersuchung geeigneten Kristalle. Bei 650°C wurden aus BaCO_3 und HCN kleine Einkristalle gebildet, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Die Dichte des erhaltenen Bariumcyanamids wurde mittels Wägung in Luft und in Benzol zu $3,1 \pm 0,3$ g/cm³ bestimmt.

Ergebnisse

Stabförmige, durchsichtige, fast farblose Einkristalle von etwa $0,2$ mm Länge und $0,05$ mm Durchmesser wurden röntgenographisch untersucht. Während der Drehung um die Stabachse wurden Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen der 0. bis 4. Schichtlinien mit $\text{CuK}\alpha$ - und der 0. bis 9. Schicht-

*) Neue Anschrift: Göteborg, Physikalisches Institut (Lehrstuhl Physik II) der Chalmersschen Technischen Hochschule.

linien mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vorgenommen. Die Kristalle erwiesen sich als rhombisch (LAUE-Gruppe mmm). Wegen der systematischen Auslöschungen muß die Raumgruppe $\text{Pn}2_1\text{a}$ (Nr. 33) oder Pnma (Nr. 62) sein, wobei die Stabachse b-Achse ist. Da alle Schichtlinien ungerader Ordnung von niedrigerer Intensität sind, scheint es, als ob die Struktur näherungsweise die Symmetrie $\text{Pc}2\text{a}$ (Nr. 32) oder Pcma (Nr. 55) mit der halben Länge der b-Achse erfülle. Die Symmetriegruppe wurde zu Pnma angenommen, und die unten gegebenen Lagen beziehen sich auf diese Gruppe.

Pulverbeugungsmuster wurden mittels einer GUINIER-Kamera mit getrocknetem Natriumchlorid als Eichsubstanz aufgenommen. Die Konstanten der Elementarzelle wurden bei 23°C zu $a = 8,596 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $b = 10,188 \pm 0,013 \text{ \AA}$, $c = 12,971 \pm 0,014 \text{ \AA}$ bestimmt. Mit 12 Formeleinheiten in der Zelle berechnet sich die Dichte zu $3,11 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

Die Berechnungen sind mit Hilfe der Programme von ABRAHAMSSON und Mitarbeitern¹⁾ vorgenommen worden. Aus einer 3-dimensionalen PATTERN-Synthese wurden die Lagen der Bariumionen gefunden. Eine FOURIER-Differenzsynthese zeigte nicht die Lagen der Cyanamidionen. Um diese zu finden, wurde eine Absorptionskorrektur vorgenommen und wurden die Bariumlagen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

Mit 8 Ba in 8d (x, y, z), $x = 0,0773$, $y = -0,0016$, $z = 0,1777$, und 4 Ba in 4c (x, 1/4, z), $x = 0,0608$, $z = 0,4614$, wurde der Unzuverlässigkeitsindex

$$R \equiv \Sigma ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{ber}}|| / \Sigma |F_{\text{obs}}|$$

zu 0,25 berechnet. Die Arbeit wird fortgesetzt um auch die Lagen der leichten Atome zu bestimmen.

Die Ultrarotabsorption des Bariumcyanamids wurde mittels eines Gitterspektrophotometers im Bereiche $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ (25 bis $2,5 \mu\text{m}$) gemessen. Das Absorptionsspektrum enthält eine starke Linie bei 1435 cm^{-1} , eine starke Doppellinie bei 2085 und 2115 cm^{-1} und eine schwächere Linie bei 3235 cm^{-1} . Die Doppellinie rührt wahrscheinlich von der asymmetrischen Schwingung Σ_u des Cyanamidions her.

VANNERBERG²⁾ hat bei niedrigerer Temperatur aus BaCO_3 und HCN eine zweite rhombische Modifikation von Bariumcyanamid hergestellt und davon Dreh- und WEISSENBERG-Aufnahmen gemacht. Diese Aufnahmen wurden ausgemessen, und mit der Berechnungsarbeit ist kürzlich begonnen worden. Die Struktur erfüllt die Raumgruppe $\text{C}2\text{ca}$ (Nr. 41) oder Cmca (Nr. 64) mit $a = 11,86 \text{ \AA}$, $b = 20,54 \text{ \AA}$, $c = 7,45 \text{ \AA}$ und enthält 16 Formeleinheiten je Einheitszelle. Da das Achsenverhältnis $b:a = \sqrt[3]{3}:1$ ist, läßt sich die Struk-

¹⁾ S. ABRAHAMSSON, S. ALEBY, K. LARSSON, B. NILSSON, K. SELIN u. A. WESTERDAHL, Acta chem. scand. **19**, 758 (1965).

²⁾ N.-G. VANNERBERG, Persönliche Mitteilung (1966).

tur als pseudohexagonal mit der Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186), $P\bar{6}2c$ (Nr. 190) oder $P6_3/mmc$ (Nr. 194) und mit 8 Formeleinheiten je Zelle beschreiben. Die Struktur scheint der des Strontiumcyanamids³⁾ ähnlich zu sein.

Unsere Untersuchungen der Cyanamidverbindungen von zweiwertigen Metallen werden fortgesetzt.

Herrn Dozenten Dr. NILS-GÖSTA VANNERBERG danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Für die zahlreichen Hilfeleistungen bei der präparativen Arbeit und bei den röntgenographischen Aufnahmen bin ich Frau Stud. phil. ELISE HALLOFF, geb. FELLBORN, sehr zu Dank verpflichtet.

³⁾ K.-G. STRID u. N.-G. VANNERBERG, *Naturwissenschaften* **52**, 258 (1965); K.-G. STRID u. N.-G. VANNERBERG, *Acta chem. scand.* **20**, 1064 (1966).

Göteborg (Schweden), Institut für Anorganische Chemie der Chalmerschen Technischen Hochschule und der Kgl. Universität Göteborg.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1967.