

Die Struktur derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5° K stabil ist.

Von L. Vegard in Oslo.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1929.)

Die röntgenometrische Bestimmung der Struktur von α -Stickstoff ergibt eine kubische Zelle von der Seitenlänge $a = 5,66 \text{ \AA}$ und ein ausgeprägtes Molekülgitter nach Raumgruppe T^4 . Der Zentralabstand der Atome im Molekülelement $1,068 \text{ \AA}$ stimmt mit demjenigen für gasförmige Moleküle $1,10 \text{ \AA}$ gut überein. Die aus dem α -System bestimmte Trennungsenergie der Gittermoleküle $11,2 \text{ Volt}$ ist annähernd gleich derjenigen des Gasmoleküls $11,6 \text{ Volt}$.

§ 1. Einleitung. Die Entdeckung* des sehr interessanten Leuchtens, das von festem Stickstoff bei Anregung mit elektrischen Strahlen emittiert wird, hat weiter zu der Entdeckung von einer großen Zahl von Spektren geführt**. Die Mehrzahl der Linien dieser Spektren läßt sich zu Serien oder Seriensystemen von einer früher unbekannten Form von Bandenspektren zusammenfassen, die dadurch charakterisiert sind, daß sie durch ein Zusammenwirken von Elektronenübergängen mit Kernschwingungen zustandekommen. Sie bilden also Bandenspektren, die von der Wirkung der Molekülrotation befreit sind.

Wie in früheren Arbeiten*** nachgewiesen ist, besitzen die Oszillationsterme für festen Stickstoff mit denjenigen des gasförmigen Stickstoffs viel Ähnlichkeit. Die Terme für festen Stickstoff ergaben für die Trennungsenergien Werte von etwa derselben Größe, wie man sie für den gasförmigen Stickstoff gefunden hatte.

Dies führte mich zu der Auffassung, daß der feste Stickstoff ein „Molekulargitter“**** besitzen dürfte.

Indessen war es nicht gelungen, die Kristallstruktur des festen Stickstoffs zu bestimmen, und für die Deutung der Lichterscheinungen ergab sich die Feststellung der Atomanordnung für die beiden Modifikationen des festen Stickstoffs als auch für andere verfestigte Gase und ihre Mischungen als eine sehr wichtige Aufgabe.

* L. Vegard, Kon. Akad. van Wet. Amsterdam **27**, 11, 1924.

** Derselbe, Comm. Leiden Nr. 168d und 175. Suppl. Nr. 59; L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 173d und 183.

*** L. Vegard, Über die physikalische Deutung der Bandenspektren, die im Leuchten verfestigter Gase auftreten. Det Norske Vid. Akad. Skr. **I**, Nr. 3, 1926; Ann. d. Phys. **19**, 377, 1926; Comm. Leiden Suppl. Nr. 59, 1926; Die Naturwissensch. **15**, 438, 1927.

**** Die Naturwissensch. **15**, 441, 1927.

Untersuchungen in dieser Richtung sind schon seit mehreren Jahren von verschiedenen Forschern angefangen. So haben J. De Smidt und W. H. Keesom an dem Leidener Laboratorium die Struktur von festem CO_2 und N_2O bestimmt*.

Später haben die beiden Forscher** und unabhängig von ihnen F. Simon und Clara von Simson*** die Struktur des festen Argons feststellen können.

In ihrer letzten Arbeit teilen De Smidt und Keesom mit, daß sie auch eine Strukturbestimmung von Stickstoff und Sauerstoff in Angriff genommen haben, daß es ihnen aber nicht gelungen ist, eine Deutung der Linien auf dem Debye-Scherrer-Diagramm durchzuführen.

Wegen der erwähnten Bedeutung der Strukturbestimmungen für die Lumineszenzphänomene haben wir auch in unserem Institut in Oslo derartige Untersuchungen angefangen. Was uns in dieser Verbindung natürlich in erster Linie interessierte, war die unterhalb $35,5^\circ\text{K}$ stabile Form des Stickstoffs, welche die besonders große Lumineszenzfähigkeit besitzt.

Wie schon in einigen früheren vorläufigen Mitteilungen**** hervorgehoben, ist es uns jetzt gelungen, die Struktur der erwähnten Form des festen Stickstoffs zu bestimmen, sowohl in bezug auf Größe und Form der Elementarzelle als auch in bezug auf die Anordnung der Atome innerhalb der Zelle.

Dieser Aufsatz beabsichtigt, eine ausführlichere Beschreibung dieser Untersuchungen und Resultate zu geben.

§ 2. Apparatur und Versuchsverfahren. Für kryogene Arbeiten dieser Art steht uns eine Anlage für Herstellung von flüssiger Luft und Wasserstoff zur Verfügung. Für die Untersuchungen über die Kristallstruktur verfestigter Gase haben wir eine Apparatur gebaut, die sich recht nahe derjenigen anschließt, die wir bei den Lichtemissionsarbeiten verwendet haben.

Die Einrichtung der Apparatur wird aus Fig. 1 ersichtlich. Sie besteht aus zwei Hauptteilen, dem Vakuumgefäß für die Kühlflüssigkeiten (A) und der Röntgenkamera (B), die wesentlich nach dem Prinzip von Debye-Scherrer gebaut ist.

* J. De Smidt und W. H. Keesom, Comm. Leiden Suppl. Nr. 53a, 1924.

** Comm. Leiden Nr. 178b, 1925.

*** ZS. f. Phys. 25, 160, 1924.

**** L. Vegard, Die Naturwissensch. 17, 543 und 672, 1929; Nature, 17. und 31. August 1929.

Das Gefäß für die Kühlflüssigkeiten ist ganz aus Metall gebaut und besteht aus einem inneren Vakuumbehälter für flüssigen Wasserstoff und einem äußeren für flüssige Luft. Das Kühlgefäß ist genau in derselben Weise wie die bei den Lichterregungsversuchen verwendeten gebaut worden, und eine genauere Beschreibung wird in Verbindung mit diesen Versuchen gegeben werden. Wir können auch auf die schon veröffentlichten Arbeiten hinweisen*.

Die Röntgenkamera ist durch einen Schliff an dem Kühlgefäß befestigt.

Die Kamera ist luftdicht gemacht und wird vor dem Versuch sorgfältig evakuiert. Das zu untersuchende Gas wird in passender Menge durch das Rohr (10) eingelassen und schlägt sich auf das gekühlte Silberstäbchen (2) in fester Form nieder. Der dicke

Kupferstab (1) steht mit seinem oberen Ende in direkter Berührung mit dem flüssigen Wasserstoff, und am unteren Ende ist das Silberstäbchen angeschraubt.

Da eine Füllung mit Wasserstoff etwa 24 Stunden dauert, ist die Wärmezufuhr sehr gering, und eine einfache Rechnung zeigt, daß die Temperatursteigerung den Kupferstab entlang verschwindend klein ist. Die Temperatur des Silberstäbchens kann deshalb für unseren Zweck als identisch mit derjenigen des flüssigen Wasserstoffs angesehen werden.

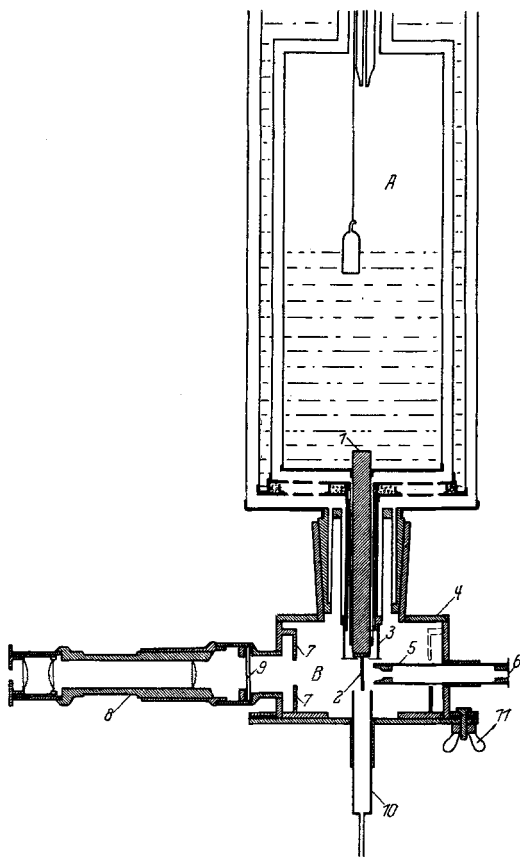


Fig. 1.

* Vgl. L. Vegard und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 186.

Ein passendes Röntgenstrahlbündel wurde durch zwei in einem Messingrohr angebrachte Spaltöffnungen (5) und (6) abgegrenzt.

An einem Seitenrohr durch die Glasplatte (9) ist luftdicht abgesperrt ein Mikroskop mit Okularskale (8) angebracht, mit dessen Hilfe man die Dicke der gefrorenen Schicht auf dem Silberstäbchen beobachten und messen kann.

Am unteren abnehmbaren Deckel ist ein Zylinder (7) befestigt, an dessen Außenwand der Film angebracht und mit Gummistricken festgehalten wird.

Als Strahlungsquelle diente ein Ionenrohr mit Fe-Antikathode ($K_{\alpha} = 1,993 \text{ \AA}$).

Um die für die Bestimmung der Ablenkungswinkel nötigen Konstanten und Korrekturen zu bestimmen, wurden zuerst Aufnahmen des



Fig. 2.

Silberstäbchens bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Mit Kenntnis der Dicke der gefrorenen Schicht konnte man daraus die für die Aufnahmen des verfestigten Gases geltenden Korrekturen recht genau schätzen.

Wir haben zwei Aufnahmen, die sehr intensive Röntgendiagramme von festem Stickstoff geben, gemacht. Die Expositionszeiten waren 12 und 10 Stunden. Die eine Aufnahme ist in Fig. 2 reproduziert.

Die körnige Struktur der Linien zeigt, daß die einzelnen Kristalle eine recht merkliche Größe erreichen. Auf dem Film sind auch einige schwache Silberlinien bemerkbar. Wegen ihrer größeren Homogenität sind sie aber von den übrigen Linien leicht trennbar.

§ 3. Die Deutung des Röntgendiagramms und die Bestimmung der Elementarzelle. Man steht hier der recht schwierigen Aufgabe gegenüber, auf Grundlage des Röntgendiagramms die Elementarzelle ohne irgendwelche Kenntnis des Kristallsystems aufzusuchen.

Die nicht allzu große Liniendichte deutet darauf hin, daß fester Stickstoff in einem System von recht hoher Symmetrie kristallisiert.

Nachdem wir — unter Verwendung der graphischen Methode von Hull und Davey — Elementarzellen des kubischen, tetragonalen, trigonalen, hexagonalen und rhombischen Systems vergebens versucht hatten, gelang es uns schließlich, die Linien durch eine kubische Zelle zu inter-

pretieren. Zuerst brauchten wir dazu eine Elementarzelle mit der Seitenlänge 11,3 Å.

Bei dieser Deutung entsprachen sämtliche Linien, mit Ausnahme von zweien, Reflexionen mit geraden Indizes. Eine nähere Betrachtung des Röntgendiagramms zeigte aber, daß die beiden Linien als falsche Dublette, welche bei der verwendeten Versuchsanordnung für kleine Ablenkungswinkel entstehen, anzusehen sind. Diese Dublette entstehen dadurch, daß das innere Silberstäbchen die Strahlen abschirmt, während für geringe Ablenkungswinkel Reflexionen von der Kristallschicht auf beiden Seiten des Stäbchens stattfinden und bis zum Film gelangen.

Nachdem der Ursprung dieser Linien erkannt war, konnten wir das ganze Spektrum mit einer Elementarzelle von der halben Seitenlänge deuten.

Die Dichte des festen Stickstoffs bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (— 252° C) beträgt nach Dewar 1,0265.

Unser endgültiger Wert für die Seitenlänge des Elementarwürfels ist

$$a = 5,66 \text{ Å},$$

und für die Zahl (n) der Atome in der Zelle findet man

$$n = \frac{1.0265}{14} a^3 N = 8.$$

In Tabelle 1 sind die beobachteten Linien, welche K_α -Reflexionen von festem Stickstoff entsprechen, angegeben. Die erste Spalte enthält die aus dem Film berechneten Werte von $\sin^2 \varphi$. Die zweite Spalte enthält die Werte von $\frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2 \varphi$, welche bei richtiger Deutung mit den in der dritten Spalte gegebenen Werten von Σh^2 identisch sein sollen. Wie wir sehen, stimmen die Zahlen der zweiten und dritten Spalte innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Die vierte Spalte enthält die Indizes $h_1 h_2 h_3$ der beobachteten Linien; die fünfte gilt beobachteten Intensitäten, wie sie von dem Röntgendiagramm geschätzt sind.

§ 4. Die Bestimmung der Raumgruppe und die Atomlagen. Bei der Feststellung der Raumgruppe und der Anordnung der Atome haben wir die Intensitäten (I) nach der folgenden Formel berechnet:

$$J = \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin^2 \varphi} \nu \cdot S^2. \quad (1)$$

ν ist der Häufigkeitsfaktor und S die Strukturamplitude.

$$S^2 = S_1^2 + S_n^2,$$

Tabelle 1. $a = 5,66 \text{ \AA}$. Fe K_α -Strahlung $\lambda = 1,993 \text{ \AA}$, $\frac{4a^2}{\lambda^2} = 34,40$.

$\sin^2 \varphi \cdot 10^4$	$\frac{4 a^2}{\lambda^2} \sin^2 \varphi$	Σh^2	$h \ k \ l$	Beob. Int.	Ber. Int.	Anmerkung
582	2,00	2	1 1 0	20	3	$+ K_\beta$
870	2,98	3	1 1 1	150	150	
1160	3,97	4	2 0 0	100	80	
1444	4,97	5	2 1 0	20	16	
1743	5,99	6	2 1 1	25	17	
2324	7,98	8	2 2 0	75	62	
2618	8,99	9	3 0 0	20	6	
			2 1 1			
2908	10,00	10	3 1 0	3	1	
3200	11,00	11	3 1 1	60	30	
3492	12,00	12	2 2 2	15	8	
3780	12,99	13	3 2 0	30	14	
4075	13,99	14	3 2 1	50	23	
4670	16,02	16	4 0 0	2	1	
4941	16,98	17	4 1 0	30	14	
5235	17,98	18	4 1 1	15	7	
			3 3 0			
5534	18,99	19	3 3 1	15	6	
5810	19,97	20	4 2 0	5	3	
6145	21,05	21	4 2 1	5	5	
6405	22,00	22	3 3 2	15	4	
6950	23,90	24	4 2 2	10	4	
7285	24,99	25	4 3 0	35	17	
			5 0 0			
7580	26,00	26	4 3 1	50	34	
			5 1 0			
8455	28,97	29	4 3 2	60	32	
			5 2 0			
8710	29,95	30	5 2 1	40	17	
9305	31,98	32	4 4 0	20	5	

wo

$$\left. \begin{aligned} S_I &= \sum_m F \cos 2\pi (x_m h + y_m k + z_m l), \\ S_{II} &= \sum_m F \sin 2\pi (x_m h + y_m k + z_m l). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Da es für uns genügt, die typische relative Intensitätsverteilung festzustellen, und da alle Atome identisch sind, können wir $F = 1$ setzen.

Die Indizes, welche den beobachteten Linien entsprechen, erfüllen nicht die Bedingungen für das flächenzentrierte und raumzentrierte Gitter.

Es gibt im ganzen 15 Raumgruppen, welche Gitter des nicht flächenzentrierten oder raumzentrierten Typus geben müssen. Von diesen sind alle diejenigen zu verwerfen, welche Ausscheidung von beobachteten Linien verlangen, und es bleiben die folgenden Raumgruppen für nähere Untersuchung übrig:

$$T^1 T^4 T_h^1 T_d^1 O^1 O^2 O_h^1.$$

Um die Wahl zwischen diesen sieben Gruppen zu treffen, bemerken wir zuerst, daß auf dem Film keine Spur der Linie (100) zu beobachten ist. Die entsprechende Strukturamplitude muß also entweder 0 oder sehr klein sein.

Die Raumgruppen T^4 und O^2 geben $S(100) \equiv 0$.

Die übrigen fünf Gruppen geben nur einen Parameter, der durch die Bedingung [$S(100)$ sehr klein] annähernd bestimmt ist. Aber mit dem so festgelegten Parameter können die fünf Raumgruppen nicht die übrige Intensitätsverteilung geben.

Es bleiben also nur die Raumgruppen T^4 und O^2 übrig.

Raumgruppe O^2 . Von den möglichen Anordnungen kommen nur $8d$ (nach Wyckoff) in Betracht, weil die übrigen $S(111) \equiv 0$ geben. Sollen ferner, wie die Beobachtungen verlangen, $S(200)$, $S(111)$, $S(220)$ groß und $S(400)$ klein sein, so muß der Parameter für die Anordnung $8d$ etwa 62 bis 73° betragen, aber dies hat zur Folge, daß die schwache Linie $S(330)$ sehr stark sein müßte. Die Raumgruppe O^2 ist also nicht die richtige.

Die einzige mögliche Raumgruppe ist deshalb T^4 , und diese Gruppe gibt nur eine mögliche Anordnung, nämlich $2.4f$ (Wyckoff). Die Koordinaten der acht Stickstoffatome sind:

$$[u, u, u], \quad [u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}], \quad [\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u], \quad [\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}],$$

und für die vier übrigen Atome haben wir dieselben Ausdrücke, wenn wir den Parameter u mit v vertauschen.

Setzen wir

$$\alpha = 2\pi u,$$

$$\beta = 2\pi v,$$

so ergeben sich für die Strukturfaktoren S_I und S_{II} Ausdrücke, die man einfach aus den Gleichungen (2) ableitet:

$$\left. \begin{aligned} S_I = & \cos(h+k+l)\alpha + \cos(h+k)\pi + \alpha(h-k-l), \\ & \cos(k+l)\pi + \alpha(k-l-h), \\ & \cos(l+h)\pi + \alpha(l-h-k), \\ & + \quad - \quad \quad \quad \beta + \quad - \quad \quad - \quad + \beta - \quad \quad - \\ & \quad \quad \quad - \quad \quad \quad \quad \quad \quad - \quad + \beta - \quad \quad - \\ & \quad \quad \quad - \quad \quad \quad \quad \quad \quad - \quad + \beta - \quad \quad - \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Um den Ausdruck für S_{II} zu bekommen, hat man nur \cos mit \sin zu vertauschen.

Um die richtigen Parameterwerte zu finden, ist es vorteilhaft, α und β als rechtwinklige Koordinaten einer Ebene zu betrachten.

Die Methode der Parameterbestimmung besteht darin, daß man mit Hilfe der Intensitätsverteilung den Bereich dieser Ebene, wo die richtigen Parameterwerte liegen, allmählich abgrenzt.

Der in Frage kommende Bereich ist durch die vier Linien $\alpha = \pm 180^\circ$, $\beta = \pm 180^\circ$ begrenzt. Eine weitere Begrenzung bekommt man dadurch, daß S_I und S_{II} in bezug auf die Linien $\alpha \pm \beta = 0$ und $\beta \pm \alpha = 180^\circ$ symmetrisch sind.

Man braucht nur den Bereich zwischen den vier Linien $\alpha - \beta = 0$, $\alpha + \beta = 0$, $\alpha + \beta = 180^\circ$, $\beta - \alpha = 180^\circ$ zu berücksichtigen (s. Fig. 3).

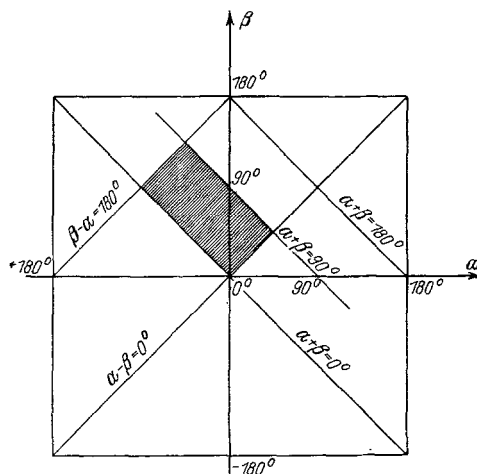


Fig. 3.

Nun kann man weiter zeigen, daß die Intensität sich nicht ändert, wenn man (α, β) mit $(90 - \beta, 90 - \alpha)$ vertauscht, oder die gerade Linie $\alpha + \beta = 90^\circ$ ist Symmetrielinie für die resultierende Intensität.

Wird in $S_{\alpha\beta}(hkl)$ α durch $90 - \beta$ und β durch $90 - \alpha$ substituiert, so bekommt man $S_{\alpha\beta}(h\bar{l}k)$. Da indessen die Reflexionen von (hkl) und $(h\bar{l}k)$ zusammenfallen, bewirkt die Substitution keine Änderung der Gesamtintensität.

Der Punkt in der (α, β) -Ebene, welcher die richtigen Parameterwerte gibt, ist innerhalb des schraffierten Rechtecks (Fig. 3) zu suchen.

Dieser rechteckige Bereich ist in größerem Maßstabe in Fig. 4 gezeichnet. Der Zentralabstand zwischen den beiden Atomen auf einer der trigonalen Achsen ist:

$$d = a\sqrt{3}(u - v) = \frac{a\sqrt{3}}{2\pi}(\alpha - \beta). \quad (4)$$

Auf den Linien $\alpha - \beta = \text{const}$ ist also der Zentralabstand konstant. In Fig. 4 sind einige derartige Linien für $d = 1, 2, 3$ und 4 \AA punktiert eingezeichnet.

Wäre nun das Gitter als irgendeine Kugelpackung von Atomen aufzufassen, so könnte man aus der Dichte einen durchschnittlichen Zentralabstand (d_m) schätzungsweise berechnen, indem man eine Anordnung in einem einfachen kubischen Gitter annimmt. Man findet

$$d_m = \frac{1}{2} a = 2,83 \text{ \AA}.$$

Hätte man irgendeine Kugelpackung von Atomen, so könnte der gesuchte Punkt nicht weit von der Linie

$$\alpha - \beta = \frac{2\pi d_m}{a\sqrt{3}}$$

entfernt sein.

Findet man deshalb einen Zentralabstand d , der viel kleiner ist als d_m , so bedeutet

dies, daß man ein Molekülgitter vor sich hat, wo die beiden Atome auf derselben trigonalen Achse ein molekulares Element bilden.

Um den Wertebereich von α, β noch weiter zu beschränken, müssen wir die Intensitätsverteilung zu Hilfe nehmen.

Die beobachtete Intensitätsverteilung ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Man bemerkt sofort, daß die Linien (111) und (200) sehr stark sind, und da für diese Ebenen der Häufigkeitsfaktor ν klein ist, müssen die Strukturfaktoren $S^2(111)$ und $S^2(200)$ verhältnismäßig sehr groß sein.

$S^2(111)$ verschwindet auf der Linie $\beta - \alpha = 180^\circ$ und hat einen größten Wert auf der Linie $\alpha = \beta$, wo also die Atomzentren zusammenfallen. Auf gewissen Kurven von der Form CD (Fig. 4) ist $S^2(111)$ const und wird größer in der Richtung von OR . Aus der großen Intensität von (111) ist zu schließen, daß der gesuchte Punkt in dem Bereich $CDRO$ zu suchen ist.

$S^2(200)$ ist ein Maximum für die Punkte (00) und $(-90, 90)$ und ist 0 auf den Linien $\beta \pm \alpha = 90$ (OR und ST , Fig. 4). Auf den Kurven AB und $A'B'$ ist $S^2(200)$ const und der Wert wächst in der Richtung von O bzw. P .

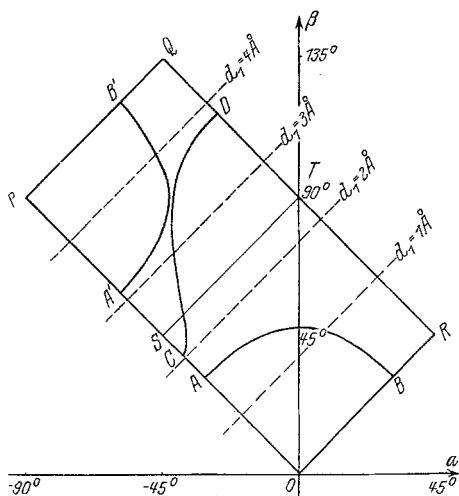


Fig. 4.

Nun kann man sich durch Überschlagsrechnungen leicht davon überzeugen, daß der gesuchte Punkt in den Bereichen OAB oder $PA'B$ liegen muß. Der letztere Bereich aber liegt außerhalb des von der $S^2(111)$ -Bedingung bestimmten Bereichs $CDOR$. Der gesuchte Punkt ist also im Bereich OAB gelegen.

In dieser Weise fährt man fort, indem man aus den beobachteten Intensitäten den Bereich in der $(\alpha\beta)$ -Ebene immer mehr abgrenzt. Zuletzt

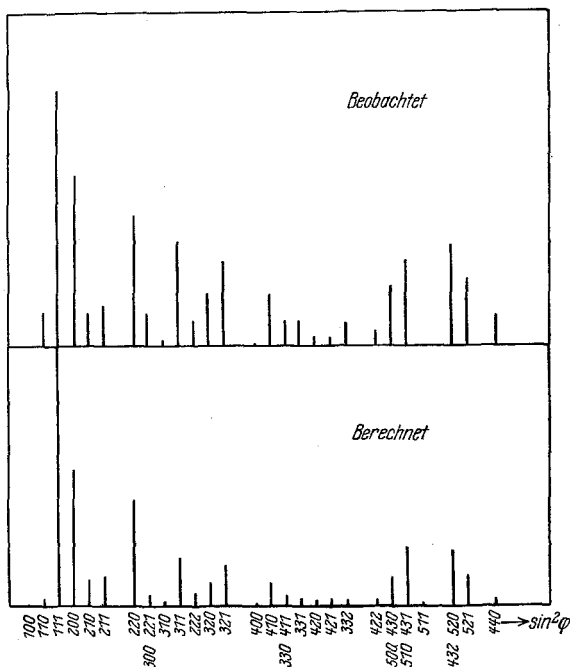


Fig. 5.

findet man einen engen Bereich um einen Punkt, der in befriedigender Weise die typische Intensitätsverteilung wiedergibt.

Die Koordinaten, welche wir für die endgültigen Intensitätsberechnungen zugrunde gelegt haben, sind

$$\alpha = -14^\circ \quad \beta = 25^\circ \quad \text{oder} \quad u = -0,039 \quad v = 0,0695.$$

Die mit Hilfe dieser Parameterwerte berechnete Intensitätsverteilung ist in Tabelle 1 gegeben und in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Ein Blick auf die Fig. 5 ergibt sofort, daß die Übereinstimmung zwischen der beobachteten und berechneten Intensitätsverteilung eine befriedigende ist. Für den Zentralabstand zwischen den beiden Atomen

auf derselben trigonalen Achse in der Elementarzelle findet man aus Gleichung (4)

$$d = 1,065 \text{ \AA}.$$

Dieser Zentralabstand ist sehr viel geringer als der berechnete „durchschnittliche“ Zentralabstand des Atoms.

In Übereinstimmung mit dem, was wir aus den Bandenspektren vermutet haben, hat die α -Form des festen Stickstoffs ein ausgeprägtes Molekülgitter.

Wäre die Bedingung $\alpha + \beta = 0$ erfüllt, so würde dies bedeuten, daß die Molekülzentren flächenzentriert angeordnet wären, oder falls man die Moleküle als Kugeln auffassen würde, wäre die Struktur einfach als eine dichteste Kugelpackung von Molekülen anzusehen. Nun gilt die Bedingung nicht streng, aber wohl annähernd, indem der Parameter des Molekülzentrums $\frac{u+v}{2} = 0,015$ beträgt.

Die Struktur kann deshalb nur annähernd als eine dichteste Packung von Molekülen angesehen werden. Die Anordnung der molekularen Strukturelemente ist in Fig. 6 veranschaulicht.

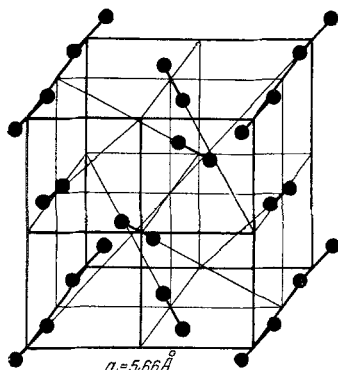


Fig. 6.

Der Abstand zwischen Atomen von zwei Nachbarmolekülen ist viel größer als der Zentralabstand der beiden Atome im Molekül. Der Abstand der Molekülzentren beträgt etwa $4,0 \text{ \AA}$. Der kleinste Abstand der Atomzentren von zwei Molekülen, welche zwei Nachbarmolekülen angehörten, ist $3,44$, also mehr als dreimal so groß wie der Zentralabstand der Atome im molekularen Strukturelement.

Die gefundene Struktur hat viel Ähnlichkeit mit derjenigen von NaClO_3 und NaBrO_3 und von N_2O und CO_2 .

Von Interesse in dieser Verbindung ist die Tatsache, daß NaClO_3 optisch aktiv ist und auch eine anomale Doppelbrechung zeigt. Wegen der Ähnlichkeit der Atomanordnung wäre zu erwarten, daß auch fester Stickstoff ähnliche optische Eigenschaften besitzen dürfte. In der Tat finden D. Vorländer und W. H. Keesom*, daß fester Stickstoff eine äußerst geringe Doppelbrechung zeigt. Es ist jedoch nicht klar, ob ihre

* D. Vorländer und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 182c, 1926.

Beobachtungen sich auch auf die hier betrachtete α -Form des festen Stickstoffs beziehen.

§ 5. Vergleich des gefundenen Molekülgitters mit den Molekülen von gasförmigem Stickstoff. Es tritt nun die wichtige Frage auf, wie die molekularen Strukturelemente des Kristallgitters sich zu den gasförmigen Molekülen verhalten.

Unter den Größen, welche die Moleküle charakterisieren, befinden sich in erster Linie Zentralabstand und Trennungsenergie der beiden Atome.

Sichere Werte für den Zentralabstand der Atome im gasförmigen Stickstoffmolekül kann man jetzt einer kürzlich erschienenen Arbeit von Rasetti über den Ramaneffekt* entnehmen.

Für das Trägheitsmoment des normalen Stickstoffmoleküls findet er

$$J_0 = 14,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-40}.$$

Hieraus berechnet man den Zentralabstand

$$d = 1,10 \text{ \AA}.$$

Für die molekularen Gitterelemente ergab die Röntgenanalyse

$$d = 1,065 \text{ \AA}.$$

Wenn man die möglichen Fehler bei den Bestimmungen beider Zahlen berücksichtigt, gelangt man für die untersuchte Form des festen Stickstoffs zu dem Schluß:

Innerhalb der Meßfehler ist der Zentralabstand der Atome des Stickstoffmoleküls im kristallinen und gasförmigen Zustand derselbe.

Diese Übereinstimmung gibt uns auch eine interessante Bestätigung für die Richtigkeit des gefundenen Kristallgitters, denn der Aufbau und die Abmessungen des Gitters wurden ausschließlich aus den röntgenometrischen Daten gewonnen, und wir wurden sozusagen durch die Röntgen-
daten gezwungen, den geringen Atomabstand anzunehmen. Erst später fanden wir den entsprechenden Wert für den molekularen Stickstoff.

Wie ich in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit** über die Oszillations-
banden des festen Stickstoffs erwähnt habe, kann man aus dem oszillato-
rischen Grundterm des sogenannten ε -Systems eine für das oszillierende
System charakteristische Trennungsenergie berechnen. Wegen der funda-
mentalrolle dieses Grundterms und aus anderen Gründen darf man
annehmen, daß man es hier mit Oszillationen der Atome in den normalen
Molekularelementen des Kristallgitters zu tun hat.

* F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. 15, 515, 1929.

** Erscheint bald in Comm. Leiden für 1929.

Aus der Termfunktion findet man für die Trennungsenergie

$$W_d = 11,2 \text{ Volt.}$$

In dem von R. Mecke kürzlich geschriebenen Abschnitt über Bandenspektren (Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 557) ist die Trennungsenergie des neutralen Stickstoffmoleküls zu $11,6 \pm 0,2$ Volt angegeben.

Wir sehen also, daß die aus dem Grundterm des ε -Systems des festen Stickstoffs bestimmte Trennungsenergie innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des normalen Stickstoffmoleküls übereinstimmt.

Auf der Grundlage der gefundenen Tatsache, daß der feste Stickstoff eine Molekülstruktur hat, wo der Zentralabstand der beiden Atome im Molekül denselben Wert wie für gasförmigen Stickstoff hat, darf man wohl den Schluß ziehen, daß der Grundterm des ε -Systems sich auf die Schwingungen der Atome in dem normalen molekularen Strukturelement in der Richtung der molekularen Achse bezieht; zweitens, daß die molekulare Trennungsenergie im festen Stickstoff innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des gasförmigen Stickstoffmoleküls identisch ist.

Hierdurch erklärt sich auch die Tatsache, daß die Oszillationsterme des festen Stickstoffs mit denjenigen des gasförmigen Stickstoffs in mehreren Fällen annähernd zusammenfallen.

Zusammenfassung.

1. Die Identifizierung der Linien auf den Debye-Scherreraufnahmen führt zu dem Ergebnis, daß der feste Stickstoff unterhalb $35,5^\circ \text{ K}$ im kubischen System kristallisiert. Der Elementarwürfel hat eine Seitenlänge von $5,66 \text{ \AA}$ und enthält 8 Atome.

2. Eine systematische Diskussion der Raumgruppen in bezug auf Intensitätsverteilung im Röntgenspektrum ergibt, daß nur die Raumgruppe T^4 in Frage kommen kann, und diese erweist sich als die richtige.

3. Der feste Stickstoff unterhalb $35,5 \text{ K}$ hat eine ausgeprägte Molekülstruktur. Die molekularen Achsen fallen mit den trigonalen Achsen, die für die Raumgruppe T^4 charakteristisch sind, zusammen. Der Abstand zwischen den beiden Atomen im Molekül beträgt $1,065 \text{ \AA}$.

Aus dem von Rasetti aus dem Ramaneffekt bestimmten Trägheitsmoment für das normale Stickstoffmolekül berechnet man den Zentralabstand $1,10 \text{ \AA}$.

Der Zentralabstand der Atome im molekularen Element im festen Zustand ist innerhalb der Messungsfehler mit demjenigen des Moleküls im Gaszustand identisch.

4. Die aus dem Grundterm des ε -Systems berechnete Trennungsenergie beträgt 11,2 Volt. Die aus den Gasspektren für das normale Gasmolekül gefundene beträgt 11,6 Volt. Der Grundterm des ε -Systems gehört dem normalen Zustand an, und die Trennungsenergie der molekularen Elemente im Kristall ist innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des Gasmoleküls identisch.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mich die Herren Sigurd Stensholt und Einar Tönsberg bei den Experimenten und Herr Alf Maurstad bei den Strukturbestimmungen in ausgezeichnete Weise unterstützt und ich möchte hierdurch dafür meinen besten Dank zum Ausdruck bringen.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität.
