

mated limits of error, but the  $B$  factors may possess other sources of error not apparent in a least-squares analysis (see § 4).

We have shown that it is possible to measure neutron structure factors with an estimated error not larger than  $\frac{1}{2}\%$ . It is tedious to do this – the  $F_{\text{obs}}$ 's represent the mean of twelve independent measurements of the  $hkl$  variants – but it is not particularly difficult.

The results demonstrate the presence of anharmonic effects and their dependence on the index-product. Further points in the theory can only be verified by taking measurements over a range of temperatures. It is more profitable to do this on other fluorite-type systems, such as  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  and  $\text{CaF}_2$ , where the scattering length ratio (anion *versus* cation) is more favorable: neutron studies of these crystals will be reported separately.

*Acta Cryst.* (1968). B24, 122

## Der Beitrag der thermisch diffusen Streustrahlung zur Intensität der Röntgeninterferenzen und die Elektronendichteverteilung im NaCl

VON S. GÖTTLICHER

*Lehrstuhl für Strukturforschung, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Deutschland*

(Eingegangen am 10. August 1967)

The intensities of the X-ray-reflexions from NaCl single crystals were measured under two different experimental conditions, for which the contribution of the thermal diffuse scattering (TDS) was calculated from the elastic constants according to the Waller-Faxen Theory. The TDS contribution to the intensities of the reflexions was determined by three-dimensional numerical integration over reciprocal space. From the corrected intensities the structure factors, the atomic scattering factors, the temperature factors and the electron density in the  $(x, y, 0)$  plane of the unit cell were calculated. For the two experimental conditions the same results were obtained after the TDS correction had been applied. The TDS influences only the Debye-Waller factors but not the distribution of the valency electrons.

### Einleitung

Am Steinsalz wurden bereits zahlreiche Messungen der Röntgeninterferenzen durchgeführt, mit dem Ziel, die Atomformfaktoren der  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen experimentell zu bestimmen, den Einfluss der Gitterschwingungen zu ermitteln und die genaue Elektronendichteverteilung anzugeben.\* In allen früheren Arbeiten wurden die Intensitäten nicht auf die Beiträge der thermisch diffusen Streustrahlung (TDS) hin korrigiert. Nilsson (1957) hat für NaCl die Korrekturen unter Benutzung der von I. Waller (Waller, 1928) angegebenen Nähe-

rungsformeln berechnet und hat gefunden, dass bei Reflexen hoher Ordnung die Anteile der TDS, die bei der Intensitätsmessung erfasst werden, mehr als  $\frac{1}{3}$  der Intensität der Bragg-Reflexe betragen können. Die Grösse dieser Anteile hängt sehr stark von den experimentellen Bedingungen bei der Intensitätsmessung ab, besonders von der Grösse des Fensters vor dem Detektor, dessen Abstand vom Kristall, sowie vom Querschnitt und der Divergenz des Primärstrahles. Da nicht mehr genau bekannt ist, welche Werte diese Grössen bei den früheren Messungen hatten und weil man damit rechnen muss, dass die unterschiedlichen Messergebnisse der einzelnen Autoren auf verschiedenen grosse Beiträge der TDS zurückzuführen sind, wurden in der vorliegenden Arbeit die Intensitäten der Steinsalzreflexe neu vermessen und dabei die experimentellen Bedingungen so gewählt, dass die Korrekturen für die TDS möglichst einfach und genau berechnet werden

### References

- BUSING, W. R., LEVY, H. & MARTIN, K. O. (1962). *ORFLS: A FORTRAN Crystallographic Least-Squares Program*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DAWSON, B. (1967). *Proc. Roy. Soc. A* **298**, 255.
- DAWSON, B., HURLEY, A. C. & MASLEN, V. W. (1967). *Proc. Roy. Soc. A* **298**, 289.
- HAMILTON, W. C. (1965a). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **1**, 17.
- HAMILTON, W. C. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 502.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1966). *The Determination of Crystal Structures*, p. 372. London: Bell.
- LADELL, J. (1965). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* **1**, 31.
- PRYOR, A. W. (1965). *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 2045.
- PRYOR, A. W. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 318.
- WILLIS, B. T. M. (1963). *Proc. Roy. Soc. A* **274**, 122, 134.
- WILLIS, B. T. M. (1964). *J. Phys. Radium*, **25**, 431.
- WILLIS, B. T. M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 75.

\* Compton (1917), Bragg, James & Bosanquet (1921a, b, 1922), Darwin (1922), Kirkpatrick (1923), James (1925), James & Firth (1927), Waller & James (1927), Bearden (1927), Renninger (1934), Brill, Grimm, Hermann & Peters (1939), Wasastjerna (1946/47), Renninger (1952), Witte & Wölfel (1955), Schoknecht (1957).

können. Gleichzeitig wurde auch der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Kristallstellung bestimmt, um zu überprüfen, in welchem Winkelabstand vom Reflexmaximum die gemessene Gesamtintensität mit der berechneten Intensität der TDS bei der gegebenen Mo- saikstruktur der Steinsalzkristalle übereinstimmt.

**Theoretischer Teil**

Die Intensitätsverteilung der TDS erster Ordnung (Einphononenstreuung)  $I_1(\mathbf{h}+\mathbf{g})$  ist gegeben durch (James, 1948, Gl. 5.36 und 5.45):

$$I_1(\mathbf{h}+\mathbf{g}) = I_P \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot P \cdot \frac{NkT}{V} \cdot \frac{1}{|\mathbf{g}_\varphi|^2} \cdot \sum_{j=1}^3 \frac{(\mathbf{e}_{\varphi_j} \cdot \mathbf{h})^2}{Qv_{\varphi_j}^2} \quad (1)$$

- $I_P$  = Intensität des Primärstrahles
- $e$  = Elementarladung
- $m$  = Masse des Elektrons
- $c$  = Lichtgeschwindigkeit
- $P$  = Polarisationsfaktor
- $F$  = Strukturamplitude
- $N$  = Zahl der Elementarzellen im Kristall
- $k$  = Boltzmann-Konstante
- $T$  = Temperatur
- $V$  = Volumen der Elementarzelle
- $\mathbf{h}$  = Reziproker Gittervektor
- $\mathbf{g}_\varphi$  = Wellenzahlvektor
- $Q$  = Dichte
- $\mathbf{e}_{\varphi_j}$  = Einheitsvektor in der Polarisationsrichtung der elastischen Welle  $\varphi_j$
- $v_{\varphi_j}$  = Geschwindigkeit der elastischen Welle  $\varphi_j$ .

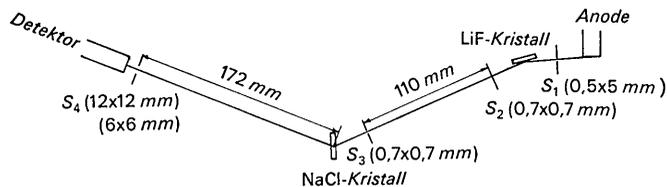


Fig. 1. Strahlengang bei den Intensitätsmessungen.

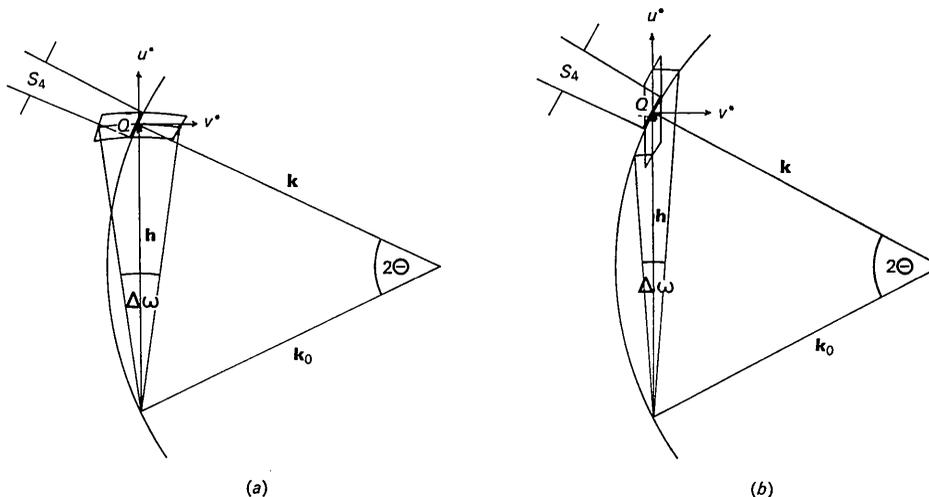


Fig. 2. Der Integrationsbereich im reziproken Raum (a) für den  $\omega$ -scan, (b) für den  $2\theta$ -scan.

Bezieht man die Intensität auf das Integral über den jeweiligen Bragg-Reflex

$$I_B^{int} = I_P(e^2/mc^2)^2 \cdot P \cdot |F|^2 \cdot (N/V), \quad (2)$$

so erhält man für die relative Intensität  $\beta(\mathbf{h}+\mathbf{g})$  der TDS erster Ordnung:

$$\beta(\mathbf{h}+\mathbf{g}) = \frac{I_1(\mathbf{h}+\mathbf{g})}{I_B^{int}} = kT \cdot \frac{1}{|\mathbf{g}_\varphi|^2} \cdot \sum_{j=1}^3 \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e}_{\varphi_j})^2}{Qv_{\varphi_j}^2} \quad (3)$$

Dieser Relativwert ist unabhängig vom Strukturfaktor und vom Polarisations- und Lorentzfaktor, da diese Größen in gleicher Weise in die Intensitätsformeln für die TDS und für das integrale Reflexionsvermögen eingehen.

Die Ausdrücke

$$\sum \frac{(\mathbf{h} \cdot \mathbf{e}_{\varphi_j})^2}{Qv_{\varphi_j}^2}$$

wurden unter Vernachlässigung der optischen Zweige des Schwingungsspektrums und unter Vernachlässigung der Dispersion der elastischen Wellen aus den elastischen Konstanten (Overton & Swim, 1951)

$$\begin{aligned} c_{11} &= 4,99 \cdot 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2} \\ c_{12} &= 1,30 \cdot 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2} \\ c_{44} &= 1,22 \cdot 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2} \end{aligned}$$

berechnet (Wooster, 1962).

**Experimenteller Teil**

*Die Intensitätsmessungen an Steinsalzkristallen*

Das Ziel der Messungen war die Bestimmung des Intensitätsverlaufes neben den Bragg-Reflexen, wobei geprüft werden sollte, in welchem Winkelbereich die gesamte registrierte Intensität mit dem berechneten Intensitätsverlauf der TDS übereinstimmt. Ausserdem sollte das integrale Reflexionsvermögen der Steinsalzreflexe unter denjenigen experimentellen Bedingungen bestimmt werden, die für die Berechnung der Beiträge der thermisch diffusen Streustrahlung günstig sind. Da

der Beitrag der TDS sehr stark vom Raumwinkel abhängt, unter dem das Fenster vor dem Zähler vom Kristall aus gesehen wird, wurden alle Messungen mit zwei verschiedenen Fensteröffnungen ( $2^\circ \times 2^\circ$  bzw.  $4^\circ \times 4^\circ$ ) durchgeführt. Die Zählrohrspalte hatten quadratische Querschnitte von  $6 \times 6$  mm und  $12 \times 12$  mm im Abstand von 172 mm vom Kristall ( $S_4$  in Fig.2).

**Apparatur**

Für die Messungen wurde das automatische Stoe-Güttlinger-Vierkreisdiffraktometer verwendet, mit dem es möglich ist, den Kristall und den Zähler in die auf Lochstreifen vorgegebene Winkelstellung zu drehen und die Intensität entweder im  $\omega$ -scan oder im  $2\theta$ -scan kontinuierlich oder schrittweise zu messen. Die Messungen wurden mit monochromatischer Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda=0,707 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Als Monochromator diente ein ebener LiF-Kristall (Reflex 200). Der Strahlengang in der Apparatur ist in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Damit die Beiträge der TDS möglichst genau berechnet werden konnten, musste der Querschnitt des Primärstrahles klein sein gegenüber den Abmessungen des Zählrohrspaltes  $S_4$ . Ferner musste die Divergenz vernachlässigbar sein, was mit der in Fig. 1 angegebenen Anordnung der Blenden erreicht wurde. Die Divergenz war für 95% der Strahlung kleiner als  $15'$  und lag für den Rest zwischen  $15'$  und  $30'$ .

Als Detektor wurde ein Szintillationszähler ausgewählt, der an verschiedenen Stellen der ausgenutzten Fensterfläche bei gleichbleibender Leistung des auftreffenden Röntgenstrahles maximale Abweichungen von 2% in der Impulsrate zeigte. Mit einem nachgeschalteten Impulshöhenanalysator wurde verhindert, dass Anteile von Strahlung mit der halben Wellenlänge registriert werden und Fehler verursachen. Der bei der Messung erfasste  $\lambda/2$ -Anteil an der Gesamtintensität wurde experimentell bestimmt und war mit Sicherheit kleiner als 0,1% und deshalb bedeutungslos.

Für die Messungen wurden planparallele NaCl-Kristallplatten verwendet, die senkrecht zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung geschliffen waren. Die Grösse der Platten betrug etwa  $6 \times 6$  mm. Die Kristalle wurden immer so durch die Reflexionsstellung gedreht, dass die Drehachse  $\Omega$  senkrecht zum Primärstrahl und parallel der Netzebenenschar stand, deren Reflexionsvermögen bestimmt werden sollte.

Um den bei den Messungen überstrichenen Bereich des reziproken Raumes und damit den erfassten Anteil der TDS zu bestimmen, geht man von der Projektionsfläche  $Q = (1/\lambda)\varphi$  des Detektorspaltes auf die Lagekugel aus, die in Fig.2 senkrecht zur Zeichenebene steht.  $\varphi$  ist der Raumwinkel, unter dem der Detektorspalt vom Kristall aus gesehen wird. Die relative Intensität der thermisch diffusen Streustrahlung  $\beta(\omega)$ , die bei einer bestimmten Kristallstellung in den Detektor gelangt, ist gleich dem Integral der Intensitätsverteilung  $\beta(\mathbf{h} + \mathbf{g})$  im reziproken Raum über die Projektionsfläche  $Q$ . Bei der Messung im  $\omega$ -scan wandert während der Kristall-

drehung ein Ausschnitt des reziproken Raumes in Richtung  $v^*$  [Fig.2(a)] senkrecht zum Streuvektor  $\mathbf{h}$  durch die Projektionsfläche  $Q$ . Man erfasst daher im  $\omega$ -scan die Anteile der TDS in dem Bereich des reziproken Raumes, der überstrichen wird, wenn man  $Q$  in Richtung  $v^*$  um  $|\mathbf{h}| \cdot \Delta\omega$  verschiebt. Beim  $2\theta$ -scan erhält man den entsprechenden Bereich durch Verschiebung von  $Q$  um  $|\mathbf{h}| \cdot \Delta\omega \cdot \text{ctg } \theta$  in Richtung des Streuvektors  $\mathbf{h}$ . [ $u^*$  in Fig.2(b)].

Da die nach Gleichung (3) berechnete Funktion  $\beta(\mathbf{h} + \mathbf{g})$  vom reziproken Gitterpunkt ausgehend in Richtung  $u^*$  steiler abfällt als in Richtung  $v^*$ , ist zu erwarten, dass bei der Registrierung im  $\omega$ - bzw.  $2\theta$ -scan

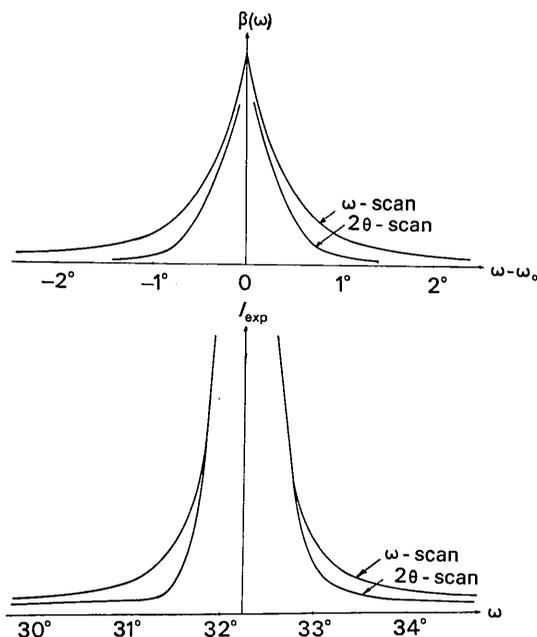


Fig. 3. Vergleich des theoretischen Verlaufes der TDS und des experimentellen Intensitätsverlaufes für den  $\omega$ - und  $2\theta$ -scan.

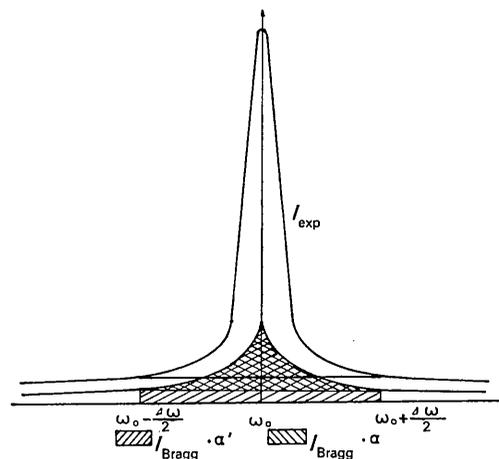


Fig. 4. Untergrundkorrektur bei der Messung des integralen Reflexionsvermögens und bei der Berechnung der TDS-Anteile.

Unterschiede im Intensitätsverlauf auftreten. Das Ergebnis für den Reflex 660 zeigt Fig. 3, aus der man die experimentelle Bestätigung der anisotropen Verteilung von  $\beta(\mathbf{h}+\mathbf{g})$  ersieht. Der Unterschied im Intensitätsverlauf bleibt auch erhalten, wenn man die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit von  $Q$  im  $\omega$ -scan und im  $2\theta$ -scan berücksichtigt.

Wegen der anisotropen Intensitätsverteilung wurde der Beitrag  $\alpha'$  der TDS zur Gesamtintensität durch dreidimensionale numerische Integration der Intensitätsverteilung  $\beta(\mathbf{h}+\mathbf{g})$  über den in Fig. 2 angegebenen Bereich des reziproken Raumes berechnet.

Tabelle 1. Strukturfaktoren des NaCl (Elektronen/Elementarzelle)

h	k	l	Spaltöffnung 12x12mm			Spaltöffnung 6x6 mm			P <sub>u.u.w.</sub>	P <sub>Ren.</sub>
			nicht kor.	$\alpha'$	korr.	nicht kor.	$\alpha'$	korr.		
1	1	1	19,70	0,002	19,70	19,67	0,004	19,67	19,68	19,94
2	0	0	67,5	0,016	67,0	67,0	0,009	67,0	67,0	67,40
2	2	0	10,30	0,016	10,25	10,30	0,016	10,27	10,23	10,48
2	2	2	59,0	0,025	57,4	57,4	0,020	57,4	57,4	57,68
4	0	0	50,0	0,036	49,6	49,6	0,027	49,6	49,6	50,1
3	3	1	9,35	0,044	9,13	9,25	0,037	9,08	9,10	9,96
4	2	0	42,5	0,046	41,2	41,2	0,038	41,2	41,2	45,04
4	2	2	38,6	0,060	37,5	37,5	0,045	37,5	37,5	40,64
3	3	3	9,35	0,070	9,07	9,18	0,050	8,98	9,03	10,56
5	1	1	9,50	0,067	9,20	9,50	0,053	9,27	9,23	10,56
4	4	0	30,30	0,108	28,80	29,70	0,073	28,65	28,72	33,80
5	3	1	8,96	0,100	8,55	8,81	0,079	8,49	8,53	9,96
4	4	2	28,10	0,128	26,45	27,40	0,081	26,40	26,42	35,00
6	0	0	28,10	0,117	26,60	26,60	0,080	26,6	26,6	32,00
5	3	3	8,40	0,157	7,88	8,18	0,100	7,80	7,82	8,90
6	2	2	23,5	0,175	21,5	22,65	0,105	21,65	21,58	26,52
4	4	4	20,90	0,170	19,40	20,35	0,116	19,25	19,32	24,80
7	1	1	7,65	0,170	7,08	7,48	0,119	7,08	7,08	8,76
5	5	1	7,50	0,171	6,93	7,40	0,119	7,00	6,97	8,76
6	4	0	19,70	0,183	18,12	19,00	0,119	17,95	18,05	21,96
6	4	2	17,70	0,192	16,22	17,00	0,128	16,00	16,11	19,96
7	3	1	6,95	0,201	6,26	6,70	0,141	6,28	6,27	8,44
5	5	3	6,90	0,207	6,19	6,63	0,139	6,21	6,20	8,44
8	0	0	15,28	0,252	13,65	14,65	0,157	13,65	13,65	18,72
7	3	3	6,27	0,233	5,65	5,98	0,159	5,57	5,61	7,56
6	4	4	18,10	0,236	17,71	17,50	0,166	17,50	17,60	21,56
6	6	0	13,20	0,290	11,62	12,55	0,181	11,55	11,58	17,08
8	2	2	13,0	0,260	11,60	12,70	0,180	11,68	11,84	17,08
7	5	5	5,60	0,290	4,98	5,28	0,198	4,95	4,90	7,08
7	5	1	5,88	0,293	4,85	5,23	0,190	4,89	4,87	7,08
6	6	2	12,00	0,300	10,53	11,40	0,187	10,47	10,45	15,96
8	4	0	11,40	0,317	9,96	10,80	0,203	9,88	9,92	12,96
8	4	4	8,95	0,309	8,33	8,75	0,196	8,35	8,34	6,40
7	5	3	8,92	0,314	8,30	8,63	0,200	8,23	8,27	6,40
8	4	2	10,78	0,329	9,35	10,15	0,213	9,23	9,29	11,52
6	6	4	9,70	0,335	8,40	9,15	0,221	8,27	8,33	13,20
9	3	1	4,50	0,360	3,85	4,20	0,220	3,80	3,83	5,36
8	4	4	8,60	0,390	7,29	8,00	0,251	7,15	7,22	11,64
7	5	5	3,92	0,382	3,34	3,78	0,258	3,37	3,36	5,36
9	3	3	3,95	0,405	3,33	3,74	0,251	3,34	3,35	5,36
7	7	1	4,00	0,405	3,37	3,63	0,251	3,23	3,30	5,36
10	0	0	8,12	0,431	6,79	7,50	0,270	6,67	6,73	9,92
8	6	0	7,97	0,399	6,78	7,50	0,257	6,70	6,72	9,92
8	6	2	7,50	0,414	6,30	6,90	0,250	6,16	6,22	8,64
7	7	3	3,45	0,432	2,89	3,19	0,276	3,13	3,16	4,68
10	2	2	7,23	0,430	6,00	6,70	0,290	5,92	5,98	10,32
6	6	6	7,15	0,431	5,98	6,62	0,292	5,84	5,91	10,32
9	5	3	3,20	0,448	2,62	2,92	0,300	2,56	2,58	4,68
8	6	4	6,35	0,488	5,21	5,90	0,310	5,07	5,14	8,64
10	4	0	6,30	0,484	5,16	5,70	0,305	5,00	5,08	8,64
7	7	5	2,95	0,492	2,42	2,65	0,293	2,34	2,38	4,16
11	1	1	2,95	0,518	2,41	2,72	0,278	2,33	2,42	4,16
8	8	0	5,15	0,500	4,21	4,70	0,315	4,10	4,15	7,92

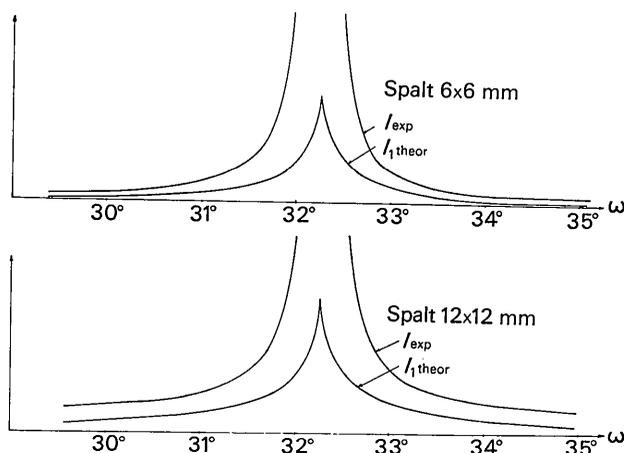


Fig. 5. Vergleich des theoretischen Verlaufes der TDS und des experimentellen Intensitätsverlaufes im  $\omega$ -scan bei verschiedenen Spaltöffnungen (Reflex 660).

Bei der Messung des integralen Reflexionsvermögens ist es üblich, den Streuuntergrund abzuziehen. In der gleichen Weise wurde bei der Bestimmung der TDS-Anteile verfahren und der Untergrund wie folgt berücksichtigt (Fig. 4):

$$\alpha = \alpha' - \left[ \beta \left( \omega_0 \pm \frac{\Delta\omega}{2} \right) \right] \cdot \Delta\omega \quad (4)$$

$$I_{ges} = I_{Bragg} + I_{TDS} \\ = I_{Bragg} \cdot (1 + I_{TDS}/I_{Bragg}) = I_{Bragg}(1 + \alpha) \quad (5)$$

$$F_{nicht\ kor.} = F_{korr.} / (1 + \alpha) \quad (6)$$

Die  $\alpha$ -Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

Um die Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu prüfen und um den Winkelbereich  $\Delta\omega$  zu bestimmen, über den der Kristall bei der Messung gedreht werden musste, wurde an einer 0,4 mm dicken Kristallplatte für etwa 40 Reflexe der Intensitätsverlauf experimentell bestimmt und mit dem theoretischen Intensitätsverlauf der TDS verglichen. Dabei wurden jeweils zwei Messungen mit verschiedenen Detektorspalten durchgeführt. In Fig. 5 sind für den Reflex 660 die Ergebnisse angegeben.

Aus diesen Messungen ergab sich, dass bei der gegebenen Mosaikstruktur der NaCl-Kristalle die theoretischen und experimentellen Kurven von etwa  $2^\circ$  neben dem Reflexmaxima an parallel verlaufen. Der Integra-

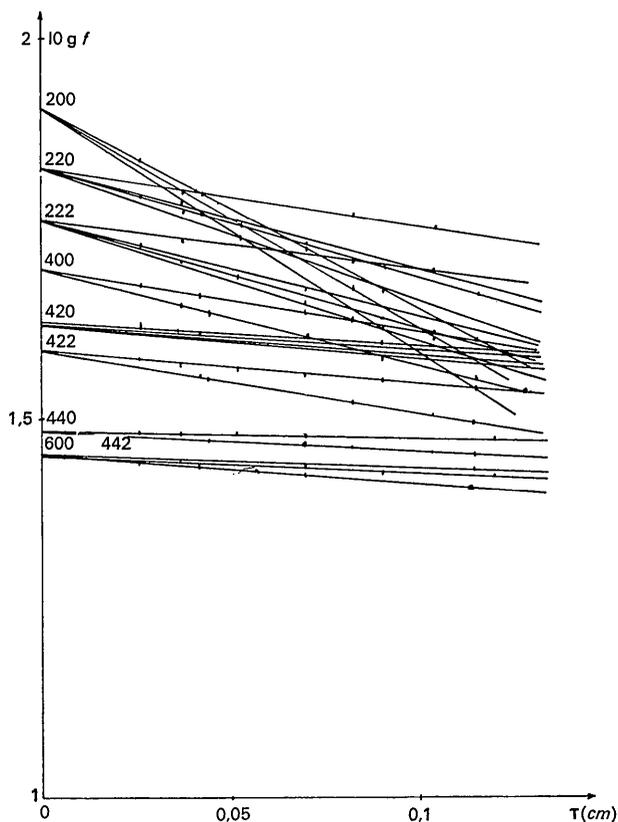


Fig. 6. Korrektur der Intensitäten auf Sekundärextinktion.

tionsbereich für die Messung des integralen Reflexionsvermögens wurde auf  $\Delta\omega/2 = \pm 2,5^\circ$  festgelegt.

Das integrale Reflexionsvermögen wurde an vier verschiedenen Kristallplatten gemessen. Um die Intensitäten auf Extinktion zu korrigieren, wurden diese Platten schrittweise dünner geschliffen. Bei jeder Plattendicke wurden die zehn stärksten Reflexe vermessen und die Logarithmen der Strukturformfaktoren auf die Plattendicke Null extrapoliert (Fig. 6). Auch diese Messungen wurden mit zwei verschiedenen Zählrohrspalten durchgeführt. Die Absolutbestimmung der Intensitäten erfolgte durch Messung der Primärintensität unter Zwischenschaltung eines Schwächungsfilters mit dem Szintillationszähler.

Aus den Intensitäten wurden zunächst ohne Berücksichtigung der TDS-Korrektur die Strukturformfaktoren berechnet. Die Ergebnisse, die in Tabelle 1 angegeben sind, wurden dann mit den ebenfalls in der Tabelle angegebenen  $\alpha$ -Werten nach Gleichung (6) korrigiert. Die unter  $F_{\text{exp}}$  angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus den mit verschiedenen Spalten gewonnenen Messwerten dar. In Fig. 7 ist  $F_{\text{exp}}$  über  $\sin \theta/\lambda$  aufgetragen.

Vergleicht man in der Tabelle 1 die mit verschiedenen Spaltöffnungen gewonnenen Ergebnisse, so erkennt man, dass die Strukturformfaktoren nach Abzug des Beitrages der diffusen Streuung innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmen. Zum Vergleich sind in der Tabelle die Ergebnisse der früheren Messungen angegeben, die Witte & Wölfel (1955) und Renninger (1952) erhalten haben und die nicht auf TDS korrigiert sind. Bei den Reflexen niederer Ordnung stimmen die Ergebnisse gut überein. Für Reflexe bei hohen Glanzwinkeln sind die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Strukturformfaktoren erheblich niedriger, selbst dann, wenn man die nicht auf TDS korrigierten Werte zum Vergleich heranzieht. Diese Unterschiede sind offensichtlich darauf zurückzuführen, dass der Abstand zwischen Kristall und Detektor bei den früheren Messungen erheb-

lich geringer war und dass deshalb grössere Anteile der diffusen Streuung erfasst wurden. Um dies qualitativ zu beweisen, wurde der Reflex 880 nochmals mit einer Spaltöffnung von  $12 \times 12$  mm vermessen und der Kristall-Detektor-Abstand auf die Hälfte verringert. Das Ergebnis zeigt Fig. 8. Man erkennt in der oberen Kurve (kleiner Detektorabstand) deutlich den wesentlich grösseren Beitrag der Fläche unter den Flanken zur Gesamtintensität, verglichen mit der unteren Kurve, die unter normalen Bedingungen registriert wurde. Für den Quotienten der Flächen unter den Kurven erhält man den Wert 2,24.

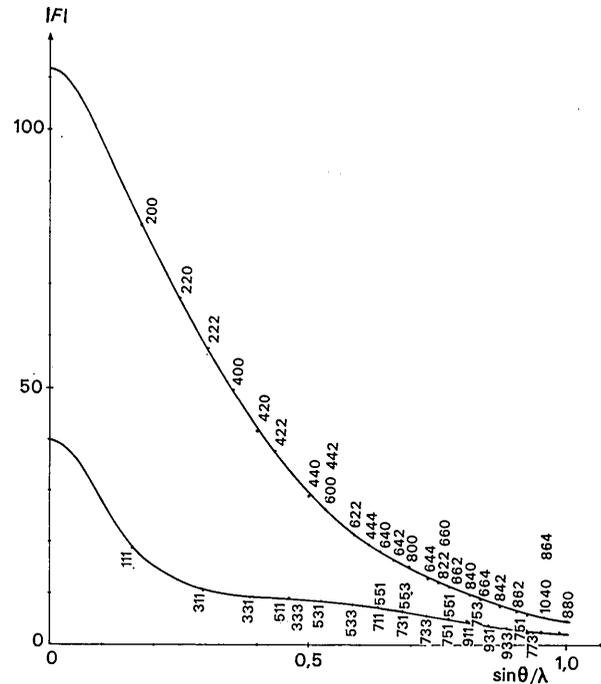


Fig. 7. Strukturformfaktoren des NaCl. (Elektronen/Elementarzelle).

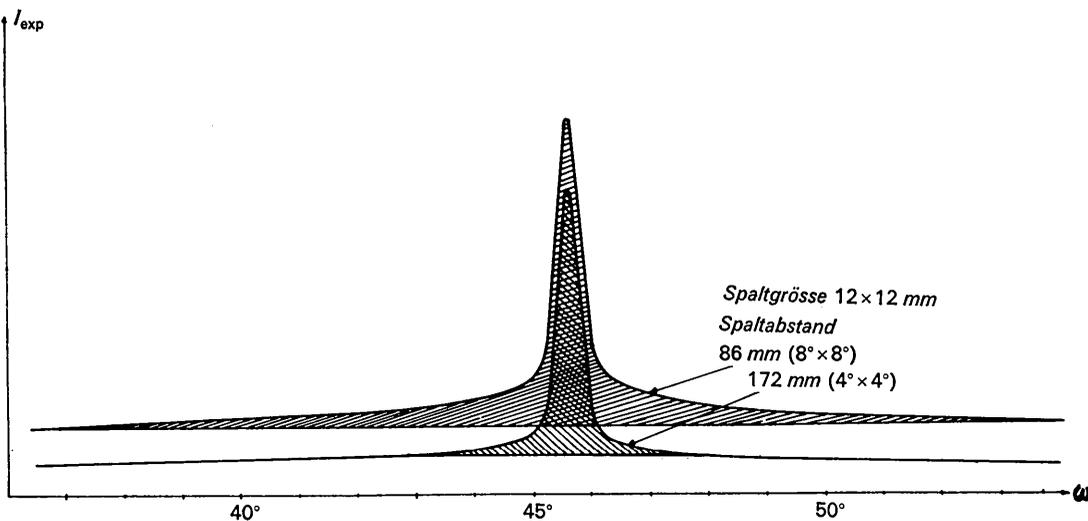


Fig. 8. Intensitätsverlauf für den Reflex 880 bei kleinem Detektorabstand.

Aus den glatten Kurven durch die Messpunkte für die geraden Reflexe  $F_g$  und die ungeraden Reflexe  $F_u$  wurden die Atomformfaktoren für die  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen bestimmt.

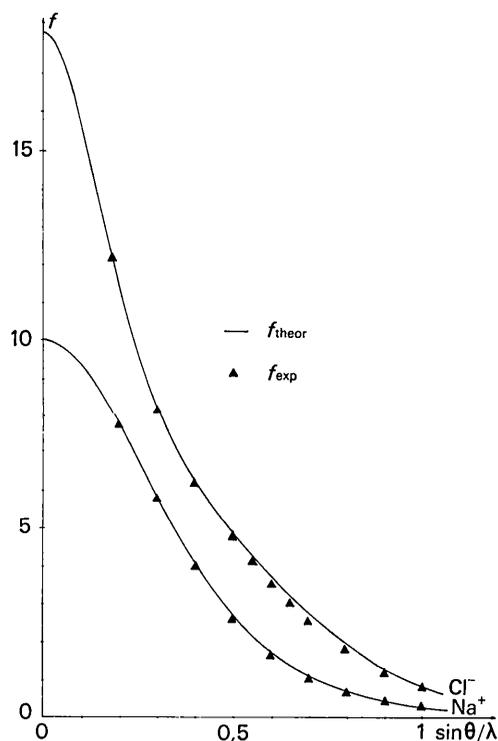


Fig. 9. Atomformfaktoren des  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ions.

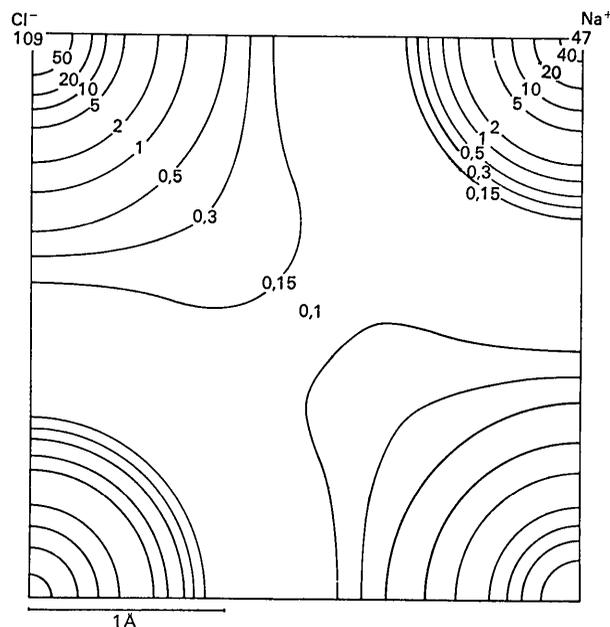


Fig. 10. Elektronendichteverteilung in der  $xy0$ -Ebene des  $\text{NaCl}$  ( $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ).

$$f_{\text{Cl}^-} = \frac{F_g + F_u}{8}$$

$$f_{\text{Na}^+} = \frac{F_g - F_u}{8} \quad (7)$$

Das Ergebnis zeigt Fig. 9. Zum Vergleich sind die auf Zimmertemperatur umgerechneten theoretischen Atomformfaktoren\* eingezeichnet. Aus den theoretischen Atomformfaktoren bei  $T=0$  und den experimentellen Atomformfaktoren wurden die Temperaturfaktoren nach

$$f = f_{T=0} \cdot \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (8)$$

bestimmt. Es wurden folgende Werte erhalten:

$$B_{\text{Cl}^-} = 1,61 \text{ \AA}^2$$

$$B_{\text{Na}^+} = 1,89 \text{ \AA}^2.$$

Schliesslich wurde mit Hilfe der Strukturformfaktoren die Elektronendichteverteilung im Steinsalzgitter berechnet. Die Vermeidung der Abbrucheffekte erfolgte durch Annäherung der experimentellen Atomformfaktorkurven im Bereich der Messgrenze durch Gauss-Funktionen vom Typ  $f_{\text{anal}} = A \cdot \exp[-a(2 \sin \theta / \lambda)^2]$ . Die Berechnung der entsprechenden Anteile zur Elektronendichte erfolgte durch Fouriertransformation. Die Differenzen  $\Delta F = F_{\text{exp}} - F_{\text{anal}}$  wurden in einer Fourierreihe (Hosemann & Bagchi, 1953),

$$\Delta \rho = \frac{1}{v} \sum \Delta F \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)], \quad (9)$$

berücksichtigt, deren Koeffizienten an der Messgrenze gegen Null konvergieren. Fig. 10 zeigt die Elektronendichte in der  $xy0$ -Ebene der Elementarzelle.

## Diskussion der Ergebnisse

### (a) Fehlerquellen des Korrekturverfahrens

Bei der Berechnung der TDS wurden die optischen Zweige des Schwingungsspektrums nicht berücksichtigt. Man kann mit Sicherheit annehmen, dass diese Vernachlässigung die Ergebnisse nur sehr wenig beeinflusst, weil die Amplituden dieser Schwingungen klein sind ( $a^2 \sim 1/v^2$ ) und weil wegen des nahezu horizontalen Verlaufes der optischen Zweige im interessierenden Bereich mit einem nahezu konstanten Streubeitrag in der Nähe der reziproken Gitterpunkte gerechnet werden kann.

Weiterhin wurden bei der Berechnung der TDS aus den elastischen Konstanten die akustischen Zweige der Dispersionskurven durch ihre Tangenten im Nullpunkt angenähert. Dadurch wird kein Fehler verursacht, solange man sich nur für die Streuintensität in der Nähe der reziproken Gitterpunkte interessiert. Die Annäherung bringt sicher für die Reflexe niedriger Ordnung keine Fehler. Für Reflexe hoher Ordnung ist der erfasste Bereich des reziproken Raumes jedoch so gross, dass man wegen der Annäherung der Dispersionskurven durch die Tangenten bei  $g_{\text{max}}$  eine um bis zu 10%

\* International Tables for X-ray Crystallography (1962).

zu hohe Frequenz einsetzt. [Vgl. die Dispersionskurven von Buyers & Smith (1966)]. Dies bedeutet, dass für  $\beta(\omega_0 \pm \Delta\omega/2)$  ein bis zu 20% zu niedriger Wert berechnet wurde. Dadurch ist der berechnete  $\alpha'$ -Wert etwas zu niedrig, der nach der Untergrundkorrektur resultierende  $\alpha$ -Wert jedoch um bis zu 0,03 zu hoch, wie eine Abschätzung für den Reflex 880 ergab. Andererseits wurde für den gleichen Reflex für die TDS zweiter Ordnung ein Beitrag von 5% berechnet. Da beide Fehlerquellen gegeneinander wirken, ergibt sich insgesamt ein Fehler von 2% in der Intensität und von 1% im Strukturfaktor, der im Bereich der Messgenauigkeit liegt.

(b) *Atomformfaktoren, Temperaturfaktoren und Elektronendichte*

Aus den korrigierten Struktur Faktoren  $F_{\text{exp}}$  wurden die Atomformfaktoren der  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ -Ionen bestimmt. Ein Vergleich mit den auf Zimmertemperatur umgerechneten theoretischen Werten ergibt, dass die experimentellen Werte besonders für das  $\text{Cl}^-$  im Bereich von  $\sin \theta/\lambda = 0,5$  bis  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$  um 0,1 bis 0,2 Elektronen/Atom niedriger liegen.

Die experimentell bestimmten  $B$ -Werte sind erheblich höher als die Ergebnisse aus früheren experimentellen Arbeiten (Tabelle 2). In allen experimentellen Arbeiten wurde für das  $\text{Na}^+$  ein höherer  $B$ -Wert erhalten als für das  $\text{Cl}^-$ . Die unterschiedlichen Zahlenwerte der verschiedenen Autoren beruhen darauf, dass die Intensitäten nicht auf die TDS-Beiträge korrigiert wurden und dass bei der Messung unterschiedliche TDS-Anteile erfasst worden sind. Es fällt auf, dass der in der Arbeit von Buyers und Smith berechnete  $B$ -Wert für das  $\text{Cl}^-$  recht gut mit dem in der vorliegenden Arbeit bestimmten Wert übereinstimmt, während für das  $\text{Na}^+$  ein Unterschied von nahezu  $0,3 \text{ \AA}^2$  auftritt.

Tabelle 2. *Temperaturfaktoren des NaCl*

$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$		
1,89 $\text{\AA}^2$	1,61 $\text{\AA}^2$	vorliegende Arbeit	} experimentell
1,29	1,15	Vihinen (1960)	
1,25	1,00	Witte & Wölfel (1955)	
1,25	1,12	Renninger (1952)	
1,82	1,60	Brindley (1930)	
1,54	1,25	Waller & James (1927)	} theoretisch
1,61	1,57	Buyers & Smith (1964)	

Um zu überprüfen, ob sich die TDS-Korrektur wie ein zusätzlicher Temperaturfaktor auswirkt, ist in Fig. 11  $(1+\alpha)$  über  $\sin \theta/\lambda$  aufgetragen. Die durch die Punkte gelegten Kurven liessen sich in der Form

$$1+\alpha = \exp(2\Delta B \sin^2\theta/\lambda^2) \quad (10)$$

darstellen. Für  $\Delta B$  wurden folgende Werte erhalten:

$$\Delta B = 0,203 \text{ \AA}^2 \text{ für } 12 \times 12 \text{ mm Spalt}$$

$$\Delta B = 0,138 \text{ \AA}^2 \text{ für } 6 \times 6 \text{ mm Spalt.}$$

Die Elektronendichteverteilung um das  $\text{Na}^+$  ist kugelsymmetrisch. Beim  $\text{Cl}^-$  beobachtet man im äusseren Bereich eine leichte Verzerrung in Richtung der Flächendiagonalen, wie es auch in der Arbeit von Witte & Wölfel angegeben ist. Neben dem  $\text{Na}^+$  sinkt die Elektronendichte auf Null. Zwischen den  $\text{Cl}^-$ -Ionen wurde der Wert  $0,1 \text{ e.\AA}^{-3}$  gefunden, der aber durch Messfehler bedingt sein kann. Da die Messfehler in der gleichen Grössenordnung liegen wie in der Arbeit von Witte & Wölfel ( $\sim 1\%$  in  $F$ ), muss auch mit den gleichen Fehlern in der Elektronendichte ( $\sim 0,1 \text{ e.\AA}^{-3}$  in allgemeinen Punkten) gerechnet werden. Auf der Verbindungslinie  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$  liegt das Minimum der Elektronendichte in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Witte & Wölfel im Abstand von  $1,63 \text{ \AA}$  vom Schwerpunkt des  $\text{Cl}^-$ -Ions und im Abstand von

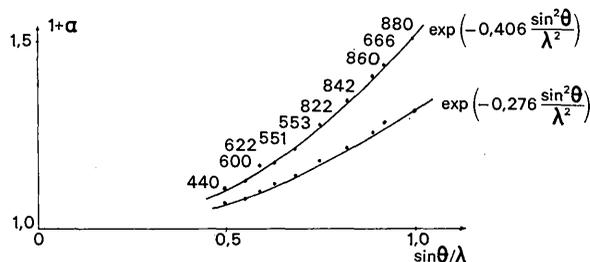


Fig. 11. Die Korrekturfaktoren  $(1+\alpha)$  der Steinsalzreflexe.

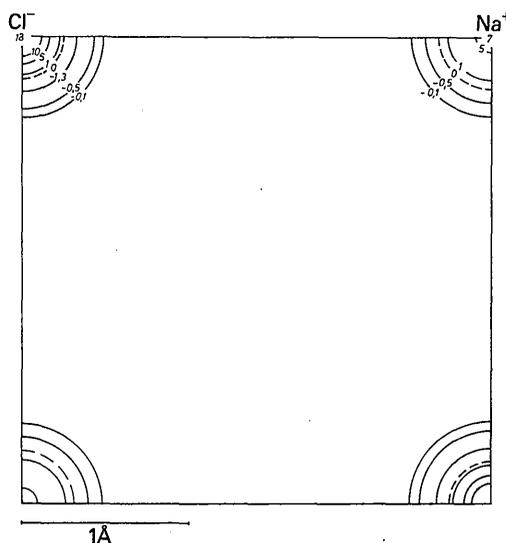


Fig. 12. Differenz der Elektronendichten aus nicht korrigierten und korrigierten Struktur Faktoren ( $\text{e.\AA}^{-3}$ ).

Tabelle 3. *Ionenradien im NaCl*

	Abstand des Minimums der Elektronendichte vom Atomschwerpunkt		Ionenradius	
	Vorliegende Arbeit	Witte & Wölfel	Goldschmidt	Pauling
$\text{Na}^+$	1,18 $\text{\AA}$	1,17 $\text{\AA}$	0,98 $\text{\AA}$	0,95 $\text{\AA}$
$\text{Cl}^-$	1,63	1,64	1,81	1,81

1,18 Å vom Schwerpunkt des Na<sup>+</sup>-Ions entfernt. Zum Vergleich sind in der Tabelle 3 die Ionenradien nach Goldschmidt und Pauling angegeben.

Um den Einfluss der TDS-Korrektur auf die Elektronendichte zu bestimmen, wurde diese auch aus den nicht korrigierten Strukturparametern berechnet, wie sie mit der Spaltöffnung von 12 × 12 mm gemessen wurden. In Fig. 12 ist die Differenz zwischen der aus nicht korrigierten und korrigierten Intensitäten berechneten Elektronendichte gezeichnet. Man erkennt, dass sich die Korrektur nur bis zu einem Abstand von 0,5 Å von den Atomschwerpunkten auswirkt. Im gesamten Bereich zwischen den Ionen ist der Unterschied in den Elektronendichten kleiner als 0,1 e.Å<sup>-3</sup> und liegt im Bereich der Messgenauigkeit. Auf die Verteilung der Valenzelektronen und auf die Ionenradien hat die TDS-Korrektur keinen Einfluss.

Herrn Professor E. Wölfel und Herrn Professor I. Waller möchte ich an dieser Stelle für das Interesse an der Arbeit und für viele anregende Diskussionen danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Mittel zur Beschaffung des automatischen Vierkreisdiffraktometers. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Technischen Hochschule in Darmstadt mit dem Rechenautomaten IBM 7040 durchgeführt. Allen Mitarbeitern des Rechenzentrums sowie Frl. B. Gogoll, die mich bei der Auswertung der Messergebnisse unterstützte, sei hiermit gedankt.

#### Literatur

- BEARDEN, J. A. (1927). *Phys. Rev.* **29**, 20.  
 BRAGG, W. L., JAMES, R. W. & BOSANQUET, C. H. (1921a). *Phil Mag.* **41**, 309.  
 BRAGG, W. L., JAMES, R. W. & BOSANQUET, C. H. (1921b). *Phil. Mag.* **42**, 1.  
 BRAGG, W. L., JAMES, R. W. & BOSANQUET, C. H. (1922). *Phil. Mag.* **44**, 433.  
 BRILL, R., GRIMM, H., HERMANN, C. & PETERS, C. (1939). *Ann. Phys. Lpz.* **34**, 393.  
 BRINDLEY, G. W. (1930). *Phil. Mag.* **9**, 193.  
 BUYERS, W. J. L. & SMITH, T. (1966). *Phys. Rev.* **150**, 708.  
 BUYERS, W. J. L. & SMITH, T. (1964). *J. Chem. Solids*, **25**, 483.  
 COMPTON, A. H. (1917). *Phys. Rev.* **9**, 29.  
 DARWIN, C. G. (1922). *Phil Mag.* **43**, 800.  
 HOSEMANN, R. & BAGCHI, S. N. (1953). *Nature, Lond.* **171**, 785.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Bd. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 JAMES, R. W. (1925). *Phil Mag.* **49**, 585.  
 JAMES, R. W. & FIRTH, E. M. (1927). *Proc. Roy. Soc. A*, **117**, 62.  
 JAMES, R. W. (1948). *The Optical Principles of Diffraction of X-Rays*. S. 198 ff. London: Bell.  
 KIRKPATRICK, P. (1923). *Phys. Rev.* **22**, 414.  
 NILSSON, N. (1957). *Ark. Fys.* **12**, 247.  
 OVERTON, W. C. & SWIM, R. T. (1951). *Phys. Rev.* **84**, 758.  
 RENNINGER, M. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 344.  
 RENNINGER, M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 711.  
 SCHOKNECHT, G. (1957). *Z. Naturforsch.* **12A**, 983.  
 WALLER, I. (1927). *Ann. Phys.* **83**, 153.  
 WALLER, I. & JAMES, R. W. (1927). *Proc. Roy. Soc. A* **117**, 214.  
 VIHINEN, S. (1960). *Acad. Sci. Fenn. A*, **6**, Nr. 52.  
 WASASTJERNA, J. (1946/7). *Comment. Phys. Math. Soc. Sci. Fenn.* **13**, Nr. 5.  
 WITTE, H. & WÖLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem. N.F.* **3**, 296.  
 WOOSTER, W. A. (1962). *Diffuse X-Ray-Reflections from Crystals*, S. 59 ff. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1968). B**24**, 129

## The Structure of 2,4,6-Trinitrophenetole

BY CARLO M. GRAMACCIOLI, RICCARDO DESTRO AND MASSIMO SIMONETTA

*Istituto di Chimica Fisica, Università di Milano, Milano, Italy*

(Received 8 April 1967)

The crystal structure of 2,4,6-trinitrophenetole has been determined and refined by three-dimensional least-squares methods. The crystals are orthorhombic, space group *Pca*2<sub>1</sub>, with  $a = 23.7848$ ,  $b = 7.3577$ ,  $c = 6.2642$  Å and four molecules per unit cell. Intensity data were collected visually from Weissenberg photographs about two crystal axes. The final *R* index is 0.059; the average standard deviations are 0.007 Å for the atomic positions.

A particularly evident feature is the extensive rotation of the two nitro groups in *ortho* positions with respect to the ethoxyl group; the angles of these nitro groups with the phenyl plane are 31.8° and 61.3°. The third nitro group is subject to a very slight rotation.

Small but significant displacements from the plane of the phenyl ring are observed, particularly in the case of the nitrogen atoms and of the oxygen atom directly joined to the ring.

#### Introduction

Since 2,4,6-trinitrophenetole, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, is the parent compound of two so-called 'Meisenheimer complexes' whose structures have been determined in this

laboratory (Destro, Gramaccioli, Mugnoli & Simonetta, 1965; Casalone, Destro, Gramaccioli, Mariani, Mugnoli & Simonetta, 1966) in connexion with a recent surge of interest in the field of the mechanism of aromatic nucleophilic reactions (Bunnett, 1959; Carrà,