

Die Elektronendichteverteilung in Natriumnitrat (NaNO_3)

VON S. GÖTTLICHER UND C. D. KNÖCHEL

Institut für Physikalische Chemie, Fachgebiet Strukturforchung, Technische Hochschule Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 2. Mai 1979; angenommen am 1. Januar 1980)

Abstract

The electron density distribution in sodium nitrate has been determined experimentally by measuring the intensities of X-ray reflections from single-crystal plates. From difference-Fourier syntheses and least-squares calculations it was found that the O atoms are shifted slightly from their special positions on the twofold axis in the calcite structure. The NO_3^- ions form flat pyramids with a height of 0.1 \AA . These pyramids are arranged statistically so that the space group $R\bar{3}c$ holds for the whole crystal. The electron density map shows isolated spherical sodium ions with charge $+1$ and nitrate ions with charge -1 . In the nitrate ion the minimum of the electron density between neighbouring N and O atoms is 2.9 e \AA^{-3} . The distribution of the 32 electrons in the NO_3^- ions is subdivided into spherical and non-spherical parts. The spherical part of the N atom contains 7.1 e ; the spherical parts around the three O atoms contain 22.5 e . 0.41 e are in a shell around the N atoms at a distance of nearly half the N–O bond length. Additional to the overlapping of the spherical parts there are 0.48 e in the regions of the three N–O bonds. 1.5 e are distributed over wide ranges around the O atoms, partly with rotational symmetry around the N–O directions and partly in directions towards the next neighbouring Na^+ ions.

Einleitung

Das Ziel der Arbeit ist die röntgenographische Bestimmung der Elektronendichteverteilung im Nitration, wie es im festen Körper vorliegt. Da beabsichtigt war, die Intensitäten der Röntgeninterferenzen absolut durch Messung der Primärstrahlleistung zu bestimmen und experimentell auf Extinktion zu korrigieren, waren wir auf Kristalle von wenigstens 5 mm Kantenlänge angewiesen, aus denen es möglich war, geeignete Platten zu schleifen. Wir wählten zunächst Lithiumnitrat, wo es uns gelang, derartige Kristalle aus der Schmelze zu züchten. An den geschliffenen Platten erhielten wir bei einer Dicke von etwa $1,5 \text{ mm}$ sehr scharfe Reflexe mit einer Halbwertsbreite von weniger

als $0,05^\circ$. Nach dem Abschleifen der Platten auf $0,5 \text{ mm}$ Dicke spalteten diese in viele Einzelmaxima auf. Die Kristalle wiesen so starke Spannungen auf, dass sie beim Schleifen zersplitterten. Wir gingen deshalb zu Natriumnitrat über, obwohl hier wegen der höheren Elektronenzahl im Kation die Genauigkeit der Ergebnisse wahrscheinlich etwas geringer ist als in der Lithiumverbindung.

Natriumnitrat bildet rhomboedrische Kristalle der Raumgruppe $R\bar{3}c$. Die hexagonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 5,0708 \pm 0,0004$ und $c = 16,818 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (Kantola & Vilhonen, 1960) enthält sechs Formeleinheiten NaNO_3 . Nach Untersuchungen von Bragg (1914) und Wyckoff (1920) gehört die Struktur zum Kalkspattyp. Die Natriumatome besetzen die Punktlagen $6(b)$, die Stickstoffatome die Punktlagen $6(a)$ und die Sauerstoffatome die Lagen $18(e)$. Für den Lageparameter des Sauerstoffs werden folgende Werte angegeben: $x = 0,24 - 0,26$ (Wyckoff, 1920); $0,2394 \pm 0,0006$ (Elliott, 1937); $0,2427 \pm 0,003$ (Tahvonen, 1947); $0,2420 \pm 0,0008$ (Sass, Vidale & Donohue, 1957; Kurki-Suonio, 1962).

Nach den Ergebnissen dieser Arbeiten liegen die Atome eines Nitrations in einer senkrecht zur c -Achse der hexagonalen Elementarzelle gelegenen Ebene. Das Modell ebener Nitratgruppen benutzten Tahvonen (1947), Inkien (1960) und Kurki-Suonio (1962) beim Versuch, die Elektronendichteverteilung aus den Intensitäten der Röntgeninterferenzen von Natriumnitrat-Pulverpräparaten zu bestimmen, wie auch Nagy, Hencsei & Mester (1968) bei theoretischen Berechnungen. Auch Paul & Pryor (1972) geben als Ergebnis von Neutronenbeugungsuntersuchungen ebene NO_3^- -Gruppen an. Pauling (1931) hat auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen auf die Existenz pyramidenförmiger Nitrationen hingewiesen, und Schäfer, Matossi & Dane (1927) und Schäfer, Matossi & Aderhold (1930) konnten die IR-Spektren nur mit Hilfe nicht-planarer Nitrationen deuten. In Bariumnitrat fand Birnstock (1967) mit Hilfe von Neutronenbeugungsuntersuchungen pyramidenförmige Nitrationen.

Wie wir bereits berichtet haben (Göttlicher & Knöchel, 1978) bilden auch in Natriumnitrat die NO_3^- -Ionen flache Pyramiden.

Experimenteller Teil

Kristallzüchtung

Die Kristalle erhielten wir nach dem Ramsperger-Verfahren (Ramsperger & Melvin, 1927) durch langsames Abkühlen der Schmelze in einem senkrecht stehenden, nach unten zu einer Spitze ausgezogenen Rohr aus Pyrex-Glas unter Einhaltung eines nach oben gerichteten Temperaturgradienten. Die Substanz wurde zunächst in diesem Rohr geschmolzen und zur Entfernung von Gasblasen einem leichten Unterdruck ausgesetzt. Dann wurde das Rohr in einen auf 608 K vorgeheizten Widerstandsofen gehängt und zunächst mit einer Geschwindigkeit von 0,5 K h⁻¹ auf 543 K und weiter mit 5 K h⁻¹ auf Zimmertemperatur abgekühlt. Mit diesem Verfahren erhielten wir glasklare, etwa 2000–3000 mm³ grosse Kristalle.

Messung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen und Extinktionskorrektur

Aus den Kristallen haben wir Platten parallel zu den Ebenen (100), (110) und (001) geschliffen und daran in 15 000 Einzelmessungen in möglichst symmetrischer Durchstrahlung die Intensität von 459 symmetrie-unabhängigen Röntgeninterferenzen in Abhängigkeit von der Plattendicke im Bereich zwischen 1,5 und 0,4 mm mit monochromatischer Mo K α -Strahlung im ω -scan gemessen. Als Monochromator benutzten wir einen ebenen Lithiumfluoridkristall, als Detektor diente ein Szintillationszähler. Hinter dem Monochromator wurde mit zwei Blenden ein möglichst paralleles Strahlenbündel mit einem Querschnitt von 0,8 × 0,8 mm ausgeblendet. Die Grösse des Fensters vor dem Detektor betrug 12 × 12 mm, der Abstand vom Kristall 172 mm. Während der Messung wurde der Kristall von $\theta - 2,5^\circ$ bis $\theta + 2,5^\circ$ gedreht, wobei θ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und reflektierender Netzebene im Reflexmaximum ist. Absolutwerte der Intensitäten erhielten wir durch Messung der Primärstrahlleistung unter Zwischenschalten eines Filters mit einem Schwächungsfaktor von etwa 70. Das gleiche Filter benutzten wir auch zur Messung der stärksten Reflexe, deren Intensitätsmaxima über den linearen Bereich von Szintillationszähler und Elektronik hinausragten.

Aus den Intensitäten berechneten wir durch Untergund-, Polarisations-, Lorentz- und Absorptionskorrektur nach dem beim NaCl angegebenen Verfahren (Göttlicher, 1968) die Beträge der Strukturampplituden $|F_{hkl}|$. Der lineare Absorptionskoeffizient wurde zu $\mu_0 = 0,357 \pm 0,005 \text{ mm}^{-1}$ bestimmt.

Durch Extrapolation von $\ln|F|$ auf die Plattendicke Null erhielten wir die auf Sekundärextinktion korrigierten Strukturampplituden (Fig. 1).

Die aus den Steigungen der Geraden bestimmten Extinktionskoeffizienten können im Mittel durch die

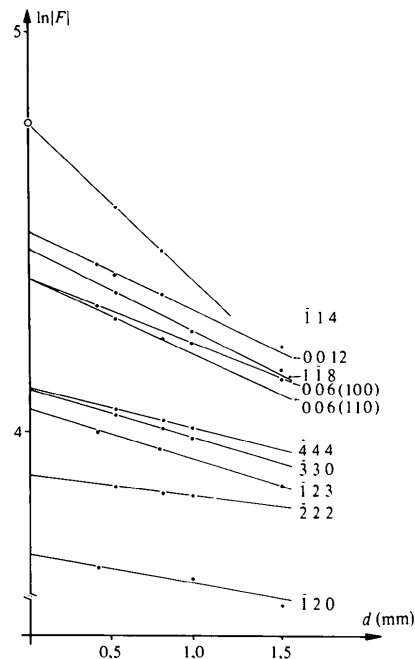


Fig. 1. Korrektur der Strukturampplituden auf Sekundärextinktion. ● Messung an Einkristallplatten. ○ Messung an Pulver.

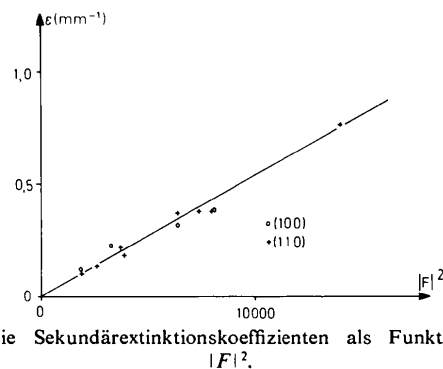


Fig. 2. Die Sekundärextinktionskoeffizienten als Funktion von $|F|^2$.

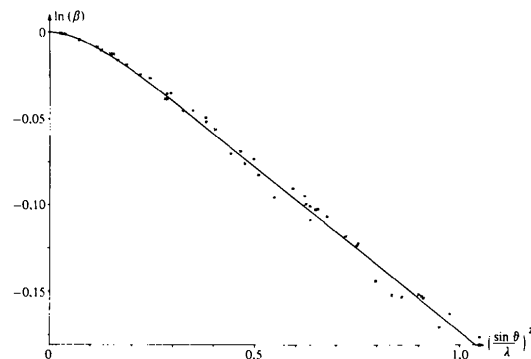


Fig. 3. Die TDS-Korrekturfaktoren als Funktion von $\sin^2\theta/\lambda^2$.

Beziehung $54 \times 10^{-6} |F|^2 \text{ mm}^{-1}$ angegeben werden (Fig. 2).

Die Intensitäten des sehr starken Reflexes $\bar{1}14$ wurden ausserdem an einer Pulverplatte bestimmt.

Tabelle 1. *Lageparameter und Schwingungsparameter* ($\times 10^3$) *der Atome*Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Na	0	0	0	20,1 (2)	20,2 (2)	1,46 (2)	10,1 (1)	0	0
N	0	0	0,25	16,9 (3)	16,9 (3)	1,25 (3)	8,5 (2)	0	0
O	0,256 (1)	0,020 (2)	0,244 (6)	19,4 (6)	26,5 (5)	1,62 (3)	13,1 (6)	0,2 (1)	0,1 (1)
*	0,2459 (2)	0	0,25	21,8 (2)	36,2 (5)	2,4 (2)	18,1 (3)	-1,3 (4)	2,6 (8)

* Die Parameter in dieser Zeile ergeben sich bei Beibehaltung der speziellen Sauerstofflage in der Calcitstruktur.

Thermisch diffuse Streuung

Die Beiträge der thermisch diffusen Streuung zu den Intensitäten der Röntgeninterferenzen wurden nach dem beim NaCl angegebenen Verfahren (Göttlicher, 1968) aus den elastischen Konstanten (Bimasenachar, 1945) berechnet.

In Fig. 3 sind die TDS-Korrekturfaktoren β logarithmisch über $\sin^2\theta/\lambda^2$ aufgetragen. Die ausgezogene Kurve entspricht der Funktion

$$\beta = \exp \left\{ 0,018 \left[1 - \exp \left(-10,6 \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \right) \right] \right\} \\ \times \exp \left(-0,191 \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \right).$$

Abgesehen vom Bereich sehr kleiner $\sin \theta/\lambda$ -Werte, in dem die TDS-Anteile vernachlässigbar sind, bedingt die Korrektur eine isotrope Erhöhung der Temperaturfaktoren um $0,19 \text{ \AA}^2$. Die dadurch bedingten Änderungen der anisotropen Temperaturfaktoren erhält man durch Multiplikation dieses Wertes mit den entsprechenden Produkten aus den reziproken Gitterkonstanten. Die Fehler der Strukturamplituden sind etwa 1% bei den starken Reflexen ($|F| < 25$) und etwa 5% bei den schwachen Reflexen ($F \simeq 5$). Bei den starken Reflexen wird die Genauigkeit begrenzt durch die Fehler bei der Messung der Plattendicke, des Absorptionskoeffizienten, der Primärstrahlleistung und bei der Extinktionskorrektur. Bei den schwachen Reflexen überwiegt der Einfluss der Zählstatistik. Zum gleichen Ergebnis führt auch die Berechnung der Fehler aus den Schwankungen der einzelnen Messwerte. Weitere systematische Fehlerquellen sind die Näherungen bei der TDS-Korrektur, insbesondere die Annäherung der akustischen Zweige der Phonondispersionskurven durch die Tangenten, die Vernachlässigung der optischen Zweige und die Beschränkung auf die TDS erster Ordnung. Wir müssen deshalb mit einem Fehler der Temperaturfaktoren bis zu $0,05 \text{ \AA}^2$ rechnen. Dadurch ergibt sich ein systematischer Fehler der anisotropen Temperaturfaktoren, der etwa doppelt so gross ist wie die in

Tabelle 1 angegebenen Standard-Abweichungen. Der Einfluss der Umweganregung liegt innerhalb der Messgenauigkeit und wurde vernachlässigt. Zur Überprüfung wurde das beim Lithiumhydroxid angegebene Verfahren (Göttlicher & Kieselbach, 1976) angewandt.*

Kleinste-Quadrate Verfeinerung des Sauerstoff-Lageparameters, der anisotropen Temperaturfaktoren und Ergebnisse einer ersten Differenz-Fouriersynthese

Mit den Strukturamplituden haben wir zunächst versucht, die Lage- und Schwingungsparameter der Atome unter Beibehaltung der speziellen Sauerstofflage in der Calcitstruktur zu verfeinern. Für den Lageparameter des Sauerstoffs erhielten wir den Wert $x = 0,2459 \pm 0,0002$, die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 angegeben.

Für den *R*-Wert erhielten wir $R = 0,045$. Eine mit diesen Parametern berechnete Differenz-Fouriersynthese zeigte in unmittelbarer Nähe der Sauerstoff-Schwerpunkte oberhalb und unterhalb der NO_3 -Ebene Maxima und Minima von etwa $\pm 0,3 \text{ e \AA}^{-3}$. Da vor der Berechnung der Differenz-Fouriersynthese die Temperaturfaktoren anisotrop verfeinert wurden, können diese Maxima und Minima nicht von anisotropen Schwingungen herrühren. Sie deuten darauf hin, dass die Sauerstoffatome nicht genau in den speziellen Punktlagen auf den zweizähligen Achsen liegen, sondern dass sie gegen die Maxima verschoben sind. Nach diesem Ergebnis ist die NO_3 -Gruppe nicht planar sondern pyramidenförmig und gegenüber ihrer Lage in der Calcitstruktur in der *xy*-Ebene verdreht. Die Höhe der Pyramiden beträgt $0,1 \text{ \AA}$.

Diese Veränderung der Sauerstofflagen führt für die einzelne Elementarzelle zu einer Symmetrierniedrigung. Wie wir bereits berichtet haben, (Göttlicher & Knöchel, 1978) muss die Gleitspiegelebene wegen der beobachteten Auslöschungen erhalten bleiben, und auch der Übergang zur nicht-zentro-

* Die Liste der Strukturfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35074; 4 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

symmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$ ist nicht möglich, da hier die Strukturamplitude des Reflexes $3\bar{4}1$ zu $F = 0 - 3i$ berechnet wurde, während dieser Reflex trotz sorgfältiger Nachprüfung experimentell nicht beobachtet werden konnte. Da der Realteil Null ist, macht sich die Abweichung von der Zentrosymmetrie hier besonders stark bemerkbar. Es bleibt deshalb nur die dritte Möglichkeit, unter Beibehaltung der Symmetrie $R\bar{3}c$ für den Gesamtkristall die beiden möglichen durch die zweizählige Achse verknüpften Sauerstofflagen statistisch zu besetzen. Nach der Verfeinerung der Ausgangsparameter erhielten wir die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Lage- und Schwingungsparameter der Atome. Mit diesen Werten erhielten wir $R = 0,042$ mit allen Reflexen im Bereich $\sin \theta/\lambda < 0,9 \text{ \AA}^{-1}$. Vernachlässigt man die nicht beobachteten oder zumindest stark fehlerhaft gemessenen Reflexe mit $F < 3$, so verbessert sich der R -Wert um etwa 0,01. In der mit diesen Parametern berechneten Differenz-Fouriersynthese (Fig. 4) sind die Maxima und Minima neben den Sauerstofflagen nicht mehr vorhanden. Wir beobachten positive Bereiche bis zu $0,3 \text{ e \AA}^{-3}$ zwischen den O- und N-Atomen und gegenüberliegende negative Bereiche bis zu $-0,2 \text{ e \AA}^{-3}$, die von einer Elektronenverschiebung in den Bereich der N—O-Bindung herühren. Im äusseren Bereich der Sauerstoffatome finden wir eine Verzerrung der Elektronendichte hin zu den nächst benachbarten positiven Natriumionen.

Im Schwerpunkt des Stickstoffatoms in $0; 0; 0,25$ ergibt die Differenz-Fouriersynthese den Wert $-0,15 \text{ e \AA}^{-3}$. Durch Aufspaltung der Stickstofflage in die beiden symmetrieabhängigen Lagen $0; 0; 0,25 \pm 0,04$ verschwindet dieser negative Wert. Der R -Wert bleibt dabei unverändert, die β_{33} -Komponente des Temperaturfaktors erniedrigt sich von 0,00125 auf 0,00096. Die Pyramidenhöhe des Nitrations

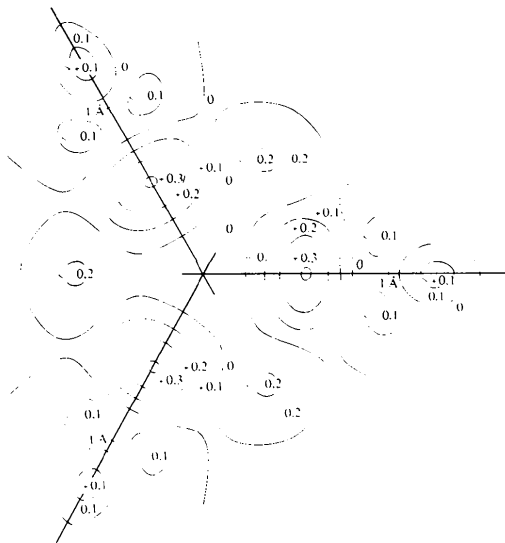


Fig. 4. Differenz-Fouriersynthese von NaNO₃; xy-Schnitt in $z = \frac{1}{4}$.

vergrössert sich auf $0,15 \text{ \AA}$. Auf die Elektronendichte im Bereich der chemischen Bindung hat diese Aufspaltung keinen Einfluss, da sie weitgehend durch die Temperaturfaktoren ausgeglichen wird. Bei der Berechnung der absoluten Elektronendichte wurde sie nicht berücksichtigt.

Um zu vermeiden, dass durch gleichzeitige Verfeinerung von Skalierungs- und Temperaturfaktoren diese Parameter zu stark an das Modell aus freien Atomen angepasst werden, haben wir auf die Verfeinerung des Skalierungsfaktors verzichtet. Ein einmaliger Versuch führte zu einem Wert von 1,006.

Berechnung der Elektronendichte

Die Berechnung der Elektronendichte aus den Strukturamplituden erfolgte nach dem Verfahren von Witte & Wölfel (1955), bei dem Abbrucheffekte mit Hilfe von Fourierintegralen unterdrückt werden. Wir unterteilten die Elektronendichte in zwei Anteile

$$\rho = \rho_1 + \rho_2$$

so dass ρ_1 den mit Fourierintegralen berechneten inneren Bereich der Atome umfasst, und dass die Fourierreihe, mit der ρ_2 berechnet wurde, frei von Abbrucheffekten ist.

Die Berechnung erfolgte in folgenden Schritten:

(1) Annäherung der theoretischen Atomformamplituden im Bereich $\sin \theta/\lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ durch Gaussfunktionen

$$f_1 = \sum_j A_j \exp\left(-\alpha_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right).$$

In diesem $\sin \theta/\lambda$ -Bereich genügen zur Annäherung zwei Glieder dieser Summe. Die Werte für A und α sind in der jeweils 1. Zeile von Tabelle 2 angegeben.

(2) Anpassung dieser Formamplituden an die experimentellen Strukturamplituden im oben genannten $\sin \theta/\lambda$ -Bereich durch Variation von Gewichtsfaktoren und Exponenten unter Berücksichtigung der anisotropen Schwingungen der Atome. Die neuen Formamplituden bezeichnen wir mit f_2 , wobei gilt

$$f_2 = \sum_j A'_j \exp\left(-\sum_i^3 \sum_k^3 \alpha'_{ik} h_i a_i^* h_k a_k^*\right).$$

Subtrahiert man von α'_{ik} im Exponenten die durch Schwingungen der Atome bedingten anisotropen Anteile, so erhält man neue Werte von α , die an die experimentellen Strukturamplituden angepasst und die zusammen mit den neuen Werten von A für die einzelnen Atome jeweils in der zweiten Zeile der Tabelle 2 angegeben sind.

(3) Bestimmung der Hauptachsen der erhaltenen Ellipsoide (Waser, 1955) und Fouriertransformation zur Berechnung von ρ_1 .

Tabelle 2. Parameter zur Berechnung von δ_1 : (a) vor der Anpassung, (b) nach der Anpassung an die experimentellen Strukturamplituden

	Anpassung	A_1 (e/Atom)	α_1 (\AA^2)	A_2	α_2	
Na	theor.	2,006	0,205	5,51	3,62	(a)
	exp.	2,10	0,32	5,90	4,00	(b)
N	theor.	1,61	0,28	0,54	3,00	(a)
	exp.	1,62	0,23	0,58	2,60	(b)
O	theor.	1,73	0,245	1,87	4,97	(a)
	exp.	1,85	0,29	2,15	4,70	(b)

- (4) Berechnung der Strukturamplituden F_2 aus den Formamplituden f_2 und den Atomlagen.
- (5) Berechnung der Fourierreihe

$$\rho_2 = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{hkl} - F_2) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)].$$

- (6) Berechnung von ρ_1 an den erforderlichen Stützstellen und Addition von ρ_2 .

In Fig. 5–7 ist die Elektronendichte in der xz -Ebene, in der benachbarte Na- und Stickstoffatome liegen, und ein xy -Schnitt in $z = \frac{1}{4}$, der durch die Nitratgruppe verläuft, gezeichnet.

Um zu überprüfen, ob die Abweichungen der Elektronendichte vom theoretischen Modell, mit dem das Vorzeichen von F_{exp} bestimmt wurde, bei schwachen Reflexen zu einer Vorzeichenumkehr führen, wurde bei der Berechnung von F eine zusätzliche Ladung, wie sie beim Diamanten zwischen den Kohlenstoffatomen vorliegt (Göttlicher & Wölfel, 1959), im Bereich der N–O-Bindung angenommen. Ein

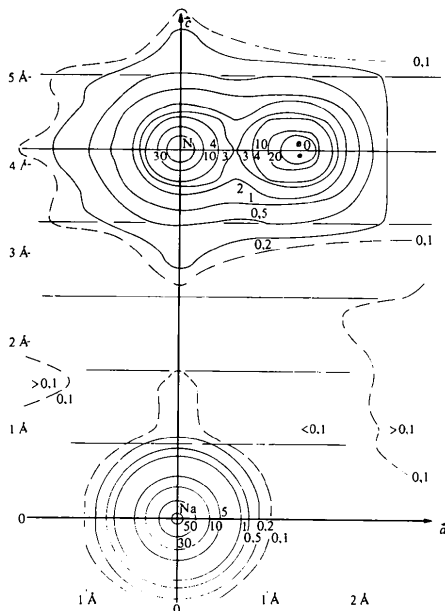


Fig. 5. Elektronendichte in NaNO_3 ; xz -Schnitt in $y = 0$.

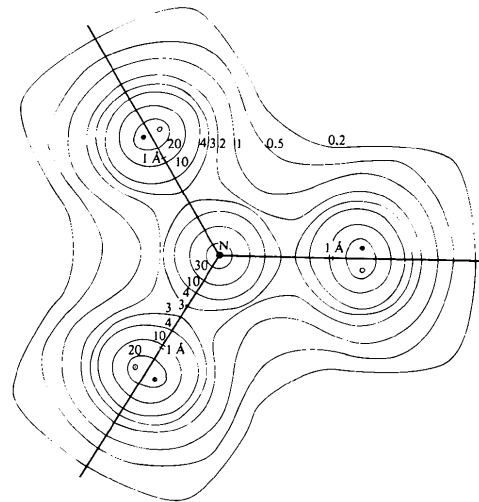


Fig. 6. Elektronendichte in NaNO_3 ; xy -Schnitt in $z = \frac{1}{4}$.

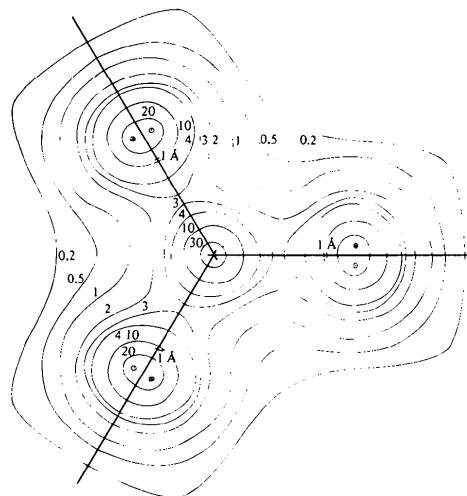


Fig. 7. Elektronendichte in NaNO_3 ; xy -Schnitt in $z = \frac{1}{4}$ (berechnet aus den Strukturamplituden vor dem Abzug der TDS-Anteile).

Vorzeichenwechsel gegenüber dem Modell aus Atomen mit kugelsymmetrischer Elektronenverteilung wurde nicht beobachtet.

Diskussion der Elektronendichte

In Fig. 4 erkennt man das nahezu kugelsymmetrische, scharf abgegrenzte Natriumion, in dessen Umgebung die Elektronendichte innerhalb der erzielten Genauigkeit auf Null abklingt. Durch die Anisotropie der Schwingungen ist die Elektronendichte nur in unmittelbarer Umgebung der Atom Schwerpunkte geringfügig verzerrt. Die Integration über die Elektronendichte ergibt 10,0 e, so dass, wie zu erwarten ist, ein einfach positiv geladenes Ion vorliegt.

Im Nitration klingt die Elektronendichte zwischen dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen auf 2,9 e Å⁻³ ab. Wir beobachten ausgeprägte Brücken zwischen den benachbarten Atomen.

Um den Einfluss der chemischen Bindung innerhalb dieses Ions und den Einfluss der Umgebung im Festkörper zu diskutieren, zerlegen wir die Elektronendichte in kugelsymmetrische und nicht-kugelsymmetrische Anteile. Wir gehen dabei zweckmässig vom Elektronendichteanteil ρ_2 aus, der einen Teil der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung im inneren Bereich der Atome nicht mehr enthält. Die Verzerrung durch die anisotropen Gitterschwingungen macht sich in ρ_2 nicht bemerkbar.

Zur Bestimmung der kugelsymmetrischen Anteile ρ'' wählen wir den Verlauf der Elektronendichtefunktion in der Richtung ihres steilsten Abfalles, der beim Sauerstoff der N–O-Bindung gegenüberliegt.

Wir nähern hier ρ_2 durch zwei Gauss-Terme an und erhalten

$$\rho''_O = 2,55 \exp(-2,44r^2) - 0,68 \exp(-6,8r^2),$$

wobei r der Abstand vom Atommittelpunkt ist.

Beim Stickstoff liegt der steilste Abfall in der xy -Ebene zwischen den Sauerstoffatomen. Wir benötigen hier zur Annäherung drei Gauss-Terme

$$\rho''_N = 1,88 \exp(-1,78r^2) + 4,0 \exp(-10,0r^2) - 2,5 \exp(-15,0r^2).$$

Spannen wir diese Funktionen kugelsymmetrisch um die Atomschwerpunkte auf und subtrahieren von ρ_2 , so verbleibt rund um den Stickstoff ein positiver Bereich, den wir durch die Funktion

$$\rho'''_N = 0,27 \exp[-17(r - r_0)^2]$$

annähern, wobei $r_0 = 0,5$ Å, also etwas kleiner als die halbe N–O-Bindungslänge ist. Diese Kugelschale setzt sich zusammen aus Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen im Bereich der N–O-Bindung und in einsamen Elektronenpaaren, die wir wegen der statistischen Lage oberhalb und unterhalb der NO₃-Gruppe finden. Durch Integration über die kugelsymmetrischen Anteile finden wir für das Stickstoff- und das Sauerstoffatom folgende Verteilung:

$$\begin{array}{ll} \text{O} & \rho_1 + \rho'' \rightarrow 7,5 \text{ e} \\ \text{N} & \rho_1 + \rho'' \rightarrow 7,1 \text{ e} \\ \text{N (Kugelschale)} & \rho''' \rightarrow 0,41 \text{ e}. \end{array}$$

Wir subtrahieren nun ρ_1 , ρ'' und ρ''' von der gesamten Elektronendichte und erhalten so den nicht-kugelsymmetrischen Anteil der Elektronendichte. Dieser in Fig. 8 gezeichnete Anteil liegt rotationssymmetrisch zur N–O-Verbindungsline. Von den Randgebieten ausgehend beobachten wir Ausläufer der Höhe bis zu 0,15 e Å⁻³, die zu den oberhalb und unterhalb der Zeichenebene liegenden, dem Sauerstoff nächstbenach-

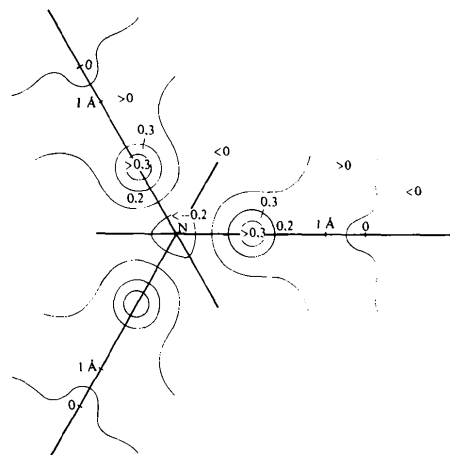


Fig. 8. Nicht Kugelsymmetrische Anteile der Elektronendichte im NO₃-Ion.

Tabelle 3. Aufteilung der Elektronen im NO₃-Ion

Die Fehler in den einzelnen Bereichen liegen bei etwa 0,05 e/Atom.

N: Rumpf	7,1 e/Atom	7,1 e/NO ₃ -Ion
N: Kugelschale	0,41	0,41
O: kugelsymmetr. Bereich	7,5	22,5
rot. symmetr. Bereich	0,25	0,75
Ausläufer zu den Na-Ionen	0,25	0,75
N–O-Bindung	0,16	0,48

barten Natriumionen hin gerichtet sind. Von diesen nicht kugelsymmetrischen Anteilen enthält der Bereich zwischen dem O- und dem N-Atom 0,16 e, der seitlich vom Sauerstoff liegende Bereich 0,25 e. In den zu jeweils zwei Natriumionen gerichteten Ausläufern finden wir ebenfalls 0,25 e. Die insgesamt 32 e des Nitrations verteilen sich in der in Tabelle 3 angegebenen Weise auf die einzelnen Bereiche.

Parameterverfeinerung unter Berücksichtigung der Elektronenverschiebung im Bereich der N–O-Bindung

Um zu überprüfen, ob die Elektronenverschiebung einen Einfluss auf die Lage- und Schwingungsparameter der Atome hat, haben wir die Elektronenverteilung im Bereich der N–O-Bindung durch eine Gauss-Funktion $\Delta\rho = 0,49 \exp(-10r^2)$ angenähert und durch Fouriertransformation deren Formfaktor bestimmt. Bei Berücksichtigung dieser Ladungsverteilungen $\Delta\rho$ zwischen den Sauerstoffatomen und dem Stickstoffatom verbesserte sich der R -Wert bei der Struktur mit pyramidenförmigen Nitrationen von $R = 0,042$ auf $R = 0,040$. Mit den Sauerstofflagen der Calcitstruktur blieb der R -Wert von 0,045 unverändert. Auch dieses Ergebnis bestätigt die nicht ebene Struktur

der Nitrationen, wie sie aus der Differenz-Fouriersynthese abgeleitet wurde. Es ist jedoch zu erwarten, dass wegen der Schwingungen der Atome und der geringen Pyramidenhöhe auch ein ständiger Wechsel zwischen den beiden Lagen möglich ist. Der verhältnismässig hohe Wert von $R = 0,040$ ist auf die grosse Zahl sehr schwacher Reflexe zurückzuführen. Berücksichtigt man nur die Reflexe mit $|F| > 3$, so verringert er sich auf $R = 0,032$ und mit $|F| > 6$ auf $R = 0,021$. Zum Vergleich sei die grösste Strukturamplitude $|F_{014}| = 118,4$ angegeben.

Die Fehler der Elektronendichte

Die Fehler der Elektronendichte setzen sich zusammen aus den Auswirkungen der oben genannten Fehler der Fourierkoeffizienten und aus geringen Abbrucheffekten. Letztere machen sich besonders in grosser Entfernung von den Atomen, wo die Elektronendichte Null sein müsste, bemerkbar. Hier berechneten wir einen wellenförmigen Verlauf der Elektronen zwischen $-0,03$ und $+0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Im Punkt $0,10; 0,040; 0,02$ erhielten wir zunächst den Wert von $-0,25 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Dieser Wert erhöht sich auf $-0,10 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, wenn man die Fourierreihe zur Berechnung von ρ_2 bei $\sin \theta/\lambda = 0,7 \text{ Å}^{-1}$ abbricht und die Strukturamplituden der zum Teil sehr schwachen und fehlerhaften Reflexe im Bereich $\sin \theta/\lambda > 0,7 \text{ Å}^{-1}$ nur zur Berechnung des Elektronendichteanteils ρ_1 mit Hilfe der Fourierintegrale benutzt. Durch geringfügige Veränderung der Grössen A und α in Tabelle 2 konnte der sehr eng begrenzte Bereich negativer Elektronendichte zwar verschoben, aber nicht vollständig beseitigt werden. Bei all diesen Rechnungen veränderte sich die Elektronendichte im oben diskutierten Bereich der Ionen um weniger als $0,04 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Wir rechnen deshalb mit einem Fehler von etwa $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ im allgemeinen und mit einem Fehler von etwa $0,1 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ in einigen speziellen Punkten.

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Elektronendichteverteilung in Natriumnitrat ergab einfach positiv geladene Natriumionen mit kugelsymmetrischer Elektronenverteilung. Die Nitrationen bilden flache Pyramiden mit der Höhe von $0,1 \text{ Å}$, wobei wegen der statistischen Lagen für den Gesamtkristall die Symmetrie $R\bar{3}c$ erhalten bleibt. Die Elektronenverschiebung in die Bereiche der N—O-Bindungen und die Ladungen der Sauerstoff- und Stickstoffrümpfe deuten auf kovalente

Bindungen zwischen dem Stickstoffatom und den Sauerstoffatomen. Gegenüberliegend zur N—O-Bindung finden wir im Bereich der Sauerstoffatome Elektronendichteanteile, die von freien Elektronenpaaren herrühren und die zu den benachbarten Natriumionen hin verzerrt sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der TH Darmstadt danken wir für die Beratung bei der Durchführung der Rechnungen.

Literatur

- BIMASENACHAR, J. (1945). *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **22**, 199–208.
 BIRNSTOCK, R. (1967). *Z. Kristallogr.* **124**, 310–334.
 BRAGG, W. H. (1914). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **89**, 468–489.
 ELLIOTT, N. (1937). *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1380–1382.
 GÖTTLICHER, S. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 122–129.
 GÖTTLICHER, S. & KIESELBACH, B. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 185–192.
 GÖTTLICHER, S. & KNÖCHEL, C. D. (1978). *Z. Kristallogr.* **148**, 101–105.
 GÖTTLICHER, S. & WÖLFEL, E. (1959). *Z. Elektrochem.* **63**, 891–901.
 INKINEN, O. (1960). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, **55**, 1–45.
 KANTOLA, M. & VILHONEN, E. (1960). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, **54**, 1–10.
 KURKI-SUONIO, K. (1962). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, **94**, 1–34.
 NAGY, J., HENCSEI, P. & MESTER, Z. (1968). *Period. Polytech. Chem. Eng.* **12**(1), 1–11.
 PAUL, G. L. & PRYOR, A. W. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2700–2702.
 PAULING, L. (1931). *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367–1402.
 RAMSPERGER, H. C. & MELVIN, E. (1927). *J. Opt. Soc. Am.* **15**, 359–363.
 SASS, R. L., VIDALE, R. & DONOHUE, J. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 567–570.
 SCHÄFER, C., MATOSSI, F. & ADERHOLD, H. (1930). *Z. Phys.* **65**, 289–318.
 SCHÄFER, C., MATOSSI, F. & DANE, F. (1927). *Z. Phys.* **45**, 493–500.
 TAHVONEN, P. E. (1947). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A6*, **42**, 1–25.
 WASER, J. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 731.
 WITTE, H. & WÖLFEL, E. (1955). *Z. Phys. Chem. N.F.* **3**, 296–329.
 WYCKOFF, R. W. G. (1920). *Phys. Rev.* **16**, 149–157.