

Zur Kristallstruktur von Natriumnitrat

Von S. GÖTLICHER und C. D. KNÖCHEL

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Darmstadt,
Petersenstraße 20

(Eingegangen am 14. Juni 1978)

Abstract

From exact intensity measurements of the X-ray reflections on NaNO_3 -single-crystal-plates was derived by difference-Fourier- and least-squares-methods that the NO_3^- -ions form flat pyramids. In the hexagonal cell the oxygen atoms are shifted in z -direction by 0.1 \AA and turned round the 3-fold axis by the angle of 2.6° from the special position in the calcit structure. The N–O-bondlength is increased from 1.217 \AA to 1.254 \AA . There are two possible positions for the oxygen atoms which are connected by the 2-fold axis. They are occupied statistically and so the space-group $R\bar{3}c$ must not be changed. During the shift the distances of the oxygen atoms to their neighbored Na^+ -ions remain nearly constant.

Auszug

Aus den Strukturamplituden des Natriumnitrats, die wir durch genaue Intensitätsmessungen an Einkristallplatten bestimmten, berechneten wir mit Hilfe von Differenz-Fouriersynthesen und durch least-squares-Verfeinerung, daß die Nitrationen nicht eben sind, sondern flache Pyramiden mit der Höhe von $0,1 \text{ \AA}$ bilden. In der hexagonalen Aufstellung sind die Sauerstoffatome gegenüber den Lagen in der Calcitstruktur in der z -Richtung um $0,1 \text{ \AA}$ verschoben, und die ganze Gruppe ist in der (xy) -Ebene um den Winkel von $2,6^\circ$ verdreht. Bei dieser Veränderung der Lagen bleibt der Abstand zwischen den O-Atomen und den benachbarten Natriumionen nahezu unverändert. Der N–O-Abstand vergrößert sich von $1,217 \text{ \AA}$ auf $1,254 \text{ \AA}$. Die beiden möglichen, durch die zweizählige Achse verknüpften Lagen der Sauerstoffatome sind statistisch besetzt, so daß die Raumgruppe $R\bar{3}c$ erhalten bleibt.

Einleitung

Natriumnitrat bildet rhomboedrische Kristalle. Die Struktur wurde von BRAGG (1914) und WYCKOFF (1920) bestimmt und dem Kalkspattyp zugeordnet. ELLIOTT (1937), SASS, VIDALE und DONOHUE (1957) bestimmten den genauen Lageparameter des Sauerstoffs und die anisotropen Temperaturfaktoren der Atome.

Für die hexagonale Aufstellung sind in den Arbeiten die folgenden kristallographischen Daten angegeben:

Raumgruppe: $R\bar{3} 2/c$

Gitterkonstanten: $a = 5,07 \text{ \AA}$, $c = 16,82 \text{ \AA}$

Lagen der Atome:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Na: } 0\ 0\ 0, \quad 0\ 0\ \frac{1}{2} \\ \text{N: } 0\ 0\ \frac{1}{4}, \quad 0\ 0\ \frac{3}{4} \\ \text{O: } x\ 0\ \frac{1}{4}, \quad 0\ x\ \frac{1}{4}, \quad \bar{x}\ \bar{x}\ \frac{1}{4} \\ \quad \bar{x}\ 0\ \frac{3}{4}, \quad 0\ \bar{x}\ \frac{3}{4}, \quad x\ x\ \frac{3}{4} \end{array} \right\} + 0\ 0\ 0, \quad \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{3}, \quad \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{2}{3}$$

wobei der Lageparameter des Sauerstoffs $x = 0,240$ ist.

Alle Atome eines Nitrations liegen in einer Ebene parallel zu (xy) . Sowohl das Symmetriezentrum in $0\ 0\ \frac{1}{2}$ als auch die Gleitspiegelebene in $x = 0$ überführen das Nitration von $0\ 0\ \frac{1}{4}$ in das Ion in $0\ 0\ \frac{3}{4}$. Gleitspiegelebene und Symmetriezentrum ergeben zusammen mit der dreizähligen Achse weitere zweizählige Achsen in Richtung der N—O-Bindungen.

Veränderung der Lageparameter des Sauerstoffs

Während der Bestimmung der Elektronendichteverteilung in dieser Substanz, über die wir in Kürze berichten werden, fanden wir in der Nähe der Sauerstoffatome größere positive und negative Bereiche. Für das Sauerstoffatom in $x\ 0\ \frac{1}{4}$ lagen die Maxima in den Punkten

$$x \pm 0,03, \quad \pm 0,055, \quad \frac{1}{4} \mp 0,015$$

und die Minima in den Punkten

$$x \pm 0,03, \quad \pm 0,055, \quad \frac{1}{4} \pm 0,015.$$

Diese Ergebnisse können wir nicht durch anisotrope Schwingungen erklären, da die Temperaturfaktoren vor der Berechnung der Differenz-Fouriersynthese anisotrop verfeinert worden sind. Wir nehmen an, daß die Sauerstoffatome nicht genau auf den speziellen Punkten auf den zweizähligen Achsen liegen, sondern geringfügig gegen eines der Maxima verschoben sind.

Für die Kristallsymmetrie ergeben sich dann die folgenden drei Möglichkeiten:

1. Die Struktur bleibt zentrosymmetrisch, und die Gleitspiegelebene wird aufgegeben. (Raumgruppe $R\bar{3}$);
2. Die Gleitspiegelebene bleibt erhalten, und das Symmetriezentrum wird aufgegeben. (Raumgruppe $R3c$);
3. Die Raumgruppe $R\bar{3}2/c$ bleibt erhalten, und die beiden durch die zweizählige Achse verknüpften Sauerstofflagen sind statistisch besetzt.

Die erste Möglichkeit scheidet aus, da keine Reflexe $h0l$, $0kl$, und hhl für $l = 2n + 1$ beobachtet werden konnten, und weil die Gleitspiegelebene wegen dieses Auslöschungsgesetzes erhalten bleiben muß.

Der Übergang zur Raumgruppe $R3c$ schien zunächst möglich zu sein. Der R -Faktor verbesserte sich auf den Wert von 0,05 gegenüber 0,08 mit der Sauerstofflage auf der zweizähligen Achse. Nach der Verfeinerung erhielten wir folgende Lage- und Schwingungsparameter:

Atom	x	y	z	$10^3\beta_{11}$	$10^3\beta_{22}$	$10^3\beta_{33}$	$10^3\beta_{12}$	$10^3\beta_{13}$	$10^3\beta_{23}$
Na	0	0	0	19,00	19,00	1,34	9,50	0	0
N	0	0	0,25	14,72	14,72	1,24	7,36	0	0
O	0,2521	0,0128	0,2453	19,27	31,37	2,12	15,68	0,83	0,42

Mit diesen Parametern berechneten wir für die Strukturamplitude des Reflexes $3\bar{4}1$ den Wert

$$F_{3\bar{4}1} \approx 0 - 3i.$$

Da der Realteil annähernd null ist, macht sich hier die Abweichung von der Zentrosymmetrie besonders stark bemerkbar. Wir konnten jedoch diesen Reflex trotz sorgfältiger Nachprüfung nicht finden, während andere Reflexe gleicher Intensität deutlich beobachtet wurden.

Es bleibt deshalb nur noch die dritte Möglichkeit, in der Raumgruppe $R\bar{3}2/c$ die Sauerstofflage statistisch zu besetzen, was der Überlagerung der zwei möglichen, zueinander zentrosymmetrischen Strukturen in der Raumgruppe $R3c$ entspricht.

Die Verfeinerung dieses Modells führte zu folgenden Atomlagen und Temperaturfaktoren:

Atom	x	y	z	$10^3\beta_{11}$	$10^3\beta_{22}$	$10^3\beta_{33}$	$10^3\beta_{12}$	$10^3\beta_{13}$	$10^3\beta_{23}$
Na	0	0	0	18,13	18,13	1,37	9,07	0	0
N	0	0	$\frac{1}{4}$	15,21	15,21	1,09	7,60	0	0
O	0,2561	0,0206	0,2441	17,84	25,49	1,46	12,74	0,25	0,12

Der R -Faktor verbesserte sich weiter auf den Wert von 0,04.

Diskussion der Struktur

Gegenüber der bisher angenommenen Calcitstruktur sind die Sauerstoffatome um 0,1 Å in Richtung der dreizähligen Achse verschoben, und das aus den drei Sauerstoffatomen einer Nitratgruppe gebildete Dreieck ist in der xy -Ebene um den Winkel von $2,6^\circ$ gedreht. Dadurch bildet das Nitration eine flache Pyramide mit den folgenden Abmessungen:

	unsere Ergebnisse	Ergebnisse in Ba(NO ₃) ₂
Kantenlänge der Basisfläche (O—O-Abstand)	2,15 Å	2,20/2,11 Å
Höhe (Abstand des N-Atoms von der Basisfläche)	0,10 Å	0,1 Å
N—O-Abstand	1,254 Å	

Ähnliche pyramidenförmige Nitrationen hat auch BIRNSTOCK (1935) durch Neutronenbeugung in Bariumnitrat gefunden. Die Ergebnisse sind zum Vergleich oben angegeben. Auch VEGARD (1920) und SCHÄFER u. a. (1927, 1930) haben darauf hingewiesen, daß sich ihre Meßergebnisse nur mit nicht ebenen Nitrationen deuten lassen.

Der N—O-Abstand erhöht sich von 1,217 Å auf 1,254 Å. Bei der Verfeinerung der Struktur hatten wir auch mit unseren Meßwerten unter Beibehaltung der speziellen Sauerstofflage auf der zweizähligen Achse den Abstand von 1,217 Å gefunden.

In der Calcitstruktur befinden sich in der nächsten Umgebung jedes Sauerstoffatoms zwei Natriumionen im Abstand von 2,41 Å. Dieser Abstand bleibt bei der Verformung und Verdrehung der NO₃-Gruppe nahezu unverändert. Mit den oben angegebenen Sauerstoff-

Lageparametern von 0,256, 0,0206, 0,244 berechnen wir den Abstand zum Na^+ -Ion in $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ zu 2,40 Å und zum Na^+ -Ion in $\frac{1}{3} - \frac{1}{3} \frac{1}{6}$ zu 2,41 Å. Projizieren wir die Verbindungslinie der beiden Natriumionen und die Verschiebung des Sauerstoffs längs der x -Achse auf eine Ebene, so schneiden sich die beiden Geraden unter einem Winkel von 86° , stehen also fast senkrecht zueinander. Insgesamt kann die Veränderung der Struktur als eine schraubenförmige Verdrehung des aus den Sauerstoffatomen gebildeten Dreiecks im feststehenden Gerüst der Natriumionen und eine Vergrößerung des N—O-Abstandes um 0,04 Å angesehen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie und der Otto-Röhm-Stiftung für die Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Technischen Hochschule in Darmstadt danken wir für die Hilfe bei der Benutzung der Rechenanlage.

Literatur

- R. BIRNSTOCK (1967), Erneute Strukturbestimmung von Bariumnitrat. *Z. Kristallogr.* **124**, 310—334.
- W. H. BRAGG (1914), The analysis of crystals by x -ray-spectrometer. *Proc. Roy. Soc. London A* **89**, 468—489.
- N. ELLIOTT (1937), A redetermination of the carbon-oxygen distance in calcite and the nitrogen-oxygen distance in sodium nitrate. *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1380—1382.
- R. L. SASS, R. VIDALE and J. DONOHUE (1957), Interatomic distance and thermal anisotropy in sodium nitrate and calcite. *Acta Crystallogr.* **10**, 567—570.
- C. SCHÄFER, F. MATOSSI and F. DANE (1927), Über die Kristallstruktur der Carbonate und Nitrate. *Z. Physik* **45**, 493—500.
- C. SCHÄFER, F. MATOSSI and H. ADERHOLD (1930), Untersuchungen über den Ramaneffekt an Kristallen. *Z. Physik* **65**, 289—318.
- R. W. G. WYCKOFF (1920), The crystal structure of sodium nitrate. *Physic. Rev.* **16**, 149—157.