

Strukturverfeinerung von Harnstoff mit Neutronenbeugungsdaten bei 60, 123 und 293 K und X–N- und X–X(1s²)-Synthesen bei etwa 100 K

H. Guth, G. Heger*, S. Klein, W. Treutmann und C. Scheringer

SFB 127 Kristallstruktur und Chemische Bindung,
Institut für Mineralogie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland und
* Institut für Angewandte Kernphysik 1, Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

Eingegangen am 14. Dezember 1979

Professor Erwin Hellner zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract. Neutron diffraction data were collected on urea at 60, 123 and 293 K, and the nuclear parameters were determined [$R(F) = 0.034, 0.033$ and 0.043 respectively]. The parameters at 293 K are compared with the neutron parameters of Pryor and Sanger by means of half normal plots and χ^2 tests, and the low-temperature parameters with the 1s²-core parameters which were determined by Mullen and Hellner with X-ray data. Significant differences of 0.0030 \AA , on average, were found between the U_{33} components from our low-temperature determination and from the 1s²-core refinement. X–N and X–X(1s²) maps are calculated for about 100 K with two different scale factors and, after an assessment of all parameters, a “best” experimental deformation density is calculated. The effect of large librations of the N atom about the C–O axis (4.2 rms degrees) on the density distribution, and the effect of using not fully correct phases are discussed. The errors in the density distribution which are caused by errors in the X-ray data, in the scale factor and in the neutron parameters, are assessed to be 0.07 e\AA^{-3} at the bond peaks, and 0.45 e\AA^{-3} at the nuclear positions. The “best” experimental deformation density has higher bond peaks (except for the C–O bond) than a (published) theoretical difference density (4-31G basis), but lower peaks in the lone-pair regions of the oxygen atom and no polarization minimum at the oxygen atom.

1. Einleitung

Untersuchungen der Elektronendichte-Verteilung im Harnstoffkristall wurden von Mullen und Hellner [1] begonnen. Diese Autoren hatten Röntgenda-

ten bei 123 K gemessen, ein Molekülmodell der Dichteverteilung von Harnstoff verfeinert und zugleich auch die Atomparameter genauer bestimmt, indem sie die $1s^2$ -Atomrümpfe als eigene Dichteeinheiten behandelt haben. Außer den Valenzdichten von Mullen und Hellner [1] hatten wir dann dynamische und statische experimentelle Differenzdichten berechnet und mit theoretischen Differenzdichten verglichen [2]. In dieser Arbeit wollen wir diese Untersuchungen durch X–N- und X–X($1s^2$)-Synthesen ergänzen. Dazu haben wir mit Hilfe von Neutronenbeugung die Kernparameter der Atome bei drei Temperaturen bestimmt (60, 123, 293 K), die wir nun mit den $1s^2$ -Parametern von Mullen und Hellner [1] vergleichen können. Da wir davon ausgingen, daß die Röntgendaten bei 123 K gemessen worden sind, hatten wir unter anderem Neutronendaten bei 123 K gesammelt. Ein früher vermessener Datensatz bei 98 K ergab Parameter, die nicht der geforderten Genauigkeit entsprachen und daher in dieser Arbeit nicht angegeben werden. Das Einsetzen der Parameter aus den Neutronenstrukturanalysen bei 123 K und 98 K in die Verfeinerung mit den Röntgendaten von Mullen und Hellner [1] zeigte aber deutlich, daß die Röntgendaten bei einer tieferen Temperatur als bei 123 K gemessen worden sind, nämlich etwa bei 100 K. Die Ursache für die Fehlbestimmung der Temperatur der Röntgendaten von Mullen und Hellner [1] konnten wir nachträglich nicht mehr ausfindig machen. Die Temperatur bei der Messung der Neutronendaten ist genau bis auf $\pm 1^\circ$.

Um trotzdem einen Vergleich zwischen den Parametern aus Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen zu ermöglichen, haben wir, im wesentlichen nach dem Verfahren von Coppens und Vos [3], die Schwingungstensoren aus der Neutronenbeugungsanalyse bei 123 K an die gegebenen Röntgendaten angepaßt. Diese reduzierten Neutronenparameter vergleichen wir mit den $1s^2$ -Parametern von Mullen und Hellner [1] mit Hilfe von Halb-Normal-Wahrscheinlichkeitsdiagrammen und χ^2 Tests. Einen weiteren Vergleich an Hand solcher Tests führen wir mit unseren 293 K-Parametern und den ebenfalls mit Hilfe von Neutronenbeugung bei Zimmertemperatur ermittelten Parametern von Pryor und Sanger [4] durch.

In § 2 beschreiben wir Messung und Auswertung der Neutronendaten bei 60, 123 und 293 K und geben die zugehörigen Parametersätze an. Die Umrechnung auf die Temperatur der Röntgendaten von Mullen und Hellner [1] wird ebenfalls skizziert. In § 3 führen wir den Vergleich der verschiedenen Parametersätze mit Hilfe der genannten Tests durch. In § 4 geben wir die X–N- und X–X($1s^2$)-Synthesen an, in § 5 berechnen wir die unter den gegebenen Umständen mögliche „beste“ experimentelle Differenzdichte, in § 6 schätzen wir die Fehler in der Differenzdichte ab, und in § 7 vergleichen wir unsere Dichte mit früher berechneten Dichten.

2. Bestimmung der Kernparameter mit Hilfe der Neutronenbeugung

Der verwendete Einkristall wurde aus alkoholischer Lösung (Methanol) gezogen und hatte die Form eines Quaders mit den Abmessungen $5 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$. Er wurde so geschnitten, daß die c-

Tabelle 1. Experimentelle Angaben zur Neutronenstrukturanalyse

Meßtemperatur [K]	293	123	60
Gitterkonstanten a/c [Å]	5,645(3)/4,704(3)	5,578(5)/4,695(5)	5,572(8)/4,686(8)
Neutronenwellenlänge λ_n [Å]	0,9213	1,0202	1,0327
Meßbereich ($\sin \theta/\lambda$) _{max} [Å ⁻¹]	0,94	0,841	0,745
gemessene Reflexe	1122	640	316
symmetrisch unabhängige Reflexe	326	250	155
beobachtete Reflexe	232	244	153
R_i -Wert aus der Mittelung	0,040	0,030	0,019
Anzahl der Parameter	28	28	27
Streulänge ^a $b_C/b_O/b_N/b_H$ [fm]	6,648/5,803/ 9,36/-3,741	6,648/5,803/ 9,36/-3,741	6,648/5,803/ 9,36/-3,741
Extinktionskoeffizient g	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	—
R_F/R_{Fw}	0,043/0,026	0,033/0,028	0,034/-

^a Koester, L.: Neutron scattering lengths and fundamental neutron interactions. Springer Tracts in Modern Physics **80**, 1–55 (1977)

Achse des Kristallgitters nahezu senkrecht auf der Grundfläche stand. Der Kristall zeigte optische Qualität. Dementsprechend waren für das Beugungsexperiment größere Extinktionseffekte zu erwarten, die zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Genauigkeit der Strukturanalyse führen würden. Um große Extinktionseffekte zu unterdrücken, haben wir den Probenkristall thermisch behandelt, indem er in flüssigem Stickstoff abgeschreckt wurde. Dabei wurde der vorher klare Kristall trüb und zeigte zusätzlich innere Risse. Bei solchen Temperaturbehandlungen von relativ weichen, sehr perfekten Einkristallen wurden Intensitätsgewinne für die stärksten Reflexe bis zu 300 % erzielt. Um eine Zersetzung der Oberfläche des Probenkristalls zu vermeiden, wurde er mit einer dünnen Schicht aus Silikonfett überzogen.

Die Neutronenbeugungsmessungen bei den genannten Temperaturen wurden auf zwei verschiedenen Vierkreisdiffraktometern, P32 und P110, im Reaktor FR2/Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Beide Geräte besitzen die gleiche Programmausstattung; dementsprechend wurde bei allen Messungen dasselbe Verfahren angewendet. Zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Orientierungsmatrix wurden dabei jeweils 20 starke Reflexe aus allen Oktanten des reziproken Raumes benutzt. Die Reflexintensitäten wurden mit der ω -Step-Scan Technik aufgenommen. Diese Meßtechnik ist dann besonders angezeigt, wenn außer dem zu untersuchenden Kristall sich noch weitere polykristalline Materialien, wie z.B. Kryostatenwände bei Tieftemperaturmessungen, im Neutronenstrahl befinden. Der flache, unstrukturierte Untergrund wird durch Extrapolation von den beiden Randzonen der Reflexmessung bestimmt und kann somit zuverlässig korrigiert werden. Die Intensitäten von mindestens jeweils zwei symmetrisch äquivalenten Reflexen wurden bestimmt. Die experimentellen Einzelheiten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aufgrund der starken inkohärenten Streuung von thermischen Neutronen an Protonen wird bei undeutertem Harnstoff der einfallende und abgebeugte Neutronenstrahl geschwächt. Diese Streuabsorption muß bei der Aufbereitung der Reflexintensitäten berücksichtigt werden. Bei dominant inkohärenter Streuung liefert eine Berechnung des linearen Absorptionskoeffi-

Tabelle 2. Atomparameter von Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, bei verschiedenen Temperaturen. Die Schwingungskomponenten U_{ij} [\AA^2] gehören zur Darstellung $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} \dots + 2hka^* b^* U_{12} \dots)]$ und sind mit 10^4 multipliziert. Die auf etwa 100 K reduzierten thermischen Parameter sind 0,7318 U_{ij} (123 K) für die C, O, N-Atome und 0,8317 U_{ij} (123 K) für die H-Atome. Die Parameter für die „beste“ Differenzdichte in Abbildung 6 sind unter „ $\sim 100^\circ$ “ angegeben (siehe § 5)

Atom	Temperatur [K]	x	z	U_{11}	U_{33}	U_{12}	U_{13}
C	293	0,0	0,3328(3)	353(6)	155(5)	6(9)	0
	123	0,0	0,3290(3)	174(4)	116(4)	8(5)	0
	60	0,0	0,3265(6)	84(7)	80(11)	2(9)	0
	~ 100	0,0	0,3290	127	56	6	0
O	293	0,0	0,5976(4)	506(9)	160(6)	38(18)	0
	123	0,0	0,5970(3)	220(5)	119(5)	20(8)	0
	60	0,0	0,5949(7)	114(9)	87(13)	1(11)	0
	~ 100	0,0	0,5970	161	52	15	0
N	293	0,1418(2)	0,1830(2)	692(6)	251(4)	-353(7)	-3(3)
	123	0,1445(1)	0,1791(2)	333(3)	149(3)	-161(3)	2(2)
	60	0,1455(2)	0,1770(3)	156(5)	121(1)	-60(5)	2(4)
	~ 100	0,1445	0,1791	244	82	-118	1
H ₁	293	0,2527(4)	0,2839(8)	838(17)	478(20)	-429(2)	-71(10)
	123	0,2561(4)	0,2855(6)	484(12)	308(12)	-231(14)	-27(7)
	60	0,2571(7)	0,2808(1)	307(17)	233(22)	-118(21)	-7(13)
	~ 100	0,2561	0,2855	403	256	-192	-22
H ₂	293	0,1389(5)	-0,0306(5)	853(14)	267(9)	-292(25)	41(9)
	123	0,1429(4)	-0,0370(5)	485(10)	184(7)	-159(14)	25(5)
	60	0,1433(8)	-0,0411(9)	326(16)	184(21)	-86(24)	21(12)
	~ 100	0,1429	-0,0370	403	153	-132	21

zienten keine brauchbaren Ergebnisse. Eine experimentelle Bestimmung des effektiven Schwächungskoeffizienten [5] ergab $\mu_{\text{eff}} = 2,3 \text{ cm}^{-1}$ für eine Neutronenwellenlänge von 1,0327 Å. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem für $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ aus Optimierungsrechnungen ermittelten Wert von $2,4 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Der Kristall wurde nach den Begrenzungsflächen $\{001\}$ und $\{hh0\}$ beschrieben und die Reflexintensitäten mit Hilfe eines Absorptionsprogramms [6] korrigiert. Danach wurde über die Intensitäten der in der Raumgruppe $P4_2m$ symmetrisch gleichwertigen Reflexe gemittelt. Die in Tabelle 1 gelisteten R_f -Werte aus den Mittelungen ($R_f = \Sigma |I_{hkl} - I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| / \Sigma I_{hkl}$) sind ein Maß für die Übereinstimmung der Intensitäten von symmetrisch äquivalenten Reflexen.

Die Strukturverfeinerungen wurden mit Hilfe des X-RAY-76-Systems durchgeführt [7]. Dabei wurden die Atomparameter von Pryor und Sanger [4] als Startwerte verwendet. Für die Daten bei 293 und 123 K wurde zusätzlich zu den Lageparametern und anisotropen Temperaturfaktoren ein isotroper Extinktionskoeffizient angepaßt und eine Wichtung mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$ vorgenommen. $\sigma(F_0)$ wurde nach Gl. (10) von Rees [8] aus $\sigma(F_0^2)$ berechnet, mit $\sigma(F_0^2) = \sigma(I) \times \sin 2\theta$ und $\sigma^2(I) = \sigma^2(\text{Poisson}) + (0,02 I)^2$. Die folgenden $R(F)$ -Werte wurden erreicht (siehe auch Tabelle 1): 0,043 (293 K), 0,033 (123 K) und 0,034 (60 K). Es ist anzumerken, daß die isotropen Extinktionskoeffizienten für die Messungen bei 293 K und 123 K nahezu übereinstim-

Tabelle 3. Bindungsabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen (Standardabweichungen)

	293 K	123 K	60 K
Bindungsabstände			
C—O	1,246(2)	1,258(2)	1,258(4)
C—N	1,333(1)	1,339(1)	1,344(2)
N—H ₁	1,004(2)	1,013(2)	1,005(4)
N—H ₂	1,005(3)	1,015(3)	1,022(5)
O—H ₁	2,052(2)	2,001(2)	2,001(3)
O—H ₂	2,071(3)	2,055(3)	2,045(5)
N—H ₁ ...O	3,040(3)	2,995(1)	2,987(2)
N—H ₂ ...O	2,977(2)	2,961(2)	2,954(4)
Bindungswinkel			
C—N—H ₁	119,9(2)	118,8(2)	119,6(3)
C—N—H ₂	120,6(1)	121,0(1)	120,5(2)
H ₁ —N—H ₂	119,5(2)	120,3(2)	119,9(3)
O—C—N	121,9(1)	121,7(1)	121,4(1)
N—C—N	116,2(1)	116,6(1)	117,2(2)
C—O—H ₁	105,8(1)	106,0(1)	106,6(2)
C—O—H ₂	147,6(1)	146,7(1)	146,8(1)
H ₁ —O—H ₂	76,7(1)	76,7(1)	76,2(2)
N—H ₁ —O	167,6(3)	166,5(2)	167,1(5)
N—H ₂ —O	149,0(2)	147,4(1)	148,0(3)

men. Entsprechend der Kälteschockbehandlung des Probenkristalls wird ein sehr kleiner Wert von $g = 1,7 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Mit und ohne Extinktionskorrektur erhielten wir für die 293 K-Daten nahezu die gleichen Atomparameter. Die Parameter sind in Tabelle 2 und die daraus resultierenden Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 3 angegeben.

Um zu prüfen, ob bei den gemessenen Daten systematische Fehler vorhanden sind, haben wir für die Raumtemperaturuntersuchung eine von $\sin \theta/\lambda$ abhängige Auswertung durchgeführt [9]. Dabei wurden entsprechend reduzierte Datensätze mit folgenden unteren und oberen Grenzen von $\sin \theta/\lambda$ gesondert ausgewertet: 0–0,5, 0–0,6, 0–0,7, 0–0,8, 0–0,9, 0–0,94, 0,1–0,94, 0,2–0,94, 0,3–0,94, 0,4–0,94 und 0,5–0,94 \AA^{-1} . Eine Betrachtung der Atomparameter in Abhängigkeit von den ausgewählten ($\sin \theta/\lambda$)-Bereichen zeigte auch für die Temperaturfaktoren zwar eine unterschiedliche Fehlerstreuung, aber konstante Mittelwerte. ($\sin \theta/\lambda$)-abhängige Fehler können dementsprechend weitgehend ausgeschlossen werden. Weiterhin konnte mit diesem Auswerteschema gezeigt werden, daß erst für Bereiche mit oberen Grenzen ($\sin \theta/\lambda$) $\geq 0,7 \text{\AA}^{-1}$ zuverlässige Werte für die Temperaturfaktoren erreicht werden. Die Fehler der Parameter nehmen bei den Auswertungen mit ($\sin \theta/\lambda$) $> 0,7 \text{\AA}^{-1}$ ab, obgleich die $R(F)$ -Werte wegen der schwachen Intensitäten der hochindizierten Reflexe ansteigen. Die Tabellen 2 und 3 sind jeweils für die Gesamtbereiche der Messungen (siehe Tabelle 1) berechnet. Die Parameter bei 60 K sind wahrscheinlich am ungenauesten bestimmt, weil ($\sin \theta/\lambda$)_{max} für sie am kleinsten ist, keine Extinktionskorrektur vorgenommen wurde und Einheitsgewichte in der Verfeinerung benutzt worden sind.

Die verfeinerten Gitterkonstanten und Atomparameter schließen eine Phasenumwandlung von Harnstoff bei etwa 190 K aus, wie sie kürzlich von Lebidoda, Hodorowicz und Lewinski [10] angenommen wurde.

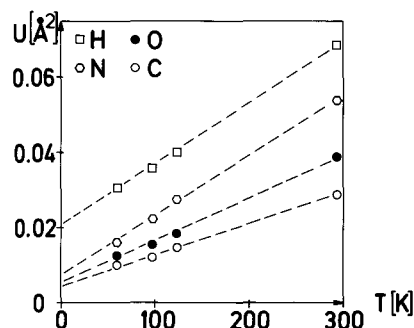
Tabelle 4. „Rigid-bond“ Test für die thermischen Parameter. Tabelliert sind die Beträge der Differenzen der Schwingungstensoren in Bindungsrichtung in $\text{\AA}^2 \times 10^4$. MH bezeichnet die $1s^2$ -Parameter von Mullen und Hellner [1], PS die Neutronen-Parameter von Pryor und Sanger [4], IS die Tensoren der inneren Schwingungen bei 100 K [12], RP die auf die Temperatur der Röntgendaten von MH reduzierten Parameter und BP die Parameter für die „beste“ Differenzdichte (siehe § 5)

	60 K	123 K	293 K	RP	BP	MH	PS	IS
C–O	7	3	5	2	3	3	26	0,3
C–N	16	1	16	1	0	9	1	0,2
N–H ₁	87	65	25	71	77	62	66	45
N–H ₂	64	36	19	45	71	76	82	46

Außer den genannten Untersuchungen wurde eine Intensitätsmessung bei 98 K durchgeführt. Der dabei verwendete Kristall war aus wäßriger Lösung gezogen und besaß eine faserige Struktur; Lösungsmiteileinschlüsse konnten nicht ausgeschlossen werden. Obwohl dieser Probenkristall geringere Qualität aufwies, traten doch deutliche Extinktionseffekte auf. Deshalb geben wir in dieser Arbeit keine Parameter für die Messung bei 98 K an.

Für die thermischen Parameter haben wir Hirshfelds [11] „rigid-bond“-Test berechnet, siehe Tabelle 4. Nach Hirshfeld [11] sollten die Differenzen der Schwingungskomponenten in den Bindungsrichtungen klein sein und gewisse Grenzwerte nicht überschreiten, die sich aus den inneren Schwingungen der Moleküle ergeben. Als Grenzwert für Bindungen zwischen Nicht-Wasserstoffatomen schätzt Hirshfeld $0,0010 \text{\AA}^2$ ab, für Bindungen mit Wasserstoffatomen $0,0050 \text{\AA}^2$. Da wir beim Harnstoff bereits eine Analyse der inneren Schwingungen vorgenommen hatten [12], können wir für Harnstoff diese Grenzen schärfer fassen. Sie sind als die Differenzen der Komponenten der inneren Schwingungen in den Bindungsrichtungen berechnet und in der Spalte IS von Tabelle 4 angegeben. Die Grenzen für die N–H-Bindungen von $0,0045$ und $0,0046 \text{\AA}^2$ stehen in guter Übereinstimmung mit Hirshfelds allgemeiner Abschätzung; die von uns berechneten Grenzen für die C-, N-, O-Atome sind jedoch viel kleiner, weil die Amplituden der inneren Schwingungen für diese Atome im Harnstoff extrem klein sind [12]. Die Parameter bei 123 K ergeben im wesentlichen Testwerte, die unter Hirshfelds Grenzen liegen; die Parameter bei 60 K und Pryor und Sangers [4] Parameter jedoch nicht (von einer Ausnahme jeweils abgesehen). Bei Mullen und Hellners [1] Parametern wird der Grenzwert für die N–H-Bindungen überschritten, was bei einer Bestimmung der H-Parameter mit Röntgendaten verständlich ist. Bezüglich der Grenzen, die durch die inneren Schwingungen gesetzt werden (Spalte IS), schneiden unsere 123 K-Parameter, die reduzierten Parameter (Spalte RP) und die „besten“ Parameter (Spalte BP) am besten ab; bei den übrigen Parametersätzen ergeben sich Abweichungen, die auch bei den C-, N-, O-Atomen $0,0008 \text{\AA}^2$ überschreiten. Der Test weist aus, daß die thermischen Parameter bei 60 K von uns tatsächlich am ungenauesten bestimmt worden sind. Wir merken jedoch an, daß nur die Überschreitung der Testgrenzen ein eindeutig negatives Ergebnis darstellt, wogegen die Einhaltung der Testgrenzen auch zufällig bedingt sein kann, wenn, wie im Fall der C-, N-, O-Atome, nur zwei Bindungen zum Test vorliegen.

Um einen Anhaltspunkt über mögliche anharmonische Kernschwingungen zu bekommen, haben wir für unsere vier Analysen (60, 98, 123 und 293 K) die Mittelwerte der Diagonalkomponenten der Schwingungstensoren für die einzelnen Atome berechnet und in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, siehe Abbildung 1. Bei allen Atomen lassen sich die Meßpunkte recht gut durch eine Gerade verbinden. Wir schließen daher, daß selbst bei den H-Atomen anharmonische Beiträge zu den Kernschwingungen kaum eine Rolle spielen und somit ihre Vernachlässigung in der Verfeinerung gerechtfertigt erscheint. Die Umrechnung der Schwin-

**Abb. 1**

Abhängigkeit der Schwingungstensoren U von der Temperatur. Meßpunkte bei 60, 98, 123 und 293 K. Aufgetragen sind die Mittelwerte $\frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ in Å^2 jeweils für die Atome C, N, O und die für die beiden H-Atome gemittelten Werte

gungstensoren von 123 K auf die Temperatur der Röntgendaten kann daher nach einem linearen Extrapolationsverfahren vorgenommen werden.

Die Anpassung der 123 K thermischen Parameter auf die Temperatur der Röntgendaten erfolgt im wesentlichen nach dem Verfahren von Coppens und Vos [3]. Diese Autoren hatten bei der Cyanursäure einen Unterschied in der Meßtemperatur für die beiden Datensätze von etwa 30 K Rechnung zu tragen. Wir ändern das Verfahren jedoch etwas ab, weil beim Harnstoff die inneren Schwingungen praktisch temperaturunabhängig sind. Die Grundidee von Coppens und Vos [3] ist die, daß die Schwingungstensoren aus den Neutronendaten alle mit demselben Faktor $\gamma < 1$ verkleinert werden, der sich aus den Diagonalkomponenten der Schwingungstensoren der beiden Datensätze ergibt. In unserem Fall ist

$$\gamma = \frac{\sum U_{ii} (1s^2\text{-Parameter})}{\sum U_{ii} (123\text{ K-Neutronen-Parameter)},$$

wobei die Summation über alle 3 Komponenten eines Atoms und über alle Atome auszuführen ist. Wir finden $\gamma = 0,7195$. Um die Temperaturunabhängigkeit der inneren Schwingungen zu berücksichtigen, reduzieren wir jedoch nur die Schwingungstensoren der äußeren Schwingungen mit dem Faktor γ . Wir zerlegen dazu $U = U_{\text{int}} + U_{\text{ext}}$ und setzen $U_{\text{ext}} = \beta U$, $U_{\text{int}} = (1 - \beta) U$. Der Faktor für die Reduktion der 123 K-Schwingungstensoren ist dann $(1 - \beta + \gamma\beta)$. Aus unserer Analyse der inneren Schwingungen fanden wir für 100 K: $1 - \beta = 0,044$ für die C-, N-, und O-Atome, und $1 - \beta = 0,40$ für die H-Atome [12]. Mit diesen Werten für γ und $1 - \beta$ erhalten wir als Reduktionsfaktoren 0,7318 für die C-, N-, und O-Atome und 0,8317 für die H-Atome. Die im folgenden als „reduzierte Parameter“ bezeichneten Komponenten sind die Schwingungskomponenten aus Tabelle 2, die jeweils mit diesen Faktoren multipliziert sind.

3. Vergleich der Parametersätze

a) Reduzierte Neutronen-Parameter versus $1s^2$ -Parameter

Ein numerischer Vergleich der einzelnen Parameterwerte kann mit Hilfe der Tabellen 2 (reduzierte Neutronen-Parameter) und Tabelle 1, Reihe b von Mullen und Hellner [1] ($1s^2$ -Parameter) erfolgen. Die Lageparameter der C, N, O-Atome weichen im Mittel um 0,0019 Å voneinander ab; für die H-Atome sind sie größer. Die größten Differenzen finden wir für die Paare $X(\text{H}_1)$ mit 0,0328 Å und $X(\text{H}_2)$ mit 0,0775 Å. Die U_{11} -Komponenten (= U_{22} -Komponenten) weichen im Mittel um 0,0005 Å² voneinander ab; die U_{33} -

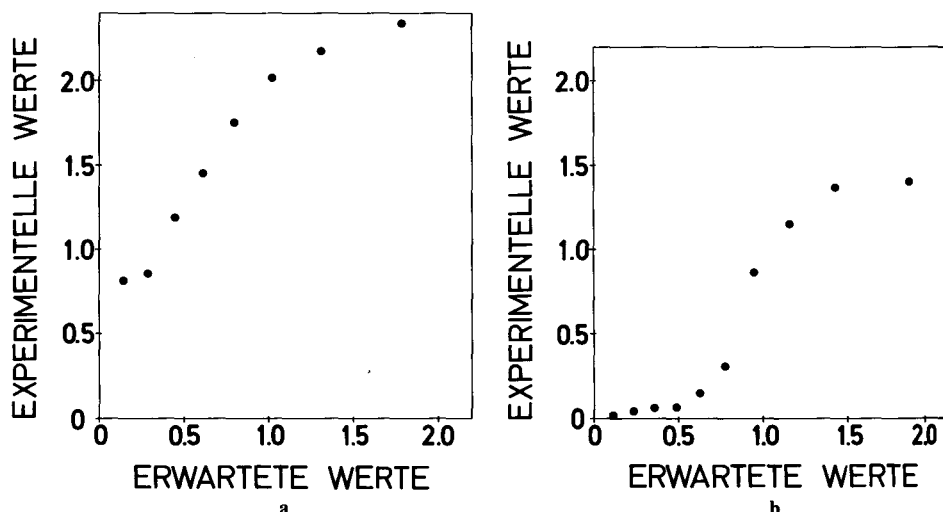


Abb. 2. Halb-Normal-Wahrscheinlichkeitsdiagramm für die reduzierten Neutronen-Parameter und $1s^2$ -Parameter von Mullen und Hellner [1]. Das Diagramm ist auf die Steigung 1 umgerechnet. a) Lageparameter, b) thermische Parameter

Komponenten jedoch im Mittel um $0,0030 \text{ \AA}^2$. Die größte Abweichung finden wir für das Paar $U_{33}(\text{O})$ mit $0,0034 \text{ \AA}^2$. Die thermischen Parameter der H-Atome sind von Mullen und Hellner [1] nur isotrop verfeinert worden und sind hier nicht in den Vergleich einbezogen. Die Halb-Normal-Wahrscheinlichkeitsdiagramme für die beiden Parametersätze sind in Abbildung 2a und b dargestellt; um die Diagramme besser zeichnen zu können, haben wir die Steigungen jeweils auf 1 normiert. Die tatsächlichen Steigungen sind für die Lageparameter 0,8 und für die thermischen Parameter 6,3. Daraus schließen wir, daß die Fehler in den Parametern etwa um diese Faktoren bei der Verfeinerung zu klein bestimmt worden sind. Der äußerste Punkt im Diagramm der Lageparameter bezieht sich auf $z(\text{N})$, zu diesem Paar gehört eine Parameterdifferenz von $0,0019 \text{ \AA}$. Die drei äußersten Punkte im Diagramm der thermischen Parameter beziehen sich auf die U_{33} -Komponenten. Nach den Halb-Normal-Diagrammen bestehen im wesentlichen keine systematischen Abweichungen für die Lageparameter, wohl aber für die U_{33} -Komponenten der thermischen Parameter.

Für den χ^2 -Test berechnen wir $\chi^2(\text{exp.}) = 13,03$ für die Lageparameter und 237,6 für die thermischen Parameter. Mit $\chi^2(8, 0,2) = 13,36$ können wir die Hypothese, daß die gefundenen (gewichteten) Abweichungen nur zufälliger Natur (aus einer Normalverteilung gezogen) sind, für die Lageparameter nicht mehr ablehnen. Für die thermischen Parameter kann die Hypothese jedoch hochsignifikant abgelehnt werden, sogar noch unter dem Niveau $\alpha = 0,001$. Führt man jedoch die Skalierung der Standardabweichungen mit

Hilfe der Steigung aus den Halb-Normal-Diagrammen ein, so ändert sich die Beurteilung. Wir finden χ^2 (exp., skaliert) = 22,30 für die Lageparameter, und χ^2 (exp., skaliert) = 6,07 für die thermischen Parameter. Die Hypothese der zufälligen (gewichteten) Abweichungen kann nun für die Lageparameter mit χ^2 (8, 0,005) = 21,96 auf dem 0,005-Signifikanz-Niveau abgelehnt werden, die für die thermischen Parameter mit χ^2 (10, 0,5) = 9,34 jedoch ohne Zweifel akzeptiert wird. Der Test fällt also für Lage- und thermische Parameter nicht einheitlich aus. Für die thermischen Parameter halten wir eine Skalierung notwendig, weil die Standardabweichungen bei der Verfeinerung in der Regel zu klein bestimmt werden. In jedem Fall halten wir die Abweichungen der U_{33} -Komponenten, die im Halb-Normal Diagramm deutlich zum Ausdruck kommen, für systematisch.

b) Neutronen-Parameter versus Neutronen-Parameter von Pryor und Sanger [4] bei 293 K

Da die Neutronen-Parameter bei Zimmertemperatur von Pryor und Sanger [4] sorgfältig und mit vielen Korrekturen bestimmt worden sind, erscheint ein Vergleich unserer 293 K-Parameter mit Pryor und Sangers [4] Parametern [Table 5, H-urea (ii), averaged data, C + R refinement] sinnvoll. Da Pryor und Sanger nicht die Lageparameter, sondern Abstände und Winkel des Moleküls, die bezüglich des Einflusses der Starrkörper-Librationen korrigiert sind, als Verfeinerungsparameter bestimmt haben, müssen wir unsere Lageparameter aus Tabelle 2 zunächst in thermisch korrigierte Abstände und Winkel umrechnen. Um den (nur noch mittelbar ausgeführten) Parametervergleich nicht noch durch das Umrechnungsverfahren zu beeinträchtigen, benutzen wir Pryor und Sangers Gitterkonstanten ($a = b = 5,662$, $c = 4,716$ Å) und Librationstensor ($L_{11} = L_{22} = 0,0065$, $L_{33} = 0,039$ rad²). Die größten Abweichungen zwischen den beiden Molekülkonfigurationen finden wir für die Paare N–H₁ und N–H₂ mit 0,028 bzw. 0,011 Å und für das Winkelpaar C–N–H₁ mit 1.7°. Die thermischen Parameter können wir direkt miteinander vergleichen; sie weichen im Mittel um 0,0039 Å² voneinander ab. Schließt man die H-Atome aus, so beträgt die Abweichung im Mittel 0,0030 Å². Die größten Abweichungen beziehen sich auf die Paare U_{13} (H₁), U_{11} (H₂) und U_{12} (H₁) und betragen 0,0055, 0,0095 bzw. 0,0101 Å². Die Halb-Normal-Wahrscheinlichkeitsdiagramme, ebenfalls für die Steigung 1 gezeichnet, siehe Abbildung 3a und b, lassen systematische Abweichungen für das Paar C–N–H₁ vermuten. Die Steigung für die Abstands- und Winkelparameter ist 2,8, die für die thermischen Parameter 2,2. Für den χ^2 -Test finden wir χ^2 (exp.) = 50,62 für die Abstands- und Winkelparameter und 94,09 für die thermischen Parameter. Mit χ^2 (7, 0,001) = 24,32 und χ^2 (18, 0,001) = 42,31 wird die Hypothese, daß nur zufällige (gewichtete) Abweichungen vorliegen, in beiden Fällen hochsignifikant abgelehnt. Eine Skalierung der Standardabweichungen mit den Steigungen aus dem Halb-Normal-Dia-

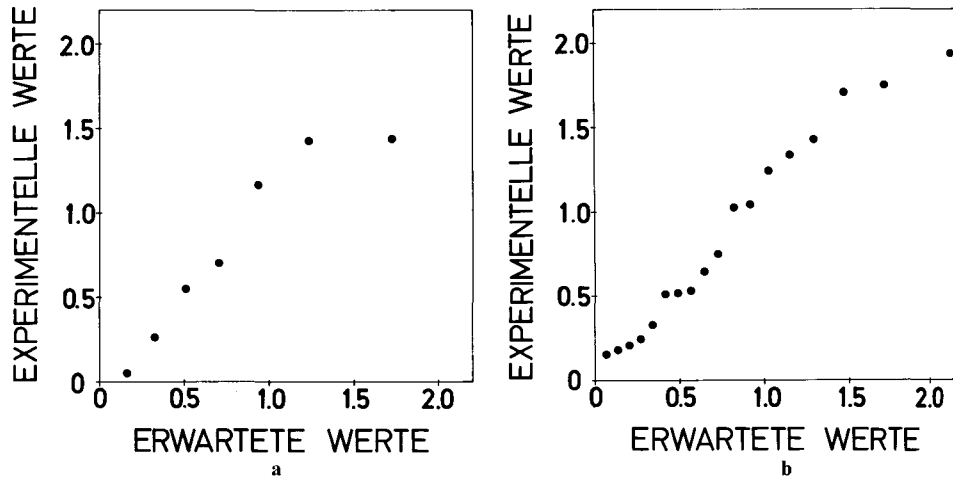


Abb. 3. Halb-Normal-Wahrscheinlichkeitsdiagramm für die Neutronen-Parameter bei 293 K. Parameter aus Tabelle 2 versus Parameter von Pryor und Sanger [4]. Sonst wie Abbildung 2

gramm, die wir für notwendig halten, verändert jedoch das Bild. Wir finden χ^2 (exp., skaliert) = 6,35 für die Abstands- und Winkeldaten und 19,31 für die thermischen Parameter. Mit $\chi^2(7, 0,5) = 6,35$ und $\chi^2(18, 0,25) = 21,60$ können wir nun die genannte Hypothese in beiden Fällen ohne Zweifel annehmen. Aus den Halb-Normal-Diagrammen schließen wir, daß systematische Abweichungen nur für den Winkel C—N—H₁ auftreten.

4. X—N- und X—X(1s²)-Synthesen

Da Harnstoff azentrisch ist, sind die Synthesen nicht nur von den beobachteten Röntgendaten und Parametern abhängig, sondern in den verwendeten Phasen auch vom benutzten Modell der Dichteverteilung. Wir benutzten hier die Phasen aus dem Molekülmodell von Mullen und Hellner [1] ($R = 0,016$). Die X—N-Synthese wird dann als eine Fouriersynthese mit den folgenden Real- und Imaginärteilen berechnet:

$$\frac{(F_o/k)}{|F_{mol}|} A_{mol} - A_N, \quad \frac{(F_o/k)}{|F_{mol}|} B_{mol} - B_N.$$

A_{mol} , B_{mol} und $|F_{mol}|$ sind Real-, Imaginärteil und Betrag des Strukturfaktors des Molekülmodells, F_o der unskalierte beobachtete Strukturfaktor, k der Skalierungsfaktor, und A_N und B_N Real- und Imaginärteil des Modells der freien Atome mit den Lage- und thermischen Parametern der Neutronenstrukturanalyse. Bei der X—X(1s²)-Synthese treten an die Stelle von A_N und B_N $A(1s^2)$ und $B(1s^2)$. Da der Skalierungsfaktor k nur jeweils in einem Glied

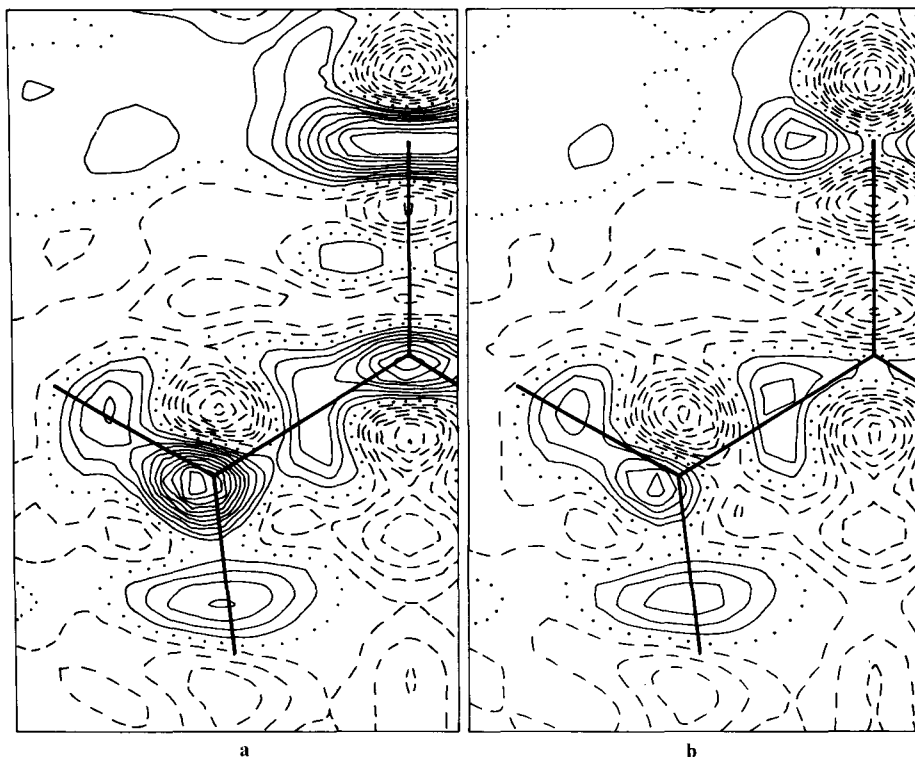


Abb. 4. X–N-Synthese in der Molekülebene. Linienabstand $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Positive Gebiete sind ausgezogen, die Nulllinien sind punktiert, die negativen Gebiete gestrichelt. a) Skalierungsfaktor = 201,9, b) Skalierungsfaktor = 207,3

der Differenz auftritt, ist sein Einfluß auf die Synthese, vor allem in der Nähe der Kerne, beträchtlich. Für die X–N-Synthesen wurden die Röntgendaten von Mullen und Hellner [1] und die reduzierten Neutronenparameter aus Tabelle 2 benutzt; für die X–X($1s^2$)-Synthesen die $1s^2$ -Parameter von Mullen und Hellner [1], Tabelle 1, Reihe b. Beide Synthesetypen wurden für den Skalierungsfaktor $k = 201,9$ (aus der Verfeinerung mit dem Molekülmodell) und für $k = 207,3$ (aus der Verfeinerung mit dem Modell der freien Atome und mehreren Parametersätzen) berechnet (siehe Abb. 4 und 5).

Der Vergleich der Synthesen a und b in den Abbildungen 4 und 5 zeigt, daß ein Unterschied von 2,6% in den beiden Skalierungsfaktoren sich sehr stark auf die Synthesebilder auswirkt. In Kernnähe sind die Veränderungen am größten (bis zu $1,0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$), in den Bindungen sind sie kleiner (bis zu $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) im Einklang mit den theoretischen Überlegungen und experimentellen Ergebnissen von Stevens und Coppens [13].

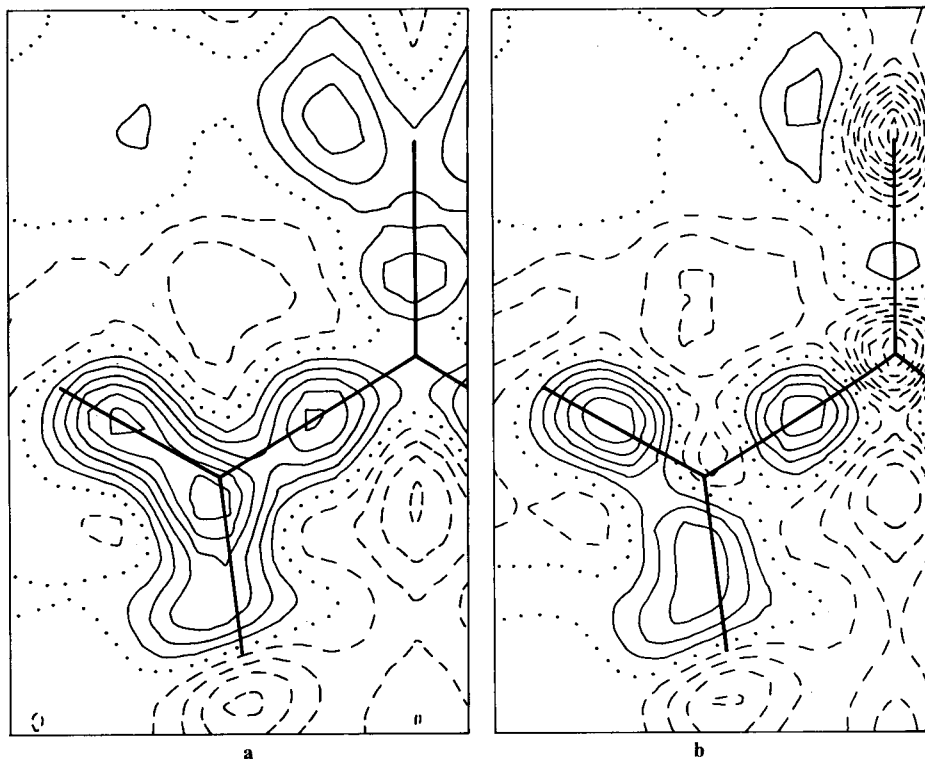


Abb. 5. X–X($1s^2$)-Synthese in der Molekülebene, sonst wie Abbildung 4

Die X–N- und X–X($1s^2$)-Synthesen unterscheiden sich (bei gleichem Skalierungsfaktor) im ganzen gesehen weniger als die gleichartigen Synthesen mit jeweils verschiedenem Skalierungsfaktor. Die Unterschiede in den X–N- und X–X($1s^2$)-Synthesen gehen allein auf die Unterschiede in den Neutronen- und $1s^2$ -Parametern zurück; da die Lageparameter bei den C-, N-, O-Atomen recht gut übereinstimmen (die maximale Abweichung betrug $0,0022 \text{ \AA}$, die mittlere $0,0019 \text{ \AA}$), wie auch durch das Halb-Normal-Diagramm (Abb. 2a) ausgewiesen wird, gehen die Unterschiede in erster Linie auf die thermischen Parameter zurück. Hier waren die U_{33} -Komponenten der Neutronen-Parameter für die C-, N-, O-Atome im Mittel um $0,0029 \text{ \AA}^2$ größer als die U_{33} -Komponenten der $1s^2$ -Parameter. Die geringeren thermischen Schwingungen der freien Atome in der z -Richtung bewirken, daß in den X–X($1s^2$)-Synthesen unmittelbar am Kernort jeweils mehr Dichte abgezogen wird als in den X–N-Synthesen; hierdurch entstehen die ausgeprägten Minima an den Kernorten der X–X($1s^2$)-Synthesen (weniger stark beim N-Atom). Die stärkere thermische Verschmierung der freien Atome in den X–N-Synthesen bewirkt, daß mehr Dichte etwas weiter

entfernt vom Kernort (in z -Richtung) abgezogen wird; hierdurch entstehen, besonders deutlich bei den C- und O-Atomen, die ausgeprägten Minima – im Bild – oberhalb und unterhalb der Kernlagen. Beim N-Atom ist der Effekt nicht so deutlich, weil in der Bindung N–H₂ ein Bindungsmaximum und in der entgegengesetzten Richtung ein Minimum liegt; diese beiden Extrema überlagern das Doppelminimum der thermischen Verschmierung in der z -Richtung in den X–N-Synthesen, was insgesamt zu einer asymmetrischen Verteilung der Dichte bezüglich des Kernortes des N-Atoms führt.

5. Eine „beste“ Differenzdichte

Die Frage, welche von den vier Synthesen 4 a,b und 5 a,b der wahren Dichteverteilung am nächsten kommt bzw. mit welchen Parametern man die bei der gegebenen Meßgenauigkeit der Röntgendaten richtigste Synthese erhält, läßt sich schwer vollständig und eindeutig beantworten. Wir versuchen im folgenden die richtigsten („besten“) Parameter abzuschätzen und berechnen mit diesen Parametern dann eine „beste“ Differenzdichte.

Als Skalierungsfaktor wählen wir $k = 201,9$, den wir für das bessere Dichtemodell (Molekülmodell) bestimmt hatten. Als Parameter wählen wir im wesentlichen die reduzierten Neutronen-Parameter, die wir für genauer halten als die $1s^2$ -Parameter. Da offenbar eine Unstimmigkeit zwischen den Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten bezüglich der z -Richtung des Kristalls vorliegt, deren Ursache wir nicht klären können und die sich auf die U_{33} -Komponenten stark auswirkt, wählen wir für die U_{33} -Komponenten die $1s^2$ -Parameter. Die Parameter für die „beste“ Synthese sind in der 4. Zeile von Tabelle 2 angegeben, die „beste“ Synthese ist in Abbildung 6a dargestellt.

Eine Verbesserung in der Dichteverteilung (Abbildung 6a) kann man erwarten, wenn man den Einfluß der Librationen des Moleküls und der damit verbundenen anharmonischen Schwingungen der Atome auf die Dichteverteilung berücksichtigt. Für die Strukturfaktorberechnung reicht die harmonische Näherung der Kernschwingungen aus, siehe dazu auch den nahezu linearen Anstieg der Schwingungskomponenten mit der Temperatur in Abbildung 1, aber auf die Dichteverteilung in der Nähe der Kerne können sich eventuell vorhandene große Librationen stark auswirken [14]. Die Hauptachse der Librationen im Harnstoff ist die C–O-Bindungsrichtung; daher sind die C- und O-Atome weniger von den Librationen betroffen als die N- und H-Atome. Die Dichteverchiebungen bei den H-Atomen zufolge der Librationen vernachlässigen wir, weil die H-Atome ohnehin kaum Ladung mit sich führen. Zunächst bestimmen wir die Starrkörperschwingungstensoren \mathbf{T} und \mathbf{L} aus den Schwingungskomponenten U_{ij} der einzelnen Atome [15, 16]. Da wir wegen der Kleinheit des Moleküls dazu auch die H-Atome benötigen und diese Atome besonders große Amplituden der inneren

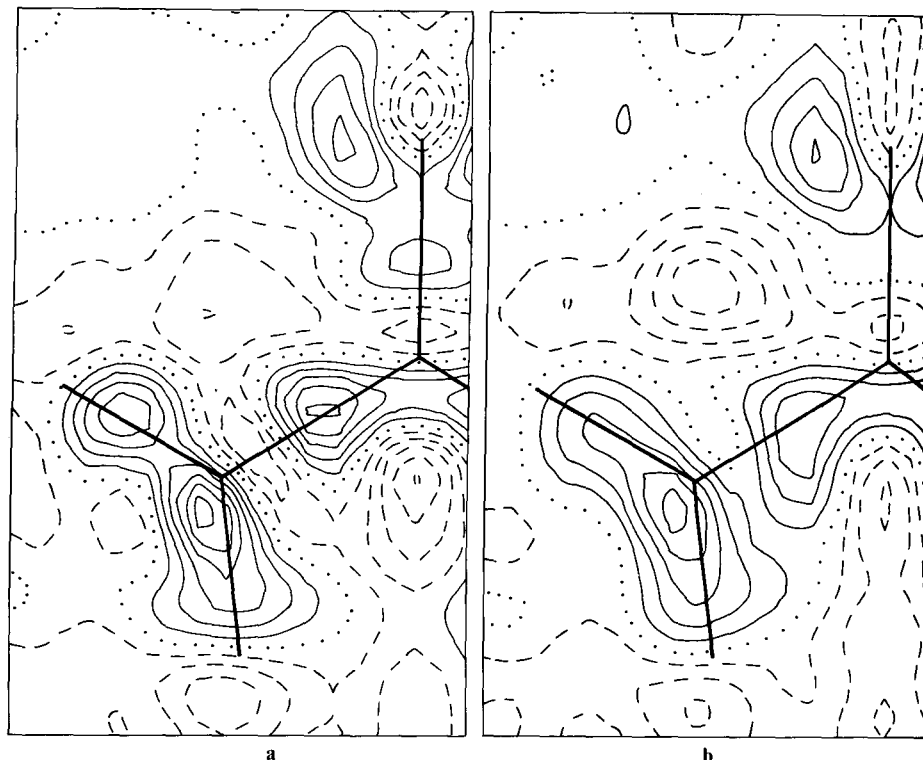


Abb. 6. Differenzdichte in der Molekülebene. Beobachtete Röntgendaten mit $k = 201,9$, Modell der isolierten Atome mit „besten“ Parametern, siehe Tabelle 2. Konturen wie in Abbildung 4. a) Phasen vom Molekülmodell, b) Phasen vom Modell der freien Atome

Schwingungen haben, können wir nicht direkt die Parameter aus Tabelle 2 benutzen, sondern müssen zunächst die Anteile der inneren Schwingungen aus den Schwingungskomponenten eliminieren. Wir tun dies, indem wir die Differenzen U_{ij} (Tabelle 2) $- U_{ij}$ (innere Schwingungen) berechnen und zur Bestimmung von **T** und **L** verwenden. Wir finden so $T_{11} = T_{22} = 0,0139$, $T_{33} = 0,0061 \text{ \AA}^2$, $L_{11} = L_{22} = 5,89 \text{ Grad}^2$, $L_{33} = 17,73 \text{ Grad}^2$. Die relativ große Libration $\sqrt{L_{33}} = 4,21 \text{ Grad}$ um die z -Achse ($C-O$ Bindungsrichtung) gibt den Hauptanlaß zu den anharmonischen Schwingungen des N-Kerns, zumal der Abstand des N-Kerns von dieser Drehachse des Moleküls mit $1,14 \text{ \AA}$ relativ kurz ist. Die Dichteverchiebung am N-Atom berechnen wir nach einem kürzlich von uns publizierten Verfahren [14] und finden Folgendes: In Abbildung 6a ist im Abstand von $0,15 \text{ \AA}$ vor dem N-Kern (von der $C-O$ -Drehachse aus gesehen) $0,24 \text{ e\AA}^{-3}$ zu wenig Dichte vorhanden (dies ist der Maximalwert vor dem N-Atom), und $0,15 \text{ \AA}$ hinter dem N-Kern ist $0,22 \text{ e\AA}^{-3}$ (ebenfalls der Maximalwert) zu viel Dichte vorhanden.

Überträgt man diese Dichteverschiebungen auf Abbildung 6a, so würden vor dem N-Atom die einschneidenden negativen Gebiete (2 Linien = $0,2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) gerade verschwinden, und hinter dem N-Kern würde das Maximum um etwa zwei Linien erniedrigt. Insgesamt ergibt sich mit dieser Korrektur eine befriedigendere Dichteverteilung als die in Abb. 6a gezeigte.

Eine weitere Verbesserung im Synthesebild 6a würde man erzielen, wenn man für die beobachteten Strukturaktoren die richtigen Phasenwerte ansetzen würde (die man nicht kennt). Wir haben zur Synthese 6a die Phasen aus dem Molekülmodell von Mullen und Hellner [1] benutzt, für das $R = 0,016$ galt. Um die Auswirkungen der Phasenwerte auf die Dichte zu studieren, vergleichen wir die Synthese 6a mit einer Synthese, die wir mit den Phasen des Modells der freien Atome ($R = 0,040$) aber sonst denselben Parametern berechnet haben (siehe Abb. 6b). Außer dem Maximum bei den einsamen Elektronenpaaren am O-Atom sind die Maxima in der Synthese deutlich abgeflacht; sie sind im Mittel um $0,13 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ niedriger als in Abbildung 6a. Relativ am stärksten ist das Maximum in der C–O-Bindung betroffen, das von $0,24 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (Abb. 6a) auf $0,10 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ (Abb. 6b) reduziert wird. Eine ähnliche Erniedrigung der Maxima hatten wir auch beim Thioharnstoff gefunden [17]. Die Nivellierung des Synthesebildes mit den weniger richtigen Phasen läßt sich zwar schwer theoretisch beweisen, wird aber experimentell immer wieder gefunden. Nehmen wir die Verbesserung der Phasen in grober Näherung als proportional zu den R -Werten der Modelle an und extrapolieren für das Modell mit den richtigen Phasen zu $R = 0$, so erhalten wir mit den richtigeren Phasen eine bessere Strukturierung in der Dichteverteilung, bei der die Maxima um Beträge bis zu etwa $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ erhöht werden.

6. Abschätzung des statistischen Fehlers in der Differenzdichte

Der statistische Fehler in der Differenzdichte berechnet sich nach Rees [8], Gl. (28), zu

$$\text{var}(\Delta\rho) = \text{var}(\rho_{\text{obs}}) + \text{var}(\rho_{\text{calc}}) + (2\rho_{\text{obs}}/k) \text{cov}(\rho_{\text{calc}}, k).$$

In brauchbarer Näherung setzen wir $\text{var}(\rho_{\text{obs}}) = \sigma^2(\rho_{\text{obs}})/k^2$ und berechnen aus den $\sigma(F_o)$ von Mullen und Hellner [1] für verschwindende Korrelation und in azentrischer Raumgruppe in einiger Entfernung von den Kernlagen $\sigma(\rho_{\text{obs}})/k = 0,034 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Den Fehler $\text{var}(\rho_{\text{calc}}) = \sigma^2(\rho_{\text{calc}})$ können wir nicht berechnen, weil es für den azentrischen Fall kein Programm gibt. Außerdem wären die Rechnungen unverhältnismäßig langwierig. Daher schätzen wir die Fehler durch Variation der Parameter ab. Aus der Verfeinerung mit dem Molekülmodell finden wir $3\sigma(k) = 0,78$ und aus dem Vergleich der Synthesebilder a und b der Abbildungen 4 und 5 entnehmen wir, daß dieser Fehler an den Kernorten einen Fehler von $0,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

verursacht und in den Bindungsmitten etwa $0,01 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Um den Einfluß von Fehlern in den Schwingungstensoren auf die Dichte zu studieren, haben wir eine weitere Synthese mit $k = 201,9$ berechnet, in der wir alle Diagonalkomponenten U_{ii} um $0,0005 \text{ \AA}^2$ vergrößert haben. Ein Vergleich dieser Synthese (nicht abgebildet) mit Abbildung 6a zeigt, daß sich die Dichte an den Kernorten um $0,40 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ erhöht und in den Bindungsmitten und im Maximum des einsamen Elektronenpaares am O-Atom um maximal $0,04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ verändert. Da der „rigid-bond“ Test für die C-, N-, O-Atome nahelegt, daß die Fehler kleiner als $0,0005 \text{ \AA}^2$ sind und die Abweichungen der U_{11} - und U_{22} -Komponenten aus der Neutronenstrukturanalyse und aus der $1s^2$ -Verfeinerung im Mittel ebenfalls $0,0005 \text{ \AA}^2$ betragen, schließen wir, daß die Fehler in den Bindungsmitten zufolge der Fehler in den thermischen Parametern $0,04 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ nicht überschreiten. Ferner geht der Einfluß des Gliedes $\text{cov}(q_{\text{calc}}, k)$ dahin, daß der Fehler in $\Delta\rho$ verringert wird, weil sich Fehler im Skalierungsfaktor und in den thermischen Parametern wegen der ausgeprägten Kovarianz dieser Parameter zum Teil kompensieren, siehe dazu auch Rees [8]. Eine weitere Synthese, bei der wir die Lageparameter der Atome um die mittlere Abweichung zwischen Neutronen und $1s^2$ -Parametern, $0,002 \text{ \AA}$, verändert haben, zeigt an, daß sich hierbei die Dichte an den Kernorten fast gar nicht verändert, und in den Bindungsmitten und am einsamen Elektronenpaar des O-Atoms sich im Mittel um $0,05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ verändert. Insgesamt schätzen wir daher den Fehler $\sigma(\Delta\rho)$ in den Bindungsgebieten auf etwa $0,07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ab, in der Nähe der Kerne wächst er an, bis zu etwa $0,45 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ an den Kernorten.

7. Vergleich mit früher berechneten Dichten

Unsere beste experimentelle Differenzdichte (Abb. 6a) stimmt weitgehend mit der früher publizierten dynamischen Differenzdichte [2] überein; die wesentlichen Unterschiede bestehen in der Absenkung der Dichte am Kernort des N-Atoms und in der Erhöhung des Maximums in der C–O-Bindung in Abbildung 6a. Die dynamische Dichte [2] ähnelt am meisten unserer X–X($1s^2$)-Synthese (Abb. 5a). Man könnte meinen, daß diese Übereinstimmung die dynamische Dichte [2] und die Synthese 5a stützen würde. Die Ähnlichkeit geht jedoch auf den sehr ähnlichen Berechnungsmodus dieser beiden Synthesen zurück: Bei der dynamischen Dichte wurde fast derselbe Skalierungsfaktor, $k = 200,0$, verwendet und anstelle von F_0/k die F_c -Werte aus dem Molekülmodell der Dichteverteilung.

Unsere beste experimentelle Differenzdichte (Abb. 6a) steht nur in qualitativer Übereinstimmung mit der früher publizierten theoretischen Differenzdichte (4–31G-Modell) [2]. Die Bindungsmaxima in Abb. 6a sind mit Ausnahme des C–O-Maximums alle höher. Die Werte für unsere Dichte 6a bzw. für das 4–31G-Modell sind: $0,50, 0,32 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ für die N–H₁

Bindung; 0,51, 0,32 $e\text{\AA}^{-3}$ für die N–H₂-Bindung; 0,52, 0,24 $e\text{\AA}^{-3}$ für die C–N-Bindung; 0,24, 0,40 $e\text{\AA}^{-3}$ für die C–O-Bindung und 0,44, 0,52 $e\text{\AA}^{-3}$ für die einsamen Elektronenpaare am O-Atom. Es ist bekannt, daß man mit dem 4–31G-Modell i.a. um etwa 0,2 $e\text{\AA}^{-3}$ zu niedrige Werte für die Bindungsmaxima und um etwa 0,1 $e\text{\AA}^{-3}$ zu hohe für die einsamen Elektronen erhält. Unsere Bindungsmaxima liegen daher durchaus in der richtigen Größenordnung mit Ausnahme des zu niedrigeren C–O-Bindungsmaximums. Ein entsprechend niedriges C=S-Maximum finden wir auch beim Thioharnstoff [18]. Es könnte bei beiden Strukturen dadurch entstehen, daß vom O- bzw. S-Atom jeweils *mehrere* Wasserstoffbrücken-Bindungen ausgehen. Vielleicht hängt damit auch der markanteste Unterschied zwischen experimenteller und theoretischer Differenzdichte zusammen: Wir finden experimentell kein Minimum auf der C–O-Bindung beim O-Atom, wogegen nach der theoretischen Rechnung ein Minimum von mehr als $-0,50 e\text{\AA}^{-3}$ vorliegt. Betrachtet man Maximum und Minimum auf der C–O-Bindung zusammen, so scheint es, daß in der experimentellen Differenzdichte Ladung vom C- zum O-Atom hin verlagert wird. Dadurch wird einerseits das in der theoretischen Dichte ausgeprägte Maximum teilweise abgebaut und andererseits das Minimum „zugeschüttet“. Daß im Harnstoffkristall wahrscheinlich andere Verhältnisse vorliegen als im isolierten Molekül, wird auch durch eine Gegenüberstellung mit der Cyanursäure nahegelegt. Dort hatten wir [19] auch in den experimentellen Differenzdichten (X–N-Synthesen) ein Polarisationsminimum am O-Atom von etwa $-0,5 e\text{\AA}^{-3}$ gefunden (im Einklang mit dem 4–31G-Modell). Die C–O-Bindung, bei der das Minimum auftritt, wurde mit den $1s^2$ -Parametern um 0,004 Å länger berechnet als mit den Neutronen-Parametern. Beim Harnstoff finden wir jedoch nur einen Unterschied von 0,0009 Å in den C–O-Bindungslängen. Da man die Bindungslängen mit großer Genauigkeit bestimmen kann, schließen wir, daß am O-Atom beim Harnstoff nur wenig oder gar keine Polarisation vorliegt (anders als bei der Cyanursäure). Somit kann das Fehlen eines Minimums beim O-Atom in der experimentellen Differenzdichte durchaus den realen Verhältnissen im Kristall entsprechen.

Für technische Mitarbeit und Hilfe danken wir Herrn N. Leßmann (Einkristallzüchtung und Probenpräparation), Herrn S. Massing (Neutronenbeugungsexperimente bei tiefen Temperaturen) und Frau M. Mackert (Datenaufbereitung und Ausführung der Zeichnungen).

Literatur

1. Mullen, D., Hellner, E.: A simple refinement of density distributions of bonding electrons. V. Bond electron density distribution in urea, CO(NH₂)₂, at 123 K. Acta Crystallogr. **B34**, 1624–1627 (1978)
2. Scheringer, C., Mullen, D., Hellner, E., Hase, H. L., Schulte, K. W., Schweig, A.: Experimental and theoretical difference densities for urea. Acta Crystallogr. **B34**, 2241–2243 (1978)

3. Coppens, P., Vos, A.: Electron density distribution in Cyanuric acid. II. Neutron diffraction study at liquid nitrogen temperature and comparison of X-ray and neutron results. *Acta Crystallogr.* **B27**, 146–158 (1971)
4. Pryor, A. W., Sanger, P. L.: Collection and interpretation of neutron diffraction measurements on urea. *Acta Crystallogr.* **A26**, 543–558 (1970)
5. Heger, G.: Über die strukturellen Phasenübergänge von perowskitähnlichen Schichtenstrukturen vom Typ $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$. Habilitationsschrift als KFK Bericht Nr. 2574 des Kernforschungszentrums Karlsruhe (1978)
6. Wuensch, B. J., Prewitt, C. T.: Corrections for X-ray absorption by a crystal of arbitrary shape. *Z. Kristallogr.* **122**, 24–59 (1965)
7. Stewart, J. M., Machin, P. A., Dickinson, C. W., Ammon, H. L., Heck, H., Flack, H.: The X-ray System. Technical Report TR-446, Computer Science Centre, Univ. of Maryland (1976)
8. Rees, B.: Assessment of accuracy. *Israel J. Chem.* **16**, 180–186 (1977)
9. Mullen, D., Hellner, E., Treutmann, W., Scheringer, C., Klein, S., Heger, G.: Determination of reliable atomic parameters for electron density calculations: X-ray and neutron diffraction studies on urea. *Acta Crystallogr.* **A34**, Suppl., 30 (1978)
10. Lebioda, L., Hodorowicz, S., Lewinski, K.: Low-temperature phase-transition in urea. *Phys. stat. sol. (a)* **49**, K27–K30 (1978)
11. Hirshfeld, F. L.: Can X-ray data distinguish bonding effects from vibrational smearing? *Acta Crystallogr.* **A32**, 239–244 (1976)
12. Ishii, M., Scheringer, C.: On the contribution of the internal modes of molecules to the Debye-Waller factors. III. Urea. *Acta Crystallogr.* **A35**, 613–616 (1979)
13. Stevens, E. D., Coppens, P.: Experimental measurements of the X-ray scale factor for charge density studies. *Acta Crystallogr.* **A31**, 612–619 (1975)
14. Scheringer, C.: Anharmonic contributions to dynamic electron densities caused by large librations of molecules. *Acta Crystallogr.* **A35**, 838–844 (1979)
15. Cruickshank, D. W. J.: The analysis of the anisotropic thermal motion of molecules in crystals. *Acta Crystallogr.* **9**, 754–756 (1956)
16. Schomaker, V., Trueblood, K. N.: On the rigid-body motion of molecules in crystals. *Acta Crystallogr.* **B24**, 63–76 (1968)
17. Mullen, D., Scheringer, C.: Effects of incorrect phases on difference density distributions. *Acta Crystallogr.* **A34**, 476–477 (1978)
18. Unveröffentlichte eigene Arbeiten
19. Kutoglu, A., Scheringer, C.: X–N and X–X($1s^2$ core) maps for cyanuric acid. *Acta Crystallogr.* **A35**, 458–462 (1979)