

Zum Tieftemperaturverhalten von Na_3NO_3

Martin Jansen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

Z. Naturforsch. **37a**, 1457–1460 (1982); eingegangen am 27. Mai 1982

On the Low-Temperature Forms of Na_3NO_3

Low temperature Guinier photographs of Na_3NO_3 ($+20^\circ \rightarrow -140^\circ\text{C}$) indicate two phase transitions to M- Na_3NO_3 and T- Na_3NO_3 at $-53 \pm 3^\circ\text{C}$ and $-122 \pm 3^\circ\text{C}$, respectively. During the phase transitions the main structural features (NO_2^- -[ONa_3]; antiperovskite type of structure) remain unchanged. The dynamically disordered NO_2^- in H- Na_3NO_3 order to form an antiferroelectric arrangement in T- Na_3NO_3 . Crystal structures for M- Na_3NO_3 and T- Na_3NO_3 are proposed.

Einleitung

Im Verlaufe unserer Einkristalluntersuchungen an Na_3NO_3 bei Zimmertemperatur ergaben sich Anhaltspunkte für eine dynamische Fehlordnung des Nitritanions, ohne daß statische Fehlordnung mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden konnte [1, 2]. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten sollte aufgrund von Tieftemperaturuntersuchungen zu treffen sein. Dynamische Fehlordnung würde bei Abkühlung zu wenigstens einer Phasenumwandlung Anlaß geben. Als Untersuchungsmethode wurde wegen der Luftempfindlichkeit der Präparate die nach Simon modifizierte Guinier-Technik [3] gewählt.

Experimentelles

Mikrokristallines Na_3NO_3 wurde durch Feststoffreaktion zwischen Na_2O und NaNO_2 (verschlossene Ag-Tiegel, $T = 280^\circ\text{C}$, 6 d) dargestellt, vgl. [2]. Von mehreren Präparaten wurden Abkühl- und Aufheiz-Guinier-Aufnahmen im Temperaturbereich 20 bis -135°C angefertigt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten betragen $10^\circ/\text{h}$, der Filmvorschub 10 mm/h . Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte aus stehenden, bei Zimmertemperatur mit Tiefquarz geeichten Aufnahmen (-20 bis -140°C , Temperaturintervall jeweils 30°C).

Ergebnisse, Strukturvorschläge

Die Abkühl- und Aufheizaufnahmen zeigen zwei reversibel verlaufende Phasentransformationen an:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Martin Jansen, Institut für Anorganische Chemie, Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1.

von der Hochtemperaturform (H- Na_3NO_3) in M- Na_3NO_3 bei $-53 \pm 3^\circ\text{C}$ und von M- Na_3NO_3 in die Tieftemperaturform (T- Na_3NO_3) bei $-122 \pm 3^\circ\text{C}$. Bezüglich ihrer Reflexabfolgen zeigen beide neue Formen eine starke Ähnlichkeit mit H- Na_3NO_3 . Das Pulverdiagramm von M- Na_3NO_3 weist drei zusätzliche Reflexe auf, eine lückenlose Indizierung der Guinier-Aufnahme gelingt, wenn kubische Metrik, jedoch gegenüber H- Na_3NO_3 eine verdoppelte Gitterkonstante angenommen wird. Im Falle von T- Na_3NO_3 spalten mehrere Reflexe geringfügig auf, der Zusammenhang mit dem kubischen Reflexmuster der Hochtemperaturform bleibt jedoch eindeutig. Eine Indizierung gelingt unter Annahme einer tetragonalen Elementarzelle, deren Basisvektoren sich von denjenigen des H- Na_3NO_3 gemäß (110, 1 $\bar{1}$ 0, 001) ableiten. Eine Auswertung der Pulveraufnahme ist in Tab. 1 wiedergegeben, die kristallographischen Daten enthält Tabelle 2.

a) Strukturvorschlag für T- Na_3NO_3

Nach „trial and error“ konnte für T- Na_3NO_3 ein Strukturvorschlag (bezüglich der Ortsparameter siehe Tab. 3) mit geordneten Nitritanionen abgeleitet werden. Das Modell, das plausible interatomare Abstände aufweist und zu einer guten Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten führt, ist in Projektion auf (001) in Abb. 1 wiedergegeben. Obwohl naturgemäß mit Hilfe von Pulverdaten keine genauen Ortsparameter bestimmt werden können, lassen sich einige Strukturdetails aufgrund der Intensitätsrechnungen eindeutig festlegen: So sind die NO_2^- -Anionen in der Weise angeordnet, daß sich ihre Dipolmomente gegenseitig kompensieren; die Na(1) rücken in Richtung [001] aus der Ideallage $1/4, 1/4, 1/2$ heraus.

Tab. 1. Pulverdaten von H-, M- und T-Na₃NO₃, Guinier-Technik, CuK α , Eichung mit Tiefquarz.

M-Na ₃ NO ₃ * (-110°C)					H-Na ₃ NO ₃			T-Na ₃ NO ₃ (-140°C)				
I ₀	I _c	sin ² $\theta_0 \cdot 10^5$	sin ² $\theta_c \cdot 10^5$	hkl	hkl	sin ² $\theta_0 \cdot 10^5$	hkl	sin ² $\theta_0 \cdot 10^5$	sin ² $\theta_c \cdot 10^5$	I ₀	I _c	
30	{ 4,3 18,0	2814	{ 2829 2829	002 110	{ 100 2812 }		{ 001 110 101 }	2850	{ 2798 2859 4228 }	30	{ 19,6 21,7 9,0	
230	{ 180,4 23,9	5649	{ 5658 5658	112 200	{ 110 5607 }		{ 111 200 }	5677	{ 5657 5719 }	300	{ 300,9 24,9	
180	205,3	7795	7780	211			210	7144	7148	150	136,6	
900	1000,0	8492	8487	202	111	8409	201 211	8519 9950	8517 9946	1000 100	1000,0 141,6	
1000	{ 453,4 672,4	11317	{ 11316 11316	004 220	{ 200 11215 }		{ 002 220 }	11222 11426	11192 11437	400 800	{ 373,3 754,8	
60	81,1	13434	13438	213			102	—	12622	—	6,7	
250	{ 41,1 83,9 149,3	14157	{ 14146 14146 14146	114 222 310	{ 210 14016 }		{ 112 221 310 301 }	14040 — 14265 —	{ 14052 14235 14297 15665 }	200 250 —	{ 291,4 72,4 170,3 13,0	
20	{ 5,8 35,0	16975	{ 16975 16975	204 312	{ 211 16806 }		{ 202 311 212 }	— 17087 18354	{ 16911 17095 18341 }	— 80 40	{ 29,2 139,5 32,1	
50	68,8	19103	19097	321			320 321	18578 21398	18586 21384	50 70	40,5 56,1	
400	{ 377,1 113,1	22634	{ 22633 22633	224 400	{ 220 22419 }		{ 222 400 }	22615 22873	22630 22874	350 150	{ 316,5 126,6	
10	{ 26,0 42,2 2,0	24760	{ 24755 24755 24755	215 323 411			302 410	— —	{ 24059 24304 }	— —	{ 19,1 — 1,0	
300	{ 7,3 168,2 121,0 6,7	25440	{ 25462 25462 25462 25462	006 314 402 330	{ 300/ 221 25221 }		{ 003 312 401 330 }	— 25495 25662 —	{ 25183 25489 25673 25734 }	— 200 100 —	{ 1,5 196,6 98,6 7,2	

* Aufstellung: tetragonal-I.

b) Strukturvorschlag für M-Na₃NO₃

Innerhalb der Fehlergrenzen der Guinier-Technik besitzt M-Na₃NO₃ kubische Metrik. Nimmt man auch kubische Symmetrie an und berücksichtigt fer-

ner die systematischen Auslöschungen, die auf ein F-zentriertes Bravais-Gitter verweisen, so lassen sich nur Strukturmodelle aufstellen, die einen ähnlich hohen Unordnungsgrad aufweisen wie die Hochtemperaturform H-Na₃NO₃. Dementsprechend ist es nicht möglich, mit diesen Modellen die Zusatzreflexe im Pulverdiagramm von M-Na₃NO₃ zu erklären.

Tab. 2. Kristallographische Daten von H-, M- und T-Na₃NO₃.

	H-Na ₃ NO ₃ (20°C)	M-Na ₃ NO ₃ (-110°C)	T-Na ₃ NO ₃ (-140°C)	
Raumgruppe bzw. Bravaistyp	Pm3m	kub.-F	tetrag.-I	P4 ₂ 1m
a [pm]	460,3	915,9	647,6	644,2
c [pm]			915,9	460,4
MV [cm ³]	58,7	57,9	57,9	57,6
Z	1	8	4	2

Tab. 3. Ortsparameter von T-Na₃NO₃, Raumgruppe P4₂1m.

	x	y	z
Na (1)	4 (e)	1/4	1/4
Na (2)	2 (a)	0	0
N	2 (c)	0	1/2
O (1)	2 (b)	0	0
O (2)	4 (e)	0,615	0,115
			0,572
			0
			-0,072
			1/2
			0,935

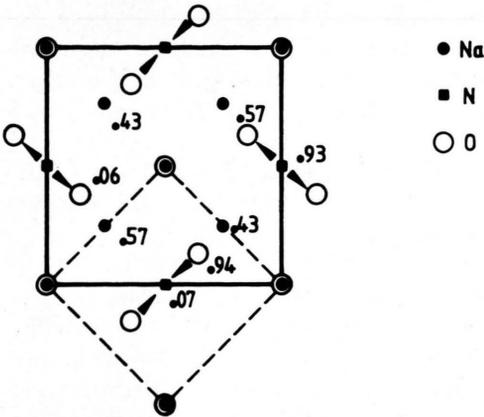


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von T- Na_3NO_3 auf (001), der gestrichelte Ausschnitt entspricht der Elementarzelle von H- Na_3NO_3 .

Offensichtlich liegt in M- Na_3NO_3 der die Metrik bestimmende ONa_3 -Teil der Struktur gegenüber der Hochtemperaturform unverändert vor, und die NO_2 -Gruppen bilden unter zumindest partieller Ausrichtung relativ zueinander Anordnungen niedrigerer Symmetrie aus. Daß im Existenzbereich der Phase M- Na_3NO_3 noch keine Anpassung der Kuboktaeder um NO_2^- an die lokal niedrigere Symmetrie erfolgt, dürfte auf eine noch vorhandene Beweglichkeit der Anionen zurückzuführen sein. Denkbar wären gekoppelte Rotationssprünge benachbarter NO_2 -Gruppen oder Bereiche mit geordneten Nitritanionen, deren Grenzen stark fluktuieren. Auf der Basis dieser Vorstellungen ausgeführte Modellrechnungen führten auf zwei Strukturvorschläge, die schematisch

in Abb. 2 in der Projektion entlang [001] wiedergegeben sind. Aufgrund der uns vorliegenden Pulverdaten läßt sich keine Entscheidung zugunsten des einen oder des anderen Modells treffen. Es ist somit z. Z. nicht möglich, zu unterscheiden, ob eine Ausrichtung der NO_2 -Gruppen im ferro- oder antiferroelektrischen Sinne erfolgt. Da die Tieftemperaturform antiferroelektrische Ordnung aufweist und mit einer Änderung des Wechselwirkungstyps im Verlaufe der Abkühlung nicht zu rechnen ist, erscheint der Strukturvorschlag a) in Abb. 2 wahrscheinlicher.

Beide Strukturmodelle ergeben für die Zwischenreflexe um ca. 20% zu hohe relative Intensitäten. Wir führen dies auf den Anteil ungeordneter Bereiche (z. B. fluktuierende Domänenwände) zurück, die im zur Diskussion stehenden Temperaturbereich noch vorhanden sein sollten. Unterstützt wird diese Deutung durch eine Intensitätszunahme der Zusatzreflexe bei Temperaturerniedrigung, allerdings wird auch unmittelbar vor der Umwandlung in die vollständig geordnete Tieftemperaturform nicht die volle Intensität erreicht, wie sie die Modellrechnung unter Zugrundelegung der Modelle a) oder b) fordert.

Diskussion

Im Verlauf der beobachteten Phasenumwandlungen bleibt der Aufbau von Na_3NO_3 (anti-Perowskit im Sinne der Formulierung $\text{NO}_2[\text{ONa}_3]$) im Grundsätzlichen erhalten. Bei den Umwandlungstemperaturen treten keine Volumensprünge auf, die Abnahme des Molvolumens bei Temperaturerniedri-

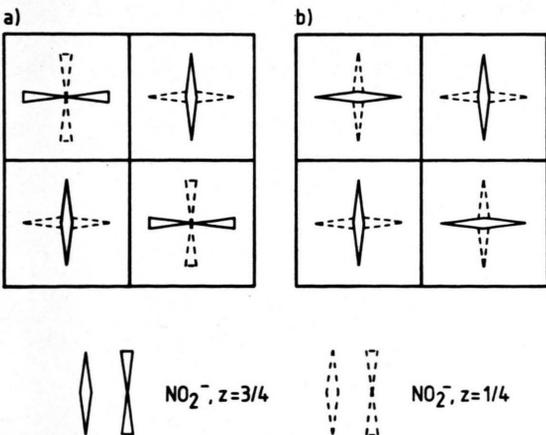


Abb. 2. Schematische Wiedergabe der Strukturmodelle für M- Na_3NO_3 in Projektion parallel [001].

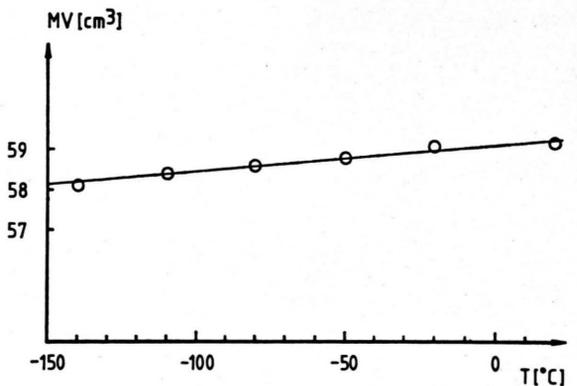


Abb. 3. Molvolumen von Na_3NO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

gung ist relativ gering (vgl. Abb. 3; der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α beträgt $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}$).

Die Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf eine Unterscheidung zwischen dynamischer und statischer Fehlordnung der Hochtemperaturform scheint eindeutig: Die ohne erkennbare Hysterese reversibel ablaufenden Phasenumwandlungen lassen sich nur bei Annahme einer dynamisch fehlgeordneten Phase H – N_3NO_3 und geordnetem T – Na_3NO_3 verstehen. Naturgemäß sind auf der Basis des vorliegenden experimentellen Materials keine Aussagen über die Rotationsfrequenzen bzw. über die Sprungraten der NO_2 -Gruppe in der H-Form möglich. In Analogie zu den Phänomenen, wie sie im Zusammenhang mit magnetischen Ordnungsvorgängen auftreten, interpretieren wir den Existenzbereich von M – Na_3NO_3 als Induktionsperiode für den Übergang in die geordnete Form, wobei hier die NO_2 -Gruppen über die elektrischen Dipolmomente miteinander in Wechselwirkung treten und entweder gekoppelte Bewegungen ausführen oder aber geordnete Bereiche entstehen, die in ihrer Ausdehnung vergleichbar mit der Kohärenzlänge bei Röntgenbeugungsexperimenten sind. Gegen diese Auffassung

spricht allerdings, daß solche Erscheinungen gewöhnlich nur in unmittelbarer Nähe der Umwandlungstemperatur auftreten, hier jedoch über einen bemerkenswerten ausgedehnten Temperaturbereich beobachtet werden.

Obwohl die vorliegenden Untersuchungen Aufschluß über die Art der Fehlordnung der bei Zimmertemperatur stabilen Form von Na_3NO_3 geben, bleiben noch verschiedene, für das Verständnis der Vorgänge bei den Phasenumwandlungen wichtige Einzelheiten ungeklärt. Weitere Aufschlüsse erhoffen wir uns von inelastischer Neutronenstreuung und von einer quantitativen Bestimmung der Umwandlungswärme, die im wesentlichen mit dem Einfrieren von Rotationsfreiheitsgraden in Zusammenhang zu bringen sein sollten.

Wegen der beschriebenen Besonderheiten, vor allem aber wegen ihres einfachen Aufbaus verdient die Substanzklasse der „Orthonitrite“ weiterhin Beachtung als Modellsubstanz für die Untersuchung dynamischer Unordnung in Festkörpern.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten die vorliegende Arbeit in großzügiger Weise mit Sachmitteln.

[1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **88**, 410 (1976); *Intern. Ed. Engl.* **15**, 376 (1976).

[2] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **435**, 13 (1977).

[3] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 11 (1970).