

## Die Struktur des Polyphosphates $[\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4]_x$

VON K. H. JOST

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Anorganische Chemie,  
Berlin-Adlershof, Deutschland (DDR)

(Eingegangen am 2. November 1967)

Professor Erich Thilo zum 70. Geburtstag gewidmet

The sodium phosphate  $[\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4]_x$  is a polyphosphate with anions belonging to a new type of chain, made up of 8  $\text{PO}_4$  tetrahedra per period.

### Problemstellung

Von Griffith (1956) wurden Darstellung und Eigenschaften eines bis dahin nicht bekannten sauren Natrium-phosphates beschrieben. Nach der chemischen Analyse, die zur Kontrolle mehrfach wiederholt wurde, ergab sich für diese Verbindung stets die Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$ . Nach einer in der gleichen Arbeit erwähnten Gitterkonstantenbestimmung an Einkristallen folgte jedoch aus dem Volumen der Elementarzelle und der Dichte die Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{H}(\text{PO}_3)_5$ . Auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Verbindung und auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit war in beiden Fällen zu erwarten, dass es sich um ein Polyphosphat handelt. Zur Ergänzung eigener Arbeiten über die Strukturen der Polyphosphate und zur Klärung des erwähnten Widerspruchs wurde die Struktur dieser Verbindung bestimmt.

### Elementarzelle, Raumgruppe, Intensitätsdaten

Die Substanz bildet farblose, klare Kristalle, die keine deutliche Vorzugsrichtung besitzen. Beim Zerdrücken

fasern jedoch die Kristalle auf. Faserrichtung ist  $[101]$  der im folgenden gewählten Zelle.

Die Gitterkonstanten, berechnet unter Benutzung von  $\lambda_{\text{Cu}\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$ , sind

$$\begin{aligned} a &= 11,32 \pm 0,03 \text{ \AA} & \beta &= 90,1^\circ \pm 0,2^\circ \\ b &= 9,95 \pm 0,02 & & \\ c &= 8,73 \pm 0,02 & V &= 983 \pm 4 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Auf Grund der Intensitäten-Symmetrie und der Auslöschungen,  $-h0l$ -Reflexe nur mit  $h+l=\text{ger.}$  und  $0k0$ -Reflexe nur mit  $k=\text{ger.}$  vorhanden, ist die Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^2$ ).

Mit der pyknometrisch bestimmten Dichte  $D_m = 2,60 \text{ g.cm}^{-3}$  (Griffith, private Mitteilung) ergibt sich für die Anzahl der Formeleinheiten (F.W. 385,9) in der Elementarzelle

$Z = 3,99$  für  $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$ ,  $D_x = 2,61 \text{ g.cm}^{-3}$  mit  $Z = 4$  und

$Z = 3,16$  für  $\text{Na}_4\text{H}(\text{PO}_3)_5$ .

Damit ist, auch unter Berücksichtigung der Raumgruppe, zugunsten der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$

Tabelle 1. Atomkoordinaten

Für den angegebenen Fehler gilt:  $\sigma(X) \approx \sigma(Y) \approx \sigma(Z)$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>	$\sigma$
P(1)	0,0206	0,2799	0,5634	0,82 $\text{\AA}^2$	0,0032 $\text{\AA}$
P(2)	0,2311	0,2785	0,7602		
P(3)	0,0910	0,7217	0,9701		
P(4)	0,1092	0,2837	0,2477		
Na(1)	0,2457	0,0310	0,0569	1,39	0,0052
Na(2)	0,1784	0,9863	0,4489		
Na(3)	0,0386	0,0162	0,8027		
O(1)	0,1380	0,3444	0,6405	0,96	0,0087
O(2)	0,0238	0,1319	0,5764		
O(3)	0,0837	0,6434	0,3735		
O(4)	0,1940	0,6874	0,8527		
O(5)	0,1941	0,8937	0,6845		
O(6)	0,1709	0,1859	0,8659		
O(7)	0,0216	0,3320	0,1119		
O(8)	0,1147	0,6233	0,0973		
O(9)	0,0852	0,8677	0,0045		
O(10)	0,0317	0,3297	0,3912		
O(11)	0,1188	0,1327	0,2393		
O(12)	0,2152	0,3683	0,2426		

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$
2 0 0	30.5	3 0 0	27.5	4 0 0	24.5	5 0 0	21.5	6 0 0	18.5	7 0 0	15.5	8 0 0	12.5	9 0 0	9.5
4 0 0	29.5	5 0 0	28.5	6 0 0	27.5	7 0 0	26.5	8 0 0	25.5	9 0 0	24.5	10 0 0	23.5	11 0 0	22.5
10 0 0	19.5	11 0 0	18.5	12 0 0	17.5	13 0 0	16.5	14 0 0	15.5	15 0 0	14.5	16 0 0	13.5	17 0 0	12.5
2 1 0	30.8	3 1 0	29.8	4 1 0	28.8	5 1 0	27.8	6 1 0	26.8	7 1 0	25.8	8 1 0	24.8	9 1 0	23.8
10 1 0	19.8	11 1 0	18.8	12 1 0	17.8	13 1 0	16.8	14 1 0	15.8	15 1 0	14.8	16 1 0	13.8	17 1 0	12.8
2 2 0	31.2	3 2 0	30.2	4 2 0	29.2	5 2 0	28.2	6 2 0	27.2	7 2 0	26.2	8 2 0	25.2	9 2 0	24.2
10 2 0	19.2	11 2 0	18.2	12 2 0	17.2	13 2 0	16.2	14 2 0	15.2	15 2 0	14.2	16 2 0	13.2	17 2 0	12.2
2 3 0	31.5	3 3 0	30.5	4 3 0	29.5	5 3 0	28.5	6 3 0	27.5	7 3 0	26.5	8 3 0	25.5	9 3 0	24.5
10 3 0	19.5	11 3 0	18.5	12 3 0	17.5	13 3 0	16.5	14 3 0	15.5	15 3 0	14.5	16 3 0	13.5	17 3 0	12.5
2 4 0	31.8	3 4 0	30.8	4 4 0	29.8	5 4 0	28.8	6 4 0	27.8	7 4 0	26.8	8 4 0	25.8	9 4 0	24.8
10 4 0	19.8	11 4 0	18.8	12 4 0	17.8	13 4 0	16.8	14 4 0	15.8	15 4 0	14.8	16 4 0	13.8	17 4 0	12.8
2 5 0	32.2	3 5 0	31.2	4 5 0	30.2	5 5 0	29.2	6 5 0	28.2	7 5 0	27.2	8 5 0	26.2	9 5 0	25.2
10 5 0	19.2	11 5 0	18.2	12 5 0	17.2	13 5 0	16.2	14 5 0	15.2	15 5 0	14.2	16 5 0	13.2	17 5 0	12.2
2 6 0	32.5	3 6 0	31.5	4 6 0	30.5	5 6 0	29.5	6 6 0	28.5	7 6 0	27.5	8 6 0	26.5	9 6 0	25.5
10 6 0	19.5	11 6 0	18.5	12 6 0	17.5	13 6 0	16.5	14 6 0	15.5	15 6 0	14.5	16 6 0	13.5	17 6 0	12.5
2 7 0	32.8	3 7 0	31.8	4 7 0	30.8	5 7 0	29.8	6 7 0	28.8	7 7 0	27.8	8 7 0	26.8	9 7 0	25.8
10 7 0	19.8	11 7 0	18.8	12 7 0	17.8	13 7 0	16.8	14 7 0	15.8	15 7 0	14.8	16 7 0	13.8	17 7 0	12.8
2 8 0	33.2	3 8 0	32.2	4 8 0	31.2	5 8 0	30.2	6 8 0	29.2	7 8 0	28.2	8 8 0	27.2	9 8 0	26.2
10 8 0	19.2	11 8 0	18.2	12 8 0	17.2	13 8 0	16.2	14 8 0	15.2	15 8 0	14.2	16 8 0	13.2	17 8 0	12.2

h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$	h k l	$F_o$
2 9 1	29.5	3 9 1	28.5	4 9 1	27.5	5 9 1	26.5	6 9 1	25.5	7 9 1	24.5	8 9 1	23.5	9 9 1	22.5
10 9 1	19.5	11 9 1	18.5	12 9 1	17.5	13 9 1	16.5	14 9 1	15.5	15 9 1	14.5	16 9 1	13.5	17 9 1	12.5
2 0 1	30.8	3 0 1	29.8	4 0 1	28.8	5 0 1	27.8	6 0 1	26.8	7 0 1	25.8	8 0 1	24.8	9 0 1	23.8
10 0 1	19.8	11 0 1	18.8	12 0 1	17.8	13 0 1	16.8	14 0 1	15.8	15 0 1	14.8	16 0 1	13.8	17 0 1	12.8
2 1 1	31.2	3 1 1	30.2	4 1 1	29.2	5 1 1	28.2	6 1 1	27.2	7 1 1	26.2	8 1 1	25.2	9 1 1	24.2
10 1 1	19.2	11 1 1	18.2	12 1 1	17.2	13 1 1	16.2	14 1 1	15.2	15 1 1	14.2	16 1 1	13.2	17 1 1	12.2
2 2 1	31.5	3 2 1	30.5	4 2 1	29.5	5 2 1	28.5	6 2 1	27.5	7 2 1	26.5	8 2 1	25.5	9 2 1	24.5
10 2 1	19.5	11 2 1	18.5	12 2 1	17.5	13 2 1	16.5	14 2 1	15.5	15 2 1	14.5	16 2 1	13.5	17 2 1	12.5
2 3 1	31.8	3 3 1	30.8	4 3 1	29.8	5 3 1	28.8	6 3 1	27.8	7 3 1	26.8	8 3 1	25.8	9 3 1	24.8
10 3 1	19.8	11 3 1	18.8	12 3 1	17.8	13 3 1	16.8	14 3 1	15.8	15 3 1	14.8	16 3 1	13.8	17 3 1	12.8
2 4 1	32.2	3 4 1	31.2	4 4 1	30.2	5 4 1	29.2	6 4 1	28.2	7 4 1	27.2	8 4 1	26.2	9 4 1	25.2
10 4 1	19.2	11 4 1	18.2	12 4 1	17.2	13 4 1	16.2	14 4 1	15.2	15 4 1	14.2	16 4 1	13.2	17 4 1	12.2
2 5 1	32.5	3 5 1	31.5	4 5 1	30.5	5 5 1	29.5	6 5 1	28.5	7 5 1	27.5	8 5 1	26.5	9 5 1	25.5
10 5 1	19.5	11 5 1	18.5	12 5 1	17.5	13 5 1	16.5	14 5 1	15.5	15 5 1	14.5	16 5 1	13.5	17 5 1	12.5
2 6 1	32.8	3 6 1	31.8	4 6 1	30.8	5 6 1	29.8	6 6 1	28.8	7 6 1	27.8	8 6 1	26.8	9 6 1	25.8
10 6 1	19.8	11 6 1	18.8	12 6 1	17.8	13 6 1	16.8	14 6 1	15.8	15 6 1	14.8	16 6 1	13.8	17 6 1	12.8
2 7 1	33.2	3 7 1	32.2	4 7 1	31.2	5 7 1	30.2	6 7 1	29.2	7 7 1	28.2	8 7 1	27.2	9 7 1	26.2
10 7 1	19.2	11 7 1	18.2	12 7 1	17.2	13 7 1	16.2	14 7 1	15.2	15 7 1	14.2	16 7 1	13.2	17 7 1	12.2

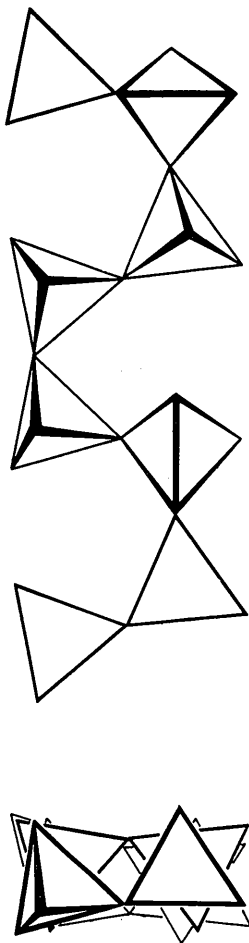


Fig. 1. Anordnung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder im Anion. Oben: Projektion senkrecht zur Kettenrichtung. Unten: Projektion in Kettenrichtung.

entschieden. Der in der Einleitung erwähnte Widerspruch beruhte auf Fehlern in der Gitterkonstantenbestimmung (Griffith, private Mitteilung).

Die für die Strukturanalyse benutzten Intensitätsdaten wurden alle vom gleichen Kristall mit ungefilterter Cu-Strahlung aus Weissenberg-Aufnahmen der Schichten  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $h0l$  (integriert) und  $h1l$  gewonnen. Insgesamt wurden 757 kristallographisch verschiedene Reflexe erfasst (28% des Cu-Bereiches), von denen 86 nicht beobachtet wurden. Die Intensitäten wurden nicht auf Absorption korrigiert ( $\mu_{\text{Cu}} = 90 \text{ cm}^{-1}$ , Kristall unregelmässig geformt, ungünstigstes  $\mu_{\text{Cu}}R = 0,4$ ).

### Strukturbestimmung

Mit Hilfe der Projektionen

$$P(u, v), \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} P(u, v, w) dv, \int_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} P(u, v, w) dv$$

der Patterson-Funktion gelang es, die Lage der Phosphoratom zu ermitteln und daraus eine zum Start der

Strukturanalyse ausreichende Anzahl von Vorzeichen zu berechnen. Die Koordinaten der übrigen Atome ergaben sich aus Teilprojektionen der Elektronendichte; verfeinert wurde mit folgenden durch 0. und 1. Schichten angenäherte Teilprojektionen der Differenz-Elektronendichte:

$$\int_0^{+\frac{1}{2}} (e_o - e_c) dY \int_{\frac{1}{2}}^{+\frac{3}{2}} (e_o - e_c) dY \int_0^{+\frac{1}{2}} (e_o - e_c) dZ \int_{\frac{1}{2}}^{+\frac{3}{2}} (e_o - e_c) dZ.$$

Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1 angegeben [allg. Punktlage  $\pm(x, y, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$ ]; die mit diesen Koordinaten und Atomformfaktoren für P,  $\text{Na}^+$  und O nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) berechneten Strukturformfaktoren sind in Tabelle 2 den beobachteten gegenübergestellt. Der R-Faktor, berechnet unter Berücksichtigung auch der nicht beobachteten und der extinktionsverdächtigen Reflexe (vor allem 020, vergleiche Tabelle 2), beträgt 0,083. Die Fehler der Atomkoordinaten wurden nach einer von Cruickshank (1960) vorgeschlagenen Näherung berechnet.

### Beschreibung der Struktur

Durch das Ergebnis der Strukturanalyse wurde die von Griffith (1956) für wahrscheinlicher gehaltene Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_4$  bestätigt und bewiesen, dass es sich bei dieser Verbindung um ein Polyphosphat handelt, dessen Ketten einem bisher nicht bekannten Typ angehören. Es sind 8er-Ketten (8  $\text{PO}_4$ -Tetraeder

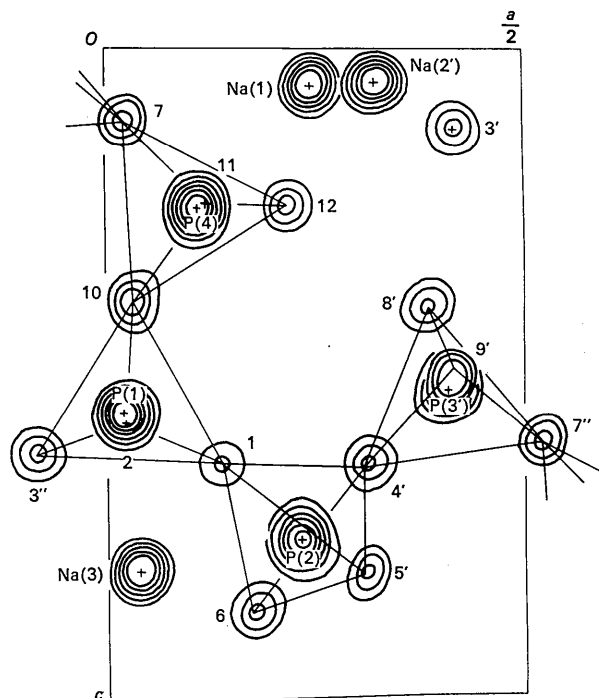


Fig. 2.  $(x, z)$ -Projektion der Elektronendichteverteilung von  $y=0$  bis  $y=\frac{1}{2}$ . - Zusammengezeichnet aus Teilprojektionen.

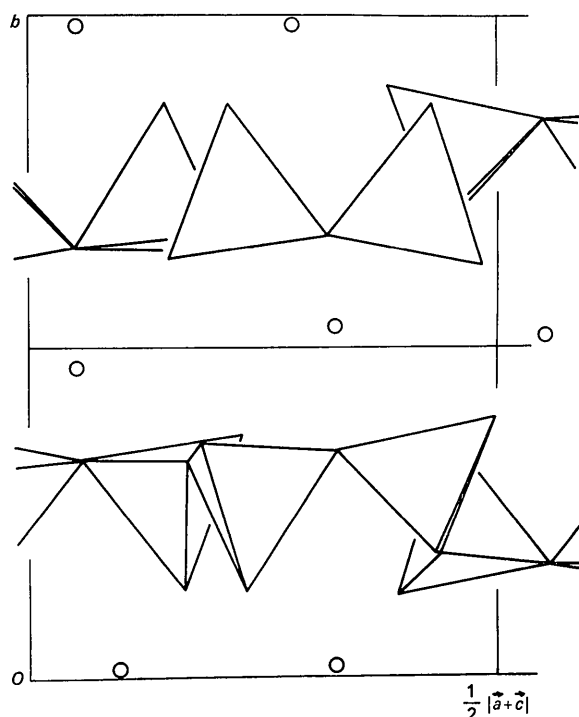


Fig. 3. Projektion der Struktur senkrecht auf (10I). Atomfolge von links nach rechts:

PO<sub>4</sub>-Tetraeder, obere Schicht: P(1'')P(4'')P(3)P(2')  
 untere Schicht: P(4)P(1)P(2)P(3')  
 Na-Ionen, obere Schicht: Na(3'')Na(2)  
 mittlere Schicht: Na(1)Na(1')  
 untere Schicht: Na(2'')Na(3).

pro Periode in Kettenrichtung, Fig.1), die den 4er-Ketten des Blei-polyphosphates (Jost, 1964) verwandt sind. Eine halbe Periode der Kette in einer Teilprojektion der Elektronendichteverteilung zeigt Fig.2. Die Phosphor-Atome einer Kette liegen nahezu in einer Ebene. Die Länge einer Kettenperiode beträgt 14,30 Å. Das Wasserstoffatom wurde nicht lokalisiert, jedoch wird ein kurzer (O...O)-Abstand als Bindungsabstand einer Wasserstoffbrücke gedeutet.

Im Kristall sind die Ketten in Schichten senkrecht zur *y*-Achse angeordnet, die mit Schichten aus Na-Ionen abwechseln (Fig.3). Innerhalb einer Schicht werden nebeneinander liegende Ketten durch auffallend kurze Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Bei dem O...O-Abstand von 2,45 Å (Fig.4) ist zu erwarten, dass es sich um statistisch oder echt symmetrische Brücken handelt (Rundle, 1964). Die Na<sup>+</sup> liegen in 'Kanälen', die parallel *y* verlaufen.

Alle Na-Ionen sind relativ regelmässig oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert (Fig.5). Nur bei Na(2) existiert ein siebenter Sauerstoff-Nachbar, der jedoch wesentlich weiter als die anderen vom Na entfernt ist (Tabelle 3). Er ist, ebenso wie einer der Nachbarn des Na(1), ein Brückensauerstoffatom.

Die Atomabstände und Valenzwinkel in der Polyphosphatkette (Fig.4, Tabelle 4 und 5) weisen keine Besonderheiten auf. Kein Abstand P-O (Terminal) ist

Tabelle 3. Natrium-Sauerstoff-Abstände

Na(1)O(1'')	2,86 Å
O(9'')	2,48
O(3')	2,32
O(6'')	2,43
O(12'')	2,43
O(11)	2,37
Na(2'')O(12'')	2,38
O(5'')	2,26
O(2)	2,53
O(2'')	2,59
O(11)	2,44
O(8')	2,74
O(4')	3,02
Na(3)O(9''')	2,48
O(9''')	2,36
O(5'')	2,38
O(6)	2,33
O(2)	2,30
O(11'')	2,35

soviel grösser als die anderen, dass man ihn einem P-OH zuordnen könnte. Wegen der Kürze der Wasserstoffbrückenbindung ist jedoch auch keine OH-Gruppierung zu erwarten. Eine früher geäusserte Vermutung, dass in Polyphosphatketten die Abstände P-O(Brücke) abwechselnd kurz und lang sind (Jost, 1964), wird im vorliegenden Fall nicht bestätigt. Die Winkel O(Terminal)PO(Terminal) sind grösser, die Winkel O(Brücke)PO(Brücke) kleiner als der ideale Tetraederwinkel, was bei der Ladung bzw. Valenzab-sättigung dieser Sauerstoffatome zu erwarten ist.

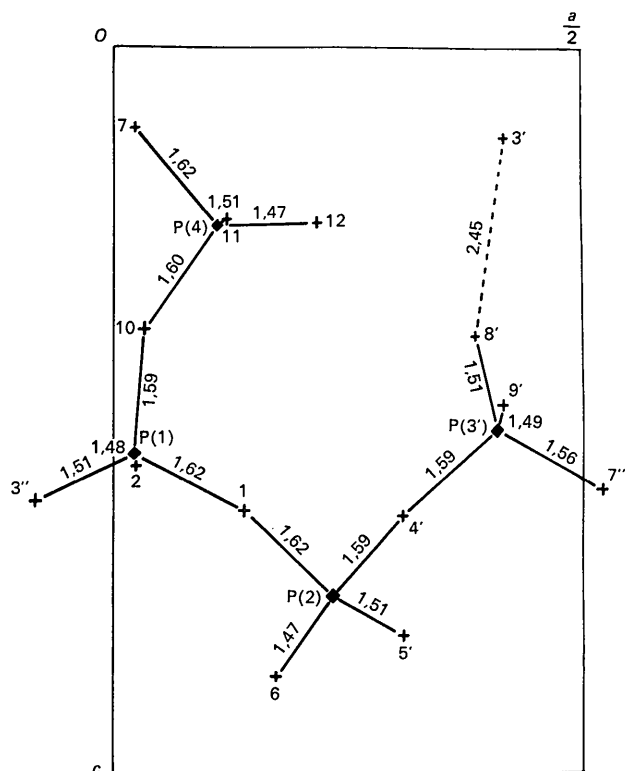


Fig. 4. Atomabstände in der Polyphosphatkette. *x,z*-Projektion von *y*=0 bis *y*= $\frac{1}{2}$ . Gestrichelt: Wasserstoffbrücke.

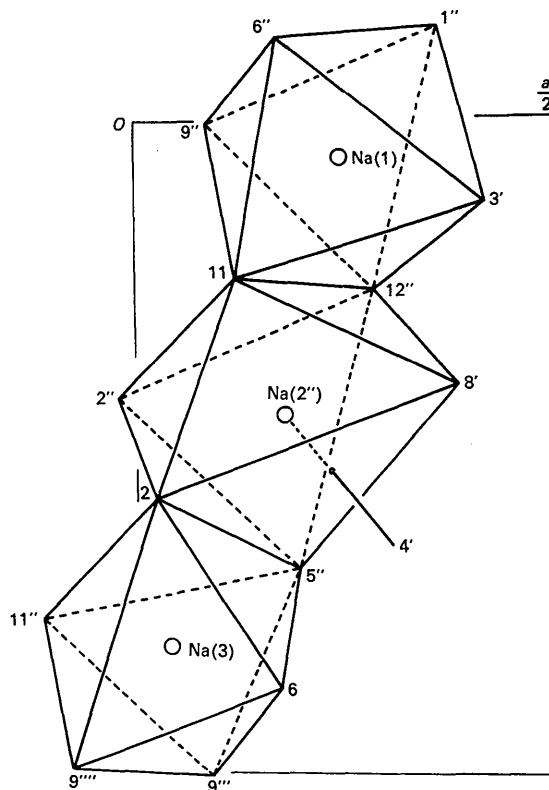
Tabelle 4. *Kantenlängen und Winkel der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder*

Zentralatom	Kante	Kantenlänge	$\angle$ P, Kante
P(1)	O(1) O(2)	2,55 Å	110,6°
	O(3'')	2,52	107,2
	O(10)	2,49	102,4
	O(2) O(3')	2,59	120,1
	O(10)	2,55	112,3
	O(3'') O(10)	2,45	104,4
P(2)	O(1) O(4')	2,47	100,6
	O(5')	2,49	105,4
	O(6)	2,55	111,2
	O(4') O(5')	2,53	109,4
	O(6)	2,45	106,3
	O(5') O(6)	2,61	122,3
P(3)	O(4') O(7'')	2,47	103,3
	O(8')	2,41	102,0
	O(9')	2,55	111,7
	O(7'') O(8')	2,43	104,6
	O(9')	2,54	112,8
	O(8') O(9')	2,59	119,4
P(4)	O(7) O(10)	2,44	98,6
	O(11)	2,53	107,9
	O(12)	2,50	108,0
	O(10) O(11)	2,57	111,4
	O(12)	2,48	107,7
	O(11) O(12)	2,59	120,8

Tabelle 5. *Valenzwinkel an den Brücken-Sauerstoffatomen*

P(1)O(1)P(2)	130,1°
P(2)O(4')P(3')	131,5
P(3'')O(7)P(4)	136,9
P(4)O(10)P(1)	133,6

Herr Dr E.J.Griffith stellte durch Vermittlung von Herrn Prof. E.Thilo die Substanz zur Verfügung. Herr G.Lindemann unterstützte mich bei der Anfertigung und Auswertung der Aufnahmen und bei den Rechenarbeiten. Allen danke ich herzlich für ihre Hilfe.

Fig. 5. Koordinationspolyeder der Na-Ionen, projiziert längs  $y$ . Die dargestellten Na-Ionen liegen in  $z = \pm 0$  (vgl. Fig. 3).

## Literatur

- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 774.  
 GRIFFITH, E. J. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3867.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962).  
 Vol. III, p. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.  
 JOST, K. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1539.  
 RUNDLE, R. E. (1964). *J. Physique*, **25**, 487.