

Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII. Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors

VON H. THURN* UND H. KREBS

Universität Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie, 7 Stuttgart N,
Schellingstr. 26, Deutschland

(Eingegangen am 3. Oktober 1967 und wiedereingereicht am 16. Februar 1968)

Hittorf's phosphorus crystallizes in the monoclinic space group $P2/c$ with cell constants $a=9.21$, $b=9.15$, $c=22.60$ Å, $\beta=106.1^\circ$, $Z=84$. The structure consists of P_8 and P_9 groups which are linked alternately by pairs of phosphorus atoms to form tubes of pentagonal cross-section. Parallel tubes form infinite layers which are stacked in pairs; tubes in different layers of a pair are approximately perpendicular to each other. The few chemical bonds which connect the layers of one pair are arranged so that the layer pair consists of two interpenetrating systems of tubes with no chemical bonds between them. The average P-P bond length is 2.219 Å, the average valence angle about 101° . The structure was refined to a final R value of 5.8%.

Gewinnung der Kristalle

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Allotropie der Halbmetalle (Krebs, 1953, 1958) und speziell des Phosphors (Krebs 1951; Krebs, Weitz & Worms, 1955) war es von besonderem Interesse, die Struktur des kristallinen roten, sogenannten Hittorfschen Phosphors zu bestimmen. Dieser wurde nach der von Hittorf (1865*a, b*) angegebenen Methode durch langsame Kristallisation einer Schmelze aus 1 g weissem Phosphor und 30 g Blei gewonnen. Zunächst wurde das Gemisch langsam auf 630°C angeheizt und kurze Zeit bei dieser Temperatur belassen. Die Abkühlung erfolgte zuerst mit 10°C pro Tag und ab 520°C wesentlich rascher. Die im Bleiregulus eingeschlossenen Kristalle wurden nach Stock & Gomolka (1909) durch elektrolytische Auflösung des Metalls in einer Lösung von Bleiacetat in 6% iger Essigsäure (1:4) isoliert. Dabei wurden tafelige Kristalle mit fast quadratischem Querschnitt erhalten.

Raumgruppe und Gitterkonstanten

Wie schon früher von Pakulla (1953) sowie Krebs, Müller, Pakulla & Zürn (1955) gezeigt worden war, kristallisiert der Hittorfsche Phosphor monoklin. Nach den Auslöschungen kamen die Raumgruppen Pc (C_2^2) und $P2/c$ (C_2^2) in Frage. Die Strukturbestimmung führte auf die Raumgruppe $P2/c$. Tabelle 1 zeigt die von Pakulla (1953) und Krebs, Müller, Pakulla & Zürn (1955) angegebenen Gitterkonstanten und die von uns aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen erhaltenen Werte.

Tabelle 1. Gitterkonstanten des Hittorfschen Phosphors

	Pakulla	Eigene Werte
a	9,27 Å	9,21 Å
b	9,17	9,15
c	22,61	22,60
β	106,18°	106,1°

* Dissertation Stuttgart 1967.

Für die Dichte des Hittorfschen Phosphors werden in Gmelin (1964) Werte von $2,30$ – $2,34$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angegeben. Mit den obengenannten Gitterkonstanten berechnet sich daraus die Zahl der Atome in der Elementarzelle zu $Z=81,8$ – $83,2$. Da die Elementarzelle eine Gleitspiegelebene enthält, muss Z eine gerade Zahl sein. Die Strukturanalyse führte auf $Z=84$ (theoretische Dichte $2,36$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Bestimmung und Korrektur der Intensitäten

Zur Bestimmung der Intensitäten der Reflexe diente ein fast quadratisches Kristallplättchen mit $\sim 0,2$ mm Kantenlänge und $\sim 0,05$ mm Dicke. Integrierte Weissenbergaufnahmen (multiple-film-Verfahren, $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung) wurden mit $[010]$ als Drehachse von der 0. bis 8. Schichtlinie, mit $[100]$ als Drehachse von der 0. Schichtlinie angefertigt. Insgesamt konnten darauf 2845 unabhängige Reflexe photometrisch vermessen werden. Weitere 736 Reflexe waren nicht nachweisbar. Die üblichen Korrekturen der Intensitäten und alle weiteren Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Stuttgart (TH) auf der Rechananlage TR 4 der Telefunken AG durchgeführt.

Wegen der blättchenförmigen Gestalt des Kristalls war eine Absorptionskorrektur nötig, wobei eine Methode von Busing & Levy (1957) und Wells (1960) Verwendung fand. Die Skalenfaktoren, welche die Intensitäten der einzelnen Schichtlinien aufeinander beziehen, wurden zunächst grob aus der Aufnahme mit $[100]$ als Drehachse bestimmt und später mit den übrigen Parametern verfeinert.

Aufstellung und Verfeinerung des Strukturmodells

Zur eindeutigen Bestimmung der Raumgruppe musste festgestellt werden, ob die Struktur zentrosymmetrisch ist. Dazu wurde die Intensitätsverteilung nach Wilson (1949) sowie Howells, Phillips & Rogers (1950) für verschiedene $\sin^2\theta$ -Bereiche berechnet. Fig. 1 gibt als Funktion von z den Bruchteil $N(z)$ der Reflexe an,

deren F^2 nicht grösser ist als $z \cdot \overline{F^2}$ ($\overline{F^2}$ = Mittelwert aller F^2). Durch Vergleich mit den theoretischen Kurven kann man auf die Anwesenheit eines Symmetriezentrum schliessen. Die Verschiebung der experimentellen Punkte in Richtung der bizentrischen Kurve (Rogers & Wilson, 1953) deutet schon darauf hin, dass in der Struktur des Hittorfschen Phosphors weitere, nicht kristallographisch bedingte Ordnungsprinzipien (Zickzack-Ketten, siehe unten) vorhanden sind.

Bei der Ermittlung der Atomlagen wurde von der dreidimensionalen Pattersonfunktion ausgegangen. Im Bereich $|z| < 0,15$ traten ausgeprägte Maxima auf, die als Überlagerung mehrerer Patterson-Peaks verstanden werden mussten. Durch genaue Analyse war es möglich, Zickzack-Ketten zu erkennen, die sich mit Hilfe der bekannten Bindewinkel am Phosphoratom paarweise zu wannenförmigen Rinnen vereinigen liessen. Diese wurden gemäss früher (Pakulla, 1953) entwickelter Modellvorstellungen zu fünfseitigen Röhren vervollständigt. Ihre Packung im Raum konnte auf Grund der Symmetrie und der Abmessungen der Elementarzelle vorgenommen werden.

Unter Verwendung der beobachteten Reflexe wurden die Ortsparameter, ein für alle Atome gleicher isotroper Temperaturfaktor und die Skalenfaktoren variiert. Dabei konnte ein R -Wert von 8,6% erreicht werden. Ein Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäten zeigte, dass aus verschiedenen Gründen sieben Reflexe falsch bestimmt waren. Diese wurden deshalb aus der Verfeinerung herausgenommen, wodurch der R -Wert zunächst auf 8,3% absank. Nach der Einführung individueller anisotroper Temperaturfaktoren

wurden alle Parameter zu Ende verfeinert, wobei die Reflexe nun verschiedenes Gewicht erhielten [Gewichtsfunktion nach Evans, (1961)]. Mit den endgültigen Parametern errechnete sich für die beobachteten Reflexe ein R -Wert von 5,5% bzw. unter Einschluss der sieben 'falschen' Reflexe von 5,8% (für alle Reflexe 8,5 bzw. 8,8%). Die $F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$ -Tabellen konnten wegen ihres Umfangs nicht in die Veröffentlichung aufgenommen werden. Wir stellen sie interessierten Lesern auf Wunsch gerne zur Verfügung. Die gewonnenen Ortsparameter sind in Tabelle 2 angegeben. Alle anisotropen Temperaturfaktoren waren positiv definit. Aus ihnen wurden nach Hamilton (1959) die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Tabelle 2 ermittelt. Diese Tabelle enthält auch einen mittleren Fehler, der für die einzelnen Atome nur wenig schwankte. Die Tabellen 3 und 4 enthalten die damit berechneten Atomabstände und Bindewinkel. Die Numerierung der Atome und deren Abstände können aus Fig. 2 entnommen werden, in der ein Ausschnitt einer Röhre gezeichnet ist, der etwas mehr als die asymmetrische Einheit umfasst. Fig 3 zeigt Fourierschnitte ($z=0$ bis $\frac{1}{4}$), die so übereinander gelegt wurden, dass der Eindruck eines Blickes senkrecht auf die a - b -Ebene entsteht.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Struktur des roten Phosphors lässt sich am einfachsten beschreiben, wenn man von unendlich langen Zickzack-Ketten ausgeht, die man im Gitter erkennen kann. Diese Ketten treten stets paarweise auf [in Fig. 2: P(1) bis P(8) bzw. P(9) bis P(16)]. Wie die

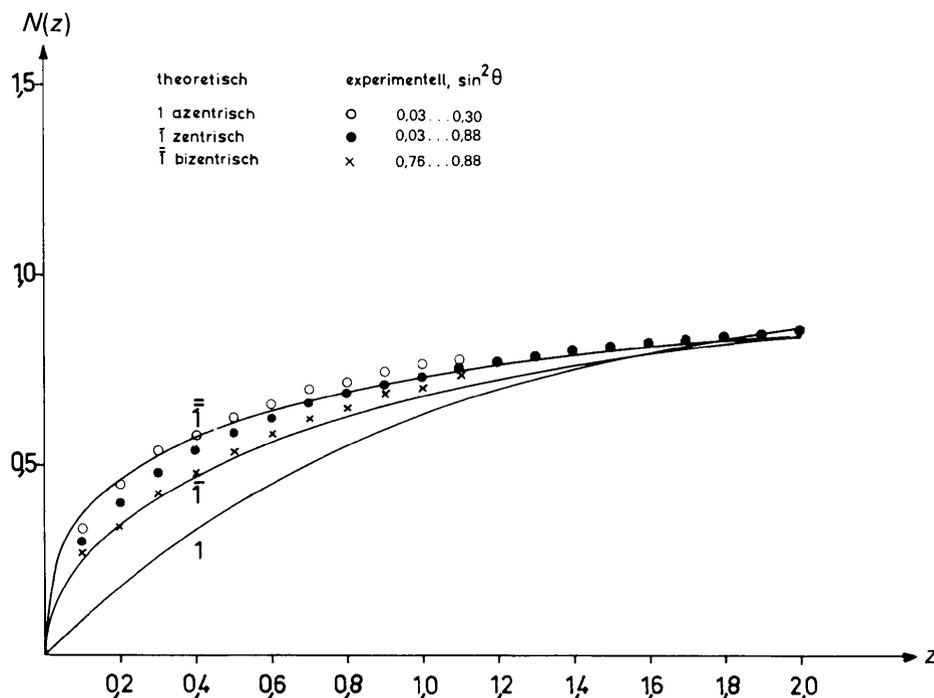


Fig. 1. Bruchteil $N(z)$ der Reflexe, deren F^2 nicht grösser als $z \cdot \overline{F^2}$ ist.

Tabelle 2. Ortsparameter und Temperaturfaktoren der Phosphoratome

	x	y	z	B
P(1)	0,30089	0,20127	0,18147	1,36 Å ²
P(2)	0,17387	0,03262	0,11695	1,33
P(3)	0,05014	-0,05231	0,18035	1,26
P(4)	-0,07589	-0,21901	0,11634	1,33
P(5)	-0,20537	-0,32128	0,17380	1,34
P(6)	-0,31537	-0,48468	0,10402	1,16
P(7)	-0,43399	-0,55068	0,17224	1,28
P(8)	-0,57576	-0,72259	0,11672	1,35
P(9)	-0,04120	0,39067	0,07245	1,18
P(10)	-0,00092	0,15881	0,04497	1,21
P(11)	-0,21153	0,13878	0,07346	1,15
P(12)	-0,25140	-0,09081	0,04464	1,25
P(13)	-0,46426	-0,12736	0,06842	1,26
P(14)	-0,49167	-0,35276	0,03304	1,15
P(15)	-0,69485	-0,36285	0,06617	1,25
P(16)	-0,74959	-0,59445	0,04420	1,21
P(17)	0,14600	0,38905	0,17219	1,21
P(18)	-0,13962	0,10055	0,17357	1,22
P(19)	-0,40394	-0,17616	0,16940	1,41
P(20)	-0,58144	-0,35419	0,16732	1,36
P(21)	-0,05418	0,32296	0,20060	1,07
Mittl. Fehler	0,00020	0,00023	0,00003	0,05

Projektion Fig 2 links zeigt, sind die Ebenen der zwei Ketten eines Paares nicht parallel, sondern so gegeneinander geneigt, dass die Atome mit geraden Nummern

einander näher stehen. Über diese sind die Ketten zu einer wannenförmigen Rinne verknüpft. Nach oben wird die Rinne durch 'Dächer' abgeschlossen, die abwechselnd aus zwei (Atome 19,20) oder drei (17,21,18) Phosphoratomen bestehen. Im letzteren Fall bleibt am mittleren Atom 21 noch eine Bindung frei, über die unten weiteres gesagt werden wird. Insgesamt entsteht so ein fünfseitiges Gebilde, das nach dem Aussehen seiner Projektion als Röhre bezeichnet werden soll. Da die Dächer verschieden gebaut sind, entstehen Spannungen, die zu einer leichten Verbiegung der Röhre führen, wie die punktierte Linie in Fig. 2 zeigt.

Eine andere Beschreibung ist möglich, wenn man die Röhre senkrecht zu ihrer Längsrichtung unterteilt. Dann lassen sich zwei Bausteine herauschälen: eine P₈-Gruppe (5,6,7,13,14,15,19,20), in der die Atome wie im Realgar-Molekül (As₄S₄) (Ito, Morimoto & Sadanaga, 1952) verknüpft sind; und eine P₉-Gruppe (1,2,3,9,10,11,17,18,21), die ebenso gebaut ist wie der Rumpf (P₄S₃) der P₄S₇-Molekel (Vos & Wiebenga, 1955, 1956). Eine Röhre entsteht, wenn diese beiden Gruppen abwechselnd über je zwei weitere Phosphoratome linear verknüpft werden. Nur durch dieses Alternieren der P₈- und P₉-Gruppen ist es möglich, eine in grossen Zügen gerade Röhre auszubilden. Mit Modellen kann man nämlich zeigen, dass eine Röhre, in der aus-

Tabelle 3. Abstände zwischen gebundenen Atomen und Diederwinkel der Bindungen.

Atom-Nr.	Abstand	Diederwinkel	Atom-Nr.	Abstand	Diederwinkel
8*-1	2,200 Å	74,2°	2-10	2,262 Å	0,8°
1-2	2,220	-78,4	4-12	2,272	0,5
2-3	2,205	76,8	6-14	2,285	-0,6
3-4	2,199	-74,0	8-16	2,273	-1,0
4-5	2,201	76,9	17-1	2,206	59,0
5-6	2,205	-71,8	17-9	2,192	-63,3
6-7	2,207	72,4	18-3	2,210	-58,1
7-8	2,201	-75,7	18-11	2,202	63,8
16*-9	2,196	-74,1	19-5	2,240	43,1
9-10	2,214	76,7	19-13	2,239	-42,7
10-11	2,214	-77,7	20-7	2,237	-44,6
11-12	2,200	73,9	20-15	2,236	42,8
12-13	2,197	-78,3	21-17	2,199	70,8
13-14	2,201	71,3	21-18	2,206	-68,0
14-15	2,202	-69,7	19-20	2,299	0,6
15-16	2,203	77,8	21-21'	2,178	-92,1

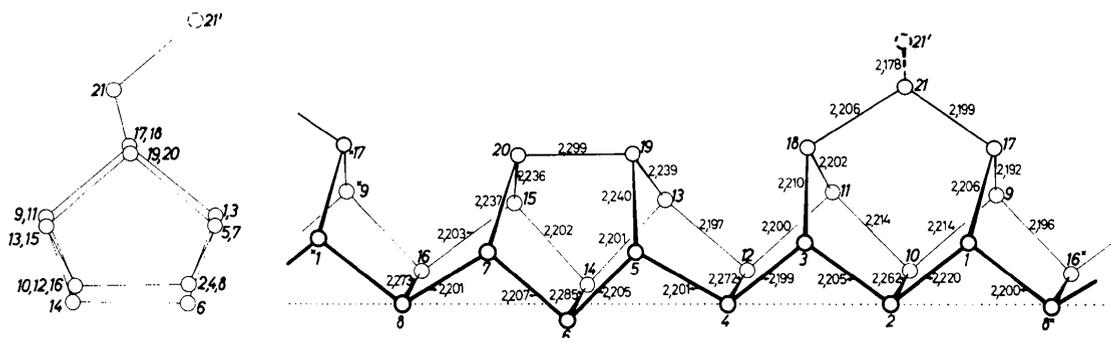


Fig. 2. Links: Projektion einer Röhre in Richtung der Röhrenachse, rechts: parallelperspektives Bild eines Ausschnittes einer Röhre mit Angabe der Atomnummern und -abstände (Å).

schliesslich P_8 -Gruppen verwendet sind, in Fig. 2 kreisförmig nach oben, eine Röhre aus P_6 -Gruppen umgekehrt nach unten gebogen wäre.

Nebeneinander liegende Röhren bilden Schichten, die parallel der a - b -Ebene des Gitters liegen (Fig. 4). Die Basisebenen der Röhren (Atome 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16) sind dabei um ungefähr 45° gegen die a - b -Ebene geneigt. Dadurch wird erreicht, dass die freien Bindungen der Atome 21 nahezu senkrecht aus der Schicht herausragen. Wie Fig. 4 zeigt, ist eine solche Schicht mit einer zweiten so verknüpft, dass die freien Valenzen an den Atomen 21 sich gegenseitig absättigen können. In diesen Doppelschichten verlaufen die Röhren der einen Hälfte parallel $[110]$ (s. Fig. 3), die der anderen Hälfte parallel $[1\bar{1}0]$. Die Röhren der beiden Schichthälften liegen also kreuzweise übereinander, und ihre Längsachsen schliessen einen Winkel von $89,6^\circ$ ein. Innerhalb einer Doppelschicht sind alle Valenzen der Phosphoratome abgesättigt. Die Doppelschichten selbst sind in Richtung der c -Achse auf Lücke übereinander gelagert, da nur noch van-der-Waalsche Bindekräfte zwischen ihnen wirksam sind.

Der Aufbau einer Doppelschicht muss noch näher betrachtet werden. In Fig. 5 ist ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt, wobei die Röhren als massive fünfseitige Prismen ausgeführt sind. Der grösste Teil der oberen Schicht ist allerdings nur durch je eine Seitenfläche und eine Längskante der Prismen angedeutet. Geht man nun von einer Röhre A aus, so sieht

man, dass mit ihr die Röhren B und über sie weitere Röhren A durch chemische Bindungen verknüpft sind. Analog stellt man fest, dass die gestrichelt gezeichneten

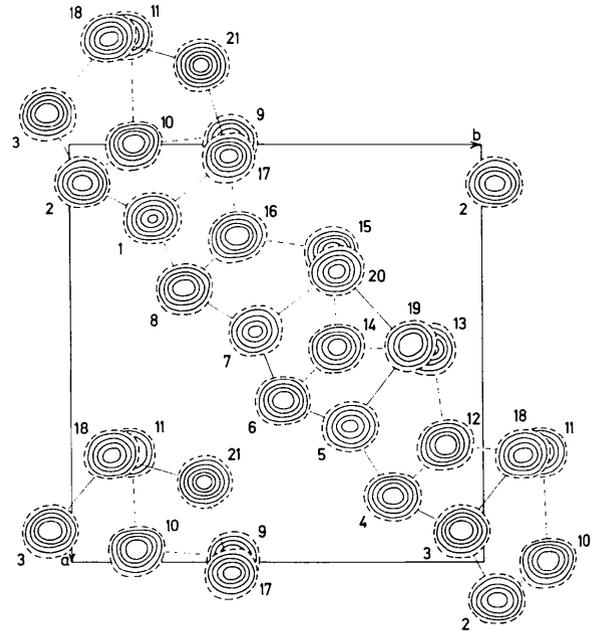


Fig. 3. Übereinander gelegte Fourierschnitte $z=0$ bis $\frac{1}{4}$. Blick senkrecht auf die a - b -Ebene.

Tabelle 4. Bindewinkel

Atom-Nummer	Winkel	Atom-Nummer	Winkel
8*—1—2	93,4°	11—12—13	99,2°
8*—1—17	97,5	11—12—4	104,7
17—1—2	105,7	4—12—13	104,7
1—2—3	95,2	12—13—14	94,2
1—2—10	104,9	12—13—19	107,1
10—2—3	104,7	19—13—14	98,9
2—3—4	95,2	13—14—15	86,5
2—3—18	105,9	13—14—6	104,6
18—3—4	97,5	6—14—15	104,2
3—4—5	100,4	14—15—16	97,3
3—4—12	104,6	14—15—20	98,4
12—4—5	104,2	20—15—16	106,1
4—5—6	94,8	15—16—*9	99,1
4—5—19	106,9	15—16—8	105,2
19—5—6	99,4	8—16—*9	104,9
5—6—7	84,5	9—17—1	101,0
5—6—14	103,9	9—17—21	97,8
14—6—7	104,0	21—17—1	109,3
6—7—8	97,3	11—18—3	100,3
6—7—20	99,0	11—18—21	96,9
20—7—8	106,9	21—18—3	110,5
7—8—*1	100,4	13—19—5	97,6
7—8—16	103,3	13—19—20	98,4
16—8—*1	104,6	20—19—5	98,5
16*—9—10	94,4	15—20—7	97,3
16*—9—17	97,3	15—20—19	100,0
17—9—10	106,0	19—20—7	98,6
9—10—11	95,6	17—21—18	115,9
9—10—2	104,6	17—21—21'	96,7
2—10—11	104,8	21'—21—18	108,1
10—11—12	94,6		
10—11—18	105,9		
18—11—12	97,5		

Röhren *a* und *b* ausschliesslich untereinander verbunden sind. Die Doppelschicht besteht also aus zwei ineinander gestellten Systemen, die nicht miteinander verknüpft sind. Ein solches Strukturprinzip ist ziemlich selten, wurde aber schon im Cu_2O (Niggli, 1922), $\text{NbF}_{2,5}$ (Schäfer, von Schnering, Niehues & Nieder-Vahrenholz, 1965), in den Boraten $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Krogh-Moe, 1962), $\text{Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ (Krogh-Moe, 1965*a*) und KB_3O_8 (Krogh-Moe, 1965*b*) und in den Eismodifikationen VII (Kamb & Davis, 1964) sowie VI (Kamb, 1965) gefunden. Aus sechs einander durchdringenden Raumnetzen baut sich die Komplexverbindung $[\text{Cu}(\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN})_2]\text{NO}_3$ (Kinoshita, Matsubara, Higuchi & Saito, 1959) auf.

Das Mittel der Bindungslängen im Hittorf'schen Phosphor beträgt 2,219 Å, das Mittel der Bindungswinkel 100,9°. Die Einzelwerte weichen davon allerdings ganz beträchtlich ab, wie die Fig. 2 und die Tabellen 3 und 4

zeigen. Diese Abweichungen können nicht von der Unsicherheit in der Bestimmung der Abstände und Winkel herrühren, da sich deren mittlere Fehler aus den mittleren Fehlern der Atomkoordinaten zu

$$\begin{aligned} &\pm 0,004 \text{ \AA} \quad \text{für die Bindung } 21-21' \\ &\pm 0,003 \text{ \AA} \quad \text{für die übrigen Bindungen} \\ &\pm 0,1^\circ \quad \text{für die Winkel} \end{aligned}$$

ergeben. Die erhaltenen Abstände sollten also nicht mehr als etwa 0,01 Å, die Winkel nicht mehr als etwa 0,3° falsch sein.

Die Abweichungen werden, wie man leicht sehen kann, in einigen Fällen durch die Art der Verknüpfung der Atome erzwungen. Wären zum Beispiel am Atom 5 die Winkel 4-5-19 und 6-5-19 gleich gross, und würde das gleiche für die entsprechenden Winkel an den Atomen 7, 13 und 15 gelten, so wären P(19) und P(20) ebenso weit voneinander entfernt wie P(5) und P(7)

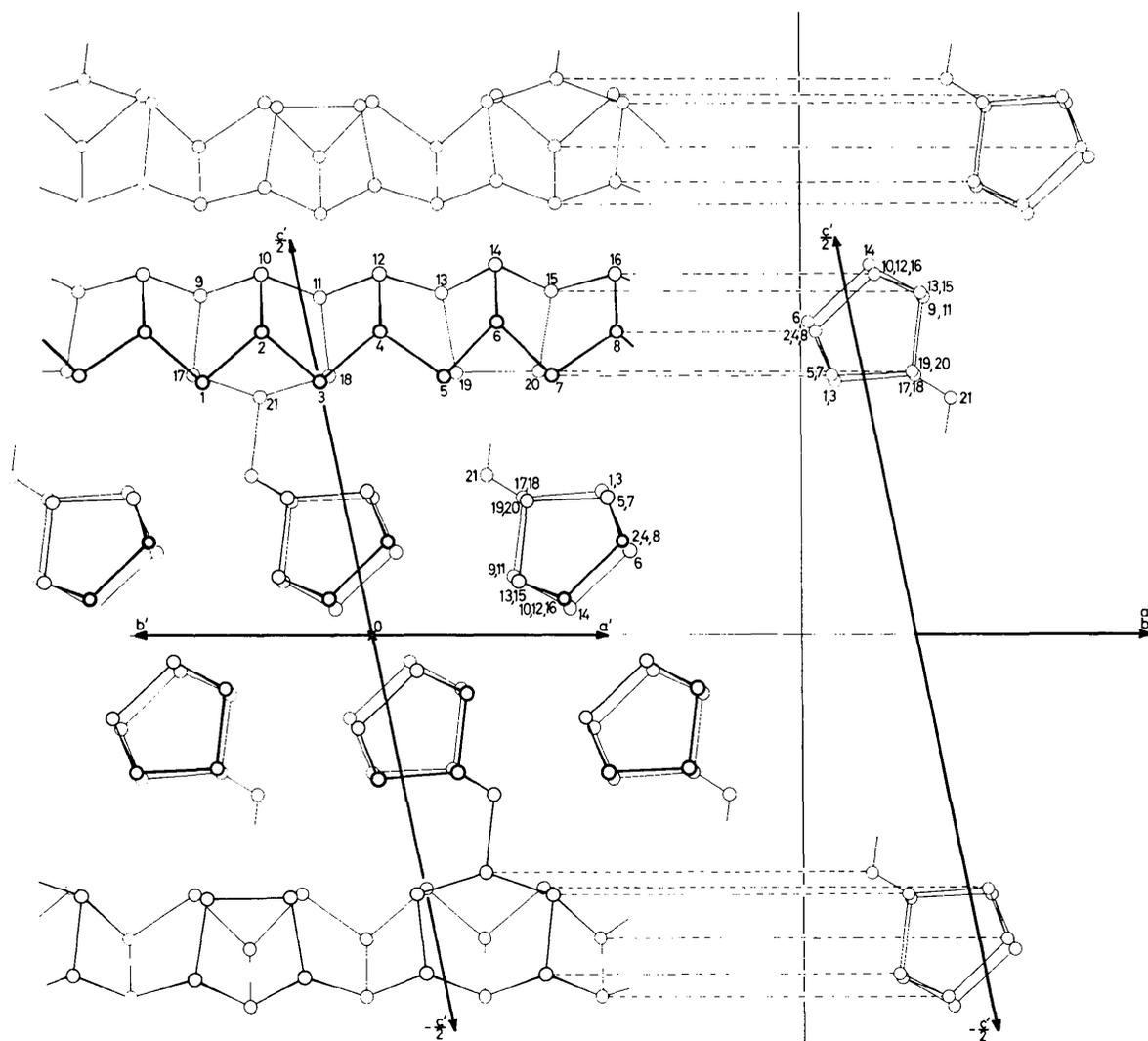


Fig. 4. Projektion der Struktur parallel $[110]$ auf eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung (links) und Projektion einiger Röhren parallel $[110]$ (rechts); a' , b' und c' bezeichnen die Projektionen der Kanten der Elementarzelle.

oder P(13) und P(15). Die Atome 19 und 20 können sich also nur dann bis auf den Bindungsabstand nähern, wenn einige Winkel an benachbarten Atomen ihre Grösse ändern: 4-5-19, 12-13-19, 8-7-20 und 16-15-20 werden aufgeweitet, je ein Winkel an den Atomen 6 und 14 wird auf $85-86^\circ$ zusammengepresst. Letzteres ruft auch die schon erwähnte Durchbiegung der Röhre hervor. Diese Verzerrung der Winkel aus ihrer günstigsten Grösse erzeugt eine Spannung, die die Bindung 19-20 auf die grösste beobachtete Länge (2,299 Å) dehnt.

Umgekehrt sind die Verhältnisse in der P_9 -Gruppe, wo das Atom 21 die Atome 17 und 18 auseinander drängt. Ausserdem übt die darüber liegende Röhre durch die Summe der van-der-Waalschen Kräfte einen Druck auf P(21) aus, der den oberen Teil des Sechsrings 1-2-3-18-21-17 flach zu drücken versucht (s. die Projektion in Fig. 2 links). Dadurch entstehen die grossen Winkel an den Atomen 17, 21 und 18; die

Bindung 21-21' wird ausserdem auf die kleinste beobachtete Länge (2,178 Å) zusammengepresst. Dem Atom 21 bleibt damit relativ wenig Raum, seine Temperaturbewegung ist deshalb kleiner als die der übrigen Atome.

Mit dieser Annahme von Spannungen lassen sich allerdings nicht alle Erscheinungen unmittelbar verstehen. Dazu gehören vor allem die langen Abstände in der Basis der Röhre (2-10, 4-12, 6-14 und 8-16), die im Mittel etwa 3% grösser sind als die übrigen. Solche langen Abstände zwischen zwei Atomen treten stets dann auf, wenn deren vier Nachbarn eine ekliptische (eclipsed) Konstellation einnehmen. Als Beispiel dafür ist in Fig. 6 links ein Blick in Richtung der Bindung 4-12 dargestellt. Kurze Abstände sind für gestaffelte (staggered) Konstellation charakteristisch (Fig 6 rechts). Die zwischen diesen Extremfällen liegende Konstellation einiger Bindungen im Dach der P_8 -Gruppe (Fig. 6 Mitte) bedingt mittellange Abstände. In Tabelle 3 sind die Diederwinkel aufgeführt, die die Torsion der Nach-

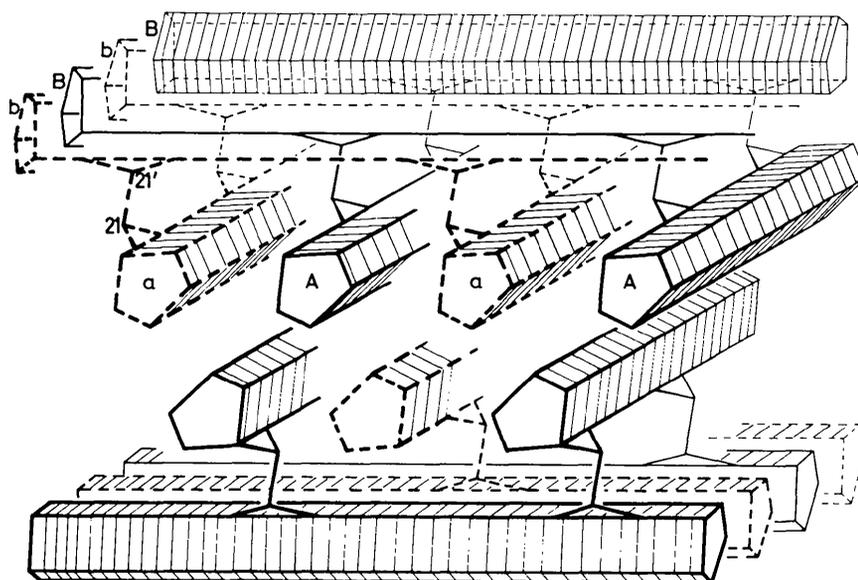


Fig. 5. Schematische Darstellung der Struktur.

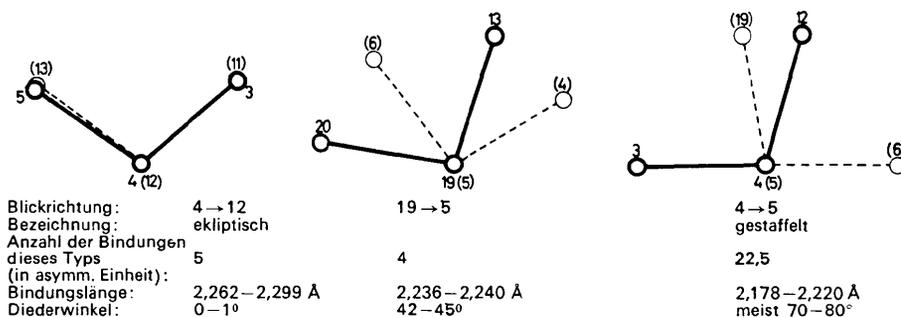


Fig. 6. Beispiele für die im Hittorf'schen Phosphor vorkommenden Konstellationen. Die vom Betrachter entfernteren Atome sind mit dünnem Strich gezeichnet, ihre Nummern in Klammern gesetzt.

barschaft eines Atoms $P(i)$ gegenüber der eines Atoms $P(j)$ um die Bindungsachse $P(i)-P(j)$ angeben.

In Fig. 7 sind diejenigen van-der-Waalsschen Abstände eingetragen, die kürzer als $3,70 \text{ \AA}$ sind. Dieser Wert ist um 67% grösser als die mittlere Bindungslänge (BL). Wie man aus der Abbildung sieht, sind die Abstände bis auf drei Ausnahmen grösser als $3,44 \text{ \AA}$ ($=1,55 \text{ BL}$). Die Röhren nähern sich einander

natürlich so weit, bis sich Anziehungs- und Abstossungskräfte die Waage halten. Da die Röhren nicht ganz gerade sind, müssen die van-der-Waalsschen Abstände verschieden lang sein. Es ist deshalb zu verstehen, dass ein Teil der Abstände recht klein wird.

Aussergewöhnlich sind allerdings die Verhältnisse zwischen den zwei Zickzack-Ketten P(9) bis P(16) benachbarter Röhren (Fig. 8). Diese Atome liegen

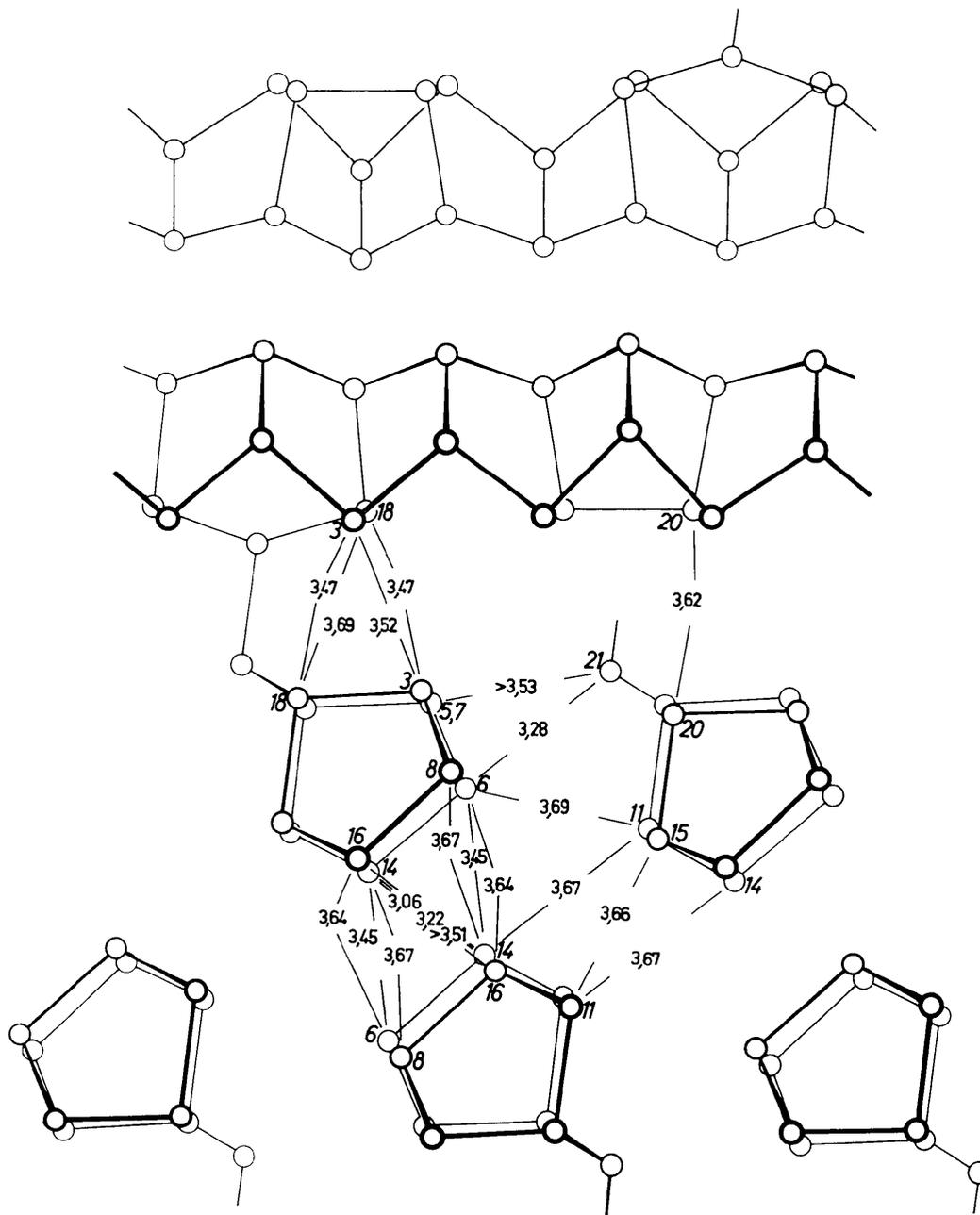


Fig. 7. Kurze van-der-Waalssche Abstände (\AA) zwischen verschiedenen Röhren. Der besseren Übersicht wegen wurde ein Teil der Verbindungslinien abgeknickt gezeichnet. Die genaue Lage der Abstände 3,06; 3,22; $>3,51$ kann aus Fig. 8 ersehen werden.

nahezu in einer Ebene. Hier ist der kleinste Abstand $3,06 \text{ \AA}$ ($= 1,38 \text{ BL}$). Es wäre in diesem Falle sehr wohl möglich, die Doppelschichten in anderer Weise so zu stapeln, dass die Stellen, an denen die Röhren durchgebogen sind (Atome 14), einander ausweichen würden. Man kann also annehmen, dass hier in den rückwärtigen Richtungen schwache Bindungen auftreten. Dies würde auch mit den kleinen Bindewinkeln an den Atomen 14 übereinstimmen, die einen grösseren Anteil von p -Zuständen an den Bindungen bedingen (Krebs, 1956, 1957).

Da die Doppelschichten hauptsächlich durch van-der-Waalsche Kräfte zusammengehalten werden, können leicht Stapelfehler entstehen. Insbesondere kann man erwarten, dass solche durch Translation um $(a+b)/4$ in Richtung $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ auftreten. Der Bezugspunkt $x=0$ und $y=0$ einer Schicht erhält so die Lagemöglichkeiten 00 , $0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}$. Die Lagen $0\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}0$ resultieren durch mehrmalige Anwendung der Fehlerordnungstranslation. Nach Jagodzinski (1949) erhält man dann im reziproken Gitter scharfe Gitterstäbe nur für

$$h, k \text{ beide gerade und } h+k \equiv 0 \pmod{4}$$

und je nach Ausbildung des Kristalls neben scharfen Gitterstäben des ungestörten Gitters diffuse Interferenzen für alle übrigen Reflexe, nämlich

$$\begin{aligned} &h, k \text{ beide ungerade;} \\ &h, k \text{ gemischt;} \\ &h, k \text{ beide gerade und } h+k \equiv 2 \pmod{4}. \end{aligned}$$

Pakulla (1953) hat unterschiedlich gestörte Kristalle mit Laue-, Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen untersucht, die obengenannten Bedingungen für das Auftreten diffuser Reflexe gefunden und mit Stapelfehlern von Schichten in Verbindung gebracht, die den jetzt gefunden in ihrem Aufbau ähnlich waren. Die Autorin weist jedoch darauf hin, dass die letzte Bedingung $-h, k$ beide gerade und $h+k \equiv 2 \pmod{4}$ nicht überprüfbar ist, da die zugehörigen Reflexe des ungestörten Gitters schwach sind. Die Fehlordnung in

der Stapelung der Schichten ist nicht rein statistisch, denn die diffusen Gitterstäbe zeigen ausgeprägte Maxima, besonders deutlich $11l$, $31l$ und $51l$.

Auf den scharfen Gitterstäben $22l$, $40l$ und $62l$ beobachtete Pakulla (1953) ausser den scharfen Hauptreflexen scharfe Nebenreflexe, deren Abstand von den benachbarten Hauptreflexen variiert. Die Ursache für ihre Entstehung wurde nicht weiter untersucht.

Im Hittorfschen Phosphor sind die Röhren einer Doppelschicht kreuzweise miteinander verknüpft. Dies führt zu der oben geschilderten, recht komplizierten Struktur. Eine einfachere Verknüpfung zweier Röhren über die Atome 21 wäre möglich, wenn diese sich parallel legen, so dass eine Doppelröhre entstehen würde. Eine Modifikation mit diesem Bauprinzip scheint zu existieren. Bei monatelangem Tempern von weissem Phosphor im Temperaturbereich von 545 bis 580°C entstehen neben den tafeligen Kristallen des Hittorfschen Phosphors Büschel aus feinen, parallel liegenden Fasern. Diese geben das Bild einer Drehkristall-Aufnahme, wenn die Einstrahlung bei feststehendem Präparat senkrecht zur Faserrichtung erfolgt. Aus dem Schichtlinienabstand errechnet sich die Identitätsperiode in der Faserrichtung zu $12,96 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Länge der Diagonalen der a - b -Fläche des Hittorfschen Phosphors mit $12,98 \text{ \AA}$ überein. Dies spricht für die angenommene Struktur.

Bei der Herstellung von kristallinem rotem Phosphor durch längeres Tempern von weissem Phosphor entstehen, wie erwähnt, auch die fast quadratischen Tafeln des Hittorfschen Phosphors. Diese konnten zur Röntgenanalyse aber nicht verwendet werden, da sie immer, insbesondere durch Stapelfehler, stark gestört sind. Laue- und Weissenberg-Aufnahmen zeigen aber, dass diese Plättchen die gleiche Struktur besitzen wie der aus Blei gewonnene Hittorfsche Phosphor.

Pakulla (1953), Roth, de Witt & Smith (1947) sowie Rubenstein & Ryan (1966) untersuchten die Entwicklung der Debye-Scherrer-Diagramme beim Tempern. Dabei werden die Linien zunehmend schärfer, die Diagramme ändern sich aber nicht grundsätzlich. Man kann daher annehmen, dass die Unterschiede im wesentlichen durch das Ausmass der Ordnung der

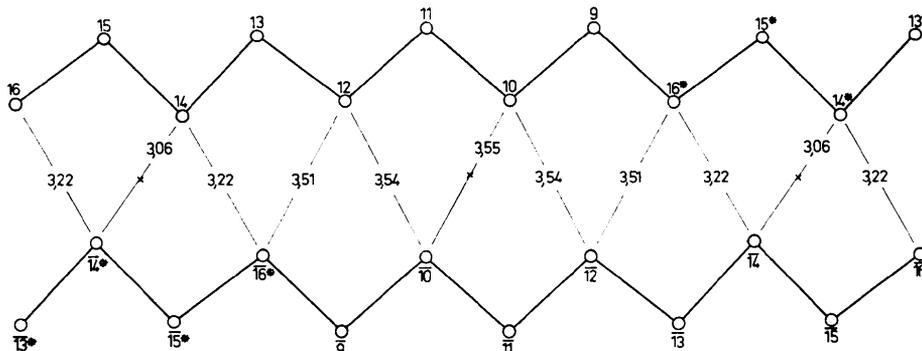


Fig. 8. Van-der-Waalsche Abstände zwischen den Zickzack-Ketten 9-16 zweier verschiedener Röhren.

Atome und Unterschiede in der gegenseitigen Anordnung der Röhren (kreuzweise oder parallel) bedingt sind.

Wie früher schon ausgeführt wurde (Krebs, 1956, 1958, 1968) ist es für die Halbmctalle charakteristisch, dass die Bindung über ($s^x p^y$)-Hybridorbitale erfolgt, die im Falle leichter Atome relativ hohen s -Anteil, bei schweren Atomen aber hohen p -Anteil besitzen. Dies führt zu einer oktaederförmigen Umgebung, welche bei schweren Atomen überhaupt nicht oder nur wenig, bei leichten Atomen stärker verzerrt ist. Bei letzteren kann die Verzerrung schliesslich so stark sein, dass nur noch so viele Koordinationspartner vorhanden sind, wie der Wertigkeit des Elementes (z.B. 3 bei Phosphor) entspricht. Diese durch p -Orbitale erzeugte oktaederförmige Umgebung ist mit durchlaufenden mesomeren Bindungssystemen verknüpft, die meist nur in Kristallgittern möglich sind (Krebs, 1968). Phosphor als leichtes Element besitzt nur eine schwache Neigung zur Bildung solcher Bindungssysteme. Das verhindert die Entstehung der für die Elemente Arsen, Antimon und Wismut typischen rhomboedrischen Modifikation. Die rhombisch kristallisierende Form des schwarzen Phosphors ist zwar die thermodynamisch stabile, sie entsteht aber nur unter Anwendung von Druck (Bridgman, 1914*a,b*, 1916) oder bei Gegenwart von Quecksilber als Katalysator (Krebs, Weitz & Worms, 1955). Die Stabilität dieses Gitters beruht wesentlich auf einem schwächer ausgeprägten mesomeren Bindungssystem, das erst im fertigen Kristall voll entwickelt ist. Bei der Entstehung des Kristalls ist somit eine Aktivierungsschwelle zu überwinden.

Der weisse Phosphor ist thermodynamisch instabil, da der Bindewinkel in der tetraederförmigen P_4 -Molekel nur 60° beträgt. Bei höheren Temperaturen tritt daher eine Umwandlung in eine Form mit einem normalen Bindewinkel von *ca.* 100 – 105° ein. Diese kann nicht niedermolekular sein, da es geometrisch unmöglich ist, wenige Atome unter Innehaltung des oben genannten Valenzwinkels so aneinander zu binden, dass alle Valenzen abgesättigt sind. Unter dieser Zwangslage entsteht dann die komplizierte und faserförmige hochmolekulare Modifikation des roten Phosphors. Auch in dieser können sich die Atome nicht so anordnen, dass die optimalen Bindungslängen und Winkel entstehen. Spannungen im Netzwerk der Atome, wie sie oben diskutiert wurden, sind daher zwangsläufig.

Die Röhren des Hittorfschen Phosphors werden auch bei einer Reihe von Polyphosphiden hohen Phosphorgehaltes gefunden. In den Dächern werden an Stelle von Phosphor teilweise Metallatome eingebaut. Aufgeklärt wurden bisher die Strukturen der Verbindungen $MPbP_{14}$ mit $M = Zn, Cd$ und Hg (Krebs & Ludwig, 1958) sowie das KP_{15} (v. Schnering & Schmidt, 1967). Bei der letzteren Verbindung wurden folgende Abstände beobachtet: in den Zickzack-Ketten $2,20$ – $2,21$ Å, im Dach der P_8 -Gruppe $2,23$ – $2,24$ Å und in den ekliptischen Bindungen $2,26$ Å (in der Basis der Röhre) bzw. $2,30$ Å (im Dach der P_8 -Gruppe). Die

Übereinstimmung mit den Abständen im Hittorfschen Phosphor ist also sehr gut, es wird auch die gleiche Abhängigkeit der Abstände von der Konstellation gefunden.

Die Atomverteilungskurven des kristallinen und amorphen roten Phosphors

Da Krebs & Gruber (1967) die Atomverteilungskurve des amorphen roten Phosphors kürzlich neu bestimmten, schien es interessant, sie mit der Atomverteilungskurve des Hittorfschen Phosphors zu vergleichen. Dazu wurde letztere aus den Atomabständen unter Verwendung einer geeigneten Dämpfung berechnet. Fig. 9 zeigt die so erhaltene Kurve (ausgezogen) zusammen mit der des amorphen roten Phosphors (punktiert).

Die beiden Hauptmaxima stimmen gut überein, was auch die folgenden Zahlen zeigen:

	krist. P		amorpher P	
	r	KZ	r	KZ
1. Sphäre	2,219 Å	3	2,237 Å	2,97
2. Sphäre (gebundene Atome)	3,419	6		
2. Sphäre (alle Atome)	3,460	8,24	3,48	8,1

Dazu muss noch bemerkt werden, dass im Hittorfschen Phosphor die Mittelwerte der Abstände (also die Schwerpunkte der Peaks), im amorphen Phosphor aber die Maxima der Peaks angeführt sind.

Bemerkenswert ist die Schulter an der Vorderseite des zweiten Hauptmaximums bei 3 Å. Sie entspricht beim kristallinen Phosphor $0,2$ Atomen und rührt von den Abständen 5 – 7 und 13 – 15 in der P_8 -Gruppe her. Im amorphen Phosphor tritt diese Schulter mit etwa $0,4$ Atomen auf. Dies führt zu der Annahme, dass in der amorphen Substanz ebenfalls P_8 -Gruppen vorkommen.

Im Bereich $r = 4$ bis $r = 6$ Å sind im amorphen Phosphor noch drei weitere kleine Maxima vorhanden. Bei zweien ist die Übereinstimmung zur kristallinen Phase sehr gut. Zwischen $r = 4$ und $r = 5$ Å treten allerdings Unterschiede auf. In Fig. 9 wurde deshalb ab $r = 3,6$ Å zusätzlich die Atomverteilung innerhalb einer Röhre des Hittorfschen Phosphors gestrichelt eingetragen. Man sieht, dass zwischen 4 und 5 Å die beiden Kurven des Hittorfschen Phosphors (ausgezogen und gestrichelt) beträchtlich voneinander abweichen. In diesem Bereich tragen also die van-der-Waalschen Abstände zwischen den Röhren wesentlich zu den Maxima der ausgezogenen Kurve bei, während sie über 5 Å offensichtlich im wesentlichen den Untergrund ergeben. Die Maxima werden hier hauptsächlich von Abständen innerhalb der Röhren bestimmt. Überträgt man diese Überlegungen auf den amorphen Phosphor, so kann man seine Atomverteilungskurve sehr gut verstehen, wenn man annimmt, dass er die Röhre des Hittorfschen

Phosphors als Bauelement enthält. Die gegenseitige Lage der Röhren kann verschieden sein, was zu der verschiedenen Gestalt der Kurven zwischen 4 und 5 Å führt. In einer amorphen Modifikation können auch die obengenannten Doppelröhren vorkommen, und es ist insbesondere nicht notwendig, dass P_8 - und P_9 -Gruppen in gleicher Zahl vorhanden und in der Röhre alternierend angeordnet sind. Man muss auch mit der Möglichkeit rechnen, dass die Röhren gelegentlich an den P_2 -Gruppen abgeknickt sind.

Herrn K. Krogmann sind wir für die Überlassung von Rechenprogrammen und für Hinweise bei der Durchführung der Rechnungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

- BRIDGMAN, P. W. (1914a). *Phys. Rev.* **3**, 187.
 BRIDGMAN, P. W. (1914b). *J. Amer. Chem. Soc.* **36**, 1344.
 BRIDGMAN, P. W. (1916). *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 609.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.
 EVANS, JR, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 689.
 GMELIN (1964). 8. Auflage, Phosphor, Teil B, System Nr. 16, S. 208 ff. Weinheim-Bergstrasse: Verlag Chemie.
 HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609.
 HITTORF, W. (1865a). *Ann. Phys. Chem. (Pogg. Ann.)* **[2] 126**, 193, 215.
 HITTORF, W. (1865b). *Phil. Mag.* **[3] 31**, 311.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 ITO, T., MORIMOTO, N. & SADANAGA, R. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 775.
 JAGODZINSKI, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 201, 208, 298.

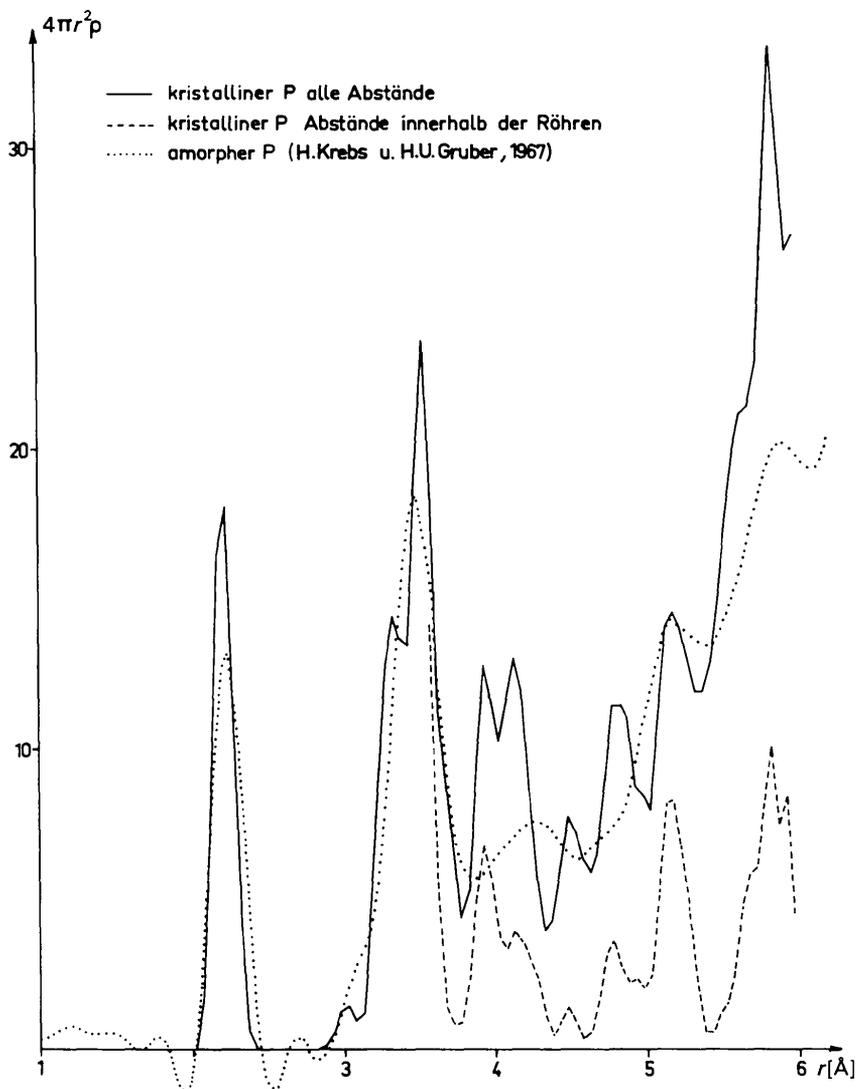


Fig. 9. Atomverteilungskurven.

- KAMB, B. (1965). *Science*, **150**, 205.
 KAMB, B. & DAVIS, B. L. (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.* **52**, 1433.
 KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I., HIGUCHI, T. & SAITO, Y. (1959). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 1221.
 KREBS, H. (1951). *Z. anorg. allg. Chem.* **266**, 175.
 KREBS, H. (1953). *Angew. Chem.* **65**, 293.
 KREBS, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 95.
 KREBS, H. (1957). *Z. Elektrochem.* **61**, 925.
 KREBS, H. (1958). *Angew. Chem.* **70**, 615.
 KREBS, H. (1968). *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*, S. 141 ff. Stuttgart: F. Enke. Übersetzt: WALTER, P. H. L. (1968): *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*, p. 143 ff. London: McGraw-Hill.
 KREBS, H. & GRUBER, H. U. (1967). *Z. Naturf.* **22a**, 96.
 KREBS, H. & LUDWIG, T. (1958). *Z. anorg. allg. Chem.* **294**, 257.
 KREBS, H., MÜLLER, K. H., PAKULLA, I. & ZÜRN, G. (1955). *Angew. Chem.* **67**, 524.
 KREBS, H., WEITZ, H. & WORMS, K. H. (1955). *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 119.
 KROGH-MOE, J. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 190.
 KROGH-MOE, J. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 77.
 KROGH-MOE, J. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 1088.
 NIGGLI, P. (1922). *Z. Kristallogr.* **57**, 253.
 PAKULLA, I. (1953). Dissertation, Universität Bonn.
 ROGERS, D. & WILSON, A. J. C. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 439.
 ROTH, W. L., DE WITT, T. W. & SMITH, A. J. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2881.
 RUBENSTEIN, M. & RYAN, F. M. (1966). *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1063.
 SCHÄFER, H., SCHNERING, H. G. VON, NIEHUES, K. J. & NIEDER-VAHRENHOLZ, H. G. (1965). *J. Less-Common Metals*, **9**, 95.
 SCHNERING, H. G. VON & SCHMIDT, H. (1967). *Angew. Chem.* **79**, 323.
 VOS, A. & WIEBENGA, E. H. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 217.
 VOS, A. & WIEBENGA, E. H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 92.
 STOCK, A. & GOMOLKA, F. (1909). *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 4510.
 WELLS, M. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 722.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 135

Refinement of the Crystal and Molecular Structure of 1,2,4-Triazole (C₂H₃N₃) at Low Temperature

BY PAUL GOLDSTEIN,* JOSHUA LADELL AND GERALD ABOWITZ†

Philips Laboratories, Briarcliff Manor, New York 10510, U.S.A.

(Received 17 November 1967)

The crystal structure of 1,2,4-triazole has been redetermined on the basis of three-dimensional X-ray data obtained by low temperature automatic diffractometric methods. At -160°C , crystals of the compound are orthorhombic with the space group symmetry *Pbca* and lattice parameters $a=9.729 \pm 0.002$, $b=9.334 \pm 0.004$, and $c=6.977 \pm 0.002$ Å. The structure based on 746 independent reflections has been refined anisotropically to a disagreement factor of 0.051. The hydrogen atom not previously located in the room temperature structure determination of 1,2,4-triazole has now been found. Accordingly the compound can be designated as 1-hydrogen-1,2,4-triazole. The geometry of the triazole ring is consistent with that found in other triazole compounds but differs significantly from the geometry previously reported for 1,2,4-triazole. N-H...N and C-H...N hydrogen bonds of lengths 2.82 and 3.30 Å, respectively, link the molecules together to generate infinite corrugated sheets lying approximately perpendicular to the *c* axis.

Introduction

1,2,4-Triazole can exist in two tautomeric forms designated I and II in Fig. 1. The crystal structure of the compound was determined by Deuschl (1965) at room temperature. However, since Deuschl was not able to locate the nitrogen-bonded hydrogen atom, he could not specify whether 1,2,4-triazole existed solely as form I or form II, or as a mixture of both.

Deuschl's results also seemed to indicate that the geometry of the triazole ring in 1,2,4-triazole was significantly different from its geometry in the phosphoryl triazole compounds (Goldstein & Ladell, 1969). In particular, two of the angles in the triazole ring deviated by four times their estimated standard deviations from the average values of the corresponding angles in seven phosphoryl triazole compounds. In order to explain these differences, a redetermination of the structure of 1,2,4-triazole was undertaken. The investigation was carried out at a low temperature (-155°C) so as to facilitate the localization of the possibly tautomeric hydrogen atom and improve the resolution of the other atoms.

* Present address: Xerox Corporation, BPSD, Webster, N.Y. 14580, U.S.A.

† Present address: Xerox Corporation Research Laboratories, Webster, N.Y. 14580, U.S.A.