

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, Pentanatrium-triphosphat(IV,III,IV)-14-Wasser

VON DIETRICH MOOTZ UND HORST ALtenburg

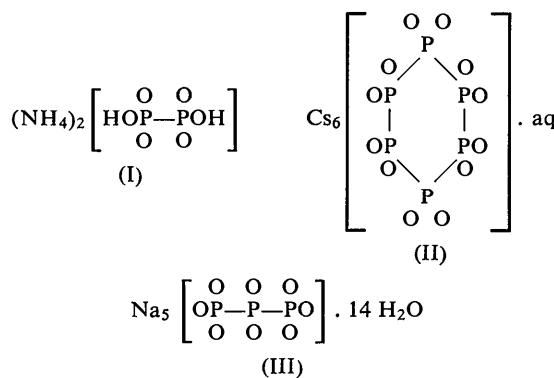
Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig, 33 Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 5. Juni 1968)

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a triphosphate with three directly linked phosphorus atoms in a chain, crystallizes in space group $P\bar{1}$ with two formula units per cell and lattice dimensions $a = 12.422$, $b = 16.530$, $c = 7.073$ Å, and $\alpha = 89.96^\circ$, $\beta = 108.76^\circ$, $\gamma = 123.97^\circ$. The crystal structure has been determined by use of three-dimensional data eye-estimated on precession photographs. The average P-P bond length in the anion is 2.237 Å, distinctly larger than the corresponding distance of 2.170 Å in diammonium dihydrogen hypophosphate. The angle P-P-P is 109.9°. The sodium ions form NaO_6 octahedra, which partly share vertices, edges, and in one case a face, and form corrugated sheets. All protons participate in hydrogen bonds.

Einleitung

Salze von Oxisäuren des Phosphors mit Phosphor-Phosphorbindungen sind bisher nur in zwei Fällen Gegenstand von Atomlagenbestimmungen gewesen. Eine genaue Strukturanalyse des Diammoniumdihydrogenhypophosphats (Wilson & McGeachin, 1964) (I) erbrachte gestaffelte Konformation der P-P-Bindung und einen P-P-Abstand von 2.170 ± 0.003 Å. Nach einer unvollständigen Strukturanalyse (Weiss, 1960) des neutralen Cäsiumsalzes der $(-\overset{\text{P}}{\text{P}}-\text{O})_6$ -Ringsäure (II) mit nicht genau definierter Hydratationszahl besitzt der Ring aus sechs Phosphoratomen eine Sesselform mit Mittelwerten für die P-P-Bindungsabstände und P-P-P-Bindungswinkel von 2.20 ± 0.05 Å und $102.7 \pm 1.8^\circ$. Als lohnendes Objekt für eine weitere Untersuchung in dieser Reihe bot sich das erstmals von Blaser & Worms (1959) dargestellte gut kristallisierende Pentanatrium-triphosphat(IV, III, IV)-14-Wasser (III) an, da hier neben der Struktur des Anions auch die strukturgeometrische Rolle der vielen unabhängigen Wassermoleküle interessierte. Die Strukturanalyse von III und ihre Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.



Die für III benutzte Nomenklatur gibt die Oxydationszahlen der Phosphoratome an und geht auf einen Vorschlag von Falius (1963) zurück. Hiernach ist I als Diammoniumdihydrogen-diphosphat(IV) und II als Hexacäsium-cyclo-hexaphosphat(III) zu bezeichnen.

Experimentelles und kristallographische Daten

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert beim Abkühlen einer heiß gesättigten wässrigen Lösung. Die Kristalle sind farblos und nadel- bis blättchenförmig. Sie gehören dem triklinen System an. Die Gitterkonstanten wurden aus mit Steinsalzpulverlinien geeichten Weissenberg-Äquatoren um [100], [101] und [001] durch Vermessung von ca. 150 Reflexen und Anwendung einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt (Programm PARAM im System X-ray-63; Stewart & High, 1965):

$$\begin{array}{ll} a = 12.422(3) \text{ Å} & \alpha = 89.96(3)^\circ \\ b = 16.530(5) & \beta = 108.76(3)^\circ \\ c = 7.073(2) & \gamma = 123.97(2)^\circ \end{array}$$

Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen und beziehen sich hier wie bei anderen Angaben in dieser Arbeit auf den letzten angegebenen Stellenwert. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 1110.5$ Å³, das Formelgewicht 588,10. Die Dichte wurde mit der Schwebemethode zu $d_m = 1.77 \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Mit zwei Formeleinheiten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in der Zelle ist die röntgenographische Dichte $d_x = 1.76 \text{ g cm}^{-3}$ und $F(000) = 608$. Es wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, was zu einer erfolgreichen Interpretation der Pattersonfunktion und Verfeinerung der Struktur führte.

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt 43.4 cm^{-1} für Kupfer- und 4.74 cm^{-1} für Molybdänstrahlung. Mit letzterer wurden die Daten auf einer Präzessionskamera gesammelt. Die nullte bis vierte Schicht senkrecht zur a -Achse, die nullte bis dritte Schicht senkrecht zur Richtung [101] und die nullte bis dritte Schicht senkrecht zur c -Achse wurden jeweils mehrfach mit abgestuften Belichtungszeiten aufgenommen. Die Reflexintensitäten wurden mit Hilfe einer Vergleichsskala visuell geschätzt und auf einer Electrologica X1 in der üblichen Weise der Filmskalierung, der Lorentz-Polarisationskorrektur und der Schichtebenenskalierung unterworfen. Eine Absorptionskorrektur erschien nicht notwendig und wurde nicht durchgeführt. Die Anzahl

der beobachteten unabhängigen Reflexe betrug 3399. Diesen standen ungefähr ebensoviele Reflexe mit nicht messbarer Intensität gegenüber, die aus Gründen der rechentechnischen Wirtschaftlichkeit nicht in den Datensatz aufgenommen wurden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Alle Berechnungen zur Bestimmung und Verfeinerung der Struktur und zur molekularen Geometrie geschehen auf einer IBM 7094 mit dem Programmsystem X-ray-63 von Stewart & High (1965). In der dreidimensionalen Pattersonfunktion konnten sämtliche zu erwartenden Vektoren zwischen Phosphoratomen als den sechs schwersten Atomen in der zentrosymmetrischen Elementarzelle (neun symmetrieeunabhängige Vektoren ungleich null, davon sechs mit doppeltem Gewicht) eindeutig identifiziert werden. Die damit lokalisierten Phosphoratome lieferten einen ersten *R*-Faktor von 0,51 und die Vorzeichen für eine erste Fouriersynthese der Elektronendichte. In dieser wurden auch die 16 nächsthöchsten Maxima als Atome interpretiert, nämlich als die acht Sauerstoffatome des Anions und als acht weitere Atome, die zunächst ebenfalls als Sauerstoffatome angesetzt wurden. Der *R*-Faktor mit diesen 19 Atomen, von denen eins im nächsten Schritt nicht bestätigt werden konnte, betrug 0,41. Die zweite Fouriersynthese erlaubte dann

Tabelle 1. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen in Klammern

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P(1)	0,4182 (2)	0,1249 (1)	0,1589 (2)
P(2)	0,4588 (2)	0,2741 (1)	0,1567 (2)
P(3)	0,2758 (2)	0,2581 (1)	-0,0894 (2)
Na(1)	0,6368 (3)	0,4951 (2)	0,5029 (4)
Na(2)	0,5242 (4)	0,3143 (2)	0,7134 (4)
Na(3)	0,7254 (4)	0,2057 (2)	0,8177 (5)
Na(4)	0,9682 (3)	0,2248 (2)	1,2401 (4)
Na(5)	0,8929 (3)	-0,0044 (2)	1,2710 (4)
O(11)	0,5647 (5)	0,1508 (4)	0,2690 (7)
O(12)	0,3468 (5)	0,0679 (3)	-0,0644 (6)
O(13)	0,3242 (5)	0,0720 (3)	0,2812 (7)
O(21)	0,5793 (5)	0,3353 (3)	0,0822 (7)
O(22)	0,4842 (6)	0,3202 (3)	0,3675 (7)
O(31)	0,2677 (6)	0,3407 (3)	-0,0073 (7)
O(32)	0,3155 (5)	0,2788 (3)	-0,2767 (7)
O(33)	0,1412 (5)	0,1530 (3)	-0,1313 (7)
O(w1)	0,7815 (6)	0,6728 (4)	0,6344 (8)
O(w2)	0,7513 (6)	0,5343 (4)	0,2676 (8)
O(w3)	0,7946 (8)	0,4719 (5)	0,7810 (11)
O(w4)	0,5262 (6)	0,4780 (4)	0,7373 (7)
O(w5)	0,4947 (6)	0,1609 (4)	0,6952 (7)
O(w6)	0,7994 (7)	0,3523 (4)	1,0477 (9)
O(w7)	0,7828 (7)	0,3108 (4)	0,5700 (9)
O(w8)	0,7158 (6)	0,1255 (4)	1,0894 (8)
O(w9)	0,7007 (6)	0,0925 (4)	0,5763 (8)
O(w10)	1,0111 (7)	0,3162 (5)	0,9492 (10)
O(w11)	0,9868 (7)	0,3613 (5)	1,4137 (10)
O(w12)	0,9392 (6)	0,1348 (4)	1,5014 (8)
O(w13)	0,9374 (6)	0,0955 (4)	1,0215 (7)
O(w14)	0,8514 (6)	-0,0855 (4)	1,5561 (8)

Tabelle 2. Thermische Parameter nach Umrechnung von β_{ij} in B_{ij} (\AA^2)

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor f_T mit den B_{ij} -Größen lautet:

$$f_T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P(1)	0,77 (5)	0,91 (4)	0,57 (4)	0,62 (4)	0,22 (4)	0,25 (3)
P(2)	0,81 (5)	0,77 (4)	0,81 (4)	0,47 (4)	0,17 (5)	0,16 (3)
P(3)	0,90 (5)	0,94 (4)	0,79 (4)	0,63 (4)	0,27 (5)	0,26 (3)
Na(1)	2,26 (12)	1,55 (9)	1,91 (10)	1,10 (9)	0,87 (10)	0,59 (7)
Na(2)	2,71 (14)	2,49 (10)	1,81 (10)	1,75 (11)	1,16 (10)	0,92 (8)
Na(3)	3,11 (16)	2,98 (13)	2,21 (12)	2,14 (12)	0,75 (12)	0,64 (9)
Na(4)	1,95 (13)	2,08 (11)	2,23 (11)	1,12 (10)	0,85 (10)	0,55 (8)
Na(5)	1,63 (11)	1,54 (9)	1,49 (9)	0,82 (9)	0,42 (9)	0,33 (7)
O(11)	1,62 (20)	2,05 (17)	1,64 (16)	1,31 (16)	0,31 (16)	0,28 (13)
O(12)	1,43 (18)	1,38 (14)	0,87 (13)	0,82 (14)	0,15 (14)	0,16 (10)
O(13)	1,64 (19)	1,38 (15)	1,38 (15)	0,76 (14)	0,76 (15)	0,53 (11)
O(21)	1,24 (18)	1,47 (15)	1,59 (16)	0,68 (16)	0,52 (15)	0,57 (12)
O(22)	2,50 (22)	1,73 (16)	1,24 (15)	1,05 (16)	0,86 (16)	0,16 (12)
O(31)	2,07 (21)	1,33 (15)	2,13 (18)	1,10 (16)	0,59 (18)	0,06 (13)
O(32)	2,08 (21)	1,95 (16)	1,40 (15)	1,26 (16)	1,04 (16)	0,75 (12)
O(33)	1,43 (19)	1,35 (15)	1,73 (16)	0,65 (14)	0,50 (16)	0,35 (12)
O(w1)	2,09 (22)	2,05 (18)	2,01 (18)	1,12 (17)	0,94 (18)	0,44 (14)
O(w2)	2,88 (25)	1,74 (18)	2,04 (19)	1,01 (18)	0,94 (19)	0,19 (14)
O(w3)	3,60 (32)	3,50 (27)	3,94 (30)	2,28 (26)	1,01 (28)	1,18 (23)
O(w4)	2,13 (21)	1,78 (17)	1,82 (17)	1,56 (16)	0,78 (17)	0,61 (13)
O(w5)	2,10 (22)	2,30 (19)	1,36 (16)	1,17 (17)	0,58 (17)	0,38 (13)
O(w6)	3,14 (28)	3,29 (24)	2,56 (22)	2,20 (22)	1,09 (22)	1,07 (18)
O(w7)	2,69 (26)	2,84 (22)	2,47 (21)	1,69 (20)	1,03 (20)	0,40 (16)
O(w8)	1,88 (21)	2,06 (18)	2,20 (19)	1,26 (17)	0,82 (18)	0,77 (14)
O(w9)	2,58 (24)	2,16 (19)	2,25 (19)	1,16 (18)	1,00 (19)	0,87 (15)
O(w10)	3,47 (31)	4,08 (29)	3,23 (26)	2,38 (25)	1,72 (25)	1,39 (21)
O(w11)	3,51 (31)	3,76 (28)	3,01 (25)	2,30 (25)	0,99 (25)	0,50 (21)
O(w12)	2,65 (26)	2,99 (22)	2,15 (20)	1,90 (21)	0,89 (20)	0,85 (16)
O(w13)	2,04 (22)	2,45 (19)	1,64 (17)	1,20 (18)	0,72 (17)	0,44 (14)
O(w14)	1,96 (22)	1,99 (18)	2,22 (18)	1,13 (17)	0,91 (18)	0,28 (14)

die eindeutige Vervollständigung der Struktur sowie die Unterscheidung zwischen Natrium- und Sauerstoffatomen. Der erste *R*-Faktor mit allen 30 Atomen und einem allgemeinen isotropen Temperaturfaktor $B = 0,56 \text{ \AA}^2$) betrug 0,24.

Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Blockdiagonalmethode verfeinert. Variiert wurden alle Ortskoordinaten und thermischen Parameter und ein Skalierungsfaktor. Die Beurteilung der Beobachtungen erfolgte nach dem Vorschlag von Hughes (1941) mit $4|F_{\min}| = 20$. Als Atomformfaktoren dienten die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für die neutralen Atome angegebenen Werte. Nach sechs Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren betrug der *R*-Faktor 0,113.

Eine detaillierte Kontrolle der Daten in diesem Stadium führte zum Ausschluss von 67 unsicheren Beobachtungen, die meistens am Rande der Filme bzw. im Halbschatten des Primärstrahlängers lagen. Der *R*-Faktor verringerte sich durch diesen Eingriff auf 0,094. Die verbleibenden 3332 Daten gliedern sich in 2428 Einfachbeobachtungen und 904 Mehrfachbeobachtungen. Die ersten stammen jeweils nur von einer Schicht (jedoch meistens von mehreren Filmen), die letzteren dagegen von zwei und drei verschiedenen Schichten.

Die Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren fortgesetzt. Nach vier Zyklen war Konvergenz und ein unbewichteter *R*-Faktor von 0,084 erreicht. Zur Auffindung der Wasserstofflagen wurden alle Reflexe mit $\sin \theta / \lambda \leq 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ in eine Differenz-Fouriersynthese eingesetzt. Das Ergebnis war nicht eindeutig und konnte nur vorschlagsweise und nur bei gleichzeitiger Berücksichtigung stereochemischer Modellvorstellungen interpretiert werden. Die Hereinnahme der Wasserstoffatome in eine abschließende Strukturfaktorberechnung reduzierte den *R*-Faktor auf 0,082 (0,090 für die Einfachbeobachtungen und 0,067 für die Mehrfachbeobachtungen).

Tabelle 1 enthält die Ortskoordinaten und Tabelle 2 die thermischen Parameter der schweren Atome. In Tabelle 3 sind die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome und deren thermische Parameter aufgeführt, welche letzteren von den zugehörigen Sauerstoffatomen aus der isotropen Verfeinerung übernommen wurden. Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren stehen in Tabelle 4. Fig. 1 zeigt die Elektronendichteverteilung nach Abschluss der Verfeinerung, Fig. 2 eine dazu komplementäre Darstellung der Struktur.

Tabelle 3. Atomkoordinaten der Wasserstoffe

Die bei der letzten isotropen Verfeinerung für die Sauerstoffe erhaltenen *B*-Werte wurden für die zugehörigen Wasserstoffe übernommen.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(11)	0,751	0,677	0,739	2,067
H(12)	0,742	0,697	0,505	2,067
H(21)	0,745	0,582	0,168	2,400
H(22)	0,675	0,461	0,177	2,400
H(31)	0,825	0,440	0,895	3,728
H(32)	0,874	0,559	0,831	3,728
H(41)	0,607	0,542	0,795	2,033
H(42)	0,476	0,435	0,818	2,033
H(51)	0,442	0,159	0,552	2,146
H(52)	0,445	0,154	0,778	2,146
H(61)	0,722	0,325	1,080	2,901
H(62)	0,858	0,354	1,188	2,901
H(71)	0,694	0,263	0,428	2,792
H(72)	0,788	0,364	0,664	2,792
H(81)	0,677	0,140	1,156	2,015
H(82)	0,681	0,055	1,112	2,015
H(91)	0,683	0,027	0,610	2,258
H(92)	0,593	0,071	0,450	2,258
H(101)	1,086	0,321	0,880	3,396
H(102)	1,066	0,300	1,088	3,396
H(111)	1,097	0,399	1,541	3,400
H(112)	0,926	0,366	1,477	3,400
H(121)	0,997	0,147	1,660	2,628
H(122)	0,873	0,134	1,572	2,628
H(131)	0,838	0,041	0,898	2,183
H(132)	1,013	0,105	0,950	2,183
H(141)	0,763	-0,082	1,560	2,144
H(142)	0,773	-0,160	1,478	2,144

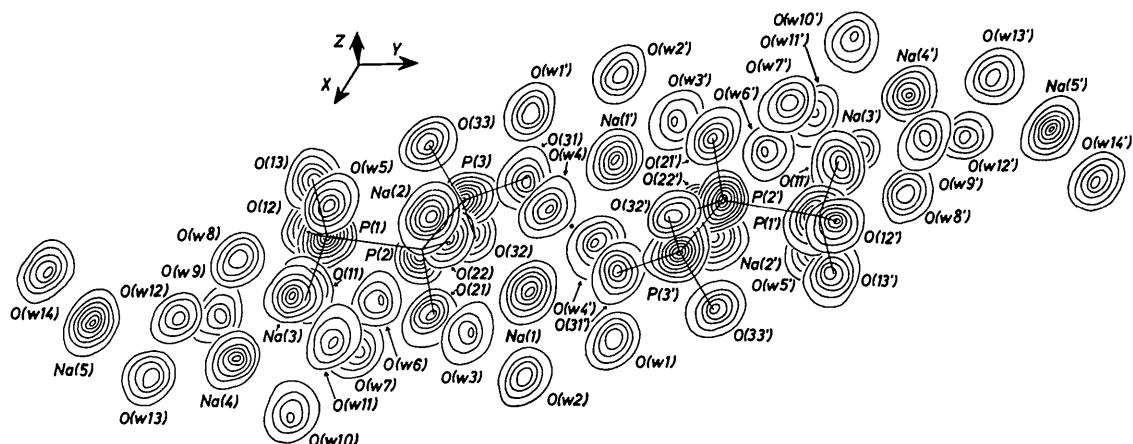


Fig. 1. Elektronendichtefunktion bei Blickrichtung parallel c^* . Gezeigt sind zwei asymmetrische Einheiten auf beiden Seiten des Symmetriezentrums in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ in der Mitte der Figur. Alle Konturen beginnen bei 2 e. \AA^{-3} . Das Inkrement beträgt 6 e. \AA^{-3} bei den Phosphoratomen, 4 e. \AA^{-3} bei den Natriumatomen und 3 e. \AA^{-3} bei den Sauerstoffatomen.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Spalten bedeuten jeweils k , $10|F_0|$ und $10F_c$. Die Tabelle beginnt mit den Mehrfachbeobachtungen, nach dem Trennstrich schliessen sich diesen die Einfachbeobachtungen an.

-6, K ₃	15 111 -116 20 166 -182	-2, K ₁	7 410 -405 -4 409 405 2 359 -372 -14 320 290 17 261 279 -12, K ₃
-11 192 -229 18 168 112 21 195 -237 -16 230 -242 8 436 451 -3 383 353 3 460 471 -13 247 248 19 166 -172 4 124 135			
-5 115 -160 -221 -4, K ₄ -3, K ₂	-11 214 208 9 331 544 -3 343 -151 4 325 343 5 336 -978 -12 152 -150		
-6 93 -109 -14 129 128 -16 179 177 -10 181 -81 11 226 -237 6 372 481 6 521 -534 -10 338 346 3 186 -150 9 244 -307			
-3 237 -251 -12 224 -236 -15 156 128 -8 529 -529 12 126 96 1 90 52 10 234 -231 -9 292 -278 4 219 -180 13 180 287			
-2 546 -625 -8 306 -297 -14 133 -105 -7 508 -579 13 354 345 2 750 -745 11 164 174 -8 400 -380 16 174 144 14 126 153			
9 133 133 -7 146 -143 -13 153 -126 -6 279 -252 15 257 -245 4 471 -464 12 241 231 -7 643 -17 254 -203			
11 451 -505 -6 395 430 -12 145 141 -5 272 267 16 112 118 5 468 409 14 231 -219 -6 511 569 18 214 -202 -1 149 21 190 -152 -3 -12, K ₉			
12 448 -649 -6 535 -570 -16 165 152 -113 85 -11 292 -292 17 57 545 -1, K ₁ 7 57 545 -1, K ₃ -2 585 590 2 177 -179			
14 254 -275 -7 -263 -8 395 430 -11 292 -292 17 57 545 -1, K ₁ 7 57 545 -1, K ₃ -2 585 590 2 177 -179			
15 197 -207 2 -1 521 -559 -11 292 -292 17 57 545 -1, K ₁ 7 57 545 -1, K ₃ -2 585 590 2 177 -179			
16 351 360 3 406 -612 -6 159 134 5 128 -151 -14 174 126 -147 10 521 -552 -15 343 320 6 162 -68 -3 124 110 9 112 -137			
4 207 -176 -174 -7 785 -798 6 262 -252 -15 128 -132 11 220 223 -13 490 -482 2 280 277 5 170 142 10 129 -114			
-5, K ₂	5 180 -193 -4 101 -103 7 559 582 -14 166 172 12 135 -128 -10 402 -407 3 345 -324 9 180 -146 12 215 197		
-10 157 166 6 257 -243 -3 228 285 8 175 -178 -13 112 105 15 207 218 -9 233 -189 4 193 183 10 359 -337			
-9 146 -147 7 234 203 -2 499 509 9 376 -362 -12 131 -104 17 88 82 4 96 102 6 398 431 11 137 116 -11, K ₈			
-10 176 179 8 192 188 5 513 -543 10 464 475 -11 121 -101 4 494 427 6 266 -278 1 430 445 14 274 -249 15 279 246 2 184 -157			
-3 245 252 9 203 184 6 494 -511 11 292 -292 17 57 545 -1, K ₁ 7 57 545 -1, K ₃ -2 585 590 2 177 -179			
-2 290 275 10 137 -449 -6 776 726 12 243 -243 -9 239 17 212 -210 4 430 445 14 175 -172 17 184 -186 4 369 364			
-1 93 109 11 219 -231 8 679 691 13 110 105 -8 896 -929 -17 117 -101 11 159 140 18 184 -179 8 439 452			
0 558 519 12 232 -230 9 225 -221 103 98 -3 303 -240 -13 188 -176 13 290 -307 3, K ₃ 20 155 111 9 224 -260			
1 236 226 13 118 109 10 331 -325 15 238 -256 -6 658 651 -13 403 -428 2, K ₀ -21 299 217 23 211 170 12 204 261			
5 116 161 14 122 -102 13 347 -332 15 250 -262 -6 284 -264 -12 396 408 2, K ₀ -20 197 -188 25 187 -192 13 210 -191			
6 440 498 16 123 -107 15 185 169 11 114 -109 -4 302 -268 11 280 256 2 257 -230 -19 197 -187			
7 313 349 17 97 95 16 176 177 -3 141 -141 -10 183 -178 11 280 256 2 257 -230 -19 197 -187			
8 133 -141 -4, K ₂ -2, K ₁ 5 180 -183 16 176 177 -3 141 -141 -10 183 -178 11 280 256 2 257 -230 -19 197 -187			
9 370 -422 -4, K ₂ -3, K ₃ -16 150 155 3 260 -268 -16 224 216 8 281 253 -13 146 -133 2 267 -214 12 252 -275 2 243 -219			
10 165 154 -14 121 130 -15 138 136 -16 163 -169 4 385 368 -7 619 -640 9 132 96 -11 189 198 -1 159 -114 19 182 143			
11 291 211 13 191 -217 -13 240 -265 -15 163 148 5 388 -338 -6 605 -663 11 144 -132 5 265 -227 -10 663 732 5 258 -241 16 138 119 4 186 -192			
12 210 -209 -10 99 -111 -12 153 160 -12 139 113 6 389 -373 -6 671 -723 13 139 -115 2 262 281 3 143 114			
13 189 177 -7 266 -281 -11 401 421 -9 165 148 7 654 -730 -6 685 -695 15 148 -142 3 229 -221 4 260 269 -11, K ₁ 1 123 125			
14 556 588 -6 372 430 -8 180 -7 303 -282 9 354 360 -3 576 607 6 297 -302 5 128 -66 -5 186 -153			
15 272 275 -6 172 -183 -8 503 508 -6 175 -165 10 325 333 -2 259 232 2, K ₁ 3 373 -385 6 131 -133 1 137 -134			
16 197 -176 -9 172 -173 -7 303 -282 9 354 360 -3 576 607 6 297 -302 5 128 -66 -5 186 -153			
4 224 -225 -6 710 -740 -3 213 -192 12 176 -176 2, 115 -88 -11 114 -145 4 186 -154 9 186 -153			
5 236 -221 -5 151 -147 -2 864 868 14 300 -319 3 281 -253 -13 146 -133 2 267 -214 12 252 -275 2 243 -219			
-8 153 -155 8 167 141 2 259 -290 2 439 459 16 156 168 5 256 -227 -10 663 732 5 258 -241 16 138 119 4 186 -192			
-7 355 -378 9 84 63 4 413 430 3 474 511 -1, K ₂ 7 235 -226 -7 143 107 7 334 -317 3 191 180 -14, K ₃ 9 322 -326			
-5 466 507 105 -7 349 -311 5 92 9 171 -17 114 8 99 9 155 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
4 242 -223 14 249 203 6 349 -311 5 92 9 171 -17 114 8 99 9 155 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
9 236 -336 15 167 163 8 176 144 -5 235 -232 -14 175 161 -16 159 -140 -4 343 -349 13 165 -148 -13, K ₀ 14 189 -190			
10 238 260 19 151 -135 9 257 -264 8 490 -508 -12 449 -462 11 297 -287 2 341 362 14 198 -187 3 225 -220 17 142 -104			
12 457 -467 10 269 -294 9 144 -145 -11 103 85 12 79 -70 3 632 671 5 228 -220 17 142 -104			
14 343 386 -4, K ₆ 11 106 106 10 159 165 -10 126 108 15 139 -137 4 560 538 4 491 -491 1 186 -154 9 186 -153			
16 198 -222 -11 110 122 12 231 -237 11 301 319 -9 257 -257 5 142 114 5 249 -239 -22 183 195 8 232 -215			
-4, K ₀ -7 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 433 -407 -4 275 278 -18 180 -214 6 203 -209 -12 194 192 14 194 -194 1 413 -391 22 203 171 8 191 -188			
12 361 -321 -3 298 -320 -3, K ₄ 156 166 -3 276 -242 -11 376 379 18 190 -186 3 225 -220 17 142 -104			
13 235 204 -2 161 -114 -17 131 -162 -13 473 516 1 387 393 -9 332 323 2, K ₂ -9 219 266 24 213 -186 11 255 273			
14 289 -299 -1 534 619 -10 207 -230 237 -12 218 -213 -2 183 -184 10 261 -262 10 260 188 -1 167 -150			
16 158 -153 0 166 -161 -11 121 115 -11 354 -361 3 638 -648 -7 216 -216 15 116 95 6 643 761 -13, K ₁ 17 195 -241			
-4, K ₁ -2 167 178 14 304 338 16 142 -143 7 436 -422 6, K ₃ 10 262 -264 10 261 188 -1 167 -150			
10 252 -252 5 176 171 17 113 110 -2, K ₃ 5 253 -253 5 176 -17 114 115 -153 2 229 -221 4 166 -166 6 133 -133 1 137 -134			
11 43			

Tabelle 4 (Fort.)

-13,K+1	18 209 215	2 353 382	-6 130 -95	5 142 125	-6, K+2	-10 78 38	-13 221 217	18 52 -45	5 98 104
6 132 -127	19 162 103	3 111 -98	-5 179 -173	6 96 110	-13 2% 178	-8 123 -112	-12 130 129	7 143 -148	
8 302 315	20 138 -115	4 315 -348	-6 176 -142	7 409 -430	-8 137 150	-6 307 294	-10 180 -195	9 214 237	
9 122 -118	21 165 185	5 188 218	-2 119 -112	8 173 185	-4 188 -204	-5 221 215	-6 245 259	-8, K+5 172	
10 132 -127	22 197 212	6 269 -279	0 95 83	9 272 300	-3 444 -458	-1 128 -112	-5 392 413	-3 64 63	
13 344 -344	24 151 -157	7 251 208	1 161 146	10 292 287	-2 193 193	0 249 262	-3 111 108	-1 134 144	
15 144 -158	16 191 163	8 930 583	2 137 120	11 159 159	-4 146 -150	-1 105 103	-1 134 144	-16 148 150	
16 261 -271	17 161 163	6 160 160	13 91 91	7 134 176	-1 126 125	-1 176 177	-1 134 144	-17 152 145	
17 179 -174	-7 178 -176	11 162 -155	7 115 109	15 169 -163	2 666 734	3 111 -101	3 498 511	2 182 -176	
19 208 -137	-5 272 268	12 169 -174	8 198 185	16 128 136	5 183 163	5 158 154	4 253 245	3 136 129	
21 226 -248	-2 209 -232	13 169 158	10 327 -284	17 182 197	6 94 -93	6 94 -80	5 349 -347	17 67 -65	
23 197 226	-1 304 -317	16 202 207	19 101 -101	7 191 -191	7 150 -154	6 195 -195	6 160 163	18 78 66	
24 156 143	0 281 -317	17 169 170	-7, K+1	20 99 98	8 293 290	8 78 82	7 319 294	-5 153 -176	
1 140 -162	19 164 -161	1 238 222	22 125 -122	19 94 103	9 195 176	8 122 111	-4, K+6	1 181 -171	
3 439 489	20 261 278	2 397 -304	18 125 -122	11 111 113	10 193 193	9 155 155	9 178 -68	2 188 -88	
1 189 -178	3 332 337	22 163 -185	3 252 -304	16 189 199	11 111 117	12 226 225	-212 -14 97	3 174 -181	
2 272 -278	5 80 -52	24 176 181	5 328 -326	-13 96 -89	19 231 257	13 106 86	12 137 120	4 87 -95	
3 205 -217	6 102 -60	6 315 -305	12 215 -211	21 184 -218	15 172 -167	14 152 -139	8 175 168		
4 215 -233	7 268 -288	7 196 -177	-11 111 -116	13 197 -197	15 111 -96	-4, K+7	13 130 -141		
6 136 -157	8 645 -739	-5 159 -176	8 720 763	-6 117 102	-6, K+3	16 253 220	-9 105 55		
8 318 350	9 281 -302	-4 254 -273	9 238 -220	-4 171 -199	-11 16 -109	14 104 96	17 202 157	12 151 -152	
9 138 149	10 322 349	-3 181 187	10 552 -508	0 361 383	-13 120 -120	14 154 151	-16 146 -92		
10 290 -305	12 350 -374	-1 561 -568	13 434 -434	-2 111 113	15 111 111	16 96 -85	-13 90 -85		
13 167 -171	14 354 354	15 251 -280	17 183 -198	0 347 -389	6 283 -320	10 149 111	-8 95 92		
14 171 -155	15 178 -192	4 82 77	19 166 127	1 341 368	7 258 288	-7 229 195	-6 106 110		
17 125 -142	16 264 -306	5 104 -111	2 105 -119	13 120 -120	-9 6 223	205 -135 -143	-13 143 152		
18 266 -279	16 223 241	6 349 -345	-7, K+1	3 269 -280	19 222 206	-4 187 -197	-3 141 152	-5 162 96	
21 223 -235	7 547 -572	-7 220 202	4 12 -108	20 182 -157	1 170 158	-2 261 267	-11 147 -147	2 130 -173	
23 245 277	-9, K+3	8 352 -369	-5 395 -405	5 187 171	21 286 -276	2 194 -194	-1 120 -120	-10 189 -242	
1 189 -194	10 183 194	-3 247 231	11 186 188	12 188 -188	13 188 -188	14 186 -186	15 186 -186	16 186 -186	
-5 251 -264	3 341 -345	16 396 398	-1 178 -173	12 247 -247	-21 13 190	5 183 183	2 291 282	-5 183 199	
0 413 443	-2 199 -190	0 682 698	15 96 -96	7 73 -11	15 147 147	7 127 -110	3 123 -129	-14 146 157	
1 131 -128	2 344 -355	3 251 -280	17 183 -198	0 347 -389	6 283 -320	10 149 111	-8 95 92	-4, K+8	
2 511 -522	180 -237	-12 205 -233	2 227 -221	17 90 85	-8 81 58	9 232 219	5 204 -207	2 173 169	
3 120 -124	10 281 319	-8 163 -147	3 138 -113	18 123 -98	-7 84 -91	5 203 199	6 445 -461	3 132 169	
8 198 234	12 309 -377	-5 141 -154	4 435 467	-6 208 -224	-5, K+0	7 85 85	4 119 -100	-4 138 134	
9 396 -464	13 108 -87	4 190 -190	5 331 -319	-7, K+7	-92 -261	1 723 -700	6 293 293	6 150 -151	
10 214 -237	3 212 -212	3 212 -212	8 186 -186	-10 186 -186	2 526 -526	11 95 -95	8 213 -213	-1 202 -255	
12 206 212	-9, K+6	-2 302 345	-9 195 511	-6 103 -103	8 309 -318	3 418 -418	-1 183 183	3 147 144	
13 191 230	-6 159 -165	164 200	8 196 -202	-5 201 -187	-2 140 -132	4 387 -365	5 172 181	11 90 96	
14 211 250	-5 156 -168	8 78 -104	9 321 -333	-2 71 55	-1 62 -62	5 203 199	6 145 -145	6 140 165	
17 228 -267	1 107 79	11 108 -124	11 251 -239	0 92 71	0 353 333	6 120 -116	-4 149 -149	-4, K+9	
2 156 -180	13 108 107	12 410 436	3 243 -228	1 361 402	7 453 -455	-16 144 149	1 266 -196	-2, K+0	
-6 150 172	6 213 -207	13 129 -129	-8, K+5	6 143 -149	-5, K+4	-16 143 136	2 330 -366		
16 162 -173	7 211 -211	14 158 -169	4 401 428	4 507 -507	-16 155 155	7 130 -130	3 54 56		
-3 107 116	8 357 -355	-11 151 -151	16 406 436	8 85 -82	7 281 308	11 374 -384	-12 239 -243	-12 163 140	
-2 150 148	-9 115 -115	-7 130 -130	17 210 -249	9 166 -167	8 560 607	12 147 156	11 79 -63	-9 141 -141	
1 252 276	10 348 -387	-6 120 -118	18 162 -131	19 180 -159	9 266 -305	14 410 -389	10 91 -84	8 137 114	
2 225 231	13 163 -157	5 175 171	22 162 -129	13 174 -157	10 206 -208	15 380 -361	-9 84 -66	-7 114 85	
3 128 -117	15 152 145	-1 231 244	14 207 213	17 123 120	-9 85 -87	17 139 97	-8 147 150	-8 170 80	
5 118 114	17 149 -152	0 158 -161	-7, K+2	15 146 116	13 300 -281	-7 203 198	-5 122 125	-12 195 196	
7 99 -74	18 135 -141	1 138 -130	-14 181 -175	14 143 145	-5, K+1	-6 190 190	-3 149 156	-2, K+2	
9 117 114	21 121 -184	2 182 -182	8 197 -151	15 181 -181	-12 259 -259	-207 -107	1 104 -104	-18 75 -115	
10 129 120	23 108 120	3 121 -121	14 160 -160	15 122 -122	10 200 -200	2 307 -307	1 165 165	3 673 -681	
13 210 181	8 326 -350	-11 185 174	-1 253 216	17 161 -158	-8 204 -179	-2 186 -186	6 102 -89	1 579 -592	
14 103 80	9 163 -171	-9 179 -163	1 151 -148	18 116 -116	-7 346 321	1 89 95	8 104 96	-2, K+1	
15 168 -163	-11 145 170	11 161 160	-6 211 -207	3 212 182	-6 326 292	2 300 -307	3 71 -57	-2, K+3	
16 156 152	-10 94 84	14 254 251	-5 135 -134	4 163 139	-5 361 -351	3 260 -278	13 86 -79	-1 391 399	
17 206 191	-9 108 -96	15 154 -152	4 376 414	6 123 -123	-15 67 84	2 282 282	6 208 -208	0 436 422	
19 106 -78	-7 119 120	16 205 -200	-3 418 445	7 161 -129	-13 189 -206	1 246 -246	10 133 -133	1 165 147	
-10, K+8	-158 -168	-1 213 244	-18 164 -164	-18 164 -164	-1 213 244	-1 246 -246	-5 227 228	-4, K+10	
16 111 124	-4 206 248	22 112 110	0 94 -119	11 117 117	-7 237 278	0 177 166	10 235 -235	-9 249 -249	
-9 96 69	-3 77 87	23 124 -141	1 208 -213	13 158 135	-6 140 -145	1 151 151	-8 90 -80	-2 90 -79	
-8 141 -138	-2 147 -152	2 376 -421	14 216 -167	-4 243 258	2 375 -375	12 102 102	0 165 165	6 73 55	
-7 86 -77	-1 76 66	3 102 119	5 146 -202	-3 353 371	3 287 321	1 91 91	1 197 184	-2 302 -320	
-4 210 -221	0 189 175	-13 91 82	8 189 -183	-2 96 -92	4 121 121	10 130 130	1 132 124	-1 162 162	
-2 205 192	2 121 -146	-12 83 82	5 146 -202	-18 164 -164	-1 180 -180	5 165 -165	6 133 133	0 361 361	
4 224 224	-6 131 -131	6 121 -121	0 90 -90	7 177 -177	-1 180 -180	8 165 -165	1 147 147	1 648 676	
0 169 -159	5 199 -196	-10 159 -159	10 317 -359	-7 241 -245	2 135 -135	-5 237 -237	14 124 124	-1 221 -206	
1 201 184	6 153 -128	-9 85 -80	11 443 467	-5 247 255	4 280 305	8 98 -98	-1 199 -244	-1 180 -180	
2 99 135	8 121 158	-7 78 -69	16 260 -292	-4 103 101	5 247 247	9 151 127	-5, K+8	-2, K+5	
4 101 -75	-9 129 -141	-5 135 -135	17 215 217	-3 159 -127	6 104 -104	10 127 117	-13 190 -194	1 223 222	
5 110 95	10 239 -223	-3 231 -265	11 217 -292	11 89 88	-12 117 -117	11 194 -194	0 213 195	2 167 161	
6 186 -166	13 123 126	-2 142 -166	-9, K+3	1 159 159	-5 152 152	1 853 853	2 158 153	6 769 -854	
7 156 -125	14 203 184	1 246 -246	-9 178 -205	3 253 246	-16 151 151	2 303 293	6 769 -854	1 161 108	
12 155 151	15 138 120	-5 144 -144	13 233 -233	-5 144 -144	9 144 -144	0 216 216	1 164 164	0 293 326	
11 122 -111	16 142 -152	4 102 102	9 188 -188	5 278 -267	11 121 119	7 566 596	1 459 439	3 196 -209	
13 145 146	18 133 -124	-2 249 -229	-2 293 -315	7 136 113	15 205 224	-11 121 111	-5 237 237	-3 123 133	
15 94 74	6 222 211	-1 251 -310	8 159 -145	16 117 117	16 117 117	-8 108 -103	3 198 -196	-10 73 65	
16 129 109	-7 129 -129	9 222 -222	-8 388 -398	9 136 -126	18 136 -136	10 133 -133	-1 101 101	-1 161 148	
19 68 -75	-9 129 -141	9 246 -268	8 231 281	10 157 141	-6 255 255	-1 120 120	1 180 180	0 199 -197	
-10, K+9	-3 141 137	-13 137 -139	12 112 -123	13 77 68	-12 117 -117	-5, K+3	-1 221 -206	-7 343 383	
-5 104 -86	-9 121 -121	10 242 -242	-6 196 -196	8 186 -186	0 225 -225	2 211 -211	0 110 110	-1 221 -206	
-2 118 108	-2 157 -157	11 78 -65	15 304 -304	-6 166 -162	2 221 -221	1 102 102	0 110 110	3 293 -326	
1 167 -166	4 257 242	16 200 -192	6 127 -127	6 97 -102	6 119 -119	7 566 596	1 459 439	3 196 -209	
6 138 116	11 156 -156	12 156 -156	3 179 185	10 426 408	4 265 252	8 260 -260	11 138 138	0 166 166	
7 148 -107	9 98 -80	18 203 211	-9 139 117	2 222 218	-4 195 -245	-11 120 119	7 76 76	-1 343 309	
9 186 -159	-3 93 -68	-5 324 353	14 223 -194	-3 255 -241	-9 139 -139	-6 241 241	-1 101 101	-1 161 148	
10 272 -251	-1 190 -180	4 174 -183	15 185 -182	-3 2					

Tabelle 4 (Fort.)

-2, K, 8	-5	103	118	-6	258	-241	3	117	-112	-13	121	-120	-3	235	-269	-6	322	363	5	140	138	-7	174	-158	-13	149	-152									
-6	143	-164	-4	251	224	-1	220	220	4	199	-196	-13	124	-249	-2	156	-174	-6	66	-84	6	281	-264	-4	158	155	-12	149	-152							
-8	141	153	-2	85	57	0	205	198	5	146	132	-11	148	140	-1	529	590	-3	161	200	8	175	151	-3	385	396	-8	177	-169							
-4	150	155	-5	66	1	107	108	7	125	-121	-10	105	-182	0	178	179	-2	283	337	11	252	230	-2	576	592	-6	226	271								
2	128	-110	1	134	140	4	188	-163	8	164	-174	-10	165	-182	3	210	245	-3	345	-382	-1	396	-387	-6	165	-186										
3	137	-113	2	93	85	5	214	-194	10	129	-129	-7	404	0	178	179	-1	111	116	10	232	237	-1	247	272	-3	256	269								
5	152	161	4	89	89	6	202	179	-	-	-	-	5	127	-115	6	207	4	283	303	1	313	269	2	232	246	-1	247	272							
11	156	-144	5	114	104	7	329	306	1, K, 7	-4	95	-87	7	136	150	5	209	249	3	161	-154	3	151	-142	-3	202	-232	-1	174	140						
12	138	-94	6	122	-112	-	-	-	-	-	-	-	-	7	116	-188	4	192	158	5	171	149	4	147	140	-	5	173	202							
13	141	139	7	119	-121	0	0	0	0	0	0	0	0	-12	220	175	3	119	-114	8	90	-84	5	177	153	-	5	173	202							
-2, K, 9	-5	159	154	-12	185	165	-7	152	-144	0	115	117	-18	85	-65	13	131	158	6	147	142	1	8, K, 6	-	-	-	-	-	-							
-6	141	142	11	142	147	-1	131	134	-9	136	134	1	136	137	-17	98	-89	7	175	-132	2	154	162	-21	137	152	-	16, K, 2	-							
-14	152	135	-72	115	124	-9	237	193	-3	327	354	5	266	-214	-1	330	-254	-16	253	-294	4	219	179	-14	44	-474	-	16, K, 2	-							
-13	115	108	-1, K, 9	-8	264	229	-2	331	357	6	357	-415	-11	148	-147	-14	282	346	-26	170	-186	5	230	181	-13	233	211	-	16, K, 2	-						
-12	74	-73	-15	94	69	-7	264	-244	1	147	-141	0	155	170	-12	178	164	-13	241	279	-26	143	121	6	319	267	-12	199	-210	-	16, K, 2	-				
-11	85	71	-13	106	70	-5	112	90	0	303	325	11	129	142	-11	76	-61	-9	157	-107	-17	184	183	-	218	200	-5	189	-209	-17	134	-121	-	16, K, 2	-	
-10	119	78	-12	106	-87	-4	110	97	1	175	178	12	77	69	-	329	353	-8	445	-501	-16	162	-137	8	298	-337	-	8, K, 1	-							
-9	135	-121	-12	107	-150	-3	92	116	5	212	220	13	133	-119	-7	416	-476	-6	167	232	-1	263	251	-17	176	-158	-	16, K, 2	-							
-5	125	110	-11	107	-124	-2	124	126	6	206	219	1	209	-211	-1	185	165	-5	161	119	-12	174	153	-16	230	276	-	16, K, 2	-							
-4	116	116	8	116	177	-2	204	209	2	204	-211	2	211	219	-2	211	219	-1	185	184	-16	149	-145	-9	185	-187	-	16, K, 2	-							
-2	101	71	3	149	-119	-9	71	57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	116	-116	3	211	204	-1	164	156	-	16, K, 2	-						
-1	118	-122	6	240	-243	0	0	0	0	0	0	0	0	-12	220	175	-1	185	184	-16	237	-264	2	244	-255	-	16, K, 2	-								
0	261	-288	8	142	146	-7	236	-210	1, K, 8	-6	161	-141	-14	214	191	-11	120	99	-7	219	-215	5	96	95	-2	218	-200	-5	189	-209	-17	134	-121	-	16, K, 2	-
2	161	150	-6	161	-141	-14	214	191	-11	120	99	-7	219	-215	5	96	95	-2	218	-200	-5	189	-209	-17	134	-121	-	16, K, 2	-							
5	205	203	-1, K, 9	-5	256	221	-13	300	240	-10	123	-107	1	158	188	6	104	88	-1	354	-342	-4	188	220	-14	131	-139	-	16, K, 2	-						
7	245	-244	-9	159	-136	-3	126	-166	-2	243	-191	-178	7	127	139	1	122	131	1	191	-192	-2	169	-159	-14	260	271	-	16, K, 2	-						
8	135	-121	-5	142	-161	-1	164	-162	-7	175	-172	-1	178	179	-7	9	166	83	2	226	212	-1	274	-317	-10	155	-135	-	16, K, 2	-						
-2	158	-126	-12	126	-126	-1	126	-126	6	244	224	7	233	-193	-5	113	109	12	89	116	4	170	181	2	158	155	-4	145	169	-	16, K, 2	-				
-1	143	211	0	260	1, K, 6	-2	127	-164	-5	133	-153	11	121	-121	-2	211	-218	-9	149	158	1	163	-156	-16	149	-187	-	16, K, 2	-							
1	483	518	2	170	-146	6	635	-661	1, K, 6	1	119	93	-1	116	-86	12	120	-129	-12	218	206	10	130	-148	3	194	174	-4	264	216	-	16, K, 2	-			
2	227	196	3	126	-95	-	-	-	-	-	-	-	-	2	267	232	6	242	255	-	218	206	10	130	-148	3	194	174	-4	264	216	-	16, K, 2	-		
14	95	-5	265	-250	1, K, 1	-	-	-	-	-	-	-	-	5	228	204	-	112	-112	-	218	206	10	130	-148	3	194	174	-4	264	216	-	16, K, 2	-		
17	108	97	-18	117	-111	-11	111	-111	3	160	-149	125	9	124	-130	-15	150	-154	-5	116	-116	-17	210	209	-17	282	-287	11, K, 1	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-	
20	236	218	0	6, K, 0	-3	394	-455	-455	2	251	-244	-22	121	-118	-7	81	92	-22	218	206	-	218	206	10	130	-148	3	194	174	-4	264	216	-	16, K, 2	-	
-2	161	-81	3	101	161	0	138	-120	-8	202	-189	120	1	120	-125	11	120	-125	-17	210	209	-17	282	-287	11, K, 1	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-				
-1	531	-405	0	6, K, 1	-1	151	-151	-151	8	142	-151	151	1	151	-151	-15	151	-151	-15	210	209	-17	282	-287	11, K, 1	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-				
0	174	-143	-10	86	-76	-17	117	-117	4	139	-134	134	1	139	-134	-13	134	-134	-13	210	209	-17	282	-287	11, K, 1	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-				
1	87	87	-2	57	-2	459	-499	-499	1	118	-118	118	-11	118	-118	-11	118	-118	-11	210	209	-17	282	-287	11, K, 1	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-				
-2	236	-197	1	69	-61	1	167	-167	1	167	-167	167	1	167	-167	-16	167	-167	-16	210	209	-17	282	-287	11, K, 1	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-				
-1	559	-582	7	102	66	-7	102	66	-	1, K, 0	-1	162	-162	162	-162	162	-162	162	-162	6	202	201	-17	239	-240	11, K, 3	-	1	168	130	-	16, K, 2	-			
6	70	78	0	6, K, 3	17	144	-146	-146	1	463	426	8	276	248	8	140	-144	-14	4, K, 1	-1	151	-151	-14	210	209	-17	239	-240	11, K, 3	-	1	168	130	-	16, K, 2	-
10	96	-113	-10	115	-81	-1	115	-81	-1	504	-504	-504	-18	119	-119	-11	119	-119	-11	210	209	-17	239	-240	11, K, 3	-	1	168	130	-	16, K, 2	-				
-1	117	113	-157	0	194	243	-5	600	632	-7	164	-158	1	164	-158	-15	164	-158	-15	210	209	-17	239	-240	11, K, 3	-	1	168	130	-	16, K, 2	-				
-12	116	113	-292	7	143	169	-9	299	320	-8	184	-166	2	184	-166	-16	210	209	-17	239	-240	11, K, 3	-	1	168	130	-	16, K, 2	-							
-13	152	-157	-12	127	2	131	-146	-146	3	749	-801	-2	189	187	0	796	853	3	249	209	-12	240	-229	-8	207	-186	11, K, 3	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-		
-14	155	-157	-12	127	3	119	-135	-135	3	319	-355	-2	189	187	0	796	853	3	249	209	-12	240	-229	-8	207	-186	11, K, 3	-	1	291	-291	-	16, K, 2	-		
-15	152	-157	-10	106	5	199	-212	-212	2	160	-161	-4	581	-613	11	142	154	2	187	186	-11	210	-209	-11	186	-185	-	16, K, 2	-							
-6	179	-172	-10	106	5	199	-212	-212	2	160</																										

Die Struktur des Anions und der Wassermoleküle

Die Bindungslängen und Bindungswinkel im Anion sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die angegebenen Standardabweichungen resultieren aus denen der Atomlagen, wie sie aus der inversen Matrix der Blockdiagonalverfeinerung erhalten wurden, und dürften daher zu klein sein. Realistischere Werte sind vielleicht $0,005 \text{ \AA}$ für P-P und $0,010 \text{ \AA}$ für P-O, wobei die Unsicherheit der Bindungswinkel in entsprechender Weise vergrößert angesetzt werden muss. Fig. 3 zeigt das Anion mit Bindungslängen und atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden.

Die Abweichung der beiden P-P-Bindungslängen $2,225$ und $2,248 \text{ \AA}$ von ihrem Mittelwert $2,237 \text{ \AA}$ ist

wahrscheinlich nicht signifikant, wenngleich der festgestellte Unterschied sich mit der eher gestaffelten als ekliptischen Konformation der kürzeren und der eher ekliptischen als gestaffelten der längeren Bindung korrelieren liesse. Der deutlich kürzere P-P-Bindungsabstand von $2,170 \pm 0,003 \text{ \AA}$ im Diammoniumdihydrogen hypophosphat (Wilson & McGeachin, 1964) erklärt sich vielleicht zum Teil aus der geringeren elektrischen Ladung des Anions $[\text{HO}_3\text{P}-\text{PO}_3\text{H}]^{2-}$ von einem Elektron pro Phosphoratom gegenüber $5/3$ im Anion $[\text{O}_3\text{P}-\text{P}(\text{O}_2)-\text{PO}_3]^{5-}$. Wenigstens sind auch die P-O-Abstände im Hypophosphat mit durchschnittlich $1,502 \text{ \AA}$ (P-OH dagegen $1,572 \text{ \AA}$) kürzer als im Triphosphat (IV, III, IV), wo sie von $1,523$ bis $1,550 \text{ \AA}$ streuen, aber wahrscheinlich nicht signifikant von ihrem Mittelwert

Tabelle 5. Bindungslängen und Bindungswinkel des Triphosphatanions mit Standardabweichungen in Klammern

Abstände		Winkel	
P(1)-P(2)	$2,225 (3) \text{ \AA}$	P(2)-P(1)-O(11)	$103,3 (2)^\circ$
P(2)-P(3)	$2,248 (3)$	P(2)-P(1)-O(12)	$107,3 (2)$
P(1)-O(11)	$1,523 (7)$	P(2)-P(1)-O(13)	$107,8 (3)$
P(1)-O(12)	$1,528 (4)$	O(11)-P(1)-O(12)	$113,6 (4)$
P(1)-O(13)	$1,544 (6)$	O(11)-P(1)-O(13)	$111,7 (3)$
P(2)-O(21)	$1,534 (6)$	O(12)-P(1)-O(13)	$112,5 (2)$
P(2)-O(22)	$1,527 (6)$	P(1)-P(2)-P(3)	$109,9 (1)$
P(3)-O(31)	$1,550 (7)$	P(1)-P(2)-O(21)	$107,1 (3)$
P(3)-O(32)	$1,532 (6)$	P(1)-P(2)-O(22)	$109,4 (2)$
P(3)-O(33)	$1,529 (4)$	P(3)-P(2)-O(21)	$103,3 (2)$
		P(3)-P(2)-O(22)	$111,1 (3)$
		O(21)-P(2)-O(22)	$115,8 (3)$
		P(2)-P(3)-O(31)	$105,7 (2)$
		P(2)-P(3)-O(32)	$105,3 (3)$
		P(2)-P(3)-O(33)	$109,9 (2)$
		O(31)-P(3)-O(32)	$110,8 (3)$
		O(31)-P(3)-O(33)	$112,2 (4)$
		O(32)-P(3)-O(33)	$112,4 (3)$

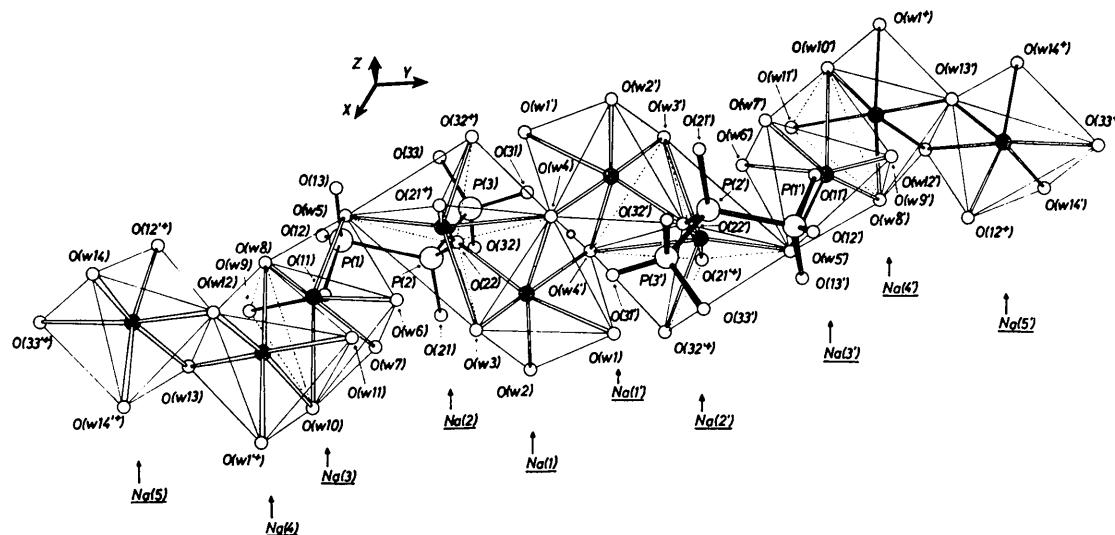


Fig. 2. Zu Fig. 1 komplementäre Darstellung der Struktur. Atome mit einem Pluszeichen, z.B. O(33⁺), sind gegenüber Fig. 1 zusätzlich gezeichnet, um einige Koordinationsoktaeder vollständig wiederzugeben.

1,533 Å abweichen. Die Bindungswinkel betragen $109,9 \pm 0,2^\circ$ für P-P-P, 103,3 bis $111,1^\circ$ für P-P-O und 110,8 bis $115,8^\circ$ für O-P-O.

Die drei Phosphoratome vollführen von allen Atomen der Struktur (Tabelle 2 und Fig. 3) die geringsten thermischen Bewegungen. Das ist in Anbetracht ihrer Lagen im Zentrum des durch kovalente Bindungen zusammengehaltenen Anions auch zu erwarten. Die kürzesten Hauptachsen der thermischen Schwingungsellipsoide der Anionsauerstoffe liegen alle mehr oder weniger in Richtung der entsprechenden P-O-Bindungen. Das weist darauf hin, dass sich die PO_2^- - und die beiden PO_3^- -Gruppen einzeln ähnlich wie starre Körper verhalten mit voneinander weitgehend unab-

hängigen Bewegungen um die jeweiligen Phosphoratome als Schwerpunkte.

Tabelle 6 enthält die Bindungslängen O-H und Bindungswinkel H-O-H in den vierzehn unabhängigen Wassermolekülen. Die entsprechenden Mittelwerte liegen bei 1,05 Å und 102° . In Anbetracht der Unsicherheit der Wasserstofflagen erübrigts sich hier eine weitere Diskussion.

Die NaO_6 -Koordinationsoktaeder und ihre Verknüpfung

Die Beschreibung der restlichen Struktur folgt am besten dem Konzept der Kation-Koordinationspolyeder und ihrer Verknüpfung. Alle fünf unabhängigen

Tabelle 6. Bindungslängen und Bindungswinkel in den Wassermolekülen

	H-O(w)	O(w)-H	Winkel
H(11)—O(w1)—H(12)	0,95 Å	1,08 Å	110°
H(21)—O(w2)—H(22)	1,07	1,05	105
H(31)—O(w3)—H(32)	1,05	1,16	109
H(41)—O(w4)—H(42)	0,92	0,96	122
H(51)—O(w5)—H(52)	1,01	0,95	109
H(61)—O(w6)—H(62)	0,92	1,01	92
H(71)—O(w7)—H(72)	1,08	1,06	123
H(81)—O(w8)—H(82)	0,89	1,03	100
H(91)—O(w9)—H(92)	1,03	1,19	106
H(101)—O(w10)—H(102)	1,15	1,13	87
H(111)—O(w11)—H(112)	1,15	1,03	104
H(121)—O(w12)—H(122)	1,07	1,08	78
H(131)—O(w13)—H(132)	1,08	1,14	100
H(141)—O(w14)—H(142)	1,14	1,04	86

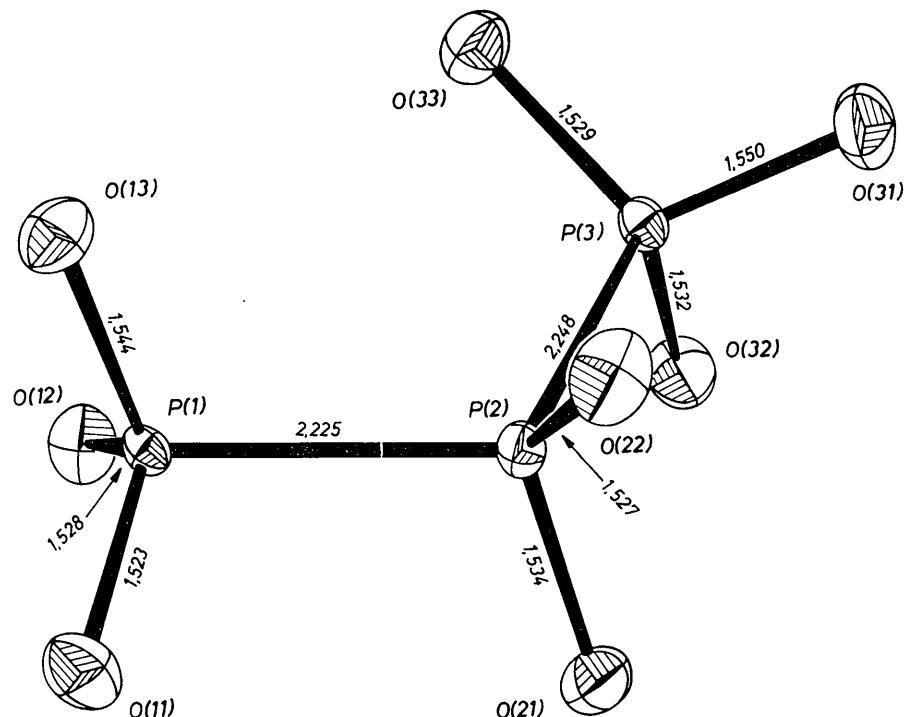


Fig. 3. Das Anion mit Bindungslängen und atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden. Die Figur wurde mit dem Programm ORTEP (Johnson, 1965) erzeugt.

Natriumionen sind mehr oder weniger verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen des Anions und der Wassermoleküle umgeben (Fig. 2). Abstände Na–O und

Winkel O–Na–O in diesen NaO_6 -Oktaedern sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die 30 Abstände liegen zwischen 2,331 und 2,737 Å mit einem Mittelwert von

Tabelle 7. Abstände und Winkel in den fünf NaO_6 -Koordinationsoktaedern

Die Standardabweichungen für die Abstände liegen zwischen 0,005 Å und 0,009 Å und für die Winkel zwischen 0,2° und 0,4°.

1. Oktaeder um Na(1)

(a) Abstände

Na(1)–O(22)	2,363 Å	Na(1)–O(w3)	2,493 Å
Na(1)–O(w1)	2,399	Na(1)–O(w4)	2,398
Na(1)–O(w2)	2,388	Na(1)–O(w4')	2,446

(b) Winkel

O(22)–Na(1)–O(w2)	95,7°	O(w2)–Na(1)–O(w3)	99,4°
O(22)–Na(1)–O(w3)	89,3	O(w2)–Na(1)–O(w4')	87,0
O(22)–Na(1)–O(w4)	91,1	O(w4)–Na(1)–O(w3)	85,1
O(22)–Na(1)–O(w4')	92,8	O(w4)–Na(1)–O(w4')	88,3
O(w1)–Na(1)–O(w2)	85,3		
O(w1)–Na(1)–O(w3)	93,1	O(w1)–Na(1)–O(22)	177,3
O(w1)–Na(1)–O(w4)	87,7	O(w2)–Na(1)–O(w4)	171,9
O(w1)–Na(1)–O(w4')	84,7	O(w3)–Na(1)–O(w4')	173,1

2. Oktaeder um Na(2)

(a) Abstände

Na(2)–O(22)	2,348 Å	Na(2)–O(w3)	2,737 Å
Na(2)–O(21')	2,446	Na(2)–O(w4)	2,696
Na(2)–O(32')	2,342	Na(2)–O(w5)	2,348

(b) Winkel

O(22)–Na(2)–O(32')	100,4°	O(w4)–Na(2)–O(32')	67,4°
O(22)–Na(2)–O(w3)	84,0	O(w4)–Na(2)–O(w3)	75,0
O(22)–Na(2)–O(w4)	84,3	O(w5)–Na(2)–O(32')	105,4
O(22)–Na(2)–O(w5)	97,7	O(w5)–Na(2)–O(w3)	112,0
O(21')–Na(2)–O(32')	79,0		
O(21')–Na(2)–O(w3)	91,0	O(22)–Na(2)–O(21')	171,2
O(21')–Na(2)–O(w4)	87,4	O(32')–Na(2)–O(w3)	141,1
O(21')–Na(2)–O(w5)	90,9	O(w4)–Na(2)–O(w5)	172,8

3. Oktaeder um Na(3)

(a) Abstände

Na(3)–O(w5)	2,354 Å	Na(3)–O(w8)	2,331 Å
Na(3)–O(w6)	2,432	Na(3)–O(w9)	2,354
Na(3)–O(w7)	2,452	Na(3)–O(w10)	2,726

(b) Winkel

O(w5)–Na(3)–O(w6)	88,3°	O(w6)–Na(3)–O(w7)	87,1°
O(w5)–Na(3)–O(w7)	91,6	O(w6)–Na(3)–O(w8)	88,6
O(w5)–Na(3)–O(w8)	98,1	O(w9)–Na(3)–O(w7)	82,2
O(w5)–Na(3)–O(w9)	100,8	O(w9)–Na(3)–O(w8)	100,4
O(w10)–Na(3)–O(w6)	78,4		
O(w10)–Na(3)–O(w7)	75,4	O(w5)–Na(3)–O(w10)	161,6
O(w10)–Na(3)–O(w8)	94,2	O(w6)–Na(3)–O(w9)	166,1
O(w10)–Na(3)–O(w9)	90,3	O(w7)–Na(3)–O(w8)	169,3

4. Oktaeder um Na(4)

(a) Abstände

Na(4)–O(w1')	2,381 Å	Na(4)–O(w11)	2,426 Å
Na(4)–O(w8)	2,400	Na(4)–O(w12)	2,363
Na(4)–O(w10)	2,570	Na(4)–O(w13)	2,413

(b) Winkel

O(w1')–Na(4)–O(w10)	79,0°	O(w10)–Na(4)–O(w11)	89,3°
O(w1')–Na(4)–O(w11)	88,1	O(w10)–Na(4)–O(w13)	83,3
O(w1')–Na(4)–O(w12)	98,3	O(w12)–Na(4)–O(w11)	95,2
O(w1')–Na(4)–O(w13)	94,5	O(w12)–Na(4)–O(w13)	92,4
O(w8)–Na(4)–O(w10)	96,6		
O(w8)–Na(4)–O(w11)	92,6	O(w1')–Na(4)–O(w8)	175,6
O(w8)–Na(4)–O(w12)	85,9	O(w10)–Na(4)–O(w12)	174,8
O(w8)–Na(4)–O(w13)	84,3	O(w11)–Na(4)–O(w13)	171,6

Tabelle 7 (Fort)

5. Oktaeder um Na(5)			
(a) Abstände			
Na(5)-O(12')	2,412 Å	Na(5)-O(w13)	2,398 Å
Na(5)-O(33')	2,400	Na(5)-O(w14)	2,453
Na(5)-O(w12)	2,491	Na(5)-O(w14')	2,454
(b) Winkel			
O(12')—Na(5)—O(33')	91,9°	O(w13)—Na(5)—O(33')	104,7°
O(12')—Na(5)—O(w12)	94,9	O(w13)—Na(5)—O(w12)	89,7
O(12')—Na(5)—O(w13)	81,6	O(w14)—Na(5)—O(33')	84,1
O(12')—Na(5)—O(w14)	98,3	O(w14)—Na(5)—O(w12)	81,7
O(w14')—Na(5)—O(33')	93,5		
O(w14')—Na(5)—O(w12)	82,6	O(12')—Na(5)—O(w14')	169,0
O(w14')—Na(5)—O(w13)	87,6	O(33')—Na(5)—O(w12)	164,9
O(w14')—Na(5)—O(w14)	92,0	O(w13)—Na(5)—O(w14)	171,2

2,440 Å. Als Vergleich hierzu mögen die Na—O-Abstände in den NaO_6 -Oktaedern von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dienen, die von 2,292 bis 2,772 Å mit 2,465 Å als Mittelwert streuen (McDonald & Cruickshank, 1967).

Die stärksten Verzerrungen bestehen im Na(2)-Oktaeder, wo die Winkel um den Idealwert 90° von 67,4 bis 112,0° streuen und als grösste Abweichung vom Idealwert 180° der Winkel 141,1° auftritt. Trotzdem wird auch hier die Koordination am besten durch ein Oktaeder beschrieben, wie eine Betrachtung der Na—O-Abstände zeigt; denn das zu Na(2) siebnächste Sauerstoffatom, ein O(w6), ist mit 3,175 Å gleich sehr viel weiter entfernt als die sechs nächsten unter 2(a) in Tabelle 7.

Während die Sauerstoffatome aller Wassermoleküle, O(w1) bis O(w14), an der Koordination der Natriumionen teilnehmen, sind hieran von den Sauerstoffatomen des Anions O(11), O(13) und O(31) nicht beteiligt. Im einzelnen gehören O(w2), O(w6), O(w7), O(w9), O(w11), O(12), O(21), O(32) und O(33) zu je einem Oktaeder, O(w1), O(w3), O(w5), O(w8), O(w10), O(w12), O(w13), O(w14) und O(22) zu je zwei Oktaedern und O(w4) zu drei Oktaedern.

Diese unterschiedlich starke Beteiligung der Sauerstoffatome an der Koordination von Natriumionen resultiert aus der besonderen Art der vorliegenden Oktaederverknüpfung, die aus Fig. 2 und 4 deutlich wird. Fig. 2 zeigt als willkürlich herausgegriffenes Bauelement eine Kette von zehn Oktaedern von Na(5) über Na(4), Na(3) usw. und über das Symmetriezentrum in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ zwischen Na(1) und Na(1') hinweg bis Na(5'). Innerhalb dieser Kette haben Na(5) und Na(4) eine gemeinsame Kante, ebenso Na(4) und Na(3), während Na(3) und Na(2) nur ecken- und Na(2) und Na(1) sogar flächenverknüpft sind. Diese einzige Flächenverknüpfung führt naturgemäss zu dem kleinsten Na—Na-Abstand benachbarter Oktaeder (Tabelle 11) und ist damit die Ursache für die beschriebene starke Verzerrung des Oktaeders Na(2). Na(1) und Na(1') besitzen wieder eine gemeinsame Kante mit dem erwähnten Symmetriezentrum in der Mitte, so dass sich von hier ab die beschriebene Verknüpfung in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. An Na(5') schliesst sich, ebenfalls mit Kantenver-

knüpfung über ein Symmetrizentrum, wieder ein translationsäquivalentes Na(5) an.

Unbegrenzte Oktaederketten der beschriebenen Art sind durch gemeinsame Ecken (nur O(w1)-Atome, Fig. 4) seitlich miteinander zu gewellten Oktaederschichten verknüpft, die sich parallel zu (111) erstrecken. Übereinanderliegende Schichten dieser Art werden nur durch Wasserstoffbrücken und die zwischen den Schichten liegenden Anionen miteinander verbunden. Jedes Anion liefert nämlich vier Sauerstoffatome, O(12), O(21), O(32) und O(33), als Oktaedercken für die Schicht auf seiner einen Seite und ein Atom, O(22), für die Schicht auf seiner anderen Seite.

Wasserstoffbrücken

Die Identifizierung kurzer O...O-Abstände als Wasserstoffbrücken erfolgte in Zusammenhang mit der Lokalisierung der Wasserstoffatome. Die so zugeordneten 28 Wasserstoffbrücken sind bis auf eine Ausnahme die kürzesten intermolekularen O...O-Abstände in der Struktur (Ausnahme: Wasserstoffbrücke Nr. 20 als längste der Tabelle 8 ist mit 3,154 Å etwas länger als der nicht als Wasserstoffbrücke interpretierte Abstand O(w13)...O(w12) der Tabelle 11 von 3,143 Å). Tabelle 8 enthält die wesentlichen Daten zur Geometrie der Wasserstoffbrücken. Der kleinste O...O-Abstand liegt mit 2,675 Å in der Wasserstoffbrücke Nr. 13 vor; der Mittelwert aller 28 O...O-Abstände beträgt 2,825 Å. Im $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ betragen die kürzesten, durchschnittlichen und längsten O...O-Abstände in Wasserstoffbrücken vergleichsweise 2,708, 2,830 und 3,059 Å (McDonald & Cruickshank, 1967). Die Abweichungen von der Linearität der Gruppierungen O—H...O zeigen sich in den angegebenen Knickwinkeln am Wasserstoffatom, die Werte herunter bis zu 128° annehmen.

Tabelle 9 enthält Winkel O...O(w)...O zwischen Wasserstoffbrücken an Wassermolekülen, Tabelle 10 und Fig. 5 für alle Sauerstoffatome eine Bilanz über die Häufigkeit der Beteiligung an Wasserstoffbrücken und Tabelle 11 kurze intermolekulare O...O-Abstände, die nicht als Wasserstoffbrücken interpretiert wurden,

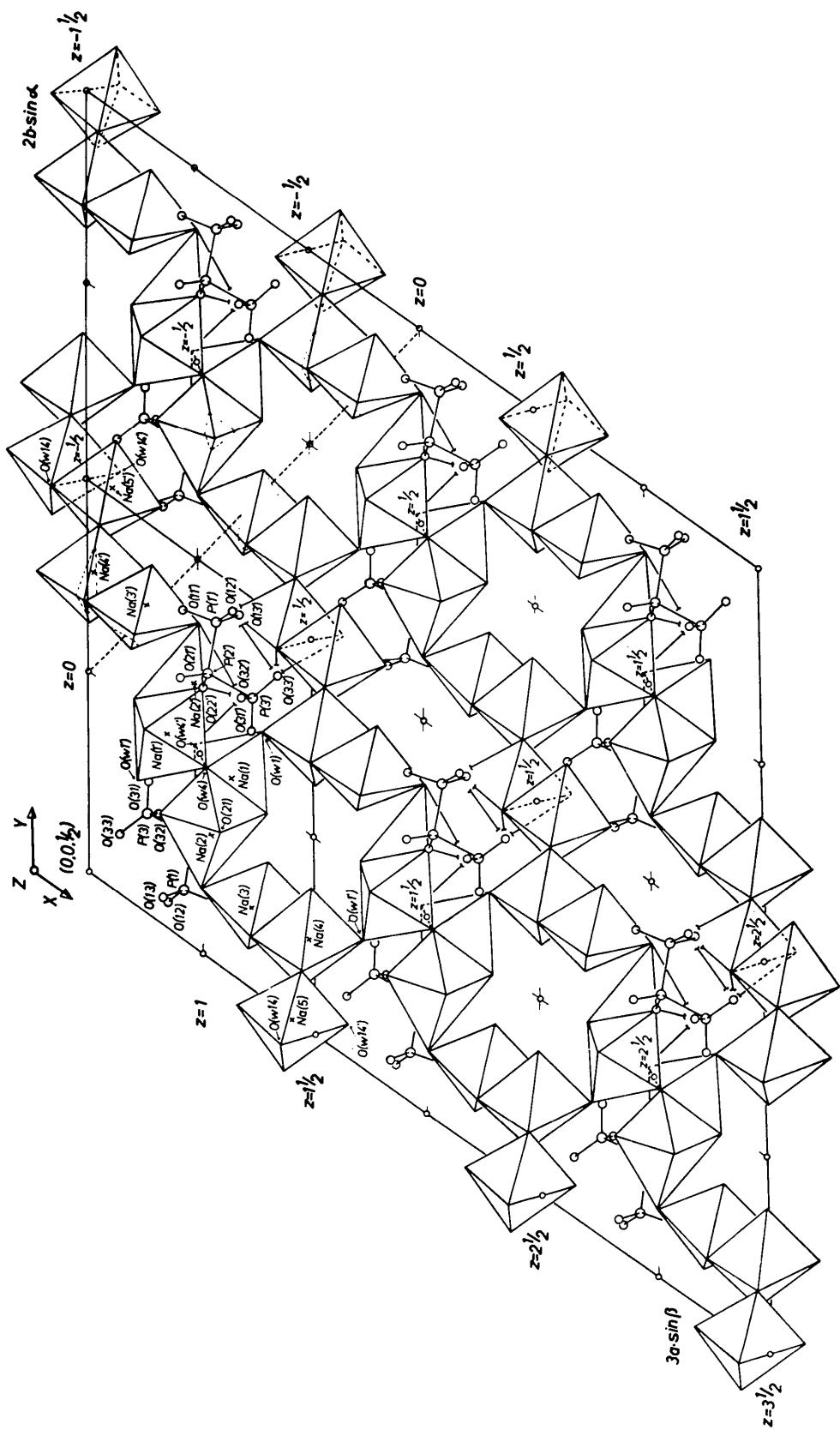


Fig. 4. Der Aufbau einer gewellten^a Oktaederschicht. Die gezeigten Symmetriezentren auf den Kantenmitteln liegen in der Ebene $-2x+2y+2z=1$. Diese Ebene als die mittlere Ebene der gewellten Oktaederschicht liegt links von der gestrichelten Linie über der Ebene (01), rechts davon darunter.

Tabelle 8 Geometrie der Wasserstoffbrücken

 $D = \text{Sauerstoff als Donator in der Lage } x, y, z. A = \text{Sauerstoff als Akzeptor. P = Phosphor.}$

Nr.	$D-\text{H} \cdots A$	A in Lage	Abstände		Winkel	
			$D \cdots A$	$H \cdots A$	$D-\text{H} \cdots A$	$D \cdots A-P$
(1)	$\text{O}(w1)-\text{H}(11) \cdots \text{O}(31)$	$1-x, 1-y, 1-z$	2,874 Å	1,99 Å	155°	115,8°
(2)	$\text{O}(w1)-\text{H}(12) \cdots \text{O}(32)$	$1-x, 1-y, -z$	2,757	1,69	174	133,9
(3)	$\text{O}(w2)-\text{H}(21) \cdots \text{O}(31)$	$1-x, 1-y, -z$	2,823	1,75	179	118,0
(4)	$\text{O}(w2)-\text{H}(22) \cdots \text{O}(21)$	x, y, z	2,731	1,70	164	112,5
(5)	$\text{O}(w3)-\text{H}(31) \cdots \text{O}(w6)$	x, y, z	2,744	1,75	156	—
(6)	$\text{O}(w3)-\text{H}(32) \cdots \text{O}(w10)$	$2-x, 1-y, 2-z$	3,056	2,00	148	—
(7)	$\text{O}(w4)-\text{H}(41) \cdots \text{O}(31)$	$1-x, 1-y, 1-z$	2,734	1,88	152	130,4
(8)	$\text{O}(w4)-\text{H}(42) \cdots \text{O}(32)$	$x, y, 1+z$	2,811	2,13	128	117,3
(9)	$\text{O}(w5)-\text{H}(51) \cdots \text{O}(13)$	x, y, z	2,783	1,93	142	107,4
(10)	$\text{O}(w5)-\text{H}(52) \cdots \text{O}(12)$	$x, y, 1+z$	2,733	1,92	143	115,2
(11)	$\text{O}(w6)-\text{H}(61) \cdots \text{O}(21)$	$x, y, 1+z$	2,681	1,87	145	143,5
(12)	$\text{O}(w6)-\text{H}(62) \cdots \text{O}(w11)$	x, y, z	2,807	1,81	168	—
(13)	$\text{O}(w7)-\text{H}(71) \cdots \text{O}(11)$	x, y, z	2,675	1,67	153	127,2
(14)	$\text{O}(w7)-\text{H}(72) \cdots \text{O}(w3)$	x, y, z	2,961	1,92	167	—
(15)	$\text{O}(w8)-\text{H}(81) \cdots \text{O}(11)$	$x, y, 1+z$	2,779	1,90	170	126,1
(16)	$\text{O}(w8)-\text{H}(82) \cdots \text{O}(12)$	$1-x, -y, 1-z$	2,827	1,87	153	111,0
(17)	$\text{O}(w9)-\text{H}(91) \cdots \text{O}(13)$	$1-x, -y, 1-z$	2,787	1,77	168	119,9
(18)	$\text{O}(w9)-\text{H}(92) \cdots \text{O}(11)$	x, y, z	2,822	1,93	128	138,8
(19)	$\text{O}(w10)-\text{H}(101) \cdots \text{O}(31)$	$1+x, y, 1+z$	2,889	1,96	134	125,2
(20)	$\text{O}(w10)-\text{H}(102) \cdots \text{O}(w1)$	$2-x, 1-y, 2-z$	3,154	2,07	159	—
(21)	$\text{O}(w11)-\text{H}(111) \cdots \text{O}(w2)$	$2-x, 1-y, 2-z$	2,767	1,62	170	—
(22)	$\text{O}(w11)-\text{H}(112) \cdots \text{O}(w7)$	$x, y, 1+z$	2,789	1,83	152	—
(23)	$\text{O}(w12)-\text{H}(121) \cdots \text{O}(33)$	$1+x, y, 2+z$	2,846	1,87	151	105,2
(24)	$\text{O}(w12)-\text{H}(122) \cdots \text{O}(w9)$	$x, y, 1+z$	2,871	1,86	154	—
(25)	$\text{O}(w13)-\text{H}(131) \cdots \text{O}(13)$	$1-x, -y, 1-z$	2,879	1,82	166	103,9
(26)	$\text{O}(w13)-\text{H}(132) \cdots \text{O}(33)$	$1+x, y, 1+z$	2,748	1,63	164	127,5
(27)	$\text{O}(w14)-\text{H}(141) \cdots \text{O}(13)$	$1-x, -y, 2-z$	2,879	1,85	147	141,2
(28)	$\text{O}(w14)-\text{H}(142) \cdots \text{O}(32)$	$1-x, -y, 1-z$	2,896	1,92	155	105,9

Tabelle 9. Winkel $O \cdots O(w) \cdots O$ zwischen Wasserstoffbrücken an Wassermolekülen $O(w)$ Die Zahlen unter i und j sind die Nummern der Wasserstoffbrücken aus Tabelle

i	j	$O(w)$	$O \cdots O(w) \cdots O$	i	j	$O(w)$	$O \cdots O(w) \cdots O$
1	2	1	133,6°	13	14	7	128,9°
1	20	1	57,1	13	21	7	97,2
2	20	1	160,6	14	21	7	119,4
3	4	2	114,6	15	16	8	113,0
3	21	2	110,9				
4	21	2	127,8	17	18	9	143,9
5	6	3	104,7	17	24	9	88,1
5	14	3	72,2	18	24	9	106,8
6	14	3	145,0	19	20	10	56,6
				19	6	10	85,3
7	8	4	141,1	20	6	10	69,8
9	10	5	111,0	21	22	11	109,3
				21	12	11	150,5
11	12	6	114,3	22	12	11	85,7
11	5	6	86,1				
12	5	6	139,2	23	24	12	109,6
				25	26	13	106,8
				27	28	14	109,1

Tabelle 10. Anzahl der Wasserstoffbrücken an den einzelnen O-Atomen

Aufgeführt unter: D=Donator bzw. A=Akzeptor, entsprechend der Funktion der Sauerstoffe. G=Gesamtanzahl der H-Brücken.

	Anzahl				Anzahl		
	D	A	G		D	A	G
O(w1)	2	1	3	O(11)	—	3	3
O(w2)	2	1	3	O(12)	—	2	2
O(w3)	2	1	3	O(13)	—	4	4
O(w4)	2	—	2	O(21)	—	2	2
O(w5)	2	—	2	O(22)	—	—	—
O(w6)	2	1	3	O(31)	—	4	4
O(w7)	2	1	3	O(32)	—	3	3
O(w8)	2	—	2	O(33)	—	2	2
O(w9)	2	1	3		—	20	20
O(w10)	2	1	3	Übertrag: 28	8	36	
O(w11)	2	1	3	Summe:	28	28	56
O(w12)	2	—	2				
O(w13)	2	—	2				
O(w14)	2	—	2				
	28	8	36				

sowie Na...Na-Abstände einander berührender Oktaeder.

Die Autoren danken Herrn Dr. H. Falius, Braunschweig, für die Darstellung und Überlassung einer Probe der Substanz, Herrn Dr R. D. Rosenstein, Pitts-

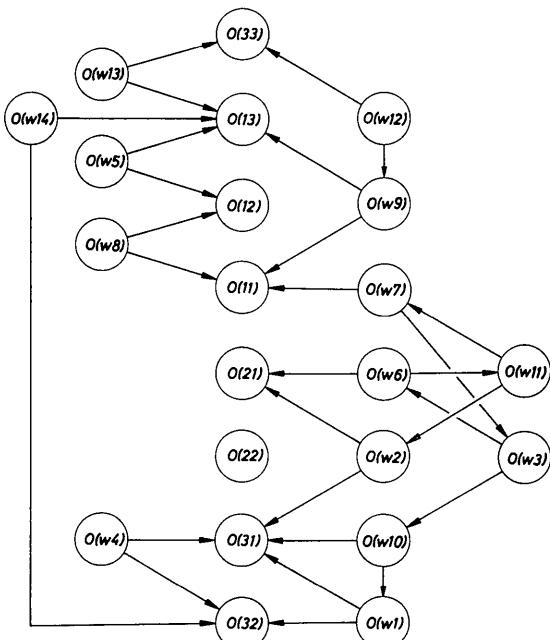


Fig. 5. Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken. Die Pfeile geben die zugeordneten Wasserstoffbrücken in Richtung vom Donator- zum Akzeptoratom an. Jedes an Wasserstoffbrücken beteiligte Sauerstoffatom ist nur einmal gezeigt. Dadurch sind die Angaben nur im Nahbereich jedes einzelnen Atoms gültig und nicht als Beschreibung weiterreichender Verknüpfungen gedacht. Z.B. ist das Viereck O(w4), O(32), O(w1), O(31) im unteren Teil der Figur in Wirklichkeit nicht geschlossen.

Tabelle 11. Kurze O-O Abstände, die weder als Wasserstoffbrücken geführt werden noch zum Anion gehören und Na-Na Abstände einander berührender Oktaeder

Atome (1 und 2) in Lage x, y, z , soweit für Atom (2) keine spezielle Angabe erfolgt.

Atom (1,2)	Atom (2) in Lage:	
O(w1)-O(w2)	3,246 Å	
O(w1)-O(w4)	1-x, 1-y, 1-z	3,261
O(w3)-O(w4)		3,307
O(w3)-O(w14)	2-x, 1-y, 2-z	3,302
O(w6)-O(w10)		3,268
O(w7)-O(w9)		3,158
O(w7)-O(w10)		3,173
O(w8)-O(w12)		3,247
O(w8)-O(w13)		3,230
O(w10)-O(w13)		3,314
O(w12)-O(w14)		3,229
O(w12)-O(w14)	2-x, -y, 2-z	3,263
O(w13)-O(12)	1-x, -y, 1-z	3,143
O(w14)-O(33)	1-x, -y, 1-z	3,252
Na(1)-Na(1')	1-x, 1-y, 1-z	3,481
Na(1)-Na(2)		3,125
Na(2)-Na(3)		3,720
Na(3)-Na(4)		3,356
Na(4)-Na(5)		3,384
Na(5)-Na(5')	2-x, -y, 3-z	3,408
Na(1)-Na(4')	2-x, 1-y, 2-z	4,207

burgh, für die Berechnung zur Fig. 3, Frau I. S. Brand, Braunschweig für Mitarbeit bei den Abbildungen und Herrn E. Riedel, Darmstadt, für Hilfe bei den Berechnungen. Das Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig, das Deutsche Rechenzentrum in Darmstadt, der Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben diese Arbeit durch Gewährung von Rechenzeit, Sachbeihilfen und Leihgaben in dankenswerter Weise gefördert.

Literatur

- BLASER, B. & WORMS, K.-H. (1959). *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 250.
- FALIUS, H. (1963). *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 79.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MCDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 43.
- STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-ray-63: Program System for X-ray Crystallography*. The Departments of Chemistry at the Univ. of Washington, Seattle, and the Univ. of Maryland, College Park.
- WEISS, J. (1960). *Z. anorg. allg. Chem.* **306**, 30.
- WILSON, A. & McGEACHIN, H. McD. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1352.