

## Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Triammonium-orthophosphat-trihydrat\*

VON DIETRICH MOOTZ UND HARTMUT WUNDERLICH

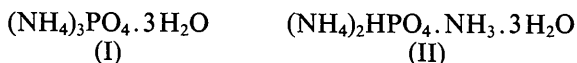
Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,  
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 7. November 1969)

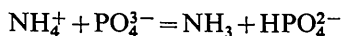
Triammonium orthophosphate trihydrate ( $P2_1/c$ ;  $a=6.686$ ,  $b=6.218$ ,  $c=22.349$  Å;  $\beta=94.13^\circ$ ;  $Z=4$ ; final  $R$  value 3.1% with 1583 reflexions) is indeed  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and not  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . The stoichiometric coexistence of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  is evident from (1) the hydrogen atom positions, (2) the close similarity of all P–O bond distances and O–P–O bond angles, and (3) the structural equivalence of the three independent nitrogen atoms, each participating in four hydrogen bonds of similar lengths and of type  $\text{N} \cdots \text{O}$  only. The water oxygen atoms form four, four and three hydrogen bonds, the last in two mutually exclusive positions of 0.5:0.5 occupancy.

### Einleitung

In Erweiterung unserer Arbeiten über Säurehydrate und Oxoniumsalze haben wir uns auch der Untersuchung kristalliner Säure-Base-Systeme mit anderen Basen als Wasser zugewandt. Hierher gehört die Kristallstrukturanalyse von Triammonium-orthophosphat-trihydrat, mit der die Frage beantwortet werden sollte, ob die Formel (I) entsprechend der gegebenen Bezeichnung oder aber die Formel (II) den Aufbau



dieser Substanz richtig beschreibt. In Anbetracht der nur schwach sauren Natur sowohl des  $\text{NH}_4^+$ -Ions als auch des  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ions und der generell unsicheren Übertragbarkeit von Verhältnissen in wässriger Lösung auf den festen Zustand fehlt einer *a priori* – Abschätzung der Lage des Gleichgewichts



in diesem kristallinen Säure-Base-System die rationale Grundlage.

### Experimentelles und kristallographische Daten

Zur Darstellung der Substanz wurden nach der Vorschrift von Schottländer (1894) drei Volumina  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung (1:10) mit drei Volumina  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (1:8) vermischt; die Mischung wurde auf  $60^\circ$  erwärmt und mit zwei Volumina konzentrierter  $\text{NH}_3$ -Lösung (Dichte *ca.* 0,90 g.cm<sup>-3</sup>), die vorher mit einem Volumen Wasser verdünnt war, versetzt. Nach dem

Abkühlen in einem verschlossenen Gefäß kristallisierten *ca.* 0,5 cm lange, klare vierflächige Prismen und auch nadelförmige strahlige Kristalle. Sie zerfallen an der Luft unter Ammoniakabgabe und wurden daher unter ihrer Mutterlauge sortiert und geschnitten und für die Röntgenuntersuchungen in dünnwandige Glaskapillaren eingeschlossen. Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben monokline Symmetrie mit der zweizähligen Achse parallel zur Nadelachse und die Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Gitterkonstanten wurden aus diffraktometrisch bestimmten Winkeln  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  von 21 Reflexen berechnet zu:

$$\begin{array}{l} a = 6,686(3) \text{ \AA} \\ b = 6,218(2) \\ c = 22,349(7) \\ \beta = 94,13(4)^\circ \end{array}$$

Tabelle 1. Endgültige Ortskoordinaten der schweren Atome in Bruchteilen der kristallographischen Achsenlängen und Standardabweichungen in Klammern

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P	0,20982 (5)	0,36939 (5)	0,34192 (1)
O(1)	0,30374 (16)	0,44129 (17)	0,28448 (4)
O(2)	0,32911 (16)	0,46467 (17)	0,39728 (4)
O(3)	0,21415 (16)	0,12357 (15)	0,34679 (5)
O(4)	–0,00732 (15)	0,44949 (17)	0,34040 (5)
O(5)	–0,12362 (19)	0,26091 (19)	0,52996 (5)
O(6)	0,49355 (17)	0,36126 (17)	0,10423 (5)
O(7)	–0,27468 (35)	0,30850 (43)	0,41628 (11)
O(72)	–0,27172 (41)	0,39647 (54)	0,42559 (12)
N(1)	0,12965 (21)	0,37593 (20)	0,16797 (6)
N(2)	0,69120 (19)	0,37179 (19)	0,25110 (6)
N(3)	0,26124 (21)	0,17547 (23)	0,49246 (6)

Hier wie auch an anderen Stellen dieser Arbeit bedeuten die Zahlen in Klammern geschätzte Standardabweichungen in Einheiten des letzten angegebenen Stellenwertes. Die Dichtebestimmung nach der Schwebemethode in Chloroform/n-Hexan erwies sich wegen der Zersetzlichkeit und Löslichkeit der Kristalle als

\* Diese Arbeit ist eine gekürzte Fassung eines Teils der Dissertation von H. Wunderlich (1969). In einem größeren Zusammenhang sind die Ergebnisse auch auf dem VIII. Internationalen Kongress für Kristallographie in Stony Brook, New York, U.S.A., vorgetragen worden (Mootz, Altenburg, Fayos & Wunderlich, 1969).

Tabelle 2. Thermische Parameter ( $\text{\AA}^2$ ) der schweren Atome mit Standardabweichungen in KlammernDer Exponent des anisotropen Temperaturkoeffizienten lautet:  $[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$ .

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
P	1,61 (1)	1,07 (1)	1,09 (1)	0,02 (1)	0,21 (1)	-0,02 (1)
O(1)	2,67 (4)	2,41 (4)	1,51 (4)	-0,06 (4)	0,68 (3)	0,26 (3)
O(2)	2,59 (4)	2,02 (4)	1,59 (4)	-0,27 (3)	-0,05 (3)	-0,30 (3)
O(3)	2,79 (5)	1,24 (4)	2,48 (4)	0,00 (4)	0,12 (4)	-0,02 (3)
O(4)	1,86 (4)	2,38 (3)	2,44 (4)	0,38 (3)	0,27 (3)	0,12 (3)
O(5)	4,01 (6)	2,72 (5)	2,69 (5)	0,63 (4)	1,10 (4)	-0,14 (4)
O(6)	2,57 (5)	2,26 (5)	2,81 (5)	0,18 (3)	-0,05 (4)	-0,21 (4)
O(71)	2,53 (9)	3,49 (10)	2,95 (10)	0,07 (9)	0,56 (8)	0,88 (9)
O(72)	3,26 (12)	6,50 (17)	2,88 (11)	0,78 (11)	0,57 (9)	0,64 (11)
N(1)	2,71 (5)	2,01 (5)	2,26 (5)	-0,11 (4)	0,33 (4)	-0,12 (4)
N(2)	2,47 (5)	2,01 (5)	1,89 (5)	0,02 (4)	0,31 (4)	0,04 (4)
N(3)	3,16 (6)	2,56 (5)	1,91 (5)	0,12 (5)	0,32 (4)	0,08 (4)

relativ ungenau und führte zu dem Wert  $D_m = 1,42 \text{ g.cm}^{-3}$ . Mit vier Formeleinheiten  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 203,1$ ) in der Elementarzelle ( $V = 926,7 \text{ \AA}^3$ ) ist die berechnete Dichte  $D_x = 1,456 \text{ g.cm}^{-3}$  und  $F(000) = 440$ .

Tabelle 3 (Fort.)

	$x$	$y$	$z$
H(61)	0,5811 (35)	0,4568 (37)	0,1186 (11)
H(62)	0,5490 (36)	0,2441 (46)	0,1080 (13)
H(71)	-0,1842 (48)	0,3925 (50)	0,3987 (14)
H(72)	-0,3897 (52)	0,3868 (49)	0,4095 (15)

Tabelle 3. Endgültige Ortskoordinaten der Wasserstoffatome in Bruchteilen der Achsenlängen und geschätzte Standardabweichungen in Klammern

Erster Index weist auf die Zugehörigkeit zu N(1), N(2), N(3), O(5), O(6) und O(7) hin.

	$x$	$y$	$z$
H(11)	0,2401 (34)	0,3924 (32)	0,1471 (10)
H(12)	0,1802 (31)	0,4041 (34)	0,2084 (9)
H(13)	0,0051 (38)	0,4696 (38)	0,1592 (10)
H(14)	0,0738 (33)	0,2433 (36)	0,1616 (10)
H(21)	0,7833 (33)	0,4036 (34)	0,2800 (10)
H(22)	0,5796 (32)	0,4121 (34)	0,2702 (10)
H(23)	0,7159 (29)	0,4735 (36)	0,2212 (10)
H(24)	0,6976 (31)	0,2259 (33)	0,2383 (9)
H(31)	0,1485 (28)	0,2247 (36)	0,5082 (9)
H(32)	0,3031 (30)	0,2684 (39)	0,4630 (11)
H(33)	0,3536 (30)	0,1673 (40)	0,5202 (10)
H(34)	0,2391 (33)	0,0352 (32)	0,4753 (9)
H(51)	-0,2036 (42)	0,3109 (45)	0,4935 (12)
H(52)	-0,1780 (45)	0,3581 (41)	0,5553 (13)

Die Abmessungen des zur Sammlung der Intensitätsdaten verwendeten Kristalls betragen etwa  $0,3 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}$ ; als Strahlung diente  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\mu = 27,9 \text{ cm}^{-1}$ ), als Instrument ein automatisches Einkristalldiffraktometer (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) im  $\theta/2\theta$ -Betrieb. Zur Kontrolle und Verbesserung der Genauigkeit wurde der Datensatz dreimal aufgenommen, und zwar zweimal in derselben asymmetrischen Einheit des reziproken Gitters und einmal nicht ganz vollständig in einem hierzu symmetrieäquivalenten Viertel der Grenzkugel ( $\theta_{\text{max}} = 70^\circ$ ). Nach der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur) und Mittelung über die Mehrfachbeobachtungen lagen 1737 unabhängige Strukturamplituden vor, von denen auf Grund eines zählstatistischen Kriteriums 150 als nicht beobachtet eingestuft und insgesamt 1560 dreifach gemessen waren. Für diese betragen die  $R$ -Faktoren zwischen

Tabelle 4. Thermische Parameter ( $\text{\AA}^2$ ) der Protonen mit geschätzten Standardabweichungen in KlammernDer Exponent des anisotropen Temperaturfaktors lautet:  $[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$ .

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
H(11)	5,6 (13)	2,1 (10)	3,3 (10)	1,0 (9)	1,3 (9)	-0,1 (8)
H(12)	2,9 (10)	3,8 (11)	2,7 (10)	0,5 (8)	0,1 (8)	0,4 (8)
H(13)	6,3 (14)	2,5 (11)	4,6 (12)	0,8 (10)	-0,7 (10)	-0,4 (9)
H(14)	4,4 (11)	4,0 (13)	2,6 (10)	-0,1 (9)	0,1 (9)	-0,8 (8)
H(21)	3,9 (12)	4,4 (12)	2,7 (10)	-0,2 (10)	-0,4 (9)	0,1 (10)
H(22)	3,6 (12)	2,2 (10)	5,2 (13)	-0,4 (9)	1,3 (10)	1,0 (9)
H(23)	3,0 (10)	3,2 (11)	5,2 (12)	1,0 (9)	1,0 (9)	0,3 (10)
H(24)	4,0 (10)	3,5 (11)	1,5 (9)	0,0 (7)	-0,2 (7)	-0,2 (7)
H(31)	2,0 (9)	5,6 (13)	1,8 (9)	1,0 (9)	-0,1 (8)	1,0 (8)
H(32)	1,8 (9)	4,9 (13)	4,6 (12)	1,0 (9)	-0,6 (9)	-0,6 (9)
H(33)	2,2 (10)	5,5 (13)	3,3 (11)	-0,3 (10)	-0,7 (8)	-0,4 (10)
H(34)	5,3 (12)	2,0 (9)	3,2 (10)	0,1 (9)	-0,2 (9)	-1,0 (8)
H(51)	7,2 (16)	4,4 (13)	4,6 (14)	-0,7 (13)	0,6 (12)	-0,3 (11)
H(52)	8,1 (18)	4,1 (15)	6,4 (17)	-0,8 (12)	1,4 (13)	1,0 (12)
H(61)	4,9 (13)	2,4 (11)	6,2 (14)	-1,0 (10)	-0,7 (11)	-0,1 (10)
H(62)	3,3 (12)	7,3 (18)	4,9 (14)	0,5 (11)	-0,6 (10)	0,9 (11)
H(71)	7,0 (16)	7,0 (21)	6,2 (18)	1,0 (14)	-0,5 (14)	-0,2 (14)
H(72)	9,2 (21)	8,0 (22)	6,4 (20)	-1,0 (17)	1,2 (16)	-1,0 (16)

den Einzelmessungen aus jeweils einem der drei Datensätze und den Mittelwerten 1,8, 1,9 und 2,2%. Die mittlere Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert als Funktion des Mittelwerts zeigt Fig. 1.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Das Phosphoratom und die sieben Sauerstoff- und

drei Stickstoffatome der asymmetrischen Einheit wurden nach der Schweratommethode in ihrer üblichen Anwendung lokalisiert. Die Unterscheidung zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen ausserhalb der PO<sub>4</sub>-Gruppe erfolgte während der Verfeinerung an Hand der thermischen Parameter und Höhen der Dichtemaxima in Verbindung mit einer Analyse des Systems der Wasserstoffbrücken. Die getroffene Zu-

Tabelle 5. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils I, 10F<sub>0</sub> und 10F<sub>c</sub>. Reflexe mit Extinktionskorrektur sind mit einem E und nicht beobachtete Reflexe mit einem Stern markiert.

Table with multiple columns of numerical data representing observed and calculated structure factors. The table is organized into several sections based on hkl indices (e.g., -8,0,0, 2,0,0, etc.).



die Blockdiagonal-Näherung des least-squares-Verfahrens verwendet. Die Besetzungsfaktoren der beiden Lagen O(71) und O(72) des fehlgeordneten Wasser-Sauerstoffatoms O(7) wurden bei 0,5 fixiert, nachdem die vorausgegangene full-matrix-Verfeinerung keine signifikanten Abweichungen von diesem Wert ergeben

hatte. Bei allen Berechnungen wurden die Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für P, N, und O und von Stewart, Davidson & Simpson (1965) für H benutzt. Der Realteil der anomalen Dispersion des Phosphoratoms ( $\Delta f' = 0,2$ ) wurde berücksichtigt. Die Bewichtung der Strukturamplituden

Tabelle 6.  $\bar{B}$  Bindungslängen und Bindungswinkel in den drei Ammoniumionen

Die Standardabweichungen betragen 0,02 Å und 2°. Die korrigierten Abstände sind das Resultat einer Korrektur auf 'riding motion'.

Bindung	Unkorrigiert	Korrigiert	Winkel	
N(1)-H(11)	0,91 Å	0,92 Å	H(11)-N(1)-H(12)	103°
N(1)-H(12)	0,96	0,97	H(11)-N(1)-H(13)	121
N(1)-H(13)	1,02	1,06	H(11)-N(1)-H(14)	111
N(1)-H(14)	0,91	0,93	H(12)-N(1)-H(13)	108
N(2)-H(21)	0,88	0,91	H(12)-N(1)-H(14)	115
N(2)-H(22)	0,92	0,94	H(13)-N(1)-H(14)	100
N(2)-H(23)	0,94	0,96	H(21)-N(2)-H(22)	99
N(2)-H(24)	0,95	0,96	H(21)-N(2)-H(23)	103
N(3)-H(31)	0,91	0,92	H(21)-N(2)-H(24)	113
N(3)-H(32)	0,93	0,94	H(22)-N(2)-H(23)	110
N(3)-H(33)	0,85	0,88	H(22)-N(2)-H(24)	117
N(3)-H(34)	0,96	0,99	H(23)-N(2)-H(24)	114
			H(31)-N(3)-H(32)	111
Mittelwert			H(31)-N(3)-H(33)	109
N—H	0,93	0,95	H(31)-N(3)-H(34)	111
			H(32)-N(3)-H(33)	108
			H(32)-N(3)-H(34)	109
			H(33)-N(3)-H(34)	109
			Mittelwert	
			H—N—H	110

Tabelle 7. Bindungslängen und Bindungswinkel in den drei Wassermolekülen

Die Standardabweichungen betragen 0,02 bis 0,03 Å und 2 bis 3°. Die korrigierten Abstände sind das Resultat einer 'riding motion'-Korrektur.

Bindung	Unkorrigiert	Korrigiert	Winkel	
O(5)-H(51)	0,99 Å	1,02 Å	H(51)-O(5)-H(52)	95°
O(5)-H(52)	0,92	0,95	H(61)-O(6)-H(62)	106
O(6)-H(61)	0,88	0,92	H(71)-O(71)-H(72)	102
O(6)-H(62)	0,82	0,85	H(71)-O(72)-H(72)	111
O(71)-H(71)	0,91	0,95		
O(71)-H(72)	0,91	0,96	Mittelwert	
O(72)-H(71)	0,87	0,89	H—O—H	103
O(72)-H(72)	0,85	0,89		
Mittelwert				
O—H	0,90	0,93		

Tabelle 8. Bindungslängen und Bindungswinkel im Phosphation

Die Standardabweichungen sind etwas kleiner als 0,001 Å und 0,1°. Die korrigierten Abstände sind das Resultat einer 'riding motion'-Korrektur.

Bindung	Unkorrigiert	Korrigiert	Winkel	
P-O(1)	1,536 Å	1,547 Å	O(1)-P-O(2)	109,9°
P-O(2)	1,541	1,551	O(1)-P-O(3)	110,1
P-O(3)	1,533	1,543	O(1)-P-O(4)	109,3
P-O(4)	1,533	1,544	O(2)-P-O(3)	108,7
			O(2)-P-O(4)	109,1
Mittelwert			O(3)-P-O(4)	109,8
P-O	1,536	1,546	Mittelwert	
			O—P—O	109,5

Tabelle 9. Phosphor-Sauerstoffbindungsabstände (Å) ausgewählter Kristallstrukturen mit Molekülen bzw. Ionen  $H_nPO_4^{3-n-}$  ( $n=1,2,3$ )

Substanz	d(P-O bzw. P-OH*)	$\langle\sigma(d)\rangle$	$\langle d \rangle$	Korrektur	Literatur
$H_3PO_4$	1,496	0,003	1,534	ohne (rigid body: 1,542)	(a) (b)
$2H_3PO_4 \cdot H_2O$	1,503 1,477	0,005	1,537	ohne	(c)
$2H_3PO_4 \cdot H_2O$	1,483 1,503	0,006	1,542	riding motion (ohne: 1,531)	(d)
$N_2H_6(H_2PO_4)_2$	1,513	0,003	1,546	riding motion (ohne: 1,537)	(e)
$N_2H_5H_2PO_4$	1,505	0,005	1,534	ohne	(f)
$C_5N_3H_{11}(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1,506 (Mittelwerte)	0,002	1,531	ohne	(g)
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	1,500	0,002	1,544	ohne	(h)
$C_{10}H_{30}N_4(H_2PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1,517	0,005	1,538	ohne (rigid body: 1,548)	(i) (b)
$C_7H_{12}N_3(H_2PO_4)_3 \cdot 6H_2O$	1,508 1,502 1,514	0,009	1,536	ohne	(j)

(f) Liminga (1965)  
(g) Veidis & Palenik (1969)  
(h) Sutor (1967)  
(i) Itaka & Huse (1965)  
(j) Huse & Itaka (1969)

(a) Cole (1966)  
(b) Cruickshank & Robinson (1966)  
(c) Mighell, Smith & Brown (1969)  
(d) Mootz & Goldmann (1969)  
(e) Liminga (1966)

erfolgte nach  $w=1$  für  $|F_o| < K$  und  $w=K^2/|F_o|^2$  für  $F_o \geq K$  mit  $K=10,0$ . Die endgültigen Atomparameter stehen in den Tabellen 1 bis 4, die beobachteten und mit diesen Parametern berechneten Strukturfaktoren in Tabelle 5.

### Ergebnisse und Diskussion

Die in Fig. 3 bereits angedeutete und aus den Bindungslängen und Bindungswinkeln der Tabellen 6 und 7 eindeutig hervorgehende Zugehörigkeit der 18 unabhängigen

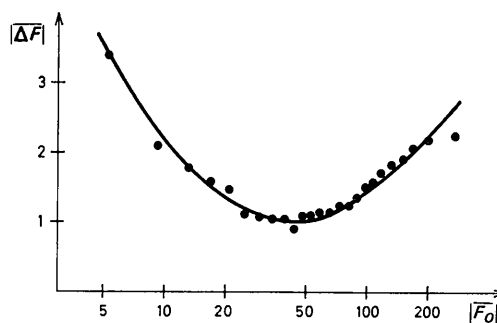


Fig. 1. Mittlere Abweichung der Dreifachbeobachtungen vom Mittelwert in Abhängigkeit von der Grösse des Mittelwertes. Die 30 kleinsten und 30 grössten  $|F_o|$ -Werte wurden nicht berücksichtigt; die übrigen 1500 ergeben bei Zusammenfassung in Gruppen zu je 60 nach ansteigendem  $|F_o|$  und bei gruppenweiser Mittelung zu  $|\Delta F|$  und  $|\bar{F}_o|$  die in der Figur gezeigten 25 Punkte. Zur Umrechnung auf absolute Skalierung sind Abszissen- und Ordinatenwerte mit 0,160 zu multiplizieren. Die Gestalt der Kurve durch die Punkte, insbesondere auch ihr Anstieg zu kleinen  $|\bar{F}_o|$ -Werten, ist in Übereinstimmung mit der Untersuchung von Stout & Jensen (1968) zur Standardabweichung von Strukturamplituden aus Zählrohrmessungen.

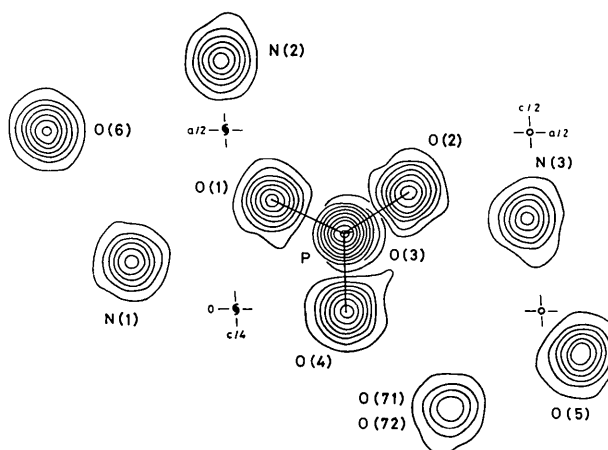


Fig. 2. Elektronendichteverteilung der schweren Atome bei Blickrichtung gegen die positive  $y$ -Achse. Die Konturen beginnen bei  $1 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ ; das Inkrement beträgt  $5 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  für das Phosphoratom und  $2 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  für alle übrigen Atome. Wegen der Aufspaltung von O(7) auf die beiden in Blickrichtung übereinanderliegenden Positionen O(71) und O(72) ist die maximale Elektronendichte hier deutlich niedriger.

igen Wasserstoffatome zu drei Ammoniumionen und den drei Wassermolekülen wird durch die Formel (I) der Einleitung und die bisher benutzte Bezeichnung der Substanz richtig zum Ausdruck gebracht. Formel (II) ist dagegen auszuschliessen. Das sieht man auch an den P-O-Bindungslängen und O-P-O-Bindungswinkeln in Tabelle 8, die mit grössten Differenzen untereinander von nur 0,008 Å und 1,4° auffallend wenig streuen und damit das Vorliegen der PO<sub>4</sub>-Gruppe als PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Ion anzeigen und die Möglichkeit eines HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ions ausschliessen.

Nach den in Tabelle 9 zusammengestellten Literaturdaten ist nämlich die Bindung P-OH in allen Spezies aus der Reihe H<sub>n</sub>PO<sub>4</sub><sup>(3-n)-</sup> (n=1, 2, 3) im Mittel um ca. 0,05 bis 0,07 Å länger als die Bindung P-O, ein Unterschied, der an den hier vorliegenden, sehr genau bestimmten Bindungsabständen bei weitem nicht beobachtet wird. Der Mittelwert über alle vier Bindungen von korrigiert 1,546 Å stimmt mit der entsprechenden Zahl von 1,543 Å für dasselbe Ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> im MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (Whitaker, 1965) gut überein. Auf die angenäherte Konstanz dieses Mittelwertes von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bis PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> wurde von Cruickshank & Robinson (1966) hingewiesen; sie zeigt sich in Tabelle 9 auch an den neueren Beispielen.

Durch ein komplexes System von Wasserstoffbrücken, an dem alle 18 unabhängigen Wasserstoffatome beteiligt sind, werden die verschiedenen Bausteine der Kristallstruktur dreidimensional vernetzt. Einzeldarstellungen zur Koordination der Ammoniumionen, der Wassermoleküle und des Phosphations geben die Fig. 5, 6 und 7; relevante interatomare Abstände und Winkel sind in den Tabellen 10 und 11 zusammengestellt. Die kleinsten intermolekularen Abstände, die keine Wasserstoffbrücken sind, betragen 3,161 Å für O...O und 3,229 Å für N...O, sind also deutlich länger als

die längste Wasserstoffbrücke von 2,908 Å. Im einzelnen doniert jedes der drei Ammoniumionen vier und jedes der drei Wassermoleküle zwei Protonen. Als Akzeptoren fungieren nur Sauerstoffatome, und zwar von den Phosphat-Sauerstoffatomen O(2) viermal und O(1), O(3) und O(4) je dreimal und von den Wasser-Sauerstoffatomen O(5) und O(6) je zweimal und O(7) einmal.

Die Sonderstellung von O(2) stimmt mit der Beobachtung überein, dass der Bindungsabstand P-O(2) geringfügig grösser ist als die drei übrigen P-O-Abstände (Tabelle 8). Auch von den Wasserstoffbrücken

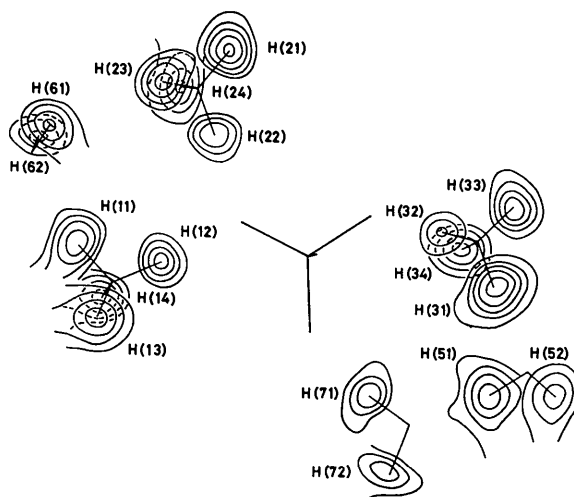


Fig. 3. Differenz-Fouriersynthese mit Wasserstoff-Maxima bei Blickrichtung gegen die positive y-Achse. Die Konturen beginnen bei 0,1 e.Å<sup>-3</sup> und besitzen auch dieses Inkrement. Im übrigen ist die Darstellung komplementär zu Fig. 2; die Schweratomstruktur ist durch Striche für die kovalenten Bindungen angedeutet.

Tabelle 10. Geometrie der Wasserstoffbrücken

Die Standardabweichungen betragen 0,002 bis 0,003 Å für D...A, 0,02 bis 0,03 Å für H...A und 2 bis 3° für Winkel D-H...A. D bezeichnet das Proton-Donoratom, A das Proton-Akzeptoratom.

D-H...A	A <sub>i</sub> in Punktlage			D...A	H...A	D-H...A
N(1)—H(11)···O(6)	x	y	z	2,908 Å	2,02 Å	168°
N(1)—H(12)···O(1)	x	y	z	2,804	1,85	174
N(1)—H(13)···O(3)	-x	½+y	½-z	2,767	1,75	173
N(1)—H(14)···O(4)	-x	y-½	½-z	2,777	1,88	167
N(2)—H(21)···O(4)	1+x	y	z	2,775	1,90	175
N(2)—H(22)···O(1)	x	y	z	2,781	1,90	159
N(2)—H(23)···O(3)	1-x	½+y	½-z	2,800	1,87	168
N(2)—H(24)···O(1)	1-x	y-½	½-z	2,794	1,84	177
N(3)—H(31)···O(5)	x	y	z	2,814	1,93	164
N(3)—H(32)···O(2)	x	y	z	2,847	1,93	168
N(3)—H(33)···O(6)	x	½-y	½+z	2,854	2,05	160
N(3)—H(34)···O(5)	-x	-y	1-z	2,897	2,00	155
O(5)—H(51)···O(71)	x	y	z	2,682	1,76	154
O(5)—H(51)···O(72)	x	y	z	2,607	1,64	164
O(5)—H(52)···O(2)	-x	1-y	1-z	2,787	1,88	171
O(6)—H(61)···O(3)	1-x	½+y	½-z	2,715	1,84	172
O(6)—H(62)···O(2)	1-x	y-½	½-z	2,738	1,93	171
O(71)—H(71)···O(4)	x	y	z	2,698	1,86	153
O(71)—H(72)···O(2)	1-x	y	z	2,825	1,94	162
O(72)—H(71)···O(4)	x	y	z	2,710	1,86	167
O(72)—H(72)···O(2)	1-x	y	z	2,731	1,94	155

der beiden Typen  $\text{OH}\cdots\text{O}$  und  $\text{NH}\cdots\text{O}-\text{P}$  sind die von O(2) akzeptierten jeweils die längsten (Tabelle 10). Auf die Sonderstellung von O(7) als einzigem Wasser-Sauerstoffatom mit nur drei statt vier Wasserstoffbrücken ist die Lagefehlordnung dieses Atoms zurückzuführen. Diese zeigte sich durch ein in  $y$ -Richtung langgestrecktes Maximum in den Fouriersynthesen. Die Verfeinerung von zwei Lagen für dieses Atom führte zu dem befriedigenden Bild statistisch halber Atome O(71) und O(72) mit einem gegenseitigen Ab-

stand von  $0,585 \text{ \AA}$  und etwas oberhalb und unterhalb der Ebene durch die drei Wasserstoffbrückenpartner O(2), O(4) und O(5) (Fig. 6 links oben).

Für die Darstellung einer Substanzprobe, die Ausföhrung diverser Photoarbeiten und eine Einführung in das Programm *ORTEP* (Johnson, 1965) danken die Autoren Herrn Dr H. Falius und Frau I. S. Brand (beide in Braunschweig) und Herrn Dr R. K. McMullan (jetzt in Madison, Wisconsin). Die Berechnungen zur Sammlung und Reduzierung der Daten erfolgten mit im wesentlichen eigenen Programmen im Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und alle übrigen Rechnungen mit dem System X-ray 63 (Stewart & High, 1965) im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeit in dankenswerter Weise gefördert.

### Literatur

- COLE, F. E. (1966). Dissertation, Washington State Univ.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBINSON, E. A. (1966). *Spectrochim. Acta*, **22**, 555.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 HUSE, Y. & IITAKA, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 498.  
 IITAKA, Y. & HUSE, Y. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 110.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 LIMINGA, R. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 1629.  
 LIMINGA, R. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2483.

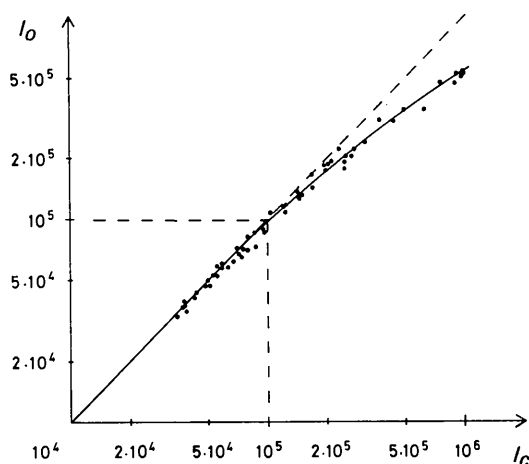


Fig. 4. Empirische Extinktionskorrektur. Die Punkte und die durch sie gelegte beste Kurve  $I_0 = f(I_c)$  stellen für die stärksten Reflexe die Übereinstimmung zwischen  $I_0$  und  $I_c$  dar. Alle Intensitäten  $I_0$  über  $10^5$  (relativ) wurden durch Multiplikation mit dem jeweils graphisch bestimmten Faktor  $I_c/I_0$  korrigiert.

Tabelle 11. Winkel zwischen kovalenten Bindungen und Wasserstoffbrücken und zwischen zwei Wasserstoffbrücken

Die Standardabweichungen betragen 1 bis  $2^\circ$ .

Winkel		Winkel	
P-O(1)···H(12)	123°	H(12)···O(1)···H(22)	102°
P-O(1)···H(22)	125	H(12)···O(1)···H(24)	83
P-O(1)···H(24)	121	H(22)···O(1)···H(24)	92
P-O(2)···H(32)	107	H(32)···O(2)···H(52)	82
P-O(2)···H(52)	114	H(32)···O(2)···H(62)	133
P-O(2)···H(62)	120	H(32)···O(2)···H(72)	83
P-O(2)···H(72)	117	H(52)···O(2)···H(62)	76
		H(52)···O(2)···H(72)	129
		H(62)···O(2)···H(72)	80
P-O(3)···H(13)	122	H(13)···O(3)···H(23)	92
P-O(3)···H(23)	116	H(13)···O(3)···H(61)	106
P-O(3)···H(61)	127	H(32)···O(3)···H(61)	81
P-O(4)···H(14)	123	H(14)···O(4)···H(21)	88
P-O(4)···H(21)	128	H(14)···O(4)···H(71)	92
P-O(4)···H(71)	125	H(21)···O(4)···H(71)	90
H(51)—O(5)···H(31)	107	H(61)—O(6)···H(11)	109
H(51)—O(5)···H(34)	93	H(61)—O(6)···H(33)	130
H(52)—O(5)···H(31)	131	H(62)—O(6)···H(11)	115
H(52)—O(5)···H(34)	118	H(62)—O(6)···H(33)	101
H(31)···O(5)···H(34)	104	H(11)···O(6)···H(33)	96
H(71)—O(71)···H(51)	106	H(71)—O(72)···H(51)	118
H(72)—O(71)···H(51)	109	H(72)—O(72)···H(51)	124



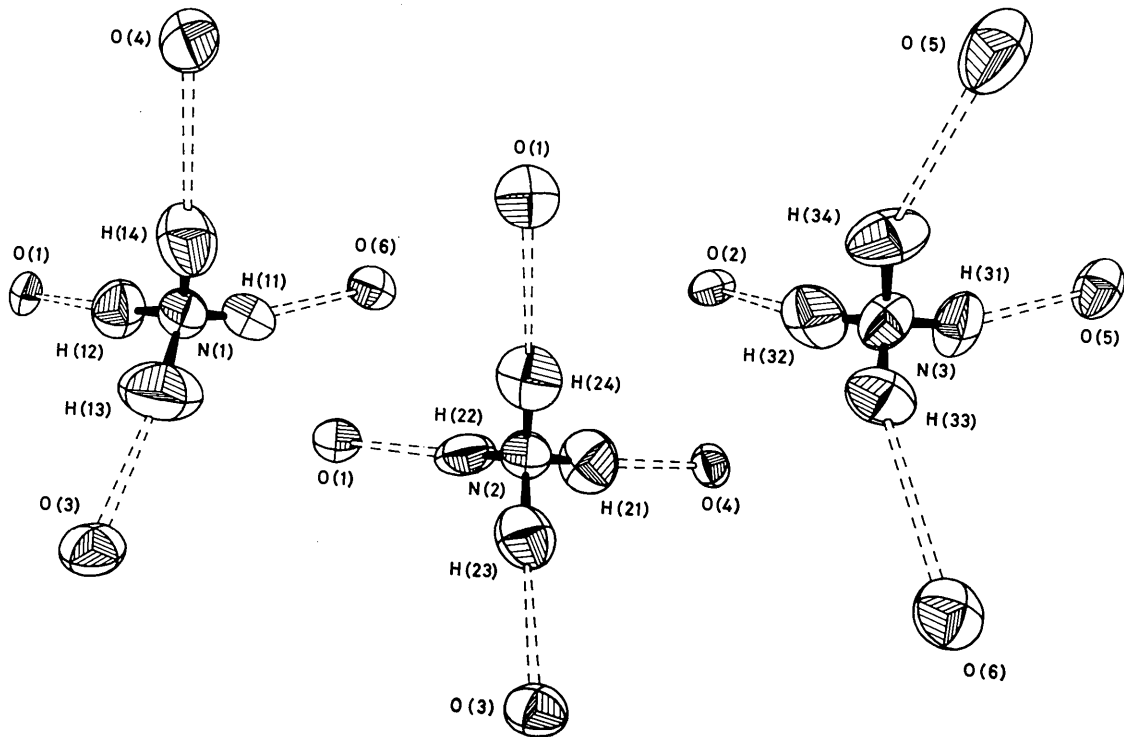


Fig. 5. Die drei Ammoniumionen mit ihren Wasserstoffbrückenpartnern. Die unterschiedlichen Projektionsrichtungen wurden so gewählt, dass die Atome möglichst wenig überlappen und innerhalb der Figur ungefähr vergleichbare Verhältnisse herrschen. Die relative Grösse der Schwingungsellipsoide entspricht 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

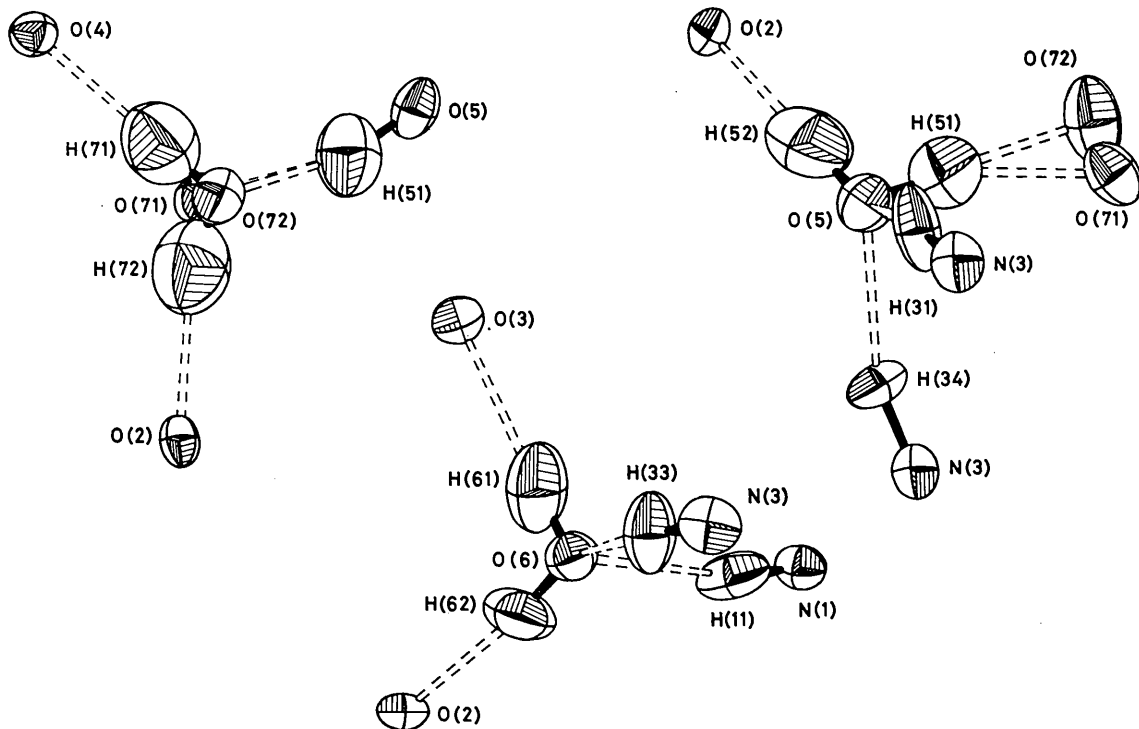


Fig. 6. Die drei Wassermoleküle mit ihren Wasserstoffbrückenpartnern. Im übrigen gilt der Text zu Fig. 5.

