

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

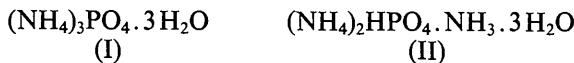
*Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland*

(Eingegangen am 7. November 1969)

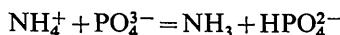
Triammonium orthophosphate trihydrate ($P2_1/c$; $a = 6.686$, $b = 6.218$, $c = 22.349 \text{ \AA}$; $\beta = 94.13^\circ$; $Z = 4$; final R value 3.1% with 1583 reflexions) is indeed $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and not $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The stoichiometric coexistence of NH_4^+ and 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 N···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 NH_4^+ -Ions als auch des 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 NH_4Cl -Lösung (1:8) vermischt; die Mischung wurde auf 60° erwärmt und mit zwei Volumina konzentrierter NH_3 -Lösung (Dichte ca. 0,90 g.cm⁻³), 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 θ , χ , φ von 21 Reflexen berechnet zu:

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

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

	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. Endgültige Ortskoordinaten der Wassstoffatome 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)

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)

Die Abmessungen des zur Sammlung der Intensitätsdaten verwendeten Kristalls betrugen 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 symmetriekäquivalenten Viertel der Grenzkugel ($\theta_{\max}=70^\circ$). 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 betrugen die R -Faktoren zwischen

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

	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_4 -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 Strukturfaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils I , $10F_0$ und $10F_c$. Reflexe mit Extinktionskorrektur sind mit einem E und nicht beobachtete Reflexe mit einem Stern markiert.

$-0,0,1$	26 163 161	6 165 11	-2,1,	23 129 -120	6 214 -216	21 126 119	22 36 -35	28 14 -16
2 236 -268	1,1,C,L	8 261 -138	1 247 -275	24 49 -46	1 74 76	22 51 -50	23 250 -246	21 16 17
4 151 -164	2 181 175	5 142 118	3 280 204	25 44 -41	2 20 -21	23 124 -3	24 28 -17	1,1,-
4 32 -28	2 626 451E 16	4 67 60	4 339 -331	3 44 -49	2 20 -21	23 124 -3	24 28 -17	1,1,-
2 626 451E 16	5 142 118	4 339 -331	5 89 -9	1 72 75	26 53 -51	6 54 56	5,2,1	
-7,0,1	4 47C -47E 11	5 58 -92	5 377 385	2,1,L	5 89 -9	1 72 75	1 37 46	
2 45 -48	61035 1084E 12	36 30	6 245 245	0 172 -178	6 78 -68	2 62 66	2 31 31	
4 235 -247	8 160 173	13 14 -13	1 197 185	1 150 -143	7 64 65	3 150 147	0 72 -74	3 103 97
4 132 -22	8 227 -226	14 164 -162	8 53 -53	2 253 -246	9 105 117	4 71 -65	1 253 257	4 16* 11
4 142 -12	12 158 -158	7 19 -6	9 465 -465	9 105 117	5 93 -93	1 253 257	5 293 -361	
16 147 -144	14 469 482	15 70 -6	11 164 -164	10 185 180	7 127 176	3 136 136	1 341 341	
12 21 -21	10 225 -224	-6,1,L	11 302 291	5 235 230	11 120 -119	7 217 -218	6 249 -272	7 205 210
14 25 -25	12 362 -372	2 88 -83	12 403 407	6 32 33	12 139 -144	8 128 -6	5 361 -351	8 43 42
2 237 225	1 93 -57	13 87 -87	8 576 582E	13 79 83	9 226 224	6 39 3	9 224 223	
-0,0,L	22 21 23	4 135 -138	16 269 -266	8 36 -36	14 39 -41	10 120 123	7 507 490E	10 68 -73
2 376 -370	24 100 -100	15 127 -127	9 137 -137	15 23 -18	10 103 108	8 467 -464	11 120 -120	
4 76 -64	26 100 100	7 37 -38	17 178 -178	16 97 98	9 59 -59	8 467 -464	9 33 36	
6 121 -126	12 187 -192	10 107 -107	11 363 -364	13 146 -133	10 141 -138	13 46* -53		
8 277 -270	2,0,L	8 32 -29	10 240 259	13 305 -259	7,1,L	14 30 -33	11 122 -140	14 52 -43
16 304 -295	2 90 -86	5 53 -52	19 142 -141	13 135 123	0 29 -23	15 210 212	12 172 173	19 175 175
12 168 -143	4 119 -76	16 265 -201	20 85 -83	13 394 -363	1 25 32	16 256 -263	13 39 4	16 20 18
14 341 -346	4 87 -82	11 155 -147	21 25 -25	53 95 -94	2 112 -114	17 205 204	14 53 -57	17 184 -182
16 32 -30	8 303 -303	12 153 -153	13 169 -169	11 170 111	3 87 89	18 36 -25	15 282 276	18 20 -28
10 174 -176	12 187 -192	10 107 -107	11 178 -178	12 177 -177	13 237 -243	16 190 -113	19 21 24	
12 453 -474	14 33 -33	22 168 -168	18 84 -84	9 29 -27	20 69 -68	17 111 -111		
12 206 -201	18 206 -201	19 50 -52	25 24 -24	19 99 -99	6 40 -43	21 51 -52	18 47 -49	6,1,1
2 132 -119	19 298 250	16 165 -165	26 26 -27	23 244 -242	7 105 -109	22 149 -151	18 153 -151	0 129 134
4 98 -56	9 80 -87	17 35 -31	21 79 79	8 148 -151	23 71 71	7 28 64	1 19 -14	
6 53 -57	20 177 -174	18 74 -70	-1,1,L	22 159 -159	13 9 229 -26	24 36 -38	21 90 86	2 52 -47
16 357 -364	22 164 -163	19 116 -115	1 218 -106	23 73 -69	16 36 41	22 18 -19	3 141 157	
12 248 -246	24 272 -249	-5,1,L	3 147 -137	25 31 -32	1 32 -35	2 242 -241	2 20 0	2,6* 12
14 112 -167	3,0,L	2 345 338	4 499 -492E	-7,2,L	2 361 307	25 32 -35	5 63 -63	
16 185 -185	5 302 -302	7 82 -79	5 367 324	3,1,L	2 109 -114	3 359 348	7 171 -171	
16 108 -163	2 593 -589E	4 56 -54	6 566 573E	3 324 326	3 88 -91	4 115 -119	2,2,L	6 83 82
26 12 -14	4 868 919E	5 41 -34	7 123 94	1 314 292	4 65 -60	5 273 -249	0 86 77	9 193 191
22 177 -181	6 183 -183	6 25 -25	8 178 -178	2 274 281	5 153 151	6 406 415	1 160 -174	16 58 53
16 182 -182	8 293 -294	9 125 -125	9 265 -265	1 271 271	2 282 282	3 125 125	4 118 -118	35 -35
-4,0,L	10 258 -237	8 421 426	10 189 -182	4 285 276	7 10 -18	8 25 -23	3 72 72	12 172 174
2 115 -119	12 110 -123	5 303 -303	11 147 -147	5 89 6	8 17 -16	9 38 -35	4 116 -114	13 41 -45
4 438 -458	12 239 -246	16 123 -123	12 181 -176	6 523 553	9 41 -41	10 78 -79	5 79 -69	14 119 -118
6 74 -79	16 232 -228	11 165 -165	9 163 -163	5 193 -160	10 181 -185	11 274 281	6 185 184	15 90 99
6 53 -65	18 195 -196	12 45 -45	16 267 266	8 103 -111	11 41 43	12 372 383	7 78 -80	
12 462 -455	18 212 -212	15 204 -204	15 249 -249	12 235 -235	13 126 113	8 56 64	7,2,L	
12 32 -39	22 14 -14	14 212 -207	22 111 -111	11 21 -14	13 10 -1	1 123 -123	0 21 -26	
14 466 -474	22 72 -72	15 126 -120	17 351 -361	10 71 -78	15 36 -36	10 309 -308	1 21 -59	
16 104 -165	16 131 -129	10 257 -268	12 259 -252	-6,2,L	16 59 -61	11 266 275	2 32 -33	
18 41 -47	4,0,L	17 109 -109	1 19 19	13 31 -33	2 47 -41	17 35 -37	12 98 -94	3 41 -43
20 241 -230	6 460 -467	16 171 -168	20 254 -253	14 51 -51	3 123 -122	18 122 -127	13 70 -69	4 150 -46
22 75 -79	20 250 -250	14 157 -155	21 161 -160	15 181 -182	4 118 -114	19 22 -25	20 27 -27	5 67 71
24 204 -263	4 19 -19	16 170 -170	17 170 -170	18 204 -204	5 20 -20	26 35 35	15 119 -127	6 58 53
16 291 -300	21 31 -31	23 159 -159	17 146 -147	16 129 -129	7 14 -14	1 149 -149	2 37 -37	
-3,0,L	4 480 -414	22 98 -12	24 26 -26	25 136 -136	10 72 -72	22 49 -49	17 84 -84	9 28 -21
2 102 -175	12 478 -503	19 83 -83	25 83 -83	19 89 -89	8 67 -69	23 119 120	16 84 -82	9 28 -21
4 325 -367	12 478 -503	21 41 -41	26 121 -123	21 47 -46	9 150 -140	24 36 -36	30 19 -19	9 10 40
6 626 -634E	14 45 -23	1 58 -47	21 44 -44	10 180 -180	16 55 -55	21 46 -50	-7,3,L	
16 132 -132	18 151 -163	2 417 -429	0,0,L	22 128 -121	11 119 113	21 46 -50		
16 234 -220	20 72 -77	4 62 -62	2 350 -307	24 52 -53	15 14 -17	-1,2,L	22 49 -4	2 71 -77
16 362 -369	22 115 -121	5 74 -69	3 473 -467E	14 20 -17	2 385 -365	24 63 -64	4 49 -46	
16 192 -58	6 32 -33	4 383 -386	4,1,L	15 135 -136	3 461 -501E	5 64 -79		
18 267 -266	5,0,L	7 181 -183	5 61 -66	8 292 -297	16 68 -63	4 137 -128	5,2,L	6 64 -64
20 205 -363	6 58 -56	8 387 -388	6 179 -179	1 5 -5	5 37 -380	0 445 452	7 159 150	
22 194 -152	12 136 -136	5 182 -182	7 342 -353	2 112 -103	18 2 -7	6 254 -247	1 39 -2	8 119 -118
24 2 -10	4 43 -43	9 105 -105	9 115 -115	10 130 -130	6 411 -436	3 107 -102	9 121 -129	
6 476 -500	11 351 -353	9 125 -125	4 275 -275	-5,2,L	8 433 -446	4 444 -444	10 146 -138	
-2,0,L	8 113 -113	12 339 -342	10 302 -296	3 228 -226	2 129 -127	9 39 -46	4 166 -153	
2 206 -188	10 408 -416	12 316 -316	11 81 -81	6 255 -251	3 86 -88	10 186 -181	5 385 -384	-6,1,1
4 561 -564E	12 100 -95	14 257 -266	12 442 -445	7 75 -70	4 30 -29	11 452 -466	58 -50	2 28 -21
6 224 -224	12 211 -211	15 88 -85	18 242 -250	6 351 -358	5 180 -187	12 163 -165	7 56 -51	3 110 -104
16 190 -185	12 165 -165	19 191 -191	19 210 -210	6 315 -315	3 181 -181	13 31 -33	8 72 -66	4 132 -136
16 150 -157	18 96 -98	17 27 -27	24 157 -191	10 240 -239	7 312 -328	19 5 -5	10 159 -159	
12 225 -216	20 143 -141	18 31 -31	19 178 -178	16 247 -251	8 50 -51	15 97 -102	16 149 -149	
14 463 -473	19 23 -27	17 154 -152	12 138 -136	9 179 -176	16 76 -78	11 35 -37	7 179 -173	
16 65 -70	6,0,L	22 22 -22	18 155 -153	17 78 -80	10 187 -180	17 152 -153	12 37 -36	8 26 -20
18 119 -8	6 162 -212	21 -51	19 215 -215	15 216 -219	11 268 -268	18 149 -155	13 54 -53	9 58 -52
26 35 -36	16 163 -163	22 56 -56	20 263 -263	19 61 -59	12 81 -81	19 316 -321	14 78 -81	10 130 -133
24 54 -58	3 262 -262	13 118 -118	21 131 -131	17 53 -53	10 59 -58	12 232 -225	15 11 -11	-1
24 226 -226	12 279 -274	22 142 -142	22 88 -87	18 61 -61	14 41 -39	19 92 -90	10 135 -134	
24 226 -226	12 279 -274	23 70 -76	16 185 -189	19 45 -49	15 42 -52	22 138 -146	17 128 -121	13 149 -143
12 130 -136	1 377 -379	25 78 -79	7 29 -28	16 30 -29	15 42 -52	16 128 -121	13 149 -143	
-1,0,L	1 377 -379	25 78 -79	7 29 -28	16 44 -46	16 30 -29	23 171 -169	14 136 -132	14 74 -71
2 755 -812E	12 62 -65	2 72 -69	25 149 -145	21 178 -176	18 66 -61	25 82 -84	20 71 -68	16 119 -116
4 455 -456	10 111 -113	3 446 -446	22 177 -177	19 51 -54	26 66 -68	21 167 -166		
4 118 -107E	7,0,L	5 249 -281	0 111 -111	22 174 -174	20 44 -43	22 189 -187	-5,3,L	
161059-164E	0 63 -61	6 342 -338	1 465 -465	5,1,L	21 32 -33	0 62,2 -87	3 160 -153	
12 295 -306	2 113 -113	7 166 -165	2 360 -356	1 119 -5	-4,2,L	2 598 -598E	4,1,2,L	4 196 -197
14 288 -291	4 163 -163	6 356 -354	3 85 -85	2 235 -235	1 98 -92	11132424E 0 88 51	5 30 -36	
16 172 -185	6 124 -128	5 193 -199	4 308 -318	3 626 -264	2 173 -169	3 143 -139	1 231 230	6 163 -164
14 422 -434	8 85 -86	16 233 -233	4 413 -413	4 245 -239	3 192 -194	4 405 -465	2 112 108	7 143 -135
26 256 -257	10 43 -43	11 157 -157	9 115 -115	5 131 -131	4 257 -257	3 65 -67	2 205 -211	2 21 -21
22 256 -249	12 64 -75	12 253 -253	7 355 -355	2 230 -234	5 6 -61	4 155 -155</td		

Tabelle 5 (*Fort.*)

4	3	1	12	77	76	12	24	63	-2+1,L	9	197	-195	6	224	-226	3	59	-14	8	23	15	494					
5	6	1	11	157	14	16	17	100	1,140	10	236	239	9	10	11	6	66	9	45	46	2	53	-55				
5	6	2	12	218	-216	15	105	123	2,362	-193	11	154	-158	19	73	73	5	137	-132	10	37	35	1,176	175			
6	2	2	273	213	135	-125	16	51	-53	3	79	7	12	194	193	4	14	-15	0	16	-18	0	109	-108			
7	9	7	4	317	318	12	82	-81	4	231	-235	13	43	41	-4+5,L	7	57	-55	6,65,L	3	107	-110	2	109	-108		
8	162	14	13	15	7	-12	16	43	-47	5	165	146	14	240	-251	2	236	235	8	286	-401	0	149	153			
9	135	126	16	15	25	21	15	13	19	6	251	294	15	46	4	3	10	9	37	32	1	79	-5				
10	85	8	17	180	105	20	147	168	7	16	16	14*	4	46	67	16	15	48	2	0	24	2	6	197	-165		
11	10	10	14	14	14	14	14	14	14	8	346	346	14	346	346	9	24	24	12	165	157	-4,+6,L	8	44	-46		
12	423	-35	18	18	18	18	18	18	18	9	116	-126	18	106	189	2	165	157	12	165	157	0	44	-46			
13	175	171	20	165	164	6	61	61	10	11*	15	19	53	-51	-5+5,L	13	131	-127	1	61	62	7	164	156			
14	121	124	21	75	75	1	155	-153	11	29	-33	20	154	-154	2	174	-167	14	140	-136	2	78	70	10	79	-78	
15	16	-9	2	2	2	2	2	2	2	246	253	12	239	245	2	3	59	103	15	41	-46	3	169	-172	11	245	-251
16	15	23	51	50	3	132	134	13	13	35	-35	22	60	-61	4	176	175	16	101	-104	4	159	-142	11	131	-133	
17	138	13	29	24	169	-165	4	131	-131	142	162	-203	5	166	166	3	156	157	15	15	15	30	29	13	89	88	
18	11	14	14	14	14	14	14	14	14	3	30	35	14	30	35	2	241	241	18	241	241	1	110	-7			
19	11	14	14	14	14	14	14	14	14	6	173	-172	16	211	-216	0	356	365	7	70	73	19	41	-63			
20	62	43	6	53	52	-606,E	6	173	-69	-6	17	171	-165	1	89	84	8	72	-73	10	25	-11	8	38	37		
21	75	-79	19	61	61	-73	6	205	210	16	366	374	2	350	-356	9	81	83	9	29	-31	0	34	-33			
22	115	116	2	316	319	5	209	-16	19	9*	4	30	80	-82	19	25	27	1,5,L	10	19	21	1	138	135			
-3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	20	-17	16	56	-47	4	21	18	11	14	-14	0	197	200				
4	256	256	256	256	256	256	256	256	256	256	256	256	256	256	256	6	508	538	13	4	-4	1	254	254			
5	146	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	149	3	155	151	2	92	92	5	192	-191			
6	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	8	86	89	1	4+5,L	4	260	-265	4	149	-148	
7	155	151	8	318	314	15	177	130	2	66	-65	9	151	153	1	152	-148	5	210	204	7	71	71				
8	275	272	92	302	296	14	118	117	1	86	-84	8	90	1	87	1	214	175	6	432	452	5	164	-166			
9	152	-156	10	119	114	17	63	67	4	180	-183	11	184	-186	3	120	120	7	135	-134	6	9	65	71			
10	46	40	110	157	157	157	157	157	157	5	126	126	126	126	126	9	52	53	7	172	170	10	19	19			
11	285	-257	12	34	-32	6	34,L	6	266	206	13	75	74	5	39	40	9	55	-52	2	254	254	3	212	216		
12	95	-95	11	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117	117		
13	56	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55		
14	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55		
15	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55		
16	125	-126	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12		
17	125	-126	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12	16	12		
18	175	-178	18	219	-223	5	49	-47	12	175	18	18	19	18	19	18	19	18	19	18	19	18	19	18	19		
19	78	-71	19	125	-120	6	75	-76	13	19	18	19	18	20	19	18	19	18	19	18	19	18	19	18	19		
20	65	20	30	36	-17	13	53	-53	14	222	216	22	21	14	14	14	120	-127	13	121	-127	13	121	-127			
21	95	-95	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14		
22	105	-55	22	131	132	9	24	-27	16	159	-166	3	34,L	34,L	15	47	48	19	169	-108	3	27	-23	6	76	76	
23	165	123	16	172	167	16	133	137	17	5*	3	343	343	16	166	-170	4	59	60	7	38	32	3	156	158		
24	44	-47	24	83	-85	11	127	127	18	68	-70	12	260	266	2	255	-251	1	60	-38	1	124	128	2	25	27	
25	95	-58	12	126	-108	10	141	-144	2	172	175	-3+5,L	0	335	335	6	73	-69	1	124	-127	1	123	127			
26	41	43	13	13	13	13	58	-59	20	185	196	3	59	62	1	28	-24	1	27	-26	7	152	154	-3,+7,L	5	195	195
27	70	7	3	258	-256	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2	-2		
-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3	-3		
1	316	416	318	321	1	64	61	61	61	-1+4,L	7	43	43	5	141	149	7	123	-220	5	216	-277	2	274	274		
2	266	-277	4	60	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	6	188	191	12	32	-34	2	274	-277		
3	252	-255	4	141	-128	3	125	-132	2	302	301	9	308	80	7	32	-29	7	61	63	13	52	53	1	188	-187	
4	136	-136	6	214	-212	4	66	-63	3	110	108	12	10	120	-121	12	192	192	8	279	289	15	227	-217			
5	216	-216	7	66	68	6	174	-172	17	174	172	3	169	169	5	165	-182	15	185	-182	15	185	-182	15	185	-182	
6	302	-227	5	220	-225	2	154	-154	17	154	154	3	155	155	13	154	-154	17	154	-154	17	154	-154	17	154	-154	
7	246	-247	2	109	105	15	126	124	17	85	-85	7	20	17	7	143	146	17	4	27	-25	1	212	-215			
8	151	-151	1	126	126	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16		
9	245	-248	13	64	65	65	165	167	18	357	356	6	161	-157	-1+5,L	1	202	-206	1	302	-306	13	186	181			
10	124	-124	17	48	48	17	110	101	1	23	-22	1	55	49	1	27	27	12	97	95	7	77	77				
11	91	50	50	55	-59	55	123	-43*	2	102	-101	2	142	-143	2	91	91	13	155	-151	2	89	-89				
12	164	164	16	210	-221	-4+4,L	13	0*	3	32	-25	3	33	27	3	35	34	14	1	5	133	-17	19	15	15		
13	55	54	54	175	-169	11	162	116	12	79	-76	4	204	202	4	63	62	4	193	192	15	15	16	16	16		
14	166	-166	12	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	5	132	-126	16	4	163	-162	16	16	16	
15	66	66	7	20	109	105	15	126	124	17	85	-85	7	20	17	7	143	146	7	46	-50	1,6,L	17	75	75		
16	125	-126	12	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21		
17	77	76	22	65	-66	6	38	42	19	75	72	9	16	-16	9	47	49	9	92	97	1	39	-33	9	61	55	
18																											

ordnung ergab mit anisotropen thermischen Parametern einen R -Faktor von 7,7% und die in Fig. 2 gezeigte Elektronendichtheverteilung.

Mit der Differenz-Fourier-Technik konnten hierzu die Positionen der 18 unabhängigen Wasserstoffatome gefunden werden (Fig. 3). Die Einbeziehung ihrer zunächst konstant gehaltenen Streubeuräge in eine weitere Verfeinerung der Schweratome reduzierte den *R*-Faktor auf 4,9% und nach der Entfernung von fünf Reflexen mit stark asymmetrischen Impulszahlen auf

den Flankenstrecken und einer empirischen Extinktionskorrektur der 31 stärksten Intensitäten (Fig. 4) auf 3,6%. Eine isotrope Verfeinerung der Wasserstoffatome ergab 3,4% und eine abschliessende anisotrope Verfeinerung aller Atome gleichzeitig 3,1% für die verbliebenen 1583 beobachteten Reflexe und 3,3% bei Einschluss auch der 149 nicht beobachteten Reflexe.

Für die abschliessende Verfeinerung wurde wegen der hohen Zahl der zu variiierenden Parameter (271)

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. 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
Mittelwert N—H	0,93	0,95	H(31)-N(3)-H(32)	111
			H(31)-N(3)-H(33)	109
			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 H—O—H	103
O(72)-H(71)	0,87	0,89		
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 P—O	1,536	1,546	O(3)-P—O(4)	109,8
			Mittelwert O—P—O	109,5

Tabelle 9. Phosphor-Sauerstoffbindungsabstände (\AA) ausgewählter Kristallstrukturen mit Molekülen bzw. Ionen $\text{H}_n\text{PO}_4^{3-n-}$ ($n=1,2,3$)

Substanz	$d(\text{P}-\text{O}$ bzw. $\text{P}-\text{OH}^*)$	$\langle \sigma(d) \rangle$	$\langle \sigma(d') \rangle$	$\langle d \rangle$	Korrektur	Literatur
H_3PO_4	1,496	1,545*	1,545*	1,548*	0,003	(a)
$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,503 1,477	1,554* 1,542*	1,545* 1,557*	1,561* 1,554*	0,005	(b)
$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,483 1,503	1,551* 1,566*	1,564* 1,557*	1,555* 1,557*	0,006	(c)
$\text{N}_2\text{H}_6(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1,513	1,521	1,571*	1,580*	0,003	(d)
$\text{N}_2\text{H}_5\text{H}_2\text{PO}_4$	1,505	1,506	1,550*	1,573*	0,005	(e)
$\text{C}_5\text{N}_5\text{H}_{11}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,500	(Mittelwerte)	1,562*	1,588*	0,002	(f)
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,500	1,542	1,545	1,589*	0,002	(g)
$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,517	1,518	1,529	1,589*	0,005	(h)
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_3)_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,508 1,502 1,514	1,525 1,513 1,516	1,534 1,522 1,531	1,564* 1,559* 1,603*	0,009	(i)
					1,536	(j)

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 unabhäng-

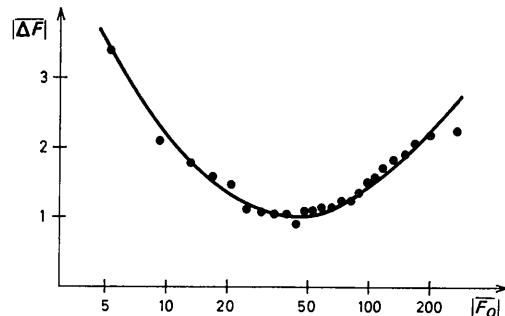


Fig. 1. Mittlere Abweichung der Dreifachbeobachtungen vom Mittelwert in Abhängigkeit von der Grösse des Mittelwertes. Die 30 kleinsten und 30 grössten $|F_o|$ -Werte wurden nicht berücksichtigt; die übrigen 1500 ergaben bei Zusammenfassung in Gruppen zu je 60 nach ansteigendem $|F_o|$ und bei gruppenweiser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

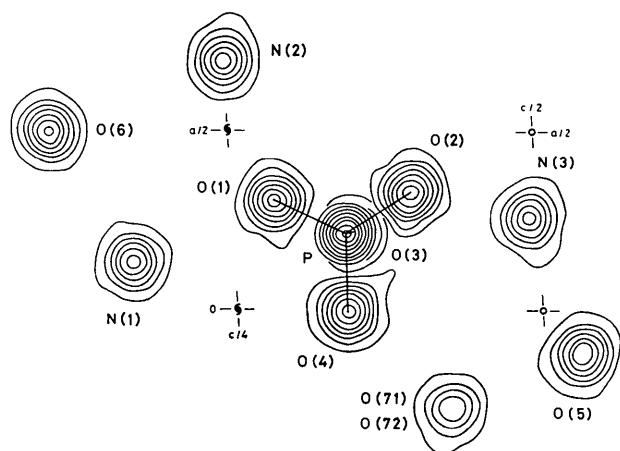


Fig. 2. ElektronendichteVerteilung der schweren Atome bei Blickrichtung gegen die positive y -Achse. Die Konturen beginnen bei $1 \text{ e.} \text{\AA}^{-3}$, das Inkrement beträgt $5 \text{ e.} \text{\AA}^{-3}$ für das Phosphoratom und $2 \text{ e.} \text{\AA}^{-3}$ für alle übrigen Atome. Wegen der 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_4^{3-} -Gruppe als PO_4^{2-} -Ion anzeigen und die Möglichkeit eines HPO_4^{2-} -Ions ausschliessen.

Nach den in Tabelle 9 zusammengestellten Literaturdaten ist nämlich die Bindung P-OH in allen Spezies aus der Reihe $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)}(n=1, 2, 3)$ 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_4^{3-} im $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Whitaker, 1965) gut überein. Auf die angenäherte Konstanz dieses Mittelwertes von H_3PO_4 bis PO_4^{3-} 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 Wassersauerstoffatomen 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

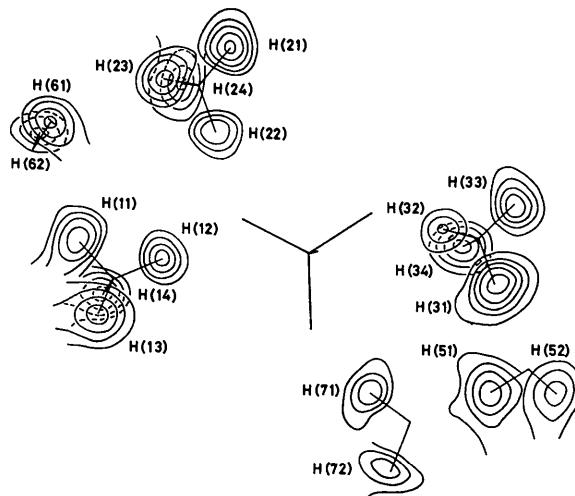


Fig. 3. Differenz-Fouriersynthese mit Wasserstoff-Maxima bei Blickrichtung gegen die positive y -Achse. Die Konturen beginnen bei 0,1 e. \AA^{-3} und besitzen auch dieses Inkrement. Im übrigen ist die Darstellung komplementär zu Fig. 2; die Schweratomstruktur ist durch Striche für die kovalenten Bindungen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

Tabelle 10. Geometrie der Wasserstoffbrücken

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

$D-H \cdots A$	A in Punktlage	$D \cdots A$	$H \cdots A$	$D-H \cdots A$
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 OH \cdots O und NH \cdots O-P sind die von O(2) akzeptierten jeweils die längsten (Tabelle 10). Auf die Sonderstellung von O(7) als einzigm Wasserstoffatom 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 Å und etwas oberhalb und unterhalb der Ebene durch die drei Wasserstoffbrückenpartner O(2), O(4) und O(5) (Fig. 6 links oben).

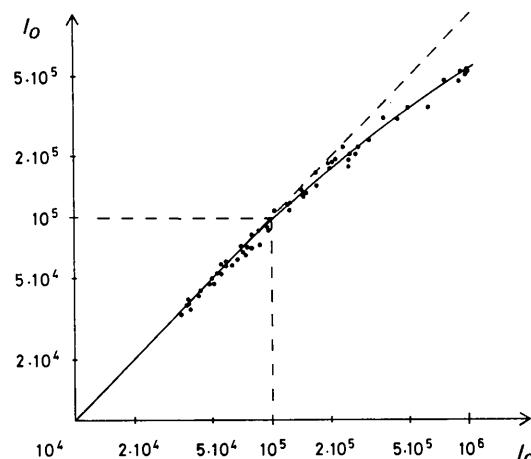


Fig. 4. Empirische Extinktionskorrektur. Die Punkte und die durch sie gelegte beste Kurve $I_o = f(I_c)$ stellen für die stärksten Reflexe die Übereinstimmung zwischen I_o und I_c dar. Alle Intensitäten I_o über 10^5 (relativ) wurden durch Multiplikation mit dem jeweils graphisch bestimmten Faktor I_c/I_o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

Für die Darstellung einer Substanzprobe, die Ausführung 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. B* **25**, 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.

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

Die Standardabweichungen betragen 1 bis 2°.

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

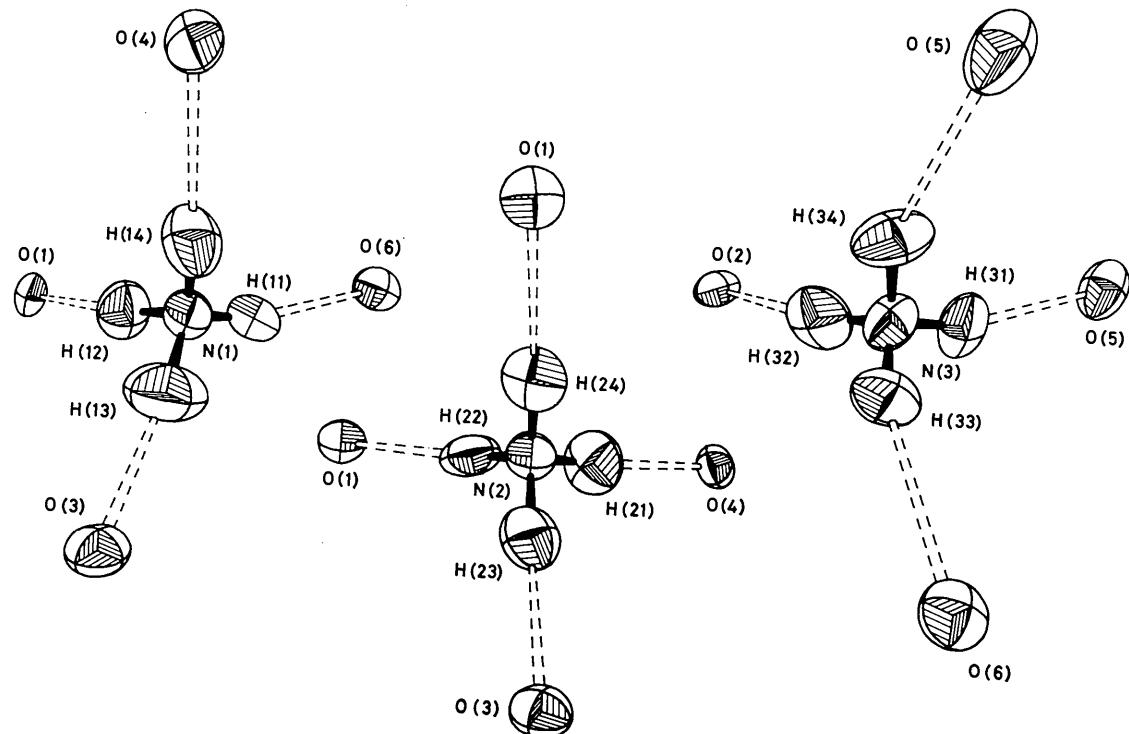


Fig. 5. Die drei Ammoniumionen mit ihren Wasserstoffbrückenpartnern. Die unterschiedlichen Projektionsrichtungen wurden so gewählt, dass die Atome möglichst wenig überlappen und innerhalb der Figur ungefähr vergleichbare Verhältnisse herrschen. Die relative Grösse der Schwingungsellipsoide entspricht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

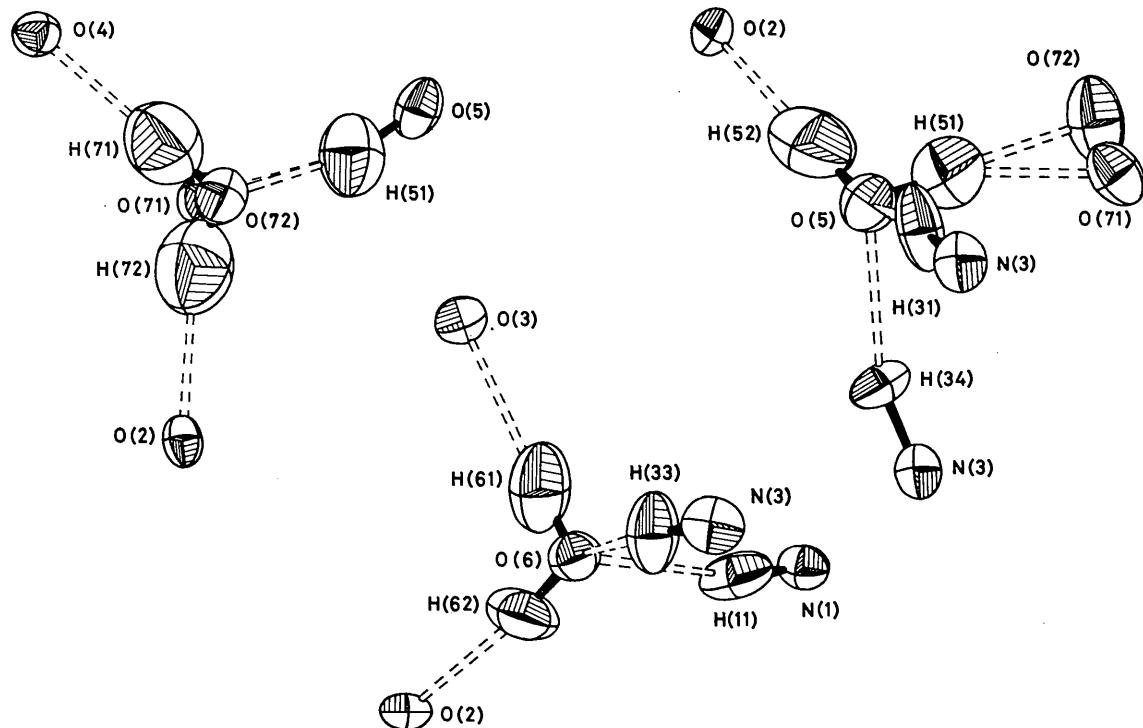


Fig. 6. Die drei Wassermoleküle mit ihren Wasserstoffbrückenpartnern. Im übrigen gilt der Text zu Fig. 5.

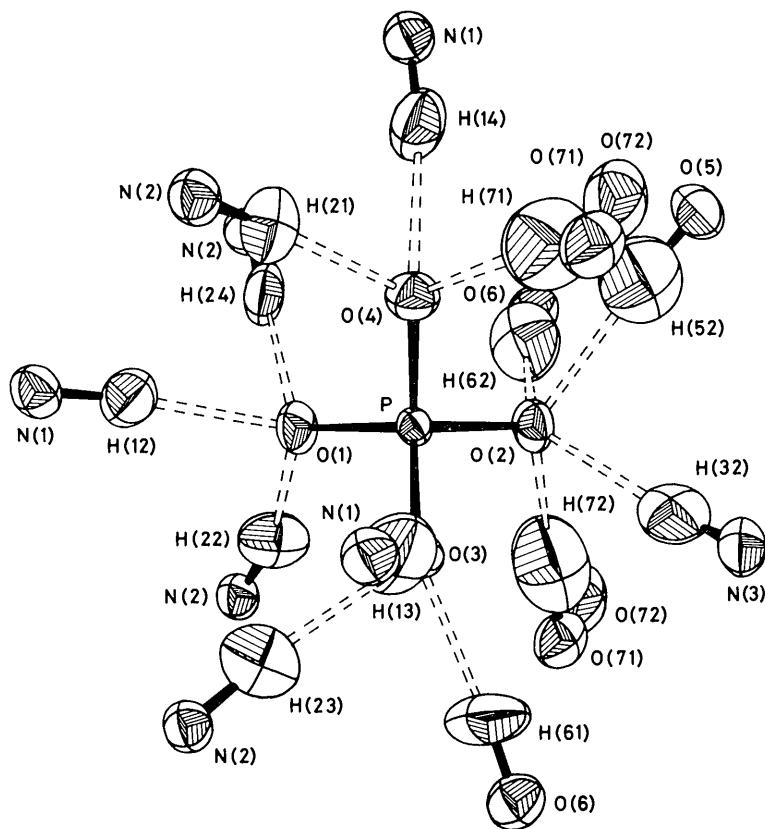


Fig. 7. Das Phosphation mit seinen Wasserstoffbrückenpartnern. Im übrigen gilt der Text zu Fig. 5.

- MIGHELL, A. D., SMITH, J. P. & BROWN, W. E. (1969). *Acta Cryst. B* **25**, 776.
- MOOTZ, D., ALtenburg, H., FAYOS, J. & WUNDERLICH, H. (1969). *Acta Cryst. A* **25**, S105.
- MOOTZ, D. & GOLDMANN, J. (1969). *Z. anorg. allg. Chem.* **368**, 231.
- SCHOTTLÄNDER, P. (1894). *Z. anorg. Chem.* **7**, 343.
- 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.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, a Practical Guide*, p. 456. New York: Macmillan.
- SUTOR, D. J. (1967). *Acta Cryst. B* **23**, 418.
- VEIDIS, M. V. & PALENIK, G. J. (1969). *Chem. Comm.* p. 196.
- WHITAKER, A. (1965). Dissertation, Univ. of London.
- WUNDERLICH, H. (1969). Dissertation, Technische Univ. Braunschweig.