

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17.  
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). In *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.  
 DOMENICANO, A., SPAGNA, R. & VACIAGO, A. (1969). *Rend. Accad. Lincei*, **VIII**, 47, 331.  
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.  
 HAMILTON, W. C. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S172.  
 HAMILTON, W. C., ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1965).  
*Acta Cryst.* **18**, 129.  
 IBERS, J. A. & HAMILTON, W. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 781.  
 MASON, R. & ROBERTSON, G. B. (1969). *J. Chem. Soc.* p. 492.  
 PHILLIPS, D. C. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 746.  
 SPAGNA, R., VENANZI, L. M. & ZAMBONELLI, L. (1970a).  
*Inorg. Chim. Acta*, **4**, 283.  
 SPAGNA, R., VENANZI, L. M. & ZAMBONELLI, L. (1970b).  
*Inorg. Chim. Acta*, **4**, 475.

*Acta Cryst.* (1971), **B27**, 740

## Die Kristallstrukturen von $K_4(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O$ und $Cs_4(PO_2NH)_4 \cdot 6H_2O$ und die Konformationsisomerie des ringförmigen Anions $(PO_2NH)_4^+$

von BERNHARD BERKING\* UND DIETRICH MOOTZ

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

(Eingegangen am 9. April 1970)

The crystal structures of potassium tetrametaphosphimate tetrahydrate  $[K_4(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O; P2_1/c; a=6.786, b=10.371, c=14.335 \text{ \AA}; \beta=57.91^\circ; Z=2]$  and caesium tetrametaphosphimate hexahydrate  $[Cs_4(PO_2NH)_4 \cdot 6H_2O; P4_2/nmc; a=9.693, c=11.306 \text{ \AA}; Z=2]$  were determined from three-dimensional X-ray diffraction intensities measured on an automatic diffractometer. The refinement yielded  $R$  values of 0.040 for the potassium salt and 0.055 for the caesium salt (1517 and 489 observed reflexions, respectively). The most interesting feature of the structures is the conformational isomerism of the anionic eight-membered P-N ring derived earlier from crystal vibrational spectra by Steger & Lunkwitz. In good agreement with their conclusions the ring in the potassium salt displays a chair form with almost  $2/m$  symmetry and two opposite phosphorus atoms on the pseudo mirror plane. On the other hand the ring symmetry in the caesium salt is  $42m$  (mirror planes through nitrogen atoms) and thus higher than  $\bar{4}$  as derived from the spectra. The conformation is a saddle form.

Nach einer schwingungsspektroskopischen Analyse kristalliner Alkalialze der Tetrametaphosphimsäure,  $H_4(PO_2NH)_4$ , nimmt der achtgliedrige P-N-Ring in unklarer Abhängigkeit vom Kation und der Hydratationszahl zwei verschiedene Konformationen an (Steger & Lunkwitz, 1969). Die eine ist eine Sesselform der Punktgruppe  $2/m$  mit der Spiegelebene durch zwei im Ring gegenüberliegende Phosphoratome, die andere eine Sattelform der Punktgruppe  $\bar{4}$ , die vom Anion auch in wässriger Lösung bevorzugt wird.

Zur Prüfung dieser Aussagen und weiteren Untersuchung der Konformationsisomerie wurden die Kristallstrukturen von Kalium-tetrametaphosphimat-tetrahydrat,  $K_4(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O$ , und Caesium-tetrametaphosphimat-hexahydrat,  $Cs_4(PO_2NH)_4 \cdot 6H_2O$ , als bezeichnete Vertreter der Sessel- bzw. Sattelform bestimmt. Diese Strukturanalysen und ihre Ergebnisse werden nach zwei Kurzmitteilungen an anderen Stellen (Mootz & Berking, 1970; Berking & Mootz, 1970) im folgenden ausführlich beschrieben.

An Kristallstrukturen verwandter Substanzen wurden bisher die des Tetrametaphosphimsäure-dihydriats,

$H_4(PO_2NH)_4 \cdot 2H_2O$ , (Michelsen, Olthof & Vos, 1965: Punktgruppe des Rings exakt 2, angenähert 4, Wannenform) sowie des Natrium-trimetaphosphimat-tetrahydrats,  $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ , aufgeklärt (Olthof, Michelsen & Vos, 1965: Ring in allgemeiner Lage, Sesselform).

### Experimentelles und kristallographische Daten

Beide Salze bilden beim Eindunsten reiner wässriger Lösungen grosse farblose Kristalle (Lunkwitz & Steger, 1968). Die Raumgruppen wurden mit Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen, die Gitterkonstanten diffraktometrisch und die Dichten durch Flotation bestimmt:

$K_4(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O$	$Cs_4(PO_2NH)_4 \cdot 6H_2O$
Raumgruppe: $P2_1/c$	Raumgruppe: $P4_2/nmc$
$a=6.786 (2) \text{ \AA}$	$a=9.693 (3) \text{ \AA}$
$b=10.371 (3) \text{ \AA}$	$c=11.306 (4) \text{ \AA}$
$c=14.335 (4) \text{ \AA}$	$\beta=57.91 (2)^\circ$
$V=854.7 \text{ \AA}^3$	$V=1062.3 \text{ \AA}^3$
$M=540.4 \text{ g. Mol}^{-1}$	$M=951.7 \text{ g. Mol}^{-1}$
$D_m=2.09 \text{ g. cm}^{-3}$	$D_m=2.97 \text{ g. cm}^{-3}$

\* Gegenwärtige Anschrift: Crystallography Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213, U.S.A.

$Z=2$  (1,99);  
 $F(000)=544.$

$Z=2$  (1,99);  
 $F(000)=872.$

Hiernach besetzen die Anionen spezielle Positionen mit der Punktsymmetrie  $\bar{1}$  im Kaliumsalz und  $\bar{4}2m$  im Caesiumsalz.

Die Reflexintensitäten beider Salze wurden an sehr kleinen Kriställchen (keine Dimension grösser als ca. 0,1 mm) auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) mit Cu- $K\alpha$ -Strahlung im  $\theta:2\theta$ -Betrieb gemessen. Nach der Datenreduktion (ohne Absorptionskorrektur) resultierten für das Kaliumsalz 1579 (davon 62 als nicht beobachtet eingestufte) und für das Caesiumsalz 569 (davon 80 nicht beobachtete) unabhängige Strukturamplituden.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Beide Strukturen wurden mit der Schweratommethode bestimmt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Im Falle des Kaliumsalzes konnten die Wasserstoffatome durch eine Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden. Die abschliessende anisotrope Verfeinerung aller Atome ergab  $R$ -Faktoren von 0,040 (nur beobachtete Reflexe) bzw. 0,041 (alle Reflexe) für das Kaliumsalz und von 0,055 bzw. 0,058 für das Caesiumsalz. Die endgültigen Atomparameter stehen in den Tabellen 1 und 2. Wahrscheinlich wegen der unterlassenen Absorptionskorrektur wurden die thermischen Parameter vieler Atome nicht positiv definit. Ihre Tabellierung beschränkt sich daher auf die schweren Atome des Kaliumsalzes, wo dieser Effekt nur bei den beiden Phosphoratomen auftritt.

Tabelle 1. Die Atomparameter des Kaliumsalzes

Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf den letzten angegebenen Stellenwert. Mit den  $B_{ij}$ -Werten lautet der Ausdruck für den Temperaturfaktor:

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

Die Standardabweichungen der  $B_{ij}$  betragen durchschnittlich  $0,03 \text{ \AA}^2$ . Das zentrosymmetrische Anion liegt mit seinem Mittelpunkt im Ursprung.

	$x$	$y$	$z$
K(1)	-0,2373 (1)	-0,1772 (1)	-0,2890 (1)
K(2)	-0,1860 (1)	-0,1621 (1)	0,4326 (1)
P(1)	-0,1124 (1)	0,0263 (1)	0,1825 (1)
P(2)	-0,2461 (1)	0,1230 (1)	0,0223 (1)

Tabelle 2. Die Atomparameter des Caesiumsalzes

Der Mittelpunkt des Anions mit der Punktsymmetrie  $\bar{4}2m$  liegt im Ursprung;  $-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}$  von einem Symmetriezentrum.

	Punktlage	Punktsymmetrie	Gewicht
Cs	8(g)	$m$	0,5
P	8(f)	2	0,5
O	16(h)	1	1,0
O(1)	4(d)	$mm$	0,25
O(2)	8(g)	$m$	0,5
N	8(g)	$m$	0,5

Tabelle 1 (Fort.)

	$x$	$y$	$z$
O(11)	-0,0751 (3)	0,1545 (2)	0,2186 (2)
O(12)	-0,2293 (3)	-0,0760 (2)	0,2693 (1)
O(21)	-0,0700 (3)	0,2266 (2)	-0,0064 (1)
O(22)	-0,4877 (3)	0,1612 (2)	0,0527 (1)
O(3)	-0,2875 (5)	0,0327 (2)	-0,4116 (3)
O(4)	-0,4731 (5)	0,2123 (3)	-0,1456 (3)
N(1)	-0,1532 (4)	0,0211 (3)	-0,0824 (2)
N(2)	-0,2813 (4)	0,0384 (2)	0,1302 (2)
H(1)	-0,250 (12)	-0,027 (3)	-0,073 (3)
H(2)	-0,359 (5)	-0,044 (4)	0,140 (3)
H(31)	-0,268 (11)	0,094 (6)	-0,447 (4)
H(32)	-0,432 (9)	0,042 (5)	-0,376 (5)
H(41)	-0,470 (7)	0,184 (4)	-0,093 (4)
H(42)	-0,355 (10)	0,258 (9)	-0,185 (4)
	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$
K(1)	1,56	1,25	0,73
K(2)	2,17	1,35	1,13
P(1)	0,67	0,51	0,10
P(2)	0,55	0,37	0,20
O(11)	1,39	1,15	0,90
O(12)	1,53	1,28	0,64
O(21)	1,25	0,76	0,82
O(22)	0,78	1,20	0,85
O(3)	2,16	1,36	2,33
O(4)	1,81	2,70	2,04
N(1)	0,86	0,98	0,69
N(2)	1,04	0,87	0,75
			$B_{12}$
			$B_{13}$
			$B_{23}$
			-0,75
			-0,22
			-1,32
			-0,14
			-0,34
			-0,08
			-0,34
			-0,03
			-0,74
			-0,49
			-0,66
			0,46
			-0,72
			0,15
			-0,57
			-0,14
			-0,49
			0,24
			-1,50
			1,10
			-0,46
			-0,34
			-0,81
			0,36

Tabelle 3 enthält die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren des Kaliumsalzes; eine entsprechende Tabelle für das Caesiumsalz kann von den Autoren angefordert werden. Die Fig. 1 und 2 zeigen bei Blickrichtung jeweils parallel zu den Hauptsymmetriearchsen eine Formeleinheit beider Salze mit den Elektronendichte-Maxima der unabhängigen Atome und dem grössten Teil der Bindungsparameter sowie zwei perspektivische Ansichten des P-N-Rings.

### Ergebnisse und Diskussion

Eine vollständige Angabe der Bindungslängen und Bindungswinkel beider Anionen findet sich in Tabelle 4. Chemisch äquivalente Abstände und Winkel im Kaliumsalz weisen bis auf die zum Teil stark unterschiedlichen O-P-N-Winkel nur eine geringe Streuung

	$x$	$y$	$z$
	0	-0,2470 (1)	-0,3281 (1)
	-0,1560 (1)	0,1560 (1)	0
	-0,1687 (5)	0,2564 (5)	-0,1002 (4)
	-0,5	0	-0,0073 (11)
	-0,2214 (14)	0	-0,3323 (10)
	0	0,1664 (7)	0,0633 (6)

auf. Auch die zwei kristallographisch unabhängigen O-P-N-Winkel im Caesiumsalz unterscheiden sich deutlich, während alle anderen chemisch gleichwertigen Abstände und Winkel hier auf Grund der höheren Symmetrie exakt übereinstimmen. Die Streuung der O-P-N-Winkel von 103,8 bis 111,7° hängt in zu erwartender Weise von den Ringkonformationen und den durch sie bedingten von Fall zu Fall verschiedenen grossen intramolekularen Abstossungen zwischen Sauer-

stoffatomen an 1,3-benachbarten Phosphoratomen ab. Die Mittelwerte chemisch äquivalenter Abstände und Winkel sind in beiden Salzen und dem Dihydrat der Tetrametaphosphimsäure sehr ähnlich. Eine Ausnahme bildet der mittlere Bindungswinkel P-N-P mit 131,9° im Kaliumsalz, 128,9° im Caesiumsalz und 125,6° im Säure-dihydrat. Trotz dieser Unterschiede besitzt aber jedes Stickstoffatom in allen drei betrachteten Verbindungen Imidocharakter (P-NH-P), wie eindeutig aus

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren für das Kaliumsalz

Die drei Spalten bedeuten jeweils  $1, 10|F_0|$  und  $10F_c$ . Nicht beobachtete Reflexe sind mit einem Stern markiert.

$\theta, \text{°}$	$C_{\text{tot}}$	$C_{\text{tot}}$	$1, 10 F_0 $	$1, 10 F_0 $	$1, 10 F_0 $	$-3, 157 -161$	$4, 32 -26$	$7, 243 -231$	$-9, 532 -531$	
4	525	569	0	84 -89	7	541 -565	2	249 -262	-2 241 -232	
6	157	-164	5	515 -528	8	64 -63	3	664 -709	-1 143 -139	
8	342	-572	5	523 -547	9	234 -236	5	338 -338	0 721 -734	
10	209	-390	3	523 -601	10	234 -236	6	325 -326	8 364 -378	
12	86	-79	4	116 -116	11	452 -464	7	352 -356	9 544 -544	
14	242	-331	5	321 -359	12	213 -219	8	500 -531	10 712 -708	
16	571	601	6	331 -341	13	33 -33	9	120 -122	4 316 -304	
18	219	-232	7	263 -252	14	386 -373	10	532 -518	5 161 -162	
20	113	-187	8	178 -176	15	86 -73	11	152 -157	6 40 -52	
22	5	393 -430	16	43 -37	13	89 -87	12	127 -146	14 41 -45	
24	395	-409	17	326 -315	13	131 -131	13	88 -87	8 451 -417	
26	571	601	18	326 -315	13	130 -127	14	53 -45	10 189 -189	
28	7	156 -156	19	542 -547	12	127 -127	14	-12	-6 243 -273	
30	219	-221	0, 9, L	-11	166 -168	1, 17, L	-3	177 -187	-11 406 -405	
32	197	-196	1	582 -582	11	85 -85	12	210 -207	-10 321 -328	
34	213	-194	2	188 -189	10	87 -87	13	207 -216	-11 208 -208	
36	11	263 -283	3	150 -152	8	86 -73	9	217 -214	-8 42 -46	
38	47	42	4	224 -222	7	267 -263	8	73 -71	3 214 -215	
40	13	329 -321	5	277 -282	6	395 -406	7	254 -289	4 407 -385	
42	77	-78	6	346 -366	-5	488 -513	-6	147 -151	5 256 -250	
44	7	196 -194	4	215 -210	-5	77 -82	-5	151 -151	5 31 -31	
46	2, L	8	21 -21	-5	215 -210	-5	546 -546	3 749 -814	12 363 -349	
48	248	-263	9	107 -112	1	192 -191	3	680 -624	-12 141 -136	
50	623	718	1	257 -229	2	82 -87	-10	227 -227	1 467 -381	
52	4	562 -623	3, 10, L	0	578 -527	-1	187 -177	-8 63 -53	6 235 -242	
54	61	-53	0	286 -382	1	1079 -1077	0	377 -356	7 592 -615	
56	73	-65	1	73 -67	2	427 -434	1	32 -32	8 674 -656	
58	53	-51	1	111 -114	4	35 -28	3	311 -333	2 -16 448 -456	
60	126	-131	3	163 -163	5	163 -163	6	140 -142	3 427 -398	
62	9	221 -222	5	279 -235	7	213 -221	4	276 -273	2 180 -184	
64	81	86	6	175 -173	8	61 -63	5	243 -247	6 794 -853	
66	797	-794	7	358 -351	9	626 -631	6	195 -193	10 207 -211	
68	261	-259	8	171 -161	10	214 -209	7	341 -331	12 636 -647	
70	81	-81	9	186 -172	11	566 -580	9	14 -14	3 392 -398	
72	484	-476	14	306 -306	9	96 -96	10	74 -8	12 361 -361	
74	0, 11, L	13	203 -302	10	131 -129	-2	164 -142	3 427 -398	10 73 -73	
76	792	-864	1	350 -342	14	133 -134	11	48 -48	2 450 -483	
78	3	769 -868	4	368 -357	15	95 -91	12	141 -133	11 211 -202	
80	165	173	5	426 -456	16	11 -11	12	179 -172	15 529 -513	
82	3	274	7	274 -38	17	54 -54	13	179 -172	0 317 -326	
84	587	-422	11	34 -23	18	41 -51	14	296 -292	2 535 -535	
86	7	747 -750	10	577 -597	19	254 -277	7	834 -849	-15 120 -113	
88	129	-132	8	218 -215	8	343 -377	-6	477 -477	9 215 -221	
90	242	-246	1	299 -302	8	48 -50	7	183 -207	-5 67 -70	
92	216	-268	7	727 -783	8	23 -22	7	247 -312	-7 257 -262	
94	236	-289	3	135 -146	9	268 -268	8	248 -248	6 378 -344	
96	148	-147	5	89 -99	9	297 -306	9	328 -300	9 538 -517	
98	14	24 -21	1, 0, L	1	169 -174	1	629 -669	3 390 -345		
100	184	-193	-12	389 -382	3	211 -212	-2	158 -158	3 80 -75	
102	159	-154	2	38 -34	-2	34 -41	1	157 -161	-1 333 -346	
104	0, 4, L	1	34 -34	-1	440 -459	2	175 -173	1 450 -416	2 373 -355	
106	175	-172	6	331 -331	5	147 -145	3 631 -598	1 853 -821		
108	1	374	1	398 -404	5	121 -121	5 121 -152	0 495 -495		
110	292	-299	18	1045 -1129	6	294 -314	7	531 -527	3 529 -529	
112	7	298 -311	14	088 -092	7	359 -372	8	416 -451	12 115 -109	
114	8	22	3	14 -39	36	8	377 -387	9	78 -71	13 362 -354
116	9	91	9	91 -91	16	96 -88	10	156 -157	11 116 -112	
118	198	-196	1, 1, L	162 -217	11	422 -417	12	176 -174	15 141 -139	
120	127	-123	12	273 -284	12	125 -126	12 279 -270	16 61 -55		
122	271	-248	12	53 -51	12	135 -126	12 161 -155	13 50 -46		
124	145	-111	21	293 -263	13	265 -255	14 180 -178	15 126 -125		
126	14	174 -164	15	61 -55	14	525 -515	16 170 -163	17 108 -108		
128	286	-286	16	77 -76	18	19 -18	-3 170 -163	18 464 -464		
130	35	-36	17	322 -322	19	180 -179	19 180 -179	20 137 -137		
132	24	-24	18	322 -322	20	180 -179	20 137 -137	21 137 -137		
134	1	359	3	365 -365	21	180 -179	21 137 -137	22 137 -137		
136	2	46	4	365 -365	22	180 -179	22 137 -137	23 137 -137		
138	3	364	3	371 -371	23	180 -179	23 137 -137	24 137 -137		
140	4	581	4	407 -407	24	180 -179	24 137 -137	25 137 -137		
142	6	675	7	372 -372	25	180 -179	25 137 -137	26 137 -137		
144	7	298	8	372 -372	26	180 -179	26 137 -137	27 137 -137		
146	8	22	9	372 -372	27	180 -179	27 137 -137	28 137 -137		
148	9	298	10	372 -372	28	180 -179	28 137 -137	29 137 -137		
150	10	372	11	372 -372	29	180 -179	29 137 -137	30 137 -137		
152	11	372	12	372 -372	30	180 -179	30 137 -137	31 137 -137		
154	12	372	13	372 -372	31	180 -179	31 137 -137	32 137 -137		
156	13	372	14	372 -372	32	180 -179	32 137 -137	33 137 -137		
158	14	372	15	372 -372	33	180 -179	33 137 -137	34 137 -137		
160	15	372	16	372 -372	34	180 -179	34 137 -137	35 137 -137		
162	16	372	17	372 -372	35	180 -179	35 137 -137	36 137 -137		
164	17	372	18	372 -372	36	180 -179	36 137 -137	37 137 -137		
166	18	372	19	372 -372	37	180 -179	37 137 -137	38 137 -137		
168	19	372	20	372 -372	38	180 -179	38 137 -137	39 137 -137		
170	20	372	21	372 -372	39	180 -179	39 137 -137	40 137 -137		
172	21	372	22	372 -372	40	180 -179	40 137 -137	41 137 -137		
174	22	372	23	372 -372	41	180 -179	41 137 -137	42 137 -137		
176	23	372	24	372 -372	42	180 -179	42 137 -137	43 137 -137		
178	24	372	25	372 -372	43	180 -179	43 137 -137	44 137 -137		
180	25	372	26	372 -372	44	180 -179	44 137 -137	45 137 -137		
182	26	372	27	372 -372	45	180 -179	45 137 -137	46 137 -137		
184	27	372	28	372 -372	46	180 -179	46 137 -137	47 137 -137		
186	28	372	29	372 -372	47	180 -179	47 137 -137	48 137 -137		
188	29	372	30	372 -372	48	180 -179	48 137 -137	49 137 -137		
190	30	372	31	372 -372	49	180 -179	49 137 -137	50 137 -137		
192	31	372	32	372 -372	50	180 -179	50 137 -137	51 137 -137		
194	32	372	33	372 -372	51	180 -179	51 137 -137	52 137 -137		
196	33	372	34	372 -372	52	180 -179	52 137 -137	53 137 -137		
198	34	372	35	372 -372	53	180 -179	53 137 -137	54 137 -137		
200	35	372	36	372 -372	54	180 -179	54 137 -137	55 137 -137		
202	36	372	37	372 -372	55	180 -179	55 137 -137	56 137 -137		
204	37	372	38	372 -372	56	180 -179	56 137 -137	57 137 -137		
206	38	372	39	372 -372	57	180 -179	57 137 -137	58 137 -137		
208	39	372	40	372 -372	58	180 -179	58 137 -137	59 137 -137		
210	40	372	41	372 -372	59	180 -179	59 137 -137	60 137 -137		
212	41	372	42	372 -372	60	180 -179	60 137 -137	61 137 -137		
214	42	372	43	372 -372	61	180 -179	61 137 -137	62 137 -137		
216	43	372	44	372 -372	62	180 -179	62 137 -137	63 137 -137		
218	44	372	45	372 -372	63	180 -179	63 137 -137	64 137 -137		
220	45	372	46	372 -372	64	180 -179	64 137 -137	65 137 -137		
222	46	372	47	372 -372	65	180 -179	65 137 -137	66 137 -137		
224	47	372	48	372 -372	66	180 -179	66 137 -137	67 137 -137		
226	48	372	49	372 -372	67	180 -179				

Tabelle 3 (Fort.)

3,4,L	164	4	252	-256	-5	162	-173	7	17*	-26	1	492	494	6	341	-341	4	10*	-3	6	98	83				
10	167	164	5	255	-152	-3	545	-536	9	149	145	2	120	134	5	255	-536	5	56	-3	6	151	-92			
5	259	164	6	255	-152	-3	545	-536	9	149	145	2	255	256	6	257	-536	1	57	-2	6	151	-92			
-9	105	163	8	171	-147	-1	411	-409	11	94	80	5	879	879	4	601	-659	8	159	177	12	350	-365			
-8	75	79	9	43	-33	0	121	115	12	298	287	6	427	-477	5	33	41	9	11*	17	13	461	-489			
-7	257	-257	10	117	-117	1	477	-455	13	164	162	7	138	137	8	87	-86	10	175	184	14	135	137			
-6	255	378	11	427	-411	2	454	-436	14	263	267	8	640	637	7	415	-404	285	304	15	184	193				
-5	164	-164	12	270	261	3	426	-419	9	141	149	3	211	213	13	212	-205	12	157	155	4	79	62			
-4	655	657	13	413	-377	4	413	-389	4	841	841	13	213	-213	2	469	464	13	217	231	7,2,L					
-3	407	415	3,10,L	5	315	304	-4	127	136	11	433	-668	19	251	-235	14	320	319	2	6*	b	3	37	-34		
-2	562	551	-3	398	-428	6	275	-269	-3	147	-146	12	6*	-15	11	182	180	15	211	219	4	79	62			
-1	535	-516	-2	166	176	7	52	-53	-2	420	435	13	239	-244	12	416	411	16	56	-48	3	37	-34			
0	5*	5*	1	166	176	8	127	-127	-2	232	237	14	211	-211	13	211	213	4	79	62	3	37	-34			
1	409	392	0	94	164	9	493	485	0	127	136	11	357	-351	14	61	-59	6,4,L	5	30	-36	5	30	-36		
2	71	-89	1	117	123	10	633	-631	1	271	-277	16	168	-170	-2	155	163	2	26	12	7	47	-48			
3	147	-135	2	68	71	11	794	-810	2	394	414	17	188	-192	-3	365	-355	0	126	118	8	229	-226			
4	537	-535	3	418	-426	12	6	369	-384	7	3	248	244	5	151	-147	1	349	-347	9	43	-44				
5	294	297	4	79	78	13	117	114	4	22*	-15	5,3,L	2	137	-136	1	86	81	2	44	-47	10	356	365		
6	246	245	5	121	125	12	316	-305	6	234	244	10	113	-113	1	163	165	2	151	159	7	300	-285			
7	286	289	6	320	-328	15	143	141	7	138	137	11	309	-307	9	212	205	14	238	242	15	405	416			
8	196	192	7	335	-316	10	217	-216	8	162	154	-3	213	218	3	183	185	4	464	476	12	362	-376			
9	10*	5	8	173	-168	9	39	-31	-2	19*	-19	4	176	196	5	346	-342	13	156	163	13	316	-305			
10	255	258	9	125	-122	4,4,L	10	113	-99	-1	66	66	5	85	84	7	300	285	14	238	242	15	405	416		
11	246	338	10	109	-54	-7	239	-238	11	116	-108	0	89	97	6	50	48	8	230	224	15	405	416			
12	246	244	11	116	-114	2	167	166	1	452	462	7	257	266	9	212	205	14	238	242	15	405	416			
13	154	154	3,11,L	5	181	182	13	147	155	1	309	307	7	207	205	14	187	-181	7,3,L	7,3,L	7,3,L					
14	285	-371	-1	70	-75	-4	206	-204	-3	155	-151	3	212	209	9	32	23	11	187	-181	6	222	-227			
15	271	269	6	227	-236	-3	155	-151	4	9,1,L	-1	10	67	69	12	499	-503	2	99	-86	5	603	-592			
16	3,6,L	2	357	-374	-1	234	-224	-3	147	-146	5	193	-200	11	465	-442	13	463	448	3	53	53	5	55	-53	
17	109	117	4	640	-654	1	171	-168	0	145	154	8	111	176	9	350	348	5,7,L	6	135	-126	7	201	-203		
18	5	56	3,12,L	5	202	201	6	202	-198	-1	145	154	8	111	176	9	350	348	7,4,L	7,4,L	7,4,L					
19	104	117	6	643	-654	1	171	-168	0	145	154	8	111	176	9	350	348	7,4,L	7,4,L	7,4,L						
20	150	156	5	121	124	2	106	-90	1	140	144	10	88	-81	1	281	286	6,5,L	7,3*	6	135	-126				
21	211	219	6	134	126	3	495	-477	2	28	-34	11	465	-472	2	254	259	8	30	25	9	563	569			
22	151	-148	7	41	35	4	564	-554	3	272	276	12	81	-83	1	73	67	0	109	-103	10	44	42			
23	306	311	9	82	-85	5	163	171	4	353	-364	13	102	-99	4	59	49	1	15*	6	10	193	198			
24	241	244	10	116	-114	6	523	-514	5	402	407	14	132	-131	1	193	189	2	414	410	12	344	-344			
25	412	404	4,6,L	5	181	182	7	57	-56	6	70	-78	15	516	511	6	138	136	3	320	296	12	144	-144		
26	9	525	-528	8	382	366	8	322	321	7	40	-45	16	145	153	7	204	-194	4	193	196	13	317	324		
27	516	527	-8	122	-107	9	724	-753	8	68	-66	1	169	161	5	181	171	14	226	225	5	343	344			
28	2	196	-206	4	195	193	10	195	-198	9	147	144	5	155	-147	6	72	-71	7	201	-203	7,4,L	7,4,L	7,4,L		
29	3	219	-227	7	271	267	11	162	-162	10	381	-357	-5	206	-206	11	100	-92	7	201	-203	7,4,L	7,4,L	7,4,L		
30	4	219	-242	4,1,L	5	255	-232	11	4	287	-281	5	718	-724	2	25	-13	6,6,L	7,3*	6	135	-126				
31	5	257	351	2	870	815	13	134	-133	12	93	95	3	412	471	5	10,1	9	205	199	3	315	317			
32	6	190	182	14	748	737	13	263	-259	12	163	163	5	311	-296	10	456	-454	4	315	309					
33	7	428	442	6	74	-74	15	269	264	4	4,1,L	-1	287	-286	6	76	69	11	366	-367	5	73	70			
34	6	645	878	8	118	115	15	22	-14	1	103	-111	0	428	-418	7	604	585	12	391	-388	6	48	48		
35	9	49	102	102	10	102	102	10	0	41	41	1	163	-163	13	140	-141	7	71	-63	10	167	-172			
36	10	245	237	14	385	386	4	4,5,L	-4,5,L	1	140	150	12	418	-418	12	508	595	6	210	-202	5	343	344		
37	227	241	1	168	-158	3	168	-158	4	4,1,L	-1	189	-193	4	136	-133	12	223	-218	6	181	-179	5	325	324	
38	3	209	222	5	553	524	5	652	-640	4	317	-310	14	145	-140	4	222	-212	6,1,L	7,3*	6	181	-179	5	325	324
39	264	-264	1	207	186	5	503	506	5	176	-165	15	119	-114	-2	218	-212	9	157	-152	8	214	-214			
40	1	220	-217	2	185	184	16	227	225	16	492	-511	-2	130	130	10	62	59	9	123	117	11	261	-259		
41	1	294	-294	4	374	374	10	184	-184	9	102	-98	-1	355	-350	6	257	-272	12	306	299	11	255	262		
42	2	104	-117	5	655	-631	10	144	-144	6	555	-560	-4	143	-143	1	322	-328	13	119	-122	12	165	171		
43	3	307	-322	6	255	-258	11	153	-150	2	137	-146	-3	143	-144	1	308	-311	1	198	-207	9	246	-237		
44	4	476	466	7	655	646	4	220	-223	5	1,1,L	-1	271	-270	13	56	55	7	211	-207	10	167	-172			
45	5	255	-253	7	656	669	3	469	466	-3	115	-114	4	246	-245	12	252	-257	7	143	-129	10	49	-50		
46	6	416	-446	8	672	668	8	248	-246	5	246	-233	11	412	-422	12	253	-259	8,1,L	8,1,L	8,1,L					
47	7	366	-374	1	502	-463	9	107	105	5	80	-71	2	235	-234	12	250	-245	8	78	-77	8	358	-369		
48	8	76	-102	2	457	427	10	264	-257	6	320	328	0	40	-48	5	323	386	10	95	93	11	271	-271		
49	9	126	-139	3	343	359	2	234	-244	-1	256	-256	2	322	-324	15	463	-458	1	165	-172	1	71	-65		
50	1	131	-127																							

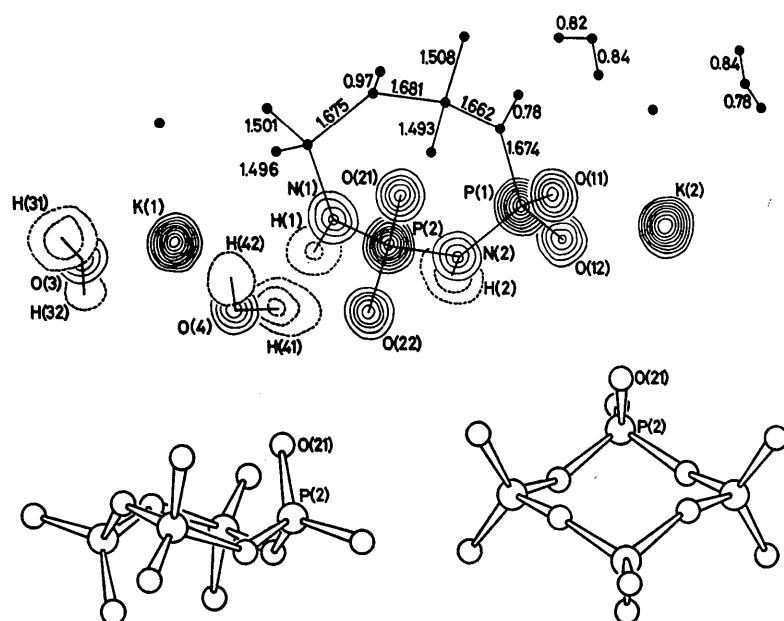


Fig. 1. Zur Struktur des Kaliumsalzes. Der obere Teil der Figur zeigt eine Formeleinheit bei Projektion gegen die positive  $y$ -Richtung (Ursprung im Mittelpunkt des zentrosymmetrischen Rings) mit der Bezeichnung der Atome, einigen Bindungslängen und den Elektronendichtheitsmaxima der asymmetrischen Einheit. Deren Konturlinien haben folgende Bedeutung (in  $e. \text{Å}^{-3}$ ):

	K	P	O	N	H
Start:	4	4	4	4	0,8
Inkrement:	6	6	3	3	0,3

Der untere Teil der Figur zeigt das Anion aus zwei verschiedenen Richtungen zur Darstellung seiner Konformation und Symmetrie.

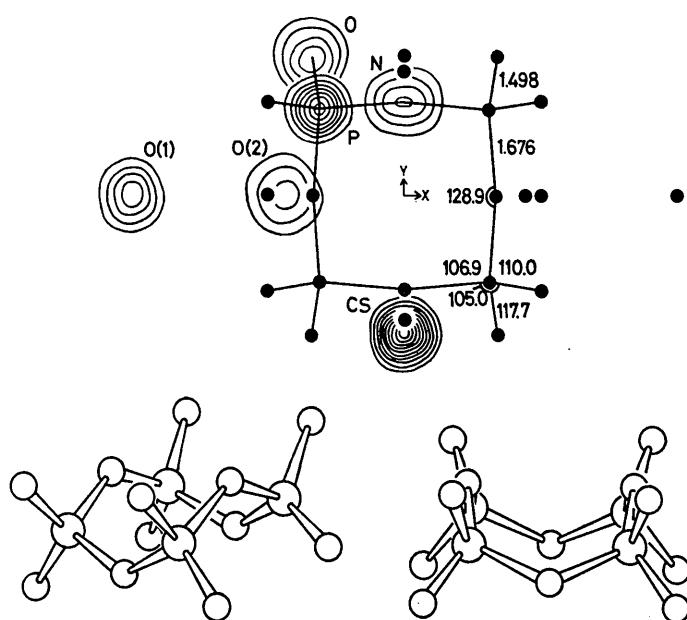


Fig. 2. Zur Struktur des Caesiumsalzes. Projektion gegen die positive  $z$ -Richtung. Bedeutung der Konturlinien der Elektronendichtheitsmaxima (in  $e. \text{Å}^{-3}$ ):

	Cs	P	O	N
Start:	2	2	2	2
Inkrement:	20	8	4	4

Im übrigen gilt der Text zu Fig. 1.

und den Stickstoffatomen auf den Spiegelebenen. Hiermit ist eine Sattelform des achtgliedrigen P-N-Rings verbunden. Die Torsionswinkel der P-N-Bindungen im Ring betragen  $\pm 60,6^\circ$  (Vorzeichenerhaltung an den Phosphoratomen, Vorzeichenumkehr an den Stickstoffatomen). Die Raman- und Infrarot-Spektren des kristallinen Caesiumsalzes deuteten auf  $\bar{4}$  als Symmetrie des Anions und schlossen  $\bar{4}2m$  mit den Spiegelebenen durch die Stickstoffatome aus (Steger & Lunkwitz, 1969). Dieser Widerspruch zwischen dem spektroskopischen und dem röntgenstrukturanalytischen Ergebnis erscheint zunächst unerklärlich (Steger, 1969).

Die Anordnung der Anionen, Kationen und Wasserstoffmoleküle in den Kristallstrukturen soll durch Analyse der Wasserstoffbrücken und Kationkoordination beschrieben werden. Im Kaliumsalz bildet jedes der sechs

Wasserstoffatome eine Wasserstoffbrücke (Tabelle 5). Dabei tritt jedes Stickstoffatom einmal und jedes Wasser-Sauerstoffatom zweimal als Protondonator auf. Als Protonakzeptoren fungieren O(22) zweimal, O(3) gar nicht und die übrigen Sauerstoffatome je einmal. Auf diese Weise entstehen eine Anion-Anion- und fünf Wasser-Anion-Wasserstoffbrücken, die ein dreidimensionales Netzwerk bilden (Fig. 3). Die interatomaren Abstände und Winkel in den Wasserstoffbrücken sind normal.

Die beiden unabhängigen Kaliumionen besitzen interessanterweise verschiedene Koordinationspolyeder, nämlich K(1) ein verzerrtes Oktaeder und K(2) ein verzerrtes trigonales Prisma, die miteinander unter Flächenverknüpfung unendliche Ketten parallel zur z-Richtung bilden (Tabelle 6, Fig. 4).

Tabelle 4. Abstände und Winkel zwischen P-, O- und N-Atomen der Anionen beider Salze

Zum Vergleich sind die entsprechenden Mittelwerte für den P-N-Ring im kristallinen Dihydrat der freien Tetrametaphosphinsäure (Migchelsen, Olthof & Vos, 1965) mit aufgeführt.

	K-Salz	Cs-Salz	Säurehydrat
P—O	1,500 Å	1,498 (5) Å	1,501 Å
P—N	1,673	1,676 (7)	1,661
P—N—P	131,9°	128,9 (6)°	125,6°
N—P—N	108,1	106,9 (5)	107,4
O—P—O	117,8	117,7 (4)	116,1
O—P—N	107,9	105,0 (4); 110,0 (4)	108,3

Die Zahlen für das K-Salz wurden durch Mittelung aus den folgenden Einzelwerten erhalten (Standardabweichungen 0,002–0,003 Å und 0,1–0,2°).

P(1)—N(1')	1,674 Å	P(1)—O(11)	1,496 Å
P(1)—N(2)	1,675	P(1)—O(12)	1,501
P(2)—N(1)	1,662	P(2)—O(21)	1,493
P(2)—N(2)	1,681	P(2)—O(22)	1,508
P(1')—N(1)—P(2)	132,8°	O(11)—P(1)—N(1')	104,7°
P(1)—N(2)—P(2)	130,9	O(11)—P(1)—N(2)	111,7
N(1')—P(1)—N(2)	108,7	O(12)—P(1)—N(1')	110,9
N(1)—P(2)—N(2)	107,4	O(12)—P(1)—N(2)	103,8
O(11)—P(1)—O(12)	117,0	O(21)—P(2)—N(1)	110,2
O(21)—P(2)—O(22)	118,6	O(21)—P(2)—N(2)	109,3
		O(22)—P(2)—N(1)	105,1
		O(22)—P(2)—N(2)	105,6

Tabelle 5. Abstände und Winkel mit Wasserstoffatomen im Kaliumsalz

D = Protondonator, A = Protonakzeptor; Standardabweichungen von  $D \cdots A$  0,003–0,005 Å, sonst 0,04–0,07 Å und 3–7°.

(a) Wasserstoffbrücken

$D—H \cdots A$	A in Lage	$D \cdots A$	$D—H$	$H \cdots A$	$D—H \cdots A$
O(3)—H(31)···O(21)	$x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$	2,851 Å	0,78 Å	2,18 Å	144°
O(3)—H(32)···O(12)	$-1-x, -y, -z$	2,830	0,84	2,00	170
O(4)—H(41)···O(22)	$x, y, z$	2,842	0,82	2,04	165
O(4)—H(42)···O(11)	$x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$	2,722	0,84	1,88	175
N(1)—H(1)···O(22)	$-1-x, -y, -z$	2,931	0,78	2,15	178
N(2)—H(2)···O(4)	$-1-x, -y, -z$	3,031	0,98	2,06	173

(b) Valenzwinkel mit Wasserstoffatomen

H(31)—O(3)—H(32)	92°
H(41)—O(4)—H(42)	110
P(1)—N(1)—H(1)	113
P(2)—N(1)—H(1)	112
P(1)—N(2)—H(2)	108
P(2)—N(2)—H(2)	113

Tabelle 6. Koordinationspolyeder im Kaliumsalz

Da jedes Kaliumion mit jedem der sechs unabhängigen Sauerstoffatome gerade einen Koordinationsabstand bildet, ergibt sich für diese und die Winkel eine knappe rationelle Bezeichnung. Auf die Angabe der Punktlagenbeziehungen wurde verzichtet. Standardabweichungen betragen 0,002–0,004 Å und ca. 0,1°.

K-O	K(1)	K(2)
	Oktaeder	trig. Prisma
K-O(11)	2,800 Å	2,716 Å
K-O(12)	2,702	2,663
K-O(21)	2,729	2,726
K-O(22)	2,875	2,794
K-O(3)	2,929	2,813
K-O(4)	2,831	2,978
Mittelwerte:	2,811 Å	2,782 Å
O-K-O	K(1)	K(2)
O(11)-K-O(12)	79,9°	82,2°
O(11)-K-O(21)	97,2	74,5
O(11)-K-O(22)	73,3	75,9
O(11)-K-O(3)	120,3	156,5
O(11)-K-O(4)	160,9*	109,5
O(12)-K-O(21)	81,7	150,9
O(12)-K-O(22)	78,3	80,4
O(12)-K-O(3)	156,5*	111,3
O(12)-K-O(4)	81,4	131,3
O(21)-K-O(22)	159,1*	109,6
O(21)-K-O(3)	83,9	86,2
O(21)-K-O(4)	76,4	74,0
O(22)-K-O(3)	117,0	124,1
O(22)-K-O(4)	106,4	58,9†
O(3)-K-O(4)	77,3	76,7

\* Diese drei Winkel wären in einem idealen Oktaeder 180°, alle anderen unter K(1) angegebenen 90°.

† Die durch diesen kleinsten Winkel aufgespannte Prismenkante der Länge 2,842 Å ist die Wasserstoffbrücke O(4)-H(41)···O(22). Alle anderen Polyederkanten sind keine Wasserstoffbrücken.

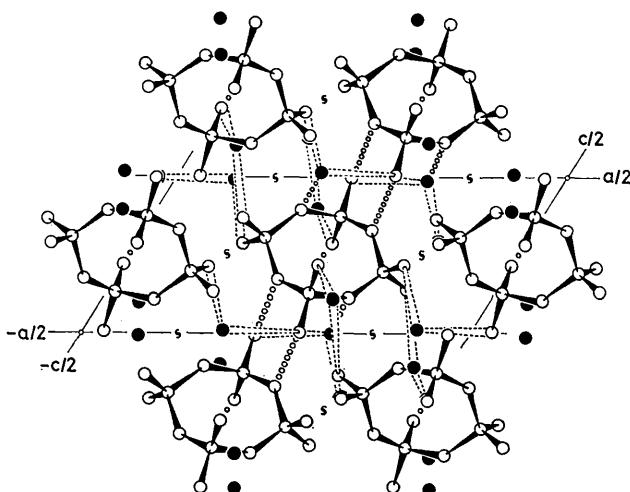


Fig. 3. Wasserstoffbrücken im Kaliumsalz. Projektion wie in Fig. 1. Die Darstellung zeigt die P-, N- und O-Atome von sieben Formeleinheiten mit allen Wasserstoffbrücken als gestrichelte ( $OH \cdots O$ ) und perlierte ( $NH \cdots O$ ) Linien, die vom zentralen Anion und den mit ihm verknüpften Wasserstoffmolekülen ausgehen.

Wegen des höheren Wassergehalts im Caesiumsalz nehmen hier an allen Wasserstoffbrücken Wasserstoffmoleküle teil (Tabelle 7, Fig. 5). Dabei doniert das Wasser-Sauerstoffatom O(2) zwei symmetriäquivalente Wasserstoffbrücken zu O-Atomen (2,701 Å) und akzeptiert eine vom N-Atom (3,088 Å). Das Wasser-Sauerstoffatom O(1) mit der Punktsymmetrie  $mm$ , dessen zwei Wasserstoffatome einer mindestens zweifachen Störung unterliegen müssen, zeigt mit vier symmetriäquivalenten längeren Kontaktten zu O-Atomen von 3,118 Å erheblich schwächere oder vielleicht gar keine Wasserstoffbrückenbindung. Dies ist in Einklang mit dem IR-Spektrum des Caesiumsalzes, nach dem ein Teil des Wassers nur locker gebunden ist (Lunkwitz & Steger, 1968).

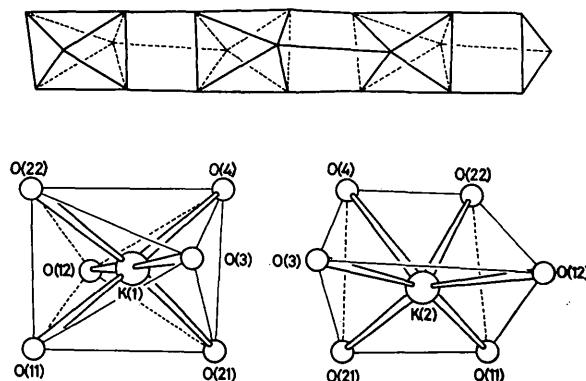


Fig. 4. Kationkoordination im Kaliumsalz. Die Figur zeigt das verzerrte K(1)O<sub>6</sub>-Oktaeder und das ebenfalls verzerrte trigonale K(2)O<sub>6</sub>-Prisma sowie die Art ihrer Flächenverknüpfung zu einer unendlichen Kette.

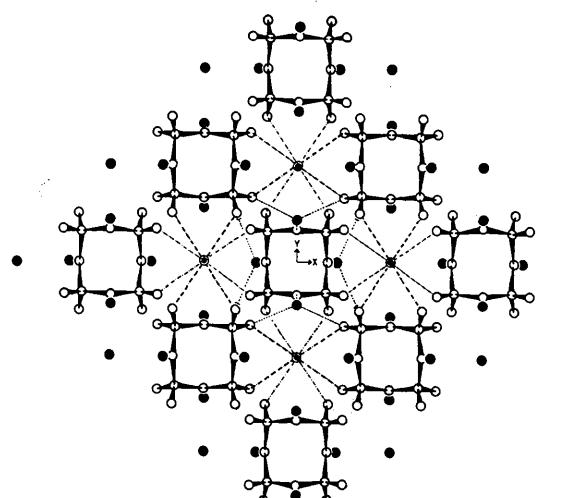


Fig. 5. Wasserstoffbrücken im Caesiumsalz. Projektion wie in Fig. 2. Alle P-, N- und O-Atome von neun Formeleinheiten mit einem grossen Teil der stärkeren (gestrichelt) und schwächeren (strichpunktiert) Wasserstoffbrücken.

Tabelle 7. Wasserstoffbrücken und Kationkoordination im Caesiumsalz

Auf die Angabe von Winkeln wird hier verzichtet; dafür sind auch bei den Cs-O-Abständen die Punktlagenbeziehungen aufgeführt, um die Wiederholung durch Symmetrie zu beschreiben. Standardabweichungen 0,05–0,010 Å.

(a) Wasserstoffbrücken

<i>D</i>	<i>A</i>	<i>A</i> in Lage	<i>D</i> · · · <i>A</i>
O(1)	O	-y, x, -z	3,118 Å
		-y, -x, -z	3,118
		-1+y, x, -z	3,118
O(2)	O	-1+y, -x, -z	3,118
		-½-x, ½-y, -½-z	2,701
N	O(2)	-½-x, -½+y, -½-z	2,701
		0, -x, -z	3,088

(b) Kationkoordination

<i>O</i>	<i>O</i> in Lage	Cs-O
O	x, -y, z	3,053 Å
	-x, -y, z	3,053
O	½+x, -½+y, -½-z	3,313
	-½-x, -½+y, -½-z	3,313
O(1)	0, -½, -½-z	3,079
O(2)	x, 0, z	3,216
	-x, 0, z	3,216

Das Caesiumion wird von sieben Sauerstoffatomen in Abständen von 3,053 bis 3,313 Å umgeben (Tabelle 7; keine weiteren Cs-O-Abstände unter 3,848 Å). Sechs der sieben Sauerstoffatome bilden ein stark verzerrtes trigonales Prisma mit dem Caesiumion auf horizontaler Spiegelebene und in der Nähe einer Kantenmitte. Das siebente Sauerstoffatom, O(1), liegt

ausserhalb des Prismas in der Ebene einer Prismenfläche und in derselben Spiegelebene wie das Caesiumion. Ein solcher Koordinationspolyeder ist mit vier benachbarten ecken- und kantenverknüpft.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr E. Steger und Herrn Dr K. Lunkwitz von der Technischen Universität Dresden sehr herzlich für Substanzproben und wertvolle Diskussionen. Ihr Dank gilt ferner Frau I. S. Brand für Photoarbeiten, Herrn Dipl.-Ing. D. Nockenberg für die Änderung einiger Rechenprogramme, dem Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig und dem Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt für Rechenzeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für Leihgaben und Sachmittel.

### Literatur

- BERKING, B. & MOOTZ, D. (1970). Amer. Cryst. Assoc. Winter Meeting, New Orleans, Louisiana; Abstract N5, p. 75.  
 LUNKWITZ, K. & STEGER, E. (1968). *Z. anorg. allg. Chem.* **358**, 111.  
 MIGCHELSEN, T., OLTHOF, R. & VOS, A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 603.  
 MOOTZ, D. & BERKING, B. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 85.  
 OLTHOF, R., MIGCHELSEN, T. & VOS, A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 596.  
 STEGER, E. (1969). Privatmitteilung.  
 STEGER, E. & LUNKWITZ, K. (1969). *J. Mol. Struct.* **3**, 67.

*Acta Cryst.* (1971). B27, 747

## Die Kristallstruktur von Tricalciummonosilikatdichlorid ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ )

VON REINHARD CZAYA UND GERTRUD BISSELT

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel, 23 Kiel, Deutschland

(Eingegangen am 27. April 1970)

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ , prepared by flux-melting of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  in  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , crystallizes in the monoclinic system with four formula units in a cell having the dimensions  $a = 9.782 \pm 0.012$ ,  $b = 6.738 \pm 0.006$ ,  $c = 10.799 \pm 0.014$  Å,  $\beta = 106.01 \pm 0.09^\circ$ . The space group is  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$ ). The density is  $2.70 \text{ g.cm}^{-3}$  (calculated:  $2.75 \text{ g.cm}^{-3}$ ). The structure was determined by Patterson function, symbolic addition procedure, and electron density and difference syntheses in two and three dimensions. The structure is an approximately cubic close-packed arrangement of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SiO}_4^{4-}$  ions. The  $\text{Ca}^{2+}$  ions occupy octahedral sites in such a way that a distorted structure of the  $\text{NaCl}$ -type results, the substance being best represented by the formula  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2$ .

### Einleitung

Bei Versuchen zur Synthese der Kristallphasen  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  aus Calciumchloridschmelzen wurden grössere Kristalle (bis zu 20 mm Kantenlänge) der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$  erhalten. (Czaya, 1970). Der ungewöhnliche Chemismus der Verbindung veranlasste ihre Strukturbestimmung.

### Experimentelles

Gitterkonstanten und Raumgruppe wurden aus Weissenbergaufnahmen ermittelt.

Nach der Verfeinerung der Zellparameter aus Guinierdaten ergaben sich für

$$a_0 = 9.782 \pm 0.012 \text{ Å}$$