

- 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 $(PO_2NH)_4^{4-}$

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 4_2m (mirror planes through nitrogen atoms) and thus higher than 4 as derived from the spectra. The conformation is a saddle form.

Nach einer schwingungsspektroskopischen Analyse kristalliner Alkalisalze der Tetrametaphosphimsäure, $H_4(PO_2NH)_4$, nimmt der achthgliedrige P-N-Ring in unklarer Abhängigkeit vom Kation und der Hydrationszahl 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 Kurzmittellungen an anderen Stellen (Mootz & Berking, 1970; Berking & Mootz, 1970) im folgenden ausführlich beschrieben.

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

$H_4(PO_2NH)_4 \cdot 2H_2O$, (Migchelsen, Olthof & Vos, 1965: Punktgruppe des Rings exakt 2, angenähert $\bar{4}$, Wannenform) sowie des Natrium-trimetaphosphimat-tetrahydrats, $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$, aufgeklärt (Olthof, Migchelsen & 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:

$K_4(PO_2NH)_4 \cdot 4H_2O$
 Raumgruppe: $P2_1/c$
 $a=6,786$ (2) \AA ;
 $b=10,371$ (3) \AA ;
 $c=14,335$ (4) \AA ;
 $\beta=57,91$ (2)°;
 $V=854,7$ \AA^3 ;
 $M=540,4$ g. Mol⁻¹;
 $D_m=2,09$ g. cm⁻³;

$Cs_4(PO_2NH)_4 \cdot 6H_2O$
 Raumgruppe: $P4_2/nmc$
 $a=9,693$ (3) \AA ;
 $c=11,306$ (4) \AA ;
 $V=1062,3$ \AA^3 ;
 $M=951,7$ g. Mol⁻¹;
 $D_m=2,97$ 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);
 $F(000)=872$.

Tabelle 1 (Fort.)

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 α -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:

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

Die Standardabweichungen der B_{ij} betragen durchschnittlich 0,03 Å². 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)

	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}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
K(1)	1,56	1,25	0,73	0,22	-0,75	-0,22
K(2)	2,17	1,35	1,13	0,38	-1,32	-0,14
P(1)	0,67	0,51	0,10	0,08	-0,34	-0,08
P(2)	0,55	0,37	0,20	0,01	-0,34	-0,03
O(11)	1,39	1,15	0,90	0,09	-0,74	-0,49
O(12)	1,53	1,28	0,64	-0,12	-0,66	0,46
O(21)	1,25	0,76	0,82	-0,30	-0,72	0,15
O(22)	0,78	1,20	0,85	0,27	-0,57	-0,14
O(3)	2,16	1,36	2,33	0,34	-0,49	0,24
O(4)	1,81	2,70	2,04	-0,70	-1,50	1,10
N(1)	0,86	0,98	0,69	-0,06	-0,46	-0,34
N(2)	1,04	0,87	0,75	-0,31	-0,81	0,36

Tabelle 3 enthält die beobachteten und berechneten Strukturparameter 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 Hauptsymmetrieachsen 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

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	x	y	z
Cs	8(g)	m	0,5	0	-0,2470 (1)	-0,3281 (1)
P	8(f)	2	0,5	-0,1560 (1)	0,1560 (1)	0
O	16(h)	1	1,0	-0,1687 (5)	0,2564 (5)	-0,1002 (4)
O(1)	4(d)	mm	0,25	-0,5	0	-0,0073 (11)
O(2)	8(g)	m	0,5	-0,2214 (14)	0	-0,3323 (10)
N	8(g)	m	0,5	0	0,1664 (7)	0,0633 (6)

Tabelle 3 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data, organized in rows and columns with various sub-headers like 3,4L, 3,5L, 3,6L, etc.

den P-N-Abständen und, soweit sie bestimmt werden konnten, auch den Wasserstofflagen hervorgeht.

Die Konformation der Anionen ist am besten in den unteren Teilen der Fig. 1 und 2 zu erkennen. Im Kaliumsulfat besitzt das Anion exakt die Symmetrie T-bar. Angenähert besteht jedoch die höhere Symmetrie 2/m mit der pseudo-zweizähligen Achse durch die im Ring gegenüberliegenden Phosphoratom P(1) und P(1') und damit der Pseudo-Spiegelebene durch P(2) und P(2'). Diese höhere Symmetrie und die mit ihr verbundene besondere Sesselform des achtgliedrigen P-N-Rings

war von Steger & Lunkwitz (1969) schwingungsspektroskopisch erhalten worden. Dass sie nicht ganz erreicht wird, zeigen am empfindlichsten die Torsionswinkel der P-N-Bindungen im Ring von -55,4°, +101,2°, -89,5° und +37,3° in der Abfolge P(1)-N(2)-P(2)-N(1)-P(1). Sie sind paarweise dem Betrag nach nur ähnlich, aber nicht identisch, wobei die Vorzeichenumkehr am Atom P(2) auf die Lage der Pseudo-Spiegelebene hinweist.

Die Symmetrie des Anions im Caesiumsalz ist 2-bar m mit den Phosphoratomen auf den zweizähligen Achsen

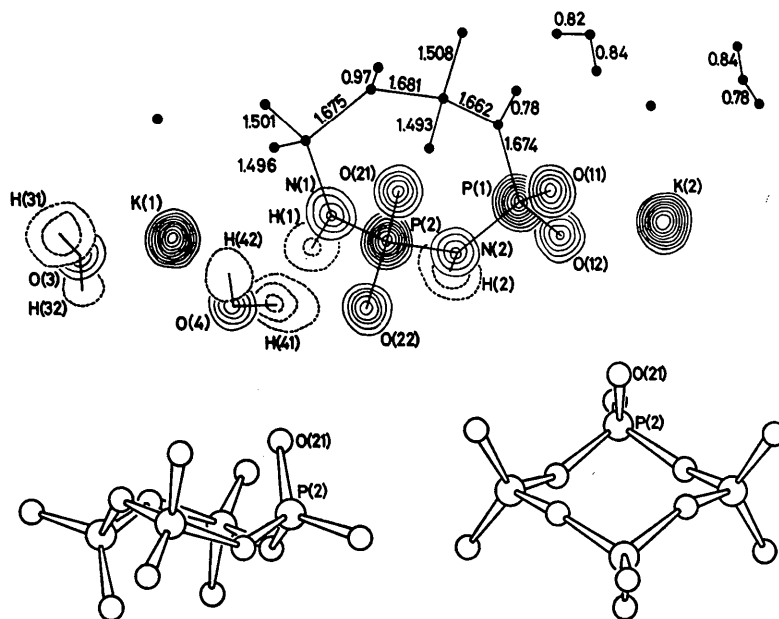


Fig. 1. Zur Struktur des Kaliumsalzes. Der obere Teil der Figur zeigt eine Formeleinheit bei Projektion gegen die positive y-Richtung (Ursprung im Mittelpunkt des zentrosymmetrischen Rings) mit der Bezeichnung der Atome, einigen Bindungslängen und den Elektronendichtemaxima der asymmetrischen Einheit.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

	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.

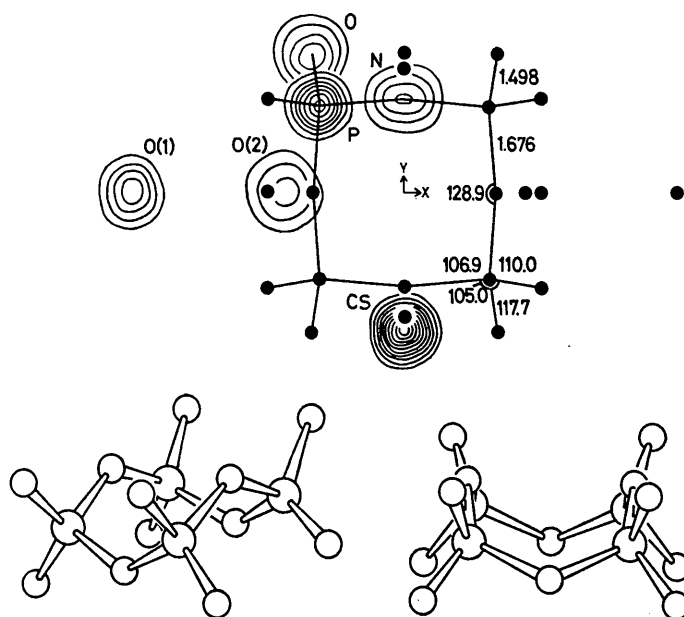


Fig. 2. Zur Struktur des Caesiumsalzes. Projektion gegen die positive z-Richtung. Bedeutung der Konturlinien der Elektronendichtemaxima (in $e \cdot \text{\AA}^{-3}$):

	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 & Lunckwitz, 1969). Dieser Widerspruch zwischen dem spektroskopischen und dem röntgenstrukturanalytischen Ergebnis erscheint zunächst unerklärlich (Steger, 1969).

Die Anordnung der Anionen, Kationen und Wassermoleküle 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 Tetrametaphosphorsäure (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
		O(12)—P(1)—N(1')	110,9
N(1')—P(1)—N(2)	108,7	O(12)—P(1)—N(2)	103,8
N(1)—P(2)—N(2)	107,4	O(21)—P(2)—N(1)	110,2
		O(21)—P(2)—N(2)	109,3
O(11)—P(1)—O(12)	117,0	O(22)—P(2)—N(1)	105,1
O(21)—P(2)—O(22)	118,6	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 rationale Bezeichnung. Auf die Angabe der Punktlagenbeziehungen wurde verzichtet. Standardabweichungen betragen 0,002–0,004 Å und ca. 0,1°.

K-O	K(1) Oktaeder	K(2) 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.

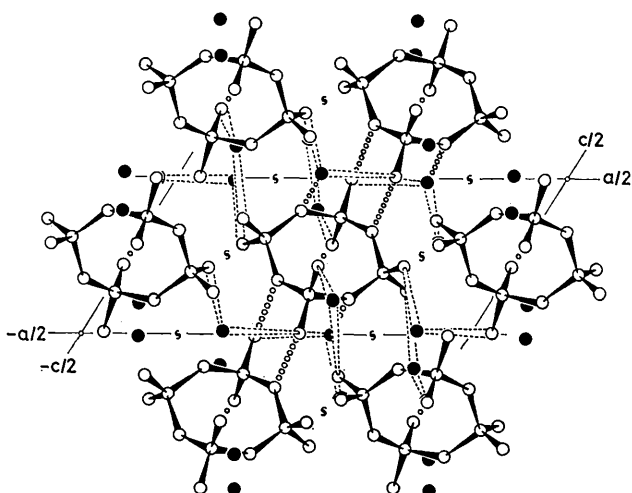


Fig. 3. Wasserstoffbrücken im Kaliumsalz. Projektion wie in Fig. 1. Die Darstellung zeigt die P-, N- und O-Atome von sieben Formeleinheiten mit allen Wasserstoffbrücken als gestrichelte (OH···O) und perlierte (NH···O) Linien, die vom zentralen Anion und den mit ihm verknüpften Wassermolekülen ausgehen.

Wegen des höheren Wassergehalts im Caesiumsalz nehmen hier an allen Wasserstoffbrücken Wassermoleküle teil (Tabelle 7, Fig. 5). Dabei doniert das Wasser-Sauerstoffatom O(2) zwei symmetrieäquivalente 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 symmetrieäquivalenten längeren Kontakten 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).

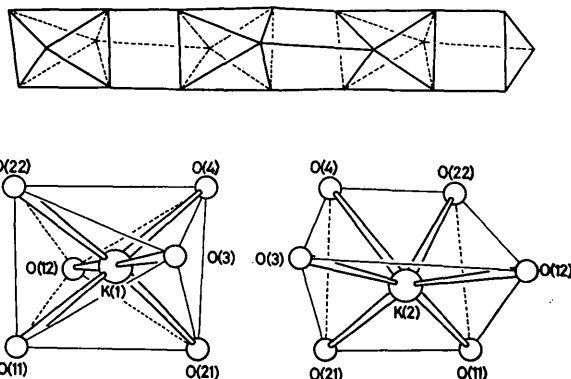


Fig. 4. Kationkoordination im Kaliumsalz. Die Figur zeigt das verzerrte K(1)O₆-Oktaeder und das ebenfalls verzerrte trigonale K(2)O₆-Prisma sowie die Art ihrer Flächenverknüpfung zu einer unendlichen Kette.

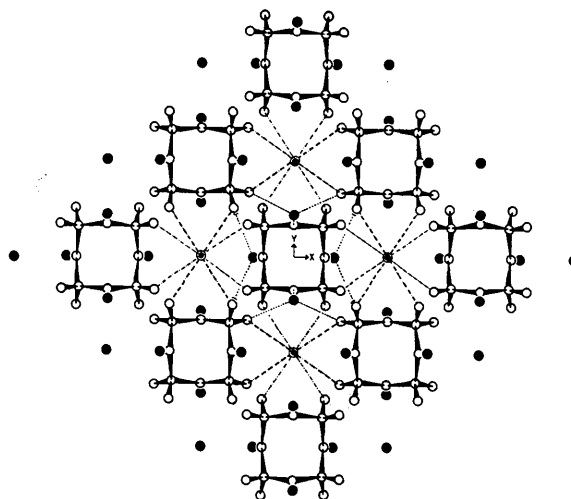


Fig. 5. Wasserstoffbrücken im Caesiumsalz. Projektion wie in Fig. 2. Alle P-, N- und O-Atome von neun Formeleinheiten mit einem grossen Teil der stärkeren (gestrichelt) und schwächeren (strichpunktirt) Wasserstoffbrücken.

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

D	A	A in Lage			D...A
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
		-½-x,	-½+y,	-½-z	2,701
N	O(2)	0,	-x,	-z	3,088

(b) Kationkoordination

O	O in Lage			Cs-O
O	x,	-y,	z	3,053 Å
O	-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. Nockenberger 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 (Ca₂SiO₄.CaCl₂)

VON REINHARD CZAYA UND GERTRUD BISSERT

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

(Eingegangen am 27. April 1970)

Ca₂SiO₄.CaCl₂, prepared by flux-melting of Ca₂SiO₄ in CaCl₂.2H₂O, 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}^2). The density is 2.70 g.cm^{-3} (calculated: 2.75 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 Cl⁻ and SiO₄⁴⁻ ions. The Ca²⁺ ions occupy octahedral sites in such a way that a distorted structure of the NaCl-type results, the substance being best represented by the formula Ca₃(SiO₄)Cl₂.

Einleitung

Bei Versuchen zur Synthese der Kristallphasen Ca₃SiO₅ und Ca₂SiO₄ aus Calciumchloridschmelzen wurden grössere Kristalle (bis zu 20 mm Kantenlänge) der Zusammensetzung Ca₂SiO₄.CaCl₂ 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

$$a_0 = 9,782 \pm 0,012 \text{ \AA}$$