

reflexions with the same space group are calculated to be very weak for the powder sample. Because a single crystal appropriate for neutron diffraction work was not available, therefore, the existence of the superstructure could not be confirmed.

As stated before, this phase was found in the range of the mixture of  $C_{15}$  and  $C_{36}$  according to Lieser & Witte. The structure was concluded to be a new stacking variant. The stable range of this phase is in the vicinity of 50 to 55 mol%  $MgCu_2$ . From this fact the phase diagram proposed by Lieser & Witte has to be corrected as shown in Fig. 1, where the hatched region is the stabilization range of the new six-layer stacking variant.

In the course of our investigation of the Mg-based ternary Friauf-Laves phases, a very similar powder diffraction pattern was also found in a sample of  $MgNi_2$ -27.5 mol%  $MgZn_2$  corresponding to the mixed region of  $C_{15}$  and  $C_{36}$  (Lieser & Witte, 1952). The structure was concluded to be isomorphous with the structure analyzed in this paper. The new stacking variant of the 6-layer sequence appears at approximately the same electron concentration in both systems, though the mol% of  $MgCu_2$  and  $MgZn_2$  is different. The relation between electron concentration and crystal structure in the Mg-based ternary systems will be discussed in detail in a further publication. The stacking variants found in several pseudo-binary systems are summarized in Table 7, in which the layer sequences are represented by *ch*-order as well as Zhdanov symbol, and the first three correspond to the Friauf-Laves structures.

The six-layer stacking variant is also found in the Au-Cd system (Hirabayashi, Hiraga, Yamaguchi & Ino, 1969), but the layer sequence in this system corresponds to the sequence No. 2 (*ABC'B'AB'*) described in the present paper.

The authors wish to express their thanks to Professor K. Osaki and Dr S. Shoyama, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University for their kind suggestions and discussions concerning the least-squares refinement program. All the calculations were carried out on a FACOM 230-60 computer at the Kyoto University Computation Centre using the UNICS system (1967). The present work has partly been supported by a Scientific Research Grant from the Ministry of Education, to which the author's thanks are due.

#### References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. U.S. Atomic Energy Commission Report No. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- HIRABAYASHI, M., HIRAGA, K., YAMAGUCHI, S. & INO, N. (1969). *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 80.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- KOMURA, Y. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 770.
- KOMURA, Y., KISHIDA, E. & INOUE, M. (1967). *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 398.
- KOMURA, Y., MITARAI, M., NAKATANI, I., IBA, H. & SHIMIZU, T. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 666.
- KOMURA, Y., SLY, W. G. & SCHOEMAKER, D. P. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 575.
- LAVES, F. & WITTE, H. (1936). *Metallwirtschaft*, **15**, 840.
- LIESER, K. H. & WITTE, H. (1952). *Z. Metallk.* **43**, 396.
- PATTERSON, A. L. & KASPER, J. S. (1959). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. II, p. 342. Birmingham: Kynoch Press.
- SAMSON, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 851.
- SAMSON, S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1229.
- UNICS system (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*, Edited by T. SAKURAI. Cryst. Soc. Japan.

*Acta Cryst.* (1972). **B28**, 732

## Struktur eines Cyclopentaphosphates

VON K. H. JOST

*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, Germany (DDR)*

(Eingegangen am 21. Juni 1971)

The structure of the cyclopentaphosphate  $Na_4(NH_4)P_5O_{15} \cdot 4H_2O$  was determined by the symbolic addition procedure. The crystals are triclinic,  $P\bar{1}$ , with  $a = 8.73$ ,  $b = 15.66$ ,  $c = 6.81$  Å,  $\alpha = 93.9^\circ$ ,  $\beta = 106.1^\circ$ ,  $\gamma = 95.1^\circ$ . The phosphorus atoms of the ring are arranged in a chair conformation.

### Einleitung

Von Thilo & Schülke (1965) wurden in Grahamschem Salz Cyclophosphate mit Ringgrößen von  $(P_3O_9)^{3-}$  bis  $(P_8O_{24})^{8-}$  nachgewiesen und zum Teil auch isoliert.

Das höchste Glied mit ungerader Zahl von Phosphoratomen im Ring, welches in reiner Form erhalten wurde, ist das Cyclopentaphosphat. Von dessen Natriumsalz, welches von U. Schülke dargestellt wurde, waren bereits vor längerer Zeit von W. Hilmer Rönt-

genintensitätsdaten gesammelt worden. Diese bildeten die Grundlage für eine Strukturanalyse der genannten Verbindung. In deren Verlauf stellte sich allerdings heraus, dass die vorliegenden Kristalle nicht die Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hatten, wie ursprünglich angenommen (Thilo & Schülke, 1965), sondern  $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ziel der Strukturanalyse war es, den Bau des Cyclopentaphosphat-Anions mit dem anderer Cyclophosphate zu vergleichen. Eventuell waren aus diesem Vergleich auch Hinweise auf Ursachen für die geringe Häufigkeit dieses Anions im Reorganisationsgleichgewicht der Cyclophosphate zu erhalten.

### Elementarzelle, Symmetrie, Intensitätsdaten

Die Verbindung  $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert triklin in farblosen nadeligen Kristallen von flach rechteckigem Querschnitt. Die Gitterkonstanten, berechnet mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung = 1,5418 Å, sind:

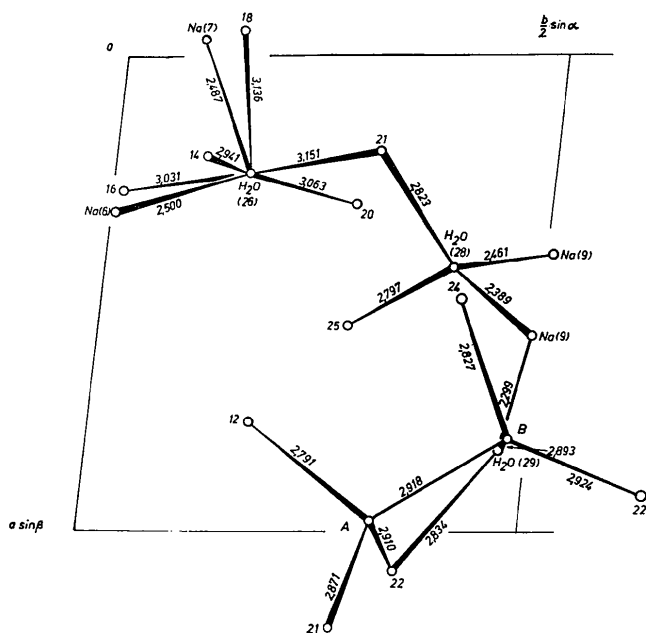


Fig. 1. Abstände der Moleküle des Kristallwassers und des  $\text{NH}_4^+$ -Ions zu den nächsten Nachbarn.  $\text{NH}_4^+$  besetzt die Lage A [Lage (10)] oder B [Lage (27)], vgl. Text. Fehler:  $\pm 0,01$  Å.

$$\begin{aligned} a &= 8,73 \pm 0,02 \text{ \AA} & \alpha &= 93,9 \pm 0,4^\circ \\ b &= 15,66 \pm 0,03 & \beta &= 106,1 \pm 0,4 \\ c &= 6,81 \pm 0,02 & \gamma &= 95,1 \pm 0,3 \\ V &= 887 \text{ \AA}^3 \\ 2(\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) & \text{ pro Zelle} \\ D_{\text{pykn}} &= 2,19 \text{ g.cm}^{-3}, \quad D_x = 2,16 \text{ g.cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Aus der Größenverteilung und den Mittelwerten der normalisierten Strukturformfaktoren geht hervor, dass die Raumgruppe zentrosymmetrisch und demnach  $P\bar{1}$  ist (Tabelle 1).

Die zur Strukturanalyse verwendeten Intensitätsdaten wurden aus Weissenberg-Aufnahmen der Schichten  $hk0$  bis  $hk5$  ermittelt (3195 Reflexe das entspricht 78% des Cu-Bereiches, davon 2586 beobachtet). Auf Absorption wurde nicht korrigiert.

### Strukturbestimmung

Die Vorzeichen der Strukturformfaktoren wurden nach der symbolic addition procedure (Karle & Karle, 1963) mittels des Programms NRC 4 (Fassung von 1966) aus dem Programmsystem von Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1967) bestimmt. Die normalisierten Strukturformfaktoren  $|E|$  und Tripelproduktlisten wurden mittels der Programmteile *SAP* 1 bis 3 berechnet. Die Symbolzuordnung für die grossen  $E$ -Werte ( $|E| > 1,85$ ) mittels *SAP* 4a brachte jedoch in keiner der möglichen Vorzeichenkombinationen für die Symbole die richtige Lösung. Dagegen ergab die Auswertung der Tripelproduktliste von Hand schnell 9 Gruppen von vielfach durch Tripelproduktbeziehungen miteinander vernetzten  $E$ -Werten, denen zunächst 9 Vorzeichensymbole zugeordnet wurden. Zwischen diesen Symbolen fanden sich leicht eine Anzahl von Beziehungen, welche zusammen mit einem Produkt vom Typ

$$[\text{sig } E(hkl)]^2 \cdot \text{sig } E(2h,2k,2l) = +1$$

zu einer eindeutigen Lösung führten, die sich später als richtig erwies.

Nach Vorgabe von 25 der so erhaltenen Vorzeichen ergaben sich mittels *SAP* 4a und 4b insgesamt 946 Vorzeichen (von 966  $E$ -Werten  $> 1,03$ ), von denen sich im Laufe der Verfeinerung nur 5 als falsch herausstellten.

In einer anschliessend berechneten  $E$ -map waren alle Atomlagen deutlich zu erkennen, und es zeigte sich,

Tabelle 1. Mittelwerte und Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren

Theoretische Werte nach Karle, Dragonette & Brenner (1965).

	Zu erwarten mit Symmetriezentrum	für Struktur ohne	Beobachtet
$ E $	0,798	0,886	0,801
$ E ^2$	1,000	1,000	1,000
$ (E^2 - 1) $	0,968	0,736	0,960
Anteil der Reflexe mit $ E  > 3$	0,3 %	0,01 %	0,3 %
$ E  > 2$	5,0	1,8	4,6
$ E  > 1$	32,0	37,0	32,0

dass nicht 5, sondern nur 4 Natriumionen in der Formeleinheit enthalten sind. Neben Natrium und den Atomen des Phosphatanions waren noch 5 Leichtatomlagen vorhanden. Auf Grund der oben erwähnten chemischen Zusammensetzung war anzunehmen, dass 4 dieser Lagen durch Wasser besetzt sind. Bei der fünften konnte es sich ebenfalls um Wasser handeln ( $\text{Na}_4\text{HP}_5\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), es konnte aber auch eine partiell besetzte Natriumlage sein ( $\text{Na}_{4+x}\text{H}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) oder die Lage eines leichten Kations, wofür nur Ammonium in Frage kam ( $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Die Möglichkeit, dass eine der 5 Leichtatomlagen partiell durch Natrium besetzt sein könne, liess sich von vornherein wegen der zu grossen Abstände dieser Lage von den benachbarten Sauerstoffatomen ausschliessen.

Für  $\text{NH}_4^+$  kommen nur 2 der erwähnten 5 Lagen in Frage (*A* und *B* in Fig. 1), da zu den Koordinationspolyedern der übrigen  $\text{Na}^+$  gehört.

Da sich auch nach Abschluss der Verfeinerung die Lagen der Wasserstoffatome nicht zweifelsfrei bestimmen liessen und für eine genaue chemische Analyse nicht genügend Substanz zur Verfügung stand, wurde versucht,  $\text{NH}_4^+$  massenspektroskopisch nachzuweisen. Dazu wurde die Änderung des Verhältnisses der Anzahl von Teilchen mit Masse 17 zur Anzahl von Teilchen mit Masse 18 während des Aufheizens der Probe verfolgt. Dabei wird infolge Zersetzung Ammoniak frei.

Tabelle 2. Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren der Atome sowie deren Fehler

Die Atome (10) und (27) entsprechen den Atomen *A* bzw. *B* in Fig. 1.

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub>
P(1)	6199 (2)	1815 (1)	3617 (3)	1,60
P(2)	3390 (2)	0499 (1)	3138 (3)	1,46
P(3)	0252 (2)	1166 (1)	1615 (3)	1,56
P(4)	1550 (2)	2939 (1)	2875 (4)	2,14
P(5)	4921 (2)	3168 (1)	5327 (4)	1,89
Na(6)	3237 (4)	0060 (2)	8190 (5)	2,31
Na(7)	9624 (3)	0872 (2)	6206 (5)	1,89
Na(8)	6744 (4)	1572 (2)	8427 (5)	2,19
Na(9)	5841 (5)	4931 (2)	2681 (7)	3,89
-(10)	9730 (9)	3328 (5)	7159 (13)	4,83
O(11)	4773 (6)	1252 (3)	4280 (8)	1,64
O(12)	7653 (6)	1846 (3)	5383 (8)	1,94
O(13)	6246 (7)	1550 (4)	1539 (9)	2,69
O(14)	2081 (6)	1032 (3)	1708 (9)	1,97
O(15)	6014 (6)	0041 (3)	8253 (8)	1,71
O(16)	2773 (6)	0120 (3)	4722 (9)	2,10
O(17)	0469 (6)	2060 (3)	2919 (9)	2,20
O(18)	9460 (6)	1302 (4)	9492 (8)	2,32
O(19)	9543 (6)	0516 (3)	2718 (9)	2,06
O(20)	3066 (6)	2780 (4)	4710 (10)	2,28
O(21)	1969 (7)	2995 (4)	0925 (10)	3,15
O(22)	0788 (7)	3651 (4)	3560 (11)	3,10
O(23)	5569 (6)	2751 (3)	3577 (9)	2,20
O(24)	5049 (7)	4094 (3)	5098 (10)	2,70
O(25)	5602 (7)	2840 (4)	7328 (9)	2,84
H <sub>2</sub> O(26)	2431 (8)	1544 (4)	7766 (11)	3,22
-(27)	8020 (9)	4780 (5)	7895 (14)	3,49
H <sub>2</sub> O(28)	4397 (8)	3964 (4)	9754 (10)	3,32
H <sub>2</sub> O(29)	8282 (10)	4696 (6)	2205 (17)	6,08

Tabelle 3. Komponenten des anisotropen Temperaturfaktors und deren Fehler

$T = \exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{23}kl + b_{13}hl + b_{12}hk)]$ . Alle Werte sind mit  $10^4$  multipliziert. Den Atomen (10) und (27) entsprechen die Lagen *A* bzw. *B* in Fig. 1.

	<i>b</i> <sub>11</sub>	<i>b</i> <sub>22</sub>	<i>b</i> <sub>33</sub>	<i>b</i> <sub>23</sub>	<i>b</i> <sub>13</sub>	<i>b</i> <sub>12</sub>
P(1)	65 (2)	18 (1)	83 (6)	4 (3)	47 (6)	14 (2)
P(2)	52 (2)	16 (1)	74 (6)	1 (3)	18 (5)	10 (2)
P(3)	54 (2)	20 (1)	82 (6)	6 (3)	42 (5)	17 (2)
P(4)	80 (3)	20 (1)	153 (7)	12 (3)	54 (6)	18 (2)
P(5)	83 (3)	17 (1)	121 (7)	3 (3)	48 (6)	16 (2)
Na(6)	70 (4)	31 (1)	126 (10)	-2 (5)	37 (9)	18 (4)
Na(7)	68 (4)	22 (1)	103 (9)	2 (5)	21 (9)	13 (3)
Na(8)	80 (4)	24 (1)	129 (10)	15 (5)	58 (9)	20 (4)
Na(9)	208 (8)	32 (2)	232 (14)	22 (7)	177 (15)	26 (6)
-(10)	160 (13)	55 (4)	292 (27)	-4 (16)	13 (28)	-10 (11)
O(11)	61 (7)	18 (2)	79 (16)	-32 (8)	27 (15)	-11 (6)
O(12)	63 (7)	25 (2)	104 (17)	4 (9)	1 (16)	17 (6)
O(13)	106 (9)	34 (3)	101 (18)	1 (10)	81 (19)	12 (8)
O(14)	50 (7)	31 (2)	129 (17)	54 (9)	60 (16)	30 (6)
O(15)	65 (7)	21 (2)	112 (16)	-32 (8)	42 (16)	26 (6)
O(16)	86 (8)	24 (2)	106 (17)	6 (9)	30 (16)	17 (6)
O(17)	84 (8)	22 (2)	158 (18)	-22 (9)	93 (18)	-7 (6)
O(18)	98 (8)	37 (3)	34 (16)	16 (9)	39 (16)	46 (7)
O(19)	61 (7)	27 (2)	138 (18)	6 (9)	31 (16)	26 (6)
O(20)	63 (7)	31 (2)	180 (19)	25 (10)	56 (17)	14 (7)
O(21)	106 (9)	34 (3)	158 (20)	24 (11)	22 (20)	-6 (8)
O(22)	132 (10)	24 (2)	258 (22)	-2 (11)	132 (23)	44 (8)
O(23)	84 (8)	20 (2)	144 (18)	4 (9)	69 (17)	24 (6)
O(24)	138 (10)	18 (2)	194 (20)	14 (10)	132 (21)	19 (7)
O(25)	135 (10)	25 (2)	125 (19)	-8 (10)	23 (20)	29 (8)
H <sub>2</sub> O(26)	147 (11)	34 (3)	192 (22)	0 (12)	136 (23)	-9 (9)
-(27)	98 (11)	25 (3)	325 (30)	31 (14)	-1 (28)	3 (9)
H <sub>2</sub> O (28)	161 (12)	32 (3)	189 (22)	16 (11)	138 (24)	15 (9)
H <sub>2</sub> O (29)	163 (15)	72 (5)	522 (40)	44 (22)	191 (37)	79 (14)

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

*(The table content is extremely dense and largely illegible due to the image quality and font size. It consists of multiple columns of numerical data, likely representing observed and calculated structure factors as indicated by the caption.)*



wurde. Die aus der Strukturanalyse folgende Zusammensetzung ist somit bestätigt. Sie steht im Widerspruch zu den Angaben über das Natrium: Phosphor-Verhältnis bei Thilo & Schülke (1965). Die Diskrepanz erklärt sich daraus, dass die genannten Autoren die Kationen nicht quantitativ bestimmt, sondern nur titriert hatten (Thilo & Schülke, private Mitteilung).

Die Struktur wurde in 3 isotropen und 5 anisotropen least-squares-Zyklen verfeinert. Die Atomparameter und die  $|F_o|/F_c$ -Werte sind in Tabellen 2-4 enthalten. Der  $R$ -Wert, berechnet mit den 2375 zur Verfeinerung benutzten Struktur Faktoren, beträgt 0,067, berechnet mit allen 3195 Struktur Faktoren 0,107 (Stickstoff in Lage B).

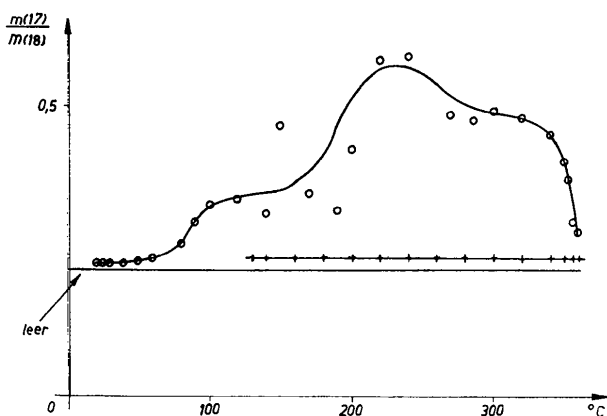


Fig. 2. Verhältnis der Teilchenzahlen mit Masse 17 zu Masse 18. Unten: Leerprobe vor Einsetzen des Präparats. Oben (○): Änderung des Massenverhältnisses beim Aufheizen des Präparats (2 min/100°C). Mitte (+); Aufgenommen nach 15 min Ausheizen des Präparats bei 350°C.

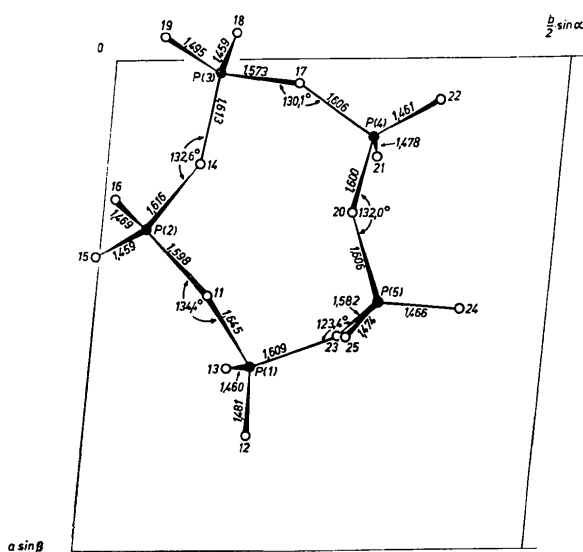


Fig. 3. Atomabstände und Valenzwinkel der Brückensauerstoffatome im Phosphatring. Fehler: Abstände  $\pm 0,01$  Å, Winkel  $\pm 0,3^\circ$ .

Tabelle 5. Kantenlängen der  $PO_4$ -Tetraeder und zugeordnete Tetraederwinkel

Für die Sauerstoffatome ist nur die Nummer angegeben. Fehler der Längen 0,01 Å, der Winkel  $0,3^\circ$ .

Tetraeder um	Kante	Kantenlänge	$\angle(OPO)$
P(1)	11-12	2,49 Å	105,4°
	11-13	2,59	112,9
	11-23	2,50	100,6
	12-13	2,55	120,5
	12-23	2,51	108,3
P(2)	13-23	2,47	107,2
	11-14	2,49	101,5
	11-15	2,48	108,6
	11-16	2,47	107,2
	14-15	2,46	106,4
P(3)	14-16	2,55	111,1
	15-16	2,54	120,5
	14-17	2,47	101,8
	14-18	2,46	106,0
	14-19	2,58	112,0
P(4)	17-18	2,43	106,8
	17-19	2,46	106,8
	18-19	2,58	121,6
	17-20	2,39	96,5
	17-21	2,58	113,1
P(5)	17-22	2,48	107,7
	20-21	2,54	111,5
	20-22	2,49	108,7
	21-22	2,51	117,3
	20-23	2,51	104,1
	20-24	2,52	110,0
	20-25	2,42	103,2
	23-24	2,42	104,8
	23-25	2,54	112,4
	24-25	2,56	121,2

## Diskussion der Struktur

### Das Cyclophosphatanion

Die Atomabstände und Valenzwinkel im Anion zeigen keine Besonderheiten gegenüber den Werten in anderen Cyclo- und Polyphosphaten (vgl. Fig. 3 und Tabelle 5). Die Strukturanalyse erbrachte folglich keinen Hinweis auf Ursachen für die erwähnte geringe Häufigkeit des Pentameren.

Tabelle 6. Mittlere Schwingungsamplituden von O(29) in den Hauptachsen des Ellipsoids

Die Richtungscosinus der Hauptachsen beziehen sich auf das orthogonale Achsensystem:  $x_0 = x$ ,  $y_0$  senkrecht auf  $x_0$ ,  $z_0 =$  Projektion von  $z$  auf Ebene senkrecht  $x$ .

$(u^2)^{1/2}$	$\cos(u, x_0)$	$\cos(u, y_0)$	$\cos(u, z_0)$
$u_1 = 0,21$ Å	-0,458	-0,138	0,878
$u_2 = 0,31$	-0,889	0,088	-0,450
$u_3 = 0,34$	0,015	0,986	0,163

Der Ring hat bezüglich der Phosphoratome Sesselform. Seine Mittelebene wird durch die Atome P(1), P(2) und P(4) gebildet, P(3) und P(5) ragen nach entgegengesetzten Richtungen aus dieser Ebene heraus. Im Vergleich dazu ist der Ring in einigen Cyclotetra-

phosphaten [z.B.  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Ondik, Block & MacGillavry, 1961; Ondik, 1964)] und im Natrium-cyclohexaphosphat-6-Hydrat eben bezüglich der Phosphoratome (Jost, 1965), in anderen Cyclotetraphosphaten genügt dagegen die Anordnung der Phosphoratome der Symmetrie  $\bar{4}$ ,  $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  (Pauling & Sherman, 1937).

#### Die Koordination der Na-Ionen

Na(6) und Na(7) sind annähernd oktaedrisch, Na(9) in Form einer tetragonalen Pyramide von Terminal-Sauerstoffatomen des Phosphats und von Wasser koordiniert (Fig. 4). Na(8) hat ein unregelmässiges Koordinationspolyeder. Berücksichtigt man nur die dicht benachbarten Atome (bis 2,47 Å), sind daran 5 Terminal-Sauerstoffatome des Phosphats beteiligt. Dazu kommt in deutlich grösserem Abstand, 2,85 Å, als sechster Nachbar noch ein Brücken-Sauerstoffatom.

#### Ammonium und Wasser

Die Lagen O(26) und O(28) lassen sich unabhängig davon, ob  $\text{NH}_4^+$  die Lage A oder B (Fig. 1) besetzt, als Wasser deuten. Von O(28) zu O(21) und O(25) dürften Wasserstoffbrücken führen. Über die Lage der Wasserstoffbrücken zu O(26) lässt sich nichts aussagen, da zu viele Sauerstoffatome als Partner dafür in Frage kommen (vgl. Fig. 1).

Die Lagen A und B [(10) bzw. (27) in Tabelle 2] und O(29) müssen im Zusammenhang betrachtet werden. Falls Ammonium die Lage A (Fig. 1) besetzt, lassen sich B und O(29) zwanglos als Wasser deuten. Allerdings ist die Dreier-Koordination von O(29) bemerkenswert. Alle in Fig. 1 von den Lagen A, B und O(29) zu den benachbarten Sauerstoffatomen führenden Bindungen wären dann Wasserstoffbrücken.

Falls Ammonium dagegen die Lage B (Fig. 1) besetzt, lässt sich nur die Lage A als Wasser deuten. O(29) müsste dann  $\text{OH}^-$  sein, falls man nicht annimmt, dass das zweite Proton keine Wasserstoffbrücke ausbildet, (A-B) wäre eine (N-H...O)-Brücke. Als Konsequenz müsste dann eine (P-OH)-Gruppierung im Anion auftreten, für die es jedoch keinen Anhaltspunkt aus den (P-O)-Abständen gibt.

O(29) nimmt hinsichtlich seines Temperaturfaktors eine Sonderstellung ein (vgl. Tabelle 6 und  $B_{\text{iso}}$  in Tabelle 2). Um zu prüfen, ob sein ungewöhnlich hoher Temperaturfaktor nicht etwa darauf beruht, dass seine Lage nur partiell besetzt ist, wurde der Besetzungsfaktor von Lage O(29) in zwei least-squares-Zyklen mit verfeinert. Er stieg dabei auf 1,006, d.h. blieb praktisch

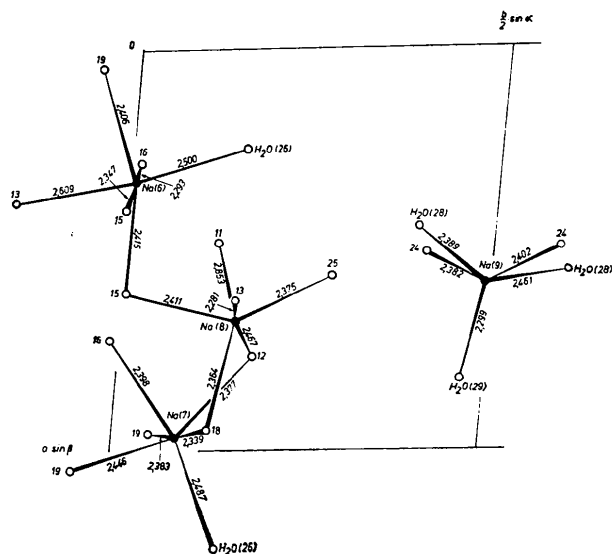


Fig. 4. Abstände in den Koordinationspolyedern der Natrium-Ionen. Fehler:  $\pm 0,01$  Å.

konstant gleich 1. Der hohe Temperaturfaktor scheint demnach allein auf der Dreier-Koordination zu beruhen.

Ausser dem bereits genannten Programm *NRC 4* wurden noch die Programme *NRC 2, 8, 10, 12, 14, 23* sowie ein Programm von Schulze (1969) verwendet. Bei den Vorbereitungen der Rechnungen war Herr Dipl.-Phys. Benens behilflich, an der Auswertung der Aufnahmen waren Fräulein J. Bethge und Herr G. Lindemann beteiligt, das Massenspektrum nahm Herr Dr Preiss auf. Allen danke ich für ihre Hilfe.

#### Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1967). *NRC Crystallographic Programs*. National Research Council, Ottawa, Canada.  
 JOST, K. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 555.  
 KARLE, I. L., DRAGONETTE, K. S. & BRENNER, S. A. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 713.  
 KARLE, I. L. & KARLE, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 969.  
 ONDIK, H. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1139.  
 ONDIK, H. M., BLOCK, S. & MACGILLAVRY, C. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 555.  
 PAULING, L. & SHERMAN, J. (1937). *Z. Kristallogr. (A)* **96**, 481.  
 SCHULZE, H. J. (1969). Nicht veröffentlicht.  
 THILO, E. & SCHÜLKE, U. (1965). *Z. anorg. allgem. Chem.* **341**, 293.