

Die Struktur des Kurrol'schen Na-Salzes (NaPO_3)_x, Typ A

VON K. H. JOST

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof, Deutschland

(Eingegangen am 4. August 1960)

The structure was solved by the aid of direct methods. The structure is similar to that of (AgPO_3)_x.

Allgemeines

Das Natrium-polyphosphat (NaPO_3)_x kommt in vielen Formen vor. Das Graham'sche Salz ist ein Glas, die Kurrol'schen und die Maddrell'schen Salze sind kristallin und treten beide in zwei Modifikationen auf. Bisher war nur etwas über die Struktur der Hochtemperaturform des Maddrell'schen Salzes auf Grund der Isotypie mit (NaAsO_3)_x bekannt (Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo, 1955). Für den Typ A des Kurrol'schen Salzes existiert ein Strukturvorschlag von Plieth & Wurster (1951), der aber durch eine falsche Deutung der Aufnahmen von Zwillingen zustande kam (Dornberger-Schiff, 1956 und persönliche Mitteilung). Plieth & Wurster nehmen 2er Ketten wie im Enstatit an, was sich in der hier vorgelegten Arbeit nicht bestätigen liess.

Das Kurrol'sche Natriumsalz Typ A, hier kurz Na-Kurrol A genannt, wurde in der üblichen Weise aus Graham-Schmelzen dargestellt (Thilo, Schulz & Wichmann, 1953). Es bildet farblose, extrem nadelige Kristalle, die bei mechanischer Beanspruchung in Büschel feinsten biegsamer Fasern aufspalten. Trotzdem kommen, wenn auch sehr selten, klare Kristallplatten vor, die sofort aufspalten und zerfasern, wenn man sie mechanisch beansprucht. Mit der im folgenden angegebenen Elementarzelle ist die natürlich gewachsene Plattenebene (301), die Spaltebene (101).

Die Raumgruppe ist $P2_1/n$, die Abmessungen der Elementarzelle sind

$$\begin{aligned} a &= 12,12 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 6,20 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ (Nadelachse)} \\ c &= 6,99 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 92^\circ \pm 0,5^\circ \end{aligned}$$

in Übereinstimmung mit den Angaben von Corbridge (1955). Die Dichte ist 2,54 g.cm.⁻³ (nach Plieth & Wurster, 1951), die Röntgendiffraktion mit 8 NaPO_3 in der Elementarzelle 2,58 g.cm.⁻³.

Aus Weissenberg-Aufnahmen mit Cu-Strahlung wurden die Intensitäten der ($h0l$), ($h1l$), ($h2l$), ($h3l$), ($h4l$) und ($h5l$)-Reflexe bestimmt. Die Intensitäten der ($hk0$)-Reflexe wurden aus einer Weissenberg-Aufnahme mit Mo-Strahlung erhalten, wobei wegen der ungünstigen Kristallform für die Aufnahme ein Winkel von 50° zwischen Primärstrahl und Drehachse ge-

wählt wurde. Bei den ($hk0$)-Intensitäten beträgt der maximale absorptionsbedingte Fehler ungefähr 10%, die anderen Intensitäten wurden auf Absorption korrigiert.

Strukturbestimmung

Die Vorzeichen wurden auf direktem Wege nach der Methode von Bertaut (1958, dort weitere Literatur) bestimmt. Im Falle der ($hk0$)-Reflexe bereitete das keine Schwierigkeiten. Bei den ($h0l$)-Reflexen war dagegen von vornherein mit unsicheren Ergebnissen zu rechnen, da in den Ausdrücken

$$(-1)^{h+l} \sum_k (-1)^k (A_{hkl}^2 - 1)$$

die zur Berechnung der Wahrscheinlichkeit von Vorzeichen-Beziehungen benötigt werden, die Summe über k jeweils nur bis $k=5$ zur Verfügung stand. Deshalb wurden nur Vorzeichen-Beziehungen, die eine sehr grosse Wahrscheinlichkeit hatten, verwendet. Um trotzdem nicht zu wenig Vorzeichen zu erhalten, wurden ausser den Vorzeichen der $F(h0l)$ auch die der $F(h1l)$, $F(h3l)$ und $F(h5l)$ bestimmt und damit statt $\varrho(x, z)$ die Teilprojektionen

$$\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \varrho dy \quad \text{und} \quad \int_0^{\frac{1}{2}} \varrho dy \quad \text{berechnet.}$$

Die ersten Elektronen-Dichte-Projektionen zeigten bereits sämtliche Atome. Über ($F_o - F_c$)-Synthesen der (x, y)- und (x, z)-Projektion wurde die Struktur weiter verfeinert (letzte Elektronen-Dichte-Projektionen Fig. 1).

Genauigkeit

Aus berechneten und beobachteten Struktur Faktoren (Tabelle 1) ergeben sich folgende R -Faktoren:

$$R(h0l) = 0,097 \quad \text{aus allen Reflexen bis } \sin \theta / \lambda \approx 0,63 \quad \text{(insgesamt 106 Reflexe)}$$

$$R(hk0) = 0,096 \quad \text{aus allen Reflexen bis } \sin \theta / \lambda = 0,70 \quad \text{(insgesamt 112 Reflexe)}$$

Für nicht beobachtete F_o wurde der nach Hamilton (1955) wahrscheinlichste Wert eingesetzt. Die Struk-

Tabelle 1. Beobachtete Struktur Faktoren F_o und berechnete Struktur Faktoren F_c

hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c
0 0 2	7	-7	7 0 5	39	40	2 3 0	11	12	9 4 0	—	3
4	39	39	7	16	16	4	10	-10	5	—	-3
6	48	47	8 0 $\bar{6}$	11	15	5	19	14	6	—	-3
8	12	10	4	29	26	6	—	-3	7	14	-16
1 0 $\bar{7}$	9	9	2	27	-31	7	14	13	8	—	-4
5	31	31	0	40	40	8	—	-3	10 0 0	28	25
3	33	-32	2	30	-24	3 1 0	39	-40	1	32	-33
1	23	24	4	34	-35	2	15	-14	2	—	-3
1	34	-37	6	—	0	3	37	37	3	—	-1
3	12	-12	9 0 $\bar{7}$	26	-27	4	10	-10	4	28	-30
5	27	-25	5	—	2	5	9	10	5	9	5
7	48	-50	3	53	-49	6	31	31	6	—	0
2 0 $\bar{8}$	12	-11	1	61	-62	7	—	1	7	—	5
6	44	-46	1	28	-26	8	10	-12	8	16	12
4	27	-28	3	51	-50	4 0 0	5	6	11 1 0	—	-2
2	5	4	5	7	-2	1	17	16	2	—	3
0	22	-24	7	18	-21	2	45	-49	3	—	6
2	108	-115	10 0 $\bar{6}$	—	0	3	—	-2	4	8	-7
4	3	-5	4	10	9	4	10	10	5	—	4
6	36	-27	2	16	19	5	—	0	6	—	-6
8	25	-23	0	28	29	6	7	-8	7	—	4
3 0 $\bar{7}$	32	28	2	34	-36	7	—	1	8	—	0
5	33	-30	4	41	47	8	9	-7	12 0 0	35	-37
3	5	2	6	24	30	5 1 0	42	-43	1	6	1
1	76	81	11 0 $\bar{5}$	28	25	2	12	12	2	11	10
1	8	7	3	9	-9	3	63	63	3	15	-16
3	—	3	1	46	47	4	—	3	4	12	10
5	24	24	1	24	21	5	45	44	5	—	7
7	12	-9	3	—	-2	6	—	-4	6	—	-5
4 0 $\bar{8}$	12	10	5	26	30	7	25	-26	7	—	4
6	17	-15	12 0 $\bar{4}$	8	-15	8	—	5	8	12	-8
4	39	43	2	—	-4	6 0 0	7	-5	13 1 0	14	-15
2	21	-20	0	35	-43	1	59	-61	2	24	-21
0	5	6	2	27	-26	2	16	17	3	17	15
2	23	-23	4	16	12	3	10	11	4	—	3
4	30	26	13 0 $\bar{5}$	16	-23	4	—	-6	5	20	21
6	36	-30	3	29	25	5	7	9	6	15	13
8	23	20	1	13	-16	6	—	1	7	13	-12
5 0 $\bar{7}$	16	-15	1	11	-11	7	—	3	14 0 0	—	8
5	38	-32	3	8	9	8	—	0	1	7	-8
3	34	35	14 0 $\bar{4}$	12	16	7 1 0	5	2	2	9	-8
1	15	12	2	5	3	2	30	31	3	—	-4
1	33	-30	0	—	7	3	27	-24	4	—	-9
3	—	1	2	15	13	4	—	-2	5	—	0
5	34	-35	15 0 $\bar{1}$	28	-31	5	12	-16	6	—	-1
7	—	3	0 2 0	—	-2	6	—	1	15 1 0	9	-8
6 0 $\bar{8}$	8	5	4	32	-33	7	17	15	2	23	17
6	43	-46	4	19	17	8	—	-1	3	—	3
4	57	55	6	36	36	8 0 0	40	40	4	—	1
2	33	-32	8	26	22	1	43	40	5	—	2
0	7	-7	1 1 0	29	29	2	3	-4	6	18	-17
2	41	40	2	11	8	3	13	12	16 0 0	—	1
4	28	-22	3	—	5	4	36	-37	1	10	8
6	8	-2	4	6	-6	5	17	-14	2	13	13
8	17	19	5	16	-17	6	—	-3	3	—	-1
7 0 $\bar{7}$	9	-10	6	11	9	7	9	-7	4	—	-1
5	50	52	7	12	14	8	13	12	17 1 0	12	9
3	32	33	8	22	-23	9 1 0	25	-24	2	—	5
1	23	25	2 0 0	44	-43	2	8	11	18 0 0	27	24
1	30	28	1	35	30	3	22	-24	1	10	7
3	30	-29									

turfaktoren wurden mit den Koordinaten der Tabelle 2 und folgenden Temperaturfaktoren B und Atomformfaktoren f berechnet:

$$B_{Na^+}(h0l) = 1,88, B_P(h0l) = 0,68, B_{O_{1/2}}(h0l) = 0,98$$

$$B_{Na^+}(hk0) = B_P(hk0) = B_{O_{1/2}}(hk0) = 1,43$$

f_{Na^+} nach B. R. Hartree & W. Hartree (1948)

f_P nach Tomiic & Stam (1958)

$f_{O_{1/2}} = 1/3(f_{O^-} + 2f_O)$ nach Berghuis *et al.* (1955) und Hartree *et al.* (1939).

Es wurden also Brücken-Sauerstoffatome und nur an ein Phosphor gebundene Sauerstoffe der Einfachheit halber gleich behandelt.

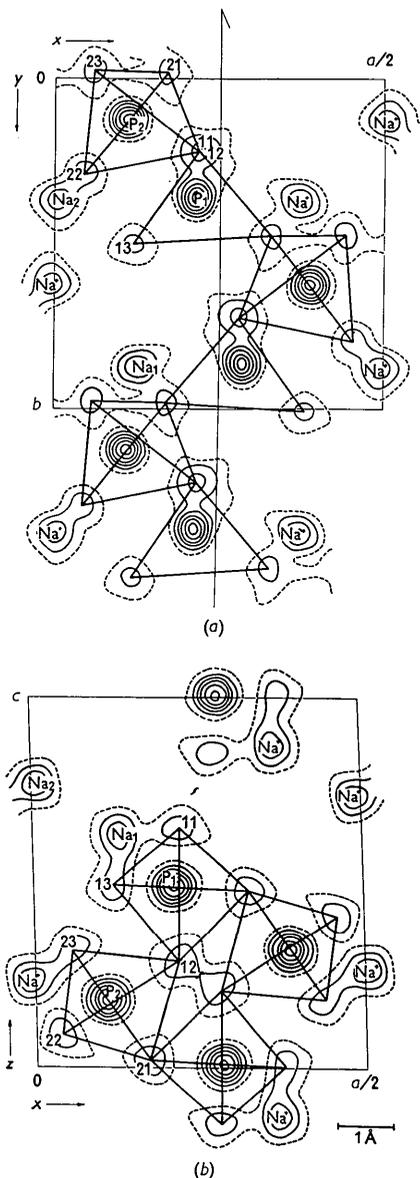


Fig. 1. Endgültige Elektronendichteprojektionen mit eingezeichneten PO₄-Tetraedern. Äquidistante Linien, die Null-Linie ist gestrichelt. (a) $\rho(x, y)$, (b) $\rho(x, z)$.

Tabelle 2. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c
Na ₁	0,130	0,870	0,629
Na ₂	0,006	0,379	0,764
P ₁	0,215	0,362	0,489
P ₂	0,111	0,125	0,182
O ₁₁	0,228	0,215	0,654
O ₁₂	0,217	0,231	0,286
O ₁₃	0,120	0,512	0,499
O ₂₁	0,173	0,987	0,021
O ₂₂	0,042	0,290	0,087
O ₂₃	0,056	0,978	0,314

Der mittlere Fehler σ der Atomlagen nach Booth,

berechnet nach Lipson/Cochran (1953, p. 288) beträgt unter der Annahme eines Messfehlers der Intensitäten von 15% in beiden Projektionen:

$$\bar{\sigma}_{\text{Na}} = 0,009, \quad \bar{\sigma}_{\text{P}} = 0,006, \quad \bar{\sigma}_{\text{O}} = 0,011 \text{ \AA}.$$

Daraus ergibt sich für die Länge der P-O-Bindung ein mittlerer Fehler von 0,012–0,018 Å, je nachdem ob die Bindung nahezu senkrecht zu einer Projektions-Richtung liegt oder nicht.

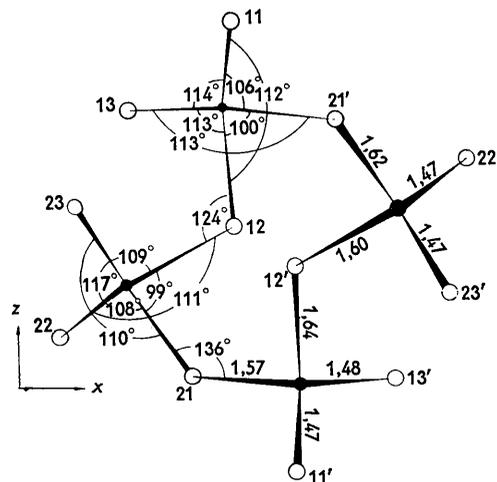


Fig. 2. Bindungslängen und Valenzwinkel in der PO₄-Kette. Die Darstellung entspricht der (x, z)-Projektion.

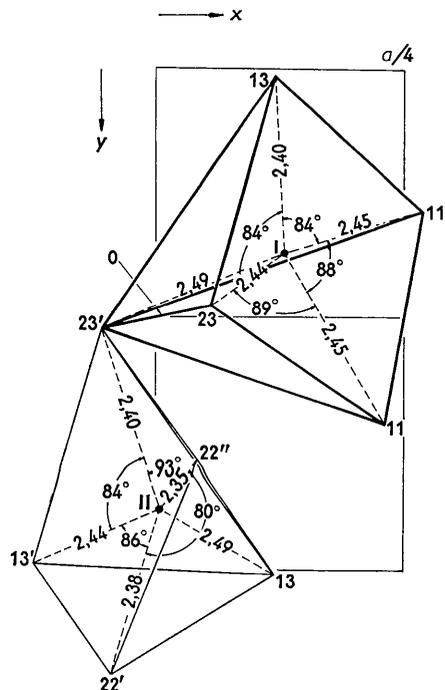


Fig. 3. Umgebung der Na⁺-Ionen. (x, y)-Projektion mit Atomabständen, Koordinationspolyedern und Winkeln vom Zentralatom zur Basis des Koordinationspolyeders.

Ergebnisse

Die Struktur des Na-Kurrol *A* ist weitgehend der Struktur des $(\text{AgPO}_3)_x$ (Jost, 1960) analog und hat also folgendes Bauprinzip. Anion: Spiralig gewundene parallel *y* laufende PO_4 -Tetraederketten (Fig. 1), 4 Tetraeder pro Windung, Ganghöhe der Spirale gleich der Gitterkonstanten *b*. Na^+ -Ionen: Von 5 Sauerstoffatomen umgeben (Fig. 3), von diesen gehören 3 zur einen Nachbar-Kette, die beiden anderen zu je einer der beiden anderen Nachbar-Ketten. Der spiralige Bau der PO_4 -Ketten bestätigt eine Vermutung von Thilo, Schulz & Wichmann (1953).

Alle P-O-Bindungen (Fig. 2) sind beim Na-Kurrol *A* um etwa 0,02 Å länger als beim $(\text{AgPO}_3)_x$. In der Kette der -P-O-P-... Bindungen wechseln lange und kurze Bindungen ab. Die Unterschiede in der Länge sind verglichen mit dem mittleren Fehler σ der Bindungslänge hinreichend gross, um sie als reell anzusehen (Lipson & Cochran, 1953, p. 309). Das Alternieren langer und kurzer Bindungen wurde auch beim

Tabelle 3. Kantenlängen der PO_4 -Tetraeder
(vgl. Fig. 3)

Tetraeder um P_1		Tetraeder um P_2	
$O'_{21}O_{12}$	2,46 Å	$O_{12}O_{21}$	2,44 Å
$O_{11}O'_{21}$	2,43	$O_{22}O_{21}$	2,49
$O_{13}O'_{21}$	2,54	$O_{23}O_{21}$	2,53
$O_{11}O_{12}$	2,57	$O_{22}O_{12}$	2,52
$O_{13}O_{12}$	2,60	$O_{23}O_{12}$	2,50
$O_{11}O_{13}$	2,49	$O_{22}O_{23}$	2,50

$(\text{AgPO}_3)_x$ beobachtet, nur war dort der mittlere Fehler der Bindungslänge zu gross, um diese Beobachtung als gesichert anzusehen. Kantenlängen der PO_4 -Tetraeder siehe Tabelle 3. Die Volumina der

Maxima von P und O unter Berücksichtigung von $F(000)$, deuten darauf hin, dass beide Atome mindestens in guter Näherung neutral sind. Der kleinste Na^+-Na^+ -Abstand beträgt 3,51 Å.

Die Arbeit wurde durch Herrn Prof. E. Thilo angeregt, dem ich ebenso wie Frau Prof. Boll-Dornberger für Diskussionen herzlich danke.

Die Rechnungen wurden im wesentlichen durch Frl. I. Ebert und Frau J. Ziems ausgeführt, bei der Auswertung der Aufnahmen half Frl. L. Süsseke, allen danke ich für ihre Arbeit.

Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BERTAUT, E. F. (1958). *Fortschr. Min.* **36**, 119.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 520.
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 752.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Ang. Chem.* **68**, 755.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HARTREE, B. R. & HARTREE, W. (1948). *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 299.
 HARTREE, B. R., HARTREE, W. & SWIRLES, B. (1939). *Philos. Trans. A*, **238**, 229.
 JOST, K. H. (1960). *Acta Cryst.* (Im Druck.)
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: MacMillan.
 PLETH, H. & WURSTER, CHR. (1951). *Z. anorg. Chem.* **267**, 49.
 THILO, E., SCHULZ, G. & WICHMANN, E. M. (1953). *Z. anorg. Chem.* **272**, 182.
 TOMIC, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.

Acta Cryst. (1961). **14**, 847

The Molecular and Crystal Structure of 2-Benzoylimino-3-Methylthiazolid-5-One

BY H. STEEPLE

Physics Department, College of Science and Technology, Manchester 1, England

(Received 28 October 1960)

It is established that the compound obtained from acid-catalyzed cyclisation of the derivatives of N-benzoylthiocarbamoylsarcosine is 2-benzoylimino-3-methylthiazolid-5-one and that the molecules, although not strictly planar, are arranged substantially in layers which are parallel to the (101) planes. The crystal, the structure of which is obtained by direct methods, is monoclinic with space group $P2_1/c$, having a unit-cell with

$$a = 7.45, b = 12.10, c = 12.10 \text{ \AA}, \beta = 95^\circ.$$

Introduction

From one of a series of degradative studies on peptides and proteins Elmore & Toseland (1956) concluded

that N-benzoylthiocarbamoyl-N-phenylglycine and its derivatives were cyclised by trifluoroacetic acid to 3-benzoyl-1-phenyl-2-thiohydantoin, a compound