

Die Struktur eines sauren Natrium-Polyphosphates

VON K. H. JOST

Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für anorganische Chemie, Rudower Chaussee,
Berlin-Adlershof, Germany

(Eingegangen am 30. November 1961)

Crystals of $[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$ are triclinic with

$$a = 7.72, b = 6.76, c = 7.11 \text{ \AA}; \alpha = 90.6^\circ, \beta = 92.4^\circ, \gamma = 103.1^\circ,$$

space group $P\bar{1}$. The (PO_4) tetrahedra form infinite chains parallel b with 3 tetrahedra per identity period. The Na^+ have 6 octahedral coordinated O atoms; the positions of the H atoms could not be determined with certainty.

Allgemeines

Beim langsamen Abkühlen einer sauren Natrium-Phosphatschmelze erhielt A. Winkler (nicht veröffentlicht) ein Gemisch verschiedener Phosphate, welches zum grössten Teil aus kristallinem Tetrametaphosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Strukturbestimmung: Jarchow & Dornberger-Schiff, 1960) besteht. In sehr geringen Mengen sind aber auch Kristalle der Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes $(\text{NaPO}_3)_x$ und eines weiteren Polyphosphates vorhanden. Schon Griffith (1956) äusserte die Annahme, dass letzteres ein saures Polyphosphat der Zusammensetzung $[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$ sei. W. Wicker (nicht veröffentlicht) konnte papierchromatographisch an einer Probe, zu der die Kristalle mit Hilfe von Schwenkaufnahmen ausgesucht worden waren, nachweisen, dass es sich um ein hochmolekulares Polyphosphat mit Kettenanion handelt. Die hier vorliegende Strukturbestimmung bestätigt diese chemischen Befunde.

Elementarzelle, Symmetrie

$[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$ bildet farblose kurze Nadeln, die bei mechanischer Beanspruchung parallel der Nadelachse (b -Achse) zerfasern. Die Gitterkonstanten sind

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,72 \text{ \AA} \\ b = 6,76 \text{ \AA} \\ c = 7,11 \text{ \AA} \end{array} \right\} \pm 0,04 \text{ \AA} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha = 90,6^\circ \\ \beta = 92,4^\circ \\ \gamma = 103,1^\circ \end{array} \right\} \pm 0,5^\circ$$

Systematische Auslöschungen wurden nicht beobachtet. Schwenkaufnahmen um die b -Achse zeigen scheinbar Spiegelsymmetrie der Intensitäten der $+2$. zur -2 . Schicht. Betrachtet man diese Schwenkaufnahmen und vor allem die Weissenbergaufnahme der $(hk0)$ -Reflexe aber genauer, so sieht man, dass diese Symmetrie nur ungefähr erfüllt ist. Als Raumgruppen kommen $P\bar{1}$ und $P1$ in Frage. Innerhalb der Genauigkeit der Strukturanalyse hat sich $P\bar{1}$ als richtig erwiesen. — Es liegen 2 Formeleinheiten $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$ in der Elementarzelle.

Mit der hier untersuchten Substanz ist wegen der Grösse der Gitterkonstanten, der Spaltbarkeit und der chemischen Darstellungsmethode die von Gryder *et al.* (1958) als Form I des $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ ($=\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}-\text{H}_2\text{O}$) bezeichnete Verbindung sehr wahrscheinlich identisch. Die Autoren, die diese Verbindung nicht näher untersuchten, geben folgende Gitterkonstanten und Raumgruppe an:

$$a' = 30,7, b' = 6,77, c' = 7,12 \text{ \AA}; \beta' = 94^\circ 06'; \\ P2_1/a.$$

Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen dieser und der selbst gefundenen Elementarzelle an Hand der (x^*, y^*) -Ebene des reziproken Gitters. Eine Drehaufnahme um die Senkrechte zur (c^*, b) -Ebene würde die Gitterkonstante a' ergeben. Die Raumgruppe $P2_1/a$ lässt sich durch eine Zwillingsbildung erklären. Geht die zweite Orientierung im Zwilling aus der ersten

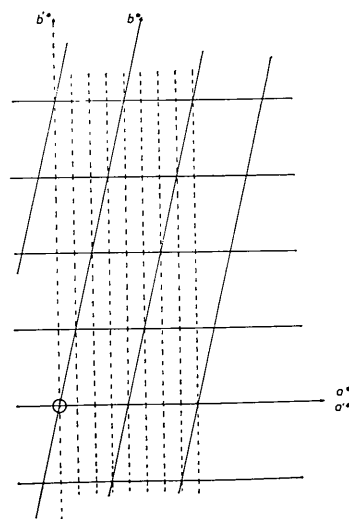


Fig. 1. Zusammenhang zwischen der in dieser Arbeit gewählten Elementarzelle und der Elementarzelle von Gryder *et al.*, dargestellt in der (x^*, y^*) -Ebene des reziproken Gitters. Der Winkel a'^* , b'^* ist gleich 90° .

durch Drehung um die *b*-Achse um 180° hervor, so liegen die (140)-Ebenen beider Orientierungen parallel. Diese Aussage gilt natürlich nur innerhalb der Genauigkeit, mit der die reziproken Gitterkonstanten bestimmt wurden. Falls gleiche Anteile beider Orientierungen in dem Zwilling vorliegen, hätten die Intensitäten auch die von P_{21}^2/a geforderte Symmetrie. Es würden jedoch mehr Auslöschungen auftreten als von der Raumgruppe gefordert werden, was von den Autoren nicht erwähnt wird.

Strukturbestimmung

Aus Weissenberg-Aufnahmen mit Cu *K*-Strahlung wurden die Intensitäten der (*h*0*l*)- und (*h*1*l*)-Reflexe bestimmt, aus Weissenberg-Aufnahmen mit Mo *K*-Strahlung die Intensitäten der (0*kl*)- und (*hk*0)-Reflexe. Sämtliche Aufnahmen stammen vom gleichen Kristall. Wegen der nadeligen Kristallform wurde für die Weissenberg-Aufnahmen um *a* und *c* ein schiefer Einstrahlwinkel (45° bzw. 54°) zur Drehachse gewählt. Da der Kristall hinreichend klein war, (μR)_{Cu}=0,2, konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Die Schwärzungen der Reflexe wurden mit dem Photometer gemessen, mit Ausnahme sehr schwacher Reflexe auf den Mo-Aufnahmen, deren Intensitäten durch Vergleich mit einer Intensitätsskala geschätzt wurden.

Aus den Patterson-Projektionen $P_0(u, w)$, $P_1^{\cos}(u, w)$, $P_1^{\sin}(u, w)$ (Lipson & Cochran, 1953, p. 223) und

$P_0(v, w)$ konnten die Lagen fast aller Atome in guter Näherung bestimmt werden. Parallel dazu wurde die Buergerische image-seeking-Methode auf $P_0(u, w)$ angewendet, wobei sich ebenfalls eine zum ersten Ansatz hinreichende Zahl von Atomlagen bestimmen liess. Der Versuch, Vorzeichen aus Tripel-Produkten zu bestimmen, schlug fehl.

Tabelle 1. Atomkoordinaten

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Na ₁	0,155	0,418	0,351
Na ₂	0,139	0,902	0,351
P ₁	0,231	0,903	0,837
P ₂	0,228	0,461	0,840
P ₃	0,446	0,236	0,635
O ₁	0,082	0,880	0,691
O ₂	0,082	0,416	0,686
O ₃	0,196	0,353	0,027
O ₄	0,197	0,992	0,028
O ₅	0,300	0,707	0,886
O ₆	0,409	0,037	0,770
O ₇	0,410	0,421	0,774
O ₈	0,317	0,197	0,470
O ₉	0,358	0,720	0,387

Über Differenzsynthesen wurden vor allem die (*x, z*)- und die (*y, z*)-Projektionen verfeinert. Mit den Koordinaten der Tabelle 1 ergeben sich die Struktur-faktoren der Tabelle 2, die mit folgenden Temperatur-faktoren *B* und Atomstrefaktoren *f* berechnet wurden:

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur-faktoren

<i>h k l</i>	F _o	F _c	<i>h k l</i>	F _o	F _c	<i>h k l</i>	F _o	F _c	<i>h k l</i>	F _o	F _c	<i>h k l</i>	F _o	F _c
0 0 1	4	-4	0 2 4	36	37	0 5 3	18	14	1 0 8	32	-32	3 0 7	22	-20
35	-35		4	7	9	10		11	11	11		0	44	-41
28	25		29	29	38	-37		33	42	6	-3	1	6	-3
38	-36		-1	-1	-5	-5		10	6	2	33	33	33	-33
22	15		21	-21	18	16		30	35	3	55	55	55	-55
40	-37		6	6	18	7		60	57	4	44	44	46	46
8	-7		9	9	18	7		78	-72	5	17	17	16	16
9	-7		14	-12	13	13		39	-39	6	14	14	-14	-14
10	-4		19	-18	1	1		-	-6	7	6	7	-	-1
4	4		34	34	0	0		65	63	8	23	23	-20	-20
6	6		6	-7	1	4		76	71	9	5	5	-6	-6
22	-22		26	25	14	14		-	1	15	15	15	16	16
14	14		-	-4	-	-4		31	-36	22	21	21	21	21
6	8		23	22	19	19		36	-43	8	8	8	-2	-2
5	5		34	37	12	12		-	0	44	44	44	-47	-47
55	52		-	0	27	-26		19	15	17	16	16	-50	-50
19	-19		9	10	16	17		-	1	-	-	17	16	16
-	-		21	22	19	18		11	-14	52	49	52	49	49
16	14		24	-23	11	-12		36	-31	0	15	-11	-11	-11
37	-38		-	-2	24	24		7	6	1	25	30	30	30
-	0		19	19	-	-2		15	-14	2	-	4	4	4
10	11		-	1	10	8		26	24	3	35	-39	-39	-39
11	-11		15	-14	47	36		47	36	4	30	33	33	33
17	19		-	-2	11	10		33	-33	5	14	12	12	12
11	-12		16	-14	24	-24		26	-22	6	60	-55	6	6
-	-		6	6	24	-24		60	-55	7	77	-77	27	27
-	-		47	47	9	6		22	-15	5	22	-15	6	-9
0 2	6		13	15	-	4		33	34	6	-	-	-10	-10
20	19		2	-2	11	8		-	3	55	69	7	7	7
-	-		22	-14	16	-16		-	1	30	-29	30	-29	-29
4	-4		1	-2	-	-		47	-57	17	17	19	19	19
18	-12		-	2	12	-10		12	-12	0	33	-36	33	-36
33	-32		17	17	18	6		23	23	1	27	22	22	22
6	-7		-	-1	-	14		15	17	2	86	90	90	90
56	57		5	8	-	4		15	16	3	34	-27	-27	-27
19	21		15	-12	1	1		35	-42	4	-	5	5	5
15	15		14	-13	-	2		42	-47	5	-	-	-	-
53	-56		6	6	-	7		11	-19	6	15	-12	15	-12
7	6		20	21	6	5		53	49	7	19	20	20	20
										8	15	13	11	11
										9	15	13	9	13

$$B(h0l) = 0,86 \quad \text{für alle Atome}$$

$$B(0kl) = 1,92 \quad \text{für alle Atome}$$

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

$$f_{\text{P}} \text{ nach Tomiie \& Stam (1958)}$$

$$f_{\text{O}^{2-}} = \frac{1}{3}(2f_{\text{O}} + f_{\text{O}^-}) \text{ nach Berghuis et al. (1955) und Hartree et al. (1939).}$$

Für die R -Faktoren ergibt sich mit allen Reflexen bis $\sin \theta/\lambda = 0,64$:

$R_{h0l} = 0,129$ (131 Reflexe), $R_{0kl} = 0,107$ (123 Reflexe), wobei für nicht beobachtete Reflexe $F_{\text{Min}}/\sqrt{3}$ angesetzt wurde (Hamilton, 1955).

Die mittleren quadratischen Fehler σ der Atomlagen lassen sich nur für die (y, z) -Projektionen bestimmen, da nur hier die Atome einigermaßen gut aufgelöst sind. Nach Booth (Lipson & Cochran, 1953, p. 288) erhält man mit $\Delta F_o = 0,11$, $p_{\text{Na}} = 6,5$, $p_{\text{P}} = 6,7$ und $p_{\text{O}} = 5,8$ für beide Koordinatenrichtungen folgende Mittelwerte von $\sigma_n = \sigma(y_n) = \sigma(z_n)$ für die Atomarten:

$$\bar{\sigma}_{\text{P}} = 0,003, \quad \bar{\sigma}_{\text{Na}} = 0,004, \quad \bar{\sigma}_{\text{O}} = 0,006 \text{ \AA}.$$

Damit werden in der (y, z) -Projektion die mittleren quadratischen Fehler von (P-O)-, (O-O)- und (Na-O)-Abständen 0,009, 0,011 beziehungsweise 0,010 \AA. Die Fehler der räumlichen Abstände dürften mindestens doppelt so gross sein, da die Koordinatenfehler in der (x, z) -Projektion wegen der Überlappung wahrscheinlich grösser sind als in der (y, z) -Projektion. Der mittlere Fehler eines Atomabstandes ist also mindestens 0,02 \AA.

Ergebnisse

Die mit den Koordinaten in Tabelle 1 berechneten Atomabstände und Valenzwinkel sind in Tabellen 3 und 4 und Fig. 4 angegeben. Es fällt auf, dass Ab-

stände, von denen man annehmen sollte, dass sie gleich sind, relativ stark um ihren Mittelwert schwanken. Diese Schwankungen sind trotz des guten R -Faktors grösser als bei den bisher untersuchten Polyphosphaten und lassen sich nur zu einem kleinen Teil durch den Einfluss des H-Atoms erklären. Die Ursache dürfte vielmehr darin zu suchen sein, dass die schwachen Intensitäten der Reflexe (0kl) im Vergleich zu den mittleren und starken Intensitäten nur ungenau bestimmt werden konnten. Erst recht gilt das für die Reflexe (hk0), während die genaueren (h0l)-Intensitäten wegen der Überlappung der Atome in $\rho(x, z)$ zur Verfeinerung der Koordinaten nicht sehr geeignet sind. Der berechnete Wert für den mittleren Fehler der Koordinaten dürfte daher zu klein sein.

Tabelle 3. Natrium-Sauerstoff-Abstände

$\text{Na}_1\text{-O}_2$	2,47 \AA	$\text{Na}_2\text{-O}_1$	2,48 \AA
$\text{Na}_1\text{-O}_1''$	2,40	$\text{Na}_2\text{-O}_1''$	2,50
$\text{Na}_1\text{-O}_2''$	2,36	$\text{Na}_2\text{-O}_2''$	2,43
$\text{Na}_1\text{-O}_6$	2,28	$\text{Na}_2\text{-O}_9$	2,31
$\text{Na}_1\text{-O}_3$	2,30	$\text{Na}_2\text{-O}_8''$	2,28
$\text{Na}_1\text{-O}_3$	2,39	$\text{Na}_2\text{-O}_4$	2,42

Die Lage des H-Atoms konnte den $(F_o - F_c)$ -Synthesen nicht eindeutig entnommen werden. Es wurde deshalb nach dicht benachbarten Sauerstoff-Atomen, zwischen denen man eine Wasserstoff-Brücken-Bindung vermuten kann, gesucht. Auffallend kurz ist der Abstand $\text{O}_3\text{-O}_4$ (siehe Fig. 4) mit 2,45 \AA. Beide $(F_o - F_c)$ -Synthesen zeigen in dieser Gegend relativ hohe und einigermaßen runde Maxima mit den Koordinaten

$$x = 0,126, \quad y = 0,235, \quad z = 0,980$$

von denen vor allem y ungenau ist und kleiner sein kann. Nimmt man an, dass diese Maxima von den

Tabelle 4. Atomabstände und Valenzwinkel in der Phosphatkette

Phosphor-Sauerstoff-Abstände	Tetraederwinkel	Tetraederkanten
$\text{P}_1\text{-O}_1$ 1,50 \AA	$\sphericalangle \text{O}_1\text{-P}_1\text{-O}_4''$ 115°	$\text{O}_1\text{-O}_4''$ 2,56 \AA
$\text{P}_1\text{-O}_4''$ 1,54	$\text{O}_1\text{-P}_1\text{-O}_6$ 112	$\text{O}_1\text{-O}_6$ 2,54
$\text{P}_1\text{-O}_6$ 1,56	$\text{O}_1\text{-P}_1\text{-O}_5$ 117	$\text{O}_1\text{-O}_5$ 2,62
$\text{P}_1\text{-O}_5$ 1,57	$\text{O}_4''\text{-P}_1\text{-O}_6$ 107	$\text{O}_4''\text{-O}_6$ 2,48
$\text{P}_2\text{-O}_2$ 1,51 \AA	$\text{O}_4''\text{-P}_1\text{-O}_5$ 105	$\text{O}_4''\text{-O}_5$ 2,47
$\text{P}_2\text{-O}_3''$ 1,53	$\text{O}_6\text{-P}_1\text{-O}_5$ 98	$\text{O}_6\text{-O}_5$ 2,37
$\text{P}_2\text{-O}_7$ 1,58	$\sphericalangle \text{O}_2\text{-P}_2\text{-O}_3''$ 119°	$\text{O}_2\text{-O}_3''$ 2,62 \AA
$\text{P}_2\text{-O}_5$ 1,65	$\text{O}_2\text{-P}_2\text{-O}_7$ 113	$\text{O}_2\text{-O}_7$ 2,58
$\text{P}_3\text{-O}_7$ 1,66 \AA	$\text{O}_2\text{-P}_2\text{-O}_5$ 113	$\text{O}_2\text{-O}_5$ 2,64
$\text{P}_3\text{-O}_8$ 1,64	$\text{O}_3''\text{-P}_2\text{-O}_7$ 105	$\text{O}_3''\text{-O}_7$ 2,47
$\text{P}_3\text{-O}_8$ 1,49	$\text{O}_3''\text{-P}_2\text{-O}_5$ 108	$\text{O}_3''\text{-O}_5$ 2,57
$\text{P}_3\text{-O}_9'$ 1,49	$\text{O}_7\text{-P}_2\text{-O}_5$ 97	$\text{O}_7\text{-O}_5$ 2,42
Valenzwinkel an den Brücken-Sauerstoffatomen	$\sphericalangle \text{O}_7\text{-P}_3\text{-O}_6$ 103°	$\text{O}_7\text{-O}_6$ 2,59 \AA
$\sphericalangle \text{P}_2\text{-O}_7\text{-P}_3$ 129°	$\text{O}_7\text{-P}_3\text{-O}_8$ 111	$\text{O}_7\text{-O}_8$ 2,60
$\text{P}_3\text{-O}_6\text{-P}_1$ 128	$\text{O}_7\text{-P}_3\text{-O}_9'$ 106	$\text{O}_7\text{-O}_9'$ 2,52
$\text{P}_1\text{-O}_5\text{-P}_2$ 135	$\text{O}_6\text{-P}_3\text{-O}_8$ 109	$\text{O}_6\text{-O}_8$ 2,55
	$\text{O}_6\text{-P}_3\text{-O}_9'$ 104	$\text{O}_6\text{-O}_9'$ 2,46
	$\text{O}_8\text{-P}_3\text{-O}_9'$ 122	$\text{O}_8\text{-O}_9'$ 2,60

H-Atomen herrühren, so erhält man plausible Werte für die Abstände O–H (Fehler etwa 0,1 Å) und einen Winkel O–H···O (Fehler etwa 15°), der allerdings kleiner ist als üblich (siehe Fig. 4). Es wurden die Strukturformeln $F(h0l)$ und $F(0kl)$ mit allen Atomen einschliesslich des Wasserstoff-Atoms berechnet, wobei alle Atome als neutral angesetzt wurden. Dabei ergaben sich genau die gleichen R -Faktoren wie beim Ansatz: $P^{(0)}$, Na^+ , O^{2-} , bei dem also das Elektron des H-Atoms beim Sauerstoff mitgezählt wurde (siehe Tabelle 2). Die wahre Elektronenverteilung dürfte mit keiner der beiden Annahmen übereinstimmen.

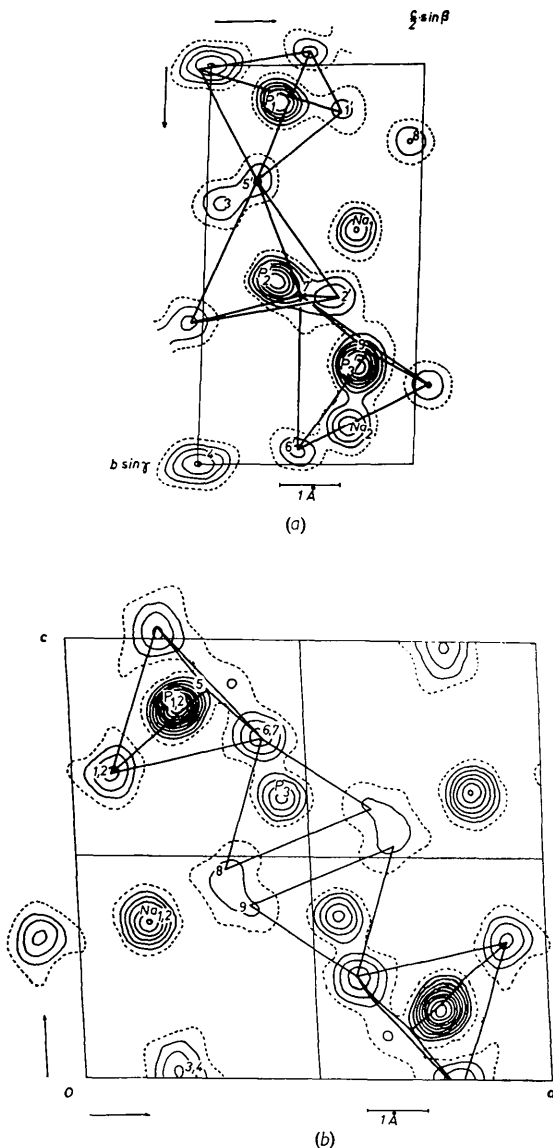


Fig. 2. Endgültige Elektronendichte-Projektionen mit eingezeichneten PO_4 -Tetraedern und Numerierung der Atome. Gleicher Linienabstand, O-Linie gestrichelt. (a) Projektion auf die Ebene senkrecht zur x -Achse. Die Koordinaten der mit einem Strich versehenen Atome sind zentrosymmetrisch zu den in Tabelle 1 angegebenen. (b) $\rho(x, z)$.

Die Na-Atome befinden sich in oktaedrischer Koordination. Am stärksten wird die Regelmässigkeit dieser Koordination durch O_8 und O_9 gestört (siehe Fig. 4). Die Differenz-Synthesen geben jedoch keinen Anlass zu einer Verschiebung dieser Atome. — Der kürzeste Na–Na-Abstand beträgt 3,30 Å.

Die Phosphatkette (siehe Fig. 2 und 3) gleicht weitgehend der von Liebau (1956) für das $(NaAsO_3)_x$ gefundenen und für die Hochtemperaturform des Maddrellschen Salzes $(NaPO_3)_x$ vermuteten Anionenkette. In der (x, z) -Projektion (Fig. 2(b)) unterscheiden sich die Strukturen am stärksten in der Lage der Sauerstoffatome. Näherungsweise erhält man die Sauerstofflagen im Phosphat aus denen im Arsenat durch Spiegelung an der Verbindungslinie $As_{1,2}$ – As_3 . Dadurch ist die Koordination zum Na wesentlich verschieden von der im Arsenat, in dem auch Brückensauerstoff-Atome als Koordinations-Sauerstoffe zum Na fungieren, während beim $[Na_2H(PO_3)_3]_x$ nur Sauerstoffe, die an freien Tetraederecken sitzen, als Koordinations-Sauerstoffe dienen. Letzteres ist besser zu

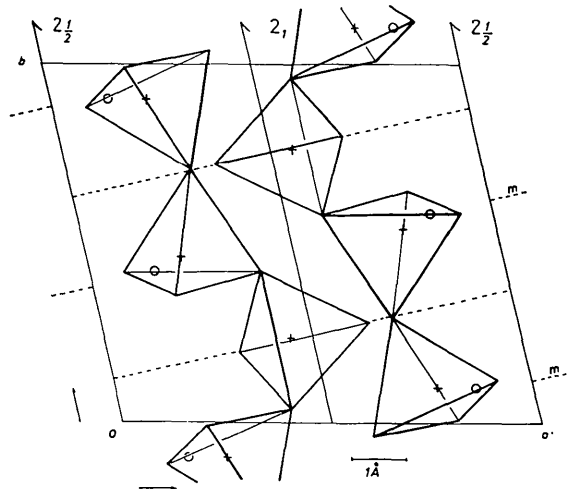


Fig. 3. Projektion der Struktur auf die x, y -Ebene. (+ = Phosphor, O = Natrium). Eingezeichnet sind die nicht streng erfüllten partiellen Deckoperationen m , 2_1 und 2_2 .

verstehen und man kann den Unterschied zwischen Phosphat und Arsenat durch den höheren Ionenanteil der (As–O–As)-Bindung erklären, der auch die Brückensauerstoffe befähigt, als Koordinations-Sauerstoffe zum Na zu wirken. Gegen diese Erklärung spricht aber, dass die Verhältnisse im Maddrellschen Salz denen im Arsenat entsprechen sollen.

Die Abstände P_2 – O_3 und P_1 – O_4 sind deutlich länger als die übrigen (P–O)-Abstände (siehe Tabelle 4). Ursache dafür ist wahrscheinlich die H-Brücke zwischen O_3 und O_4 , die wohl auch die kürzere Periode der Phosphatkette im $[Na_2H(PO_3)_3]_x$ im Vergleich zum Maddrellschen Salz (6,76 zu 7,00 Å) bedingt. (Das H-Atom überbrückt die 'Nase' in der Kette.)

Die Volumina der Maxima von P, Na und O

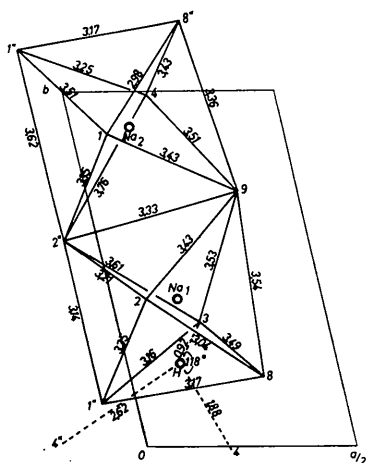


Fig. 4. Atomabstände in der Umgebung der Natrium- und Wasserstoffatome, dargestellt in der Projektion auf die Ebene senkrecht zur z -Achse.

$$\int_0^{\infty} \rho_{\text{Max}} \exp[-pr^2] dr$$

verhalten sich unter Berücksichtigung von $F(000)$ in ρ_{Max} sehr genau wie 15:11:8.

Die Phosphatketten liegen in Schichten parallel

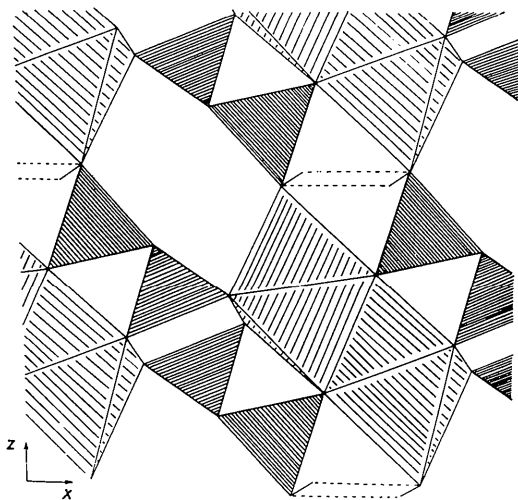


Fig. 5. Verbindung der Anionenschichten durch Natrium, dargestellt in der Projektion auf die (x, z) -Ebene. Die Verbindungs-Linien von Wasserstoff mit O_3 und O_4 und mit O_4' sind als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien eingezeichnet. Eng schraffiert: (PO_4) -Tetraeder, weit schraffiert: (NaO_6) -Oktaeder.

(101), die durch Na in der durch Fig. 5 erläuterten Weise zusammengehalten werden. Die Wände der in Fig. 5 deutlich sichtbaren leeren Kanäle werden von den Brückensauerstoff-Atomen gebildet. Falls die angenommene Lage für das H-Atom im Prinzip richtig ist, bleibt die Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Struktur enthält verschiedene partielle Deckoperationen (siehe Fig. 3), die jedoch nicht streng erfüllt sind. Berücksichtigt man diese und bezieht die Struktur auf die Achsen

$$a'' = a \sin \gamma, b, c, \alpha, \beta'' = 92,6^\circ, \gamma'' = 90^\circ$$

wobei a'' die Richtung von $[bc^*]$ hat, so erhält man als OD-Gruppoid-Familie (Dornberger-Schiff & Grell-Niemann, 1961)

$$P \quad (1) \quad \frac{2_1}{m} \quad 1$$

$$\left\{ (1) \quad \frac{2_1}{a_2} \quad 1 \right\}$$

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Thilo danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, ebenso danke ich Frau Prof. K. Boll-Dornberger für Diskussionen über die partiellen Deckoperationen. Herr O. Jarchow stellte die Aufnahmen um die b -Achse zur Verfügung. Die Auswertung der Aufnahmen und die Rechenarbeiten führten Herr G. Lindemann und Frau J. Ziems durch. Allen danke ich für ihre Mühe.

Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 167.
- GRIFFITH, E. J. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3867.
- GRYDER, J. W., DONNAY, G. & ONDIK, H. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 38.
- 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). *Phil. Trans. A*, **238**, 229.
- JARCHOW, O. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1020.
- LIEBAU, F. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 811.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*. London: Bell.
- TOMIIE, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.