

*Acta Cryst.* (1963). **16**, 428

**Zur Struktur des Maddrellschen Salzes.** Von K. H. Jost, *Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 28. Juni 1962)

Das Maddrellsche Salz ist ein Natriumpolyphosphat der analytischen Zusammensetzung  $(\text{NaPO}_3)_x$ . Nach Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo (1954, 1955) ist es dem Natriumpolyarsenat  $(\text{NaAsO}_3)_x$  (Struktur: Liebau, 1956) isomorph und enthält folglich Dreierketten von  $(\text{PO}_4)$ -Tetraedern und oktaedrisch von Sauerstoff umgebene Na-Ionen. Im Rahmen von Untersuchungen über Polyarsenatophosphate wurden die Gitterkonstanten neu bestimmt und die Elektronendichteprojektion in Kettenrichtung (die geordnete Projektion) berechnet.

Das Maddrellsche Salz besitzt bekanntlich eine OD-Struktur mit 1-dimensionaler Lagefehlordnung. Die Gitterkonstanten der kleinsten geordneten Zelle, die der Elementarzelle des  $(\text{NaAsO}_3)_x$  entspricht, sind:

$$\left. \begin{array}{l} a = 7,93 \text{ \AA} \\ b = 7,00 \text{ \AA} \\ c = 7,10 \text{ \AA} \end{array} \right\} \pm 0,05 \text{ \AA} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha = 89,1^\circ \\ \beta = 94,2^\circ \\ \gamma = 103,1^\circ \end{array} \right\} \pm 0,5^\circ$$

Rechnet man diese Gitterkonstanten auf die von Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo (1954, 1955) gewählten Achsenrichtungen um, so erhält man

$$\left. \begin{array}{l} a' = 30,88 \text{ \AA} \\ b = 7,00 \text{ \AA} \\ c = 7,10 \text{ \AA} \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} \alpha = 89,1^\circ \\ \beta' = 94,1^\circ \\ \gamma' = 90^\circ \end{array} \right\}$$

Die Intensitäten der  $(h0l)$ -Reflexe wurden photometrisch aus einer Weissenberg-Aufnahme mit Cu K-Strahlung bestimmt. Wegen der Isomorphie zum  $(\text{NaAsO}_3)_x$  konnte die Struktur leicht gelöst werden. Die Verfeinerung führte zu den Koordinaten der Tabelle 1

Tabelle 1.  $x, z$ -Koordinaten der Atome

Atom	$x/a$	$z/c$
$\text{Na}_1$	0,199	0,246
$\text{Na}_2$	0,214	0,250
$\text{Na}_3$	0,479	0,025
$\text{P}_1$	0,181	0,762
$\text{P}_2$	0,181	0,762
$\text{P}_3$	0,379	0,554
$\text{O}_1$	0,293	0,938
$\text{O}_2$	0,296	0,938
$\text{O}_3$	0,004	0,233
$\text{O}_4$	0,004	0,233
$\text{O}_5$	0,221	0,679
$\text{O}_6$	0,258	0,587
$\text{O}_7$	0,258	0,587
$\text{O}_8$	0,398	0,348
$\text{O}_9$	0,470	0,308

$\sin \theta/\lambda = 0,64$ , einschliesslich der nichtbeobachteten, für und  $R_{h0l} = 0,11$ ,\* berechnet mit allen 138 Reflexen bis

\* Eine  $F_o/F_c$ -Tabelle kann auf Wunsch vom Autor bezogen werden.

die  $(I_{\text{Min}}/3)^{\frac{1}{2}}$  angesetzt wurde. Der Temperaturfaktor ist  $B = 1,42 \text{ \AA}^2$ .

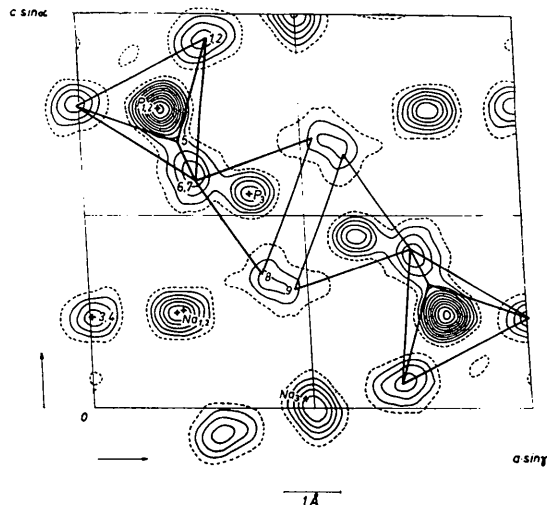


Fig. 1.  $\rho(x, z)$ . Äquidistante Linien, Null-Linie punktiert,  $\text{PO}_4$ -Tetraeder eingezeichnet.

Die Elektronendichteprojektion (Fig. 1) unterscheidet sich in keinem wesentlichen Punkt von der des  $(\text{NaAsO}_3)_x$ . Auch die Sauerstoff-Koordinationspolyeder um  $\text{Na}_1$  und  $\text{Na}_2$ , an denen die Brücken-Sauerstoffatome  $\text{O}_6$  und  $\text{O}_7$  beteiligt sind, sind nicht stärker verzerrt als im  $(\text{NaAsO}_3)_x$ , obwohl die Negativitätsdifferenz (nach Pauling) von Phosphor gegen Sauerstoff etwas kleiner ist, als die von Arsen gegen Sauerstoff (1,4 statt 1,5). Diese Aussage kann man bereits bei Kenntnis der  $x, z$ -Koordinaten machen, da man auf Grund der partiellen Deckoperationen des OD-Gruppoids und unter der Annahme, dass die Phosphor-Sauerstoffabstände die normalen Werte haben (1,48 Å und 1,60 Å), Näherungswerte für die  $y$ -Koordinaten berechnen kann. Im sauren Maddrellschen Salz  $[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$ , in welchem das Anion ebenfalls 3er Ketten bildet, sind an den Sauerstoff-Koordinationspolyedern um die Na-Atome keine Brücken-Sauerstoffatome beteiligt (Jost, 1962).

Frl. R. Köhler, Frau I. Rau und Frau J. Ziems danke ich für die Auswertung der Aufnahmen und die Ausführung der Rechenarbeiten.

#### Literatur

- DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1954). *Naturwiss.* **41**, 551.  
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 752.  
 JOST, K. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 951.  
 LIEBAU, F. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 811.