

in Table 6. The directions of the major axes of the vibration ellipsoids bear no consistent relationship to the normals to the planes of the nitramine groups. However, the orientation of most of the ellipsoids is not well defined because of the rather large standard deviation of the thermal parameters.

Part II.

Refinement of the structure of β -HMX

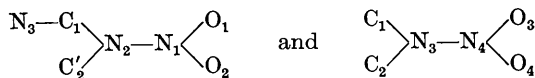
The data of EP for β -HMX (709 non-zero $F(hkl)$) were subjected to a least-squares refinement after transformation of the data from space group $P2_1/n$ to the standard orientation of $P2_1/c$. All details of the least-squares analysis were the same as for α -HMX. For the new orientation,

$$a = 6.54, b = 11.05, c = 8.70 \text{ \AA}; \beta = 124.3^\circ.$$

EP report a final R of 18.7%. After least-squares refinement with anisotropic temperature factors, but not including hydrogen, R was reduced to 13.0%. Table 7 gives the final least-squares parameters and, in parentheses, our starting parameters which are the transformed parameters given by EP. Only the parameters x_{C_1} , x_{N_4} , x_{O_1} , and y_{N_1} have changed by more than three standard deviations. As a fraction of the standard deviation, the maximum shift was 0.0012, and the mean shift 0.0002 in the last cycle.

The bond distances and angles for β -HMX are shown in Fig. 4, in which the distances found by EP are shown in parentheses. The least-squares standard deviations of these bonds range between 0.012 and 0.020 \AA . The two short intermolecular C—O distances found by EP changed from 3.01 and 3.12 \AA to 3.04 and 3.14 \AA .

EP state that the groups



are planar. We find that C_2 , N_2 , N_1 , O_1 , and O_2 are essentially planar but that N_3 is 0.15 \AA and C_1 is 0.44 \AA from this plane. Similarly, C_1 , N_3 , N_4 , O_3 and O_4 are planar but C_2 is 0.23 \AA from this plane.

Although the final R for α -HMX is very much lower than that for β -HMX, the standard deviations of the bond lengths are essentially the same. This illustrates the importance of having a large quantity of data as well as data of high accuracy. Application of Cruickshank's (1960) formulae to the results for both α and β -HMX shows that the errors in atom positions should be approximately the same for both polymorphs.

An IBM-704 was used for calculating the α -HMX Patterson. All other calculations were made with an IBM-7090 using programs written by the authors.

References

- Armour Research Foundation (1959). *Crystallographic Properties of Primary Explosives*, Report No. 11.
- CADY, H. H. & SMITH, L. C. (1961). *Studies on the Polymorphs of HMX*, Report No. LAMS-2652, Los Alamos Scientific Laboratory.
- CLARINGBULL, G. F. & SMALL, R. W. H. (1961). Private communication.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 774.
- EILAND, P. R. & PEPINSKY, R. (1955). *Z. Kristallogr.* **106**, 273.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
- LLEWELLYN, F. J. & SMALL, R. W. H. (1961). Private communication.
- MCCRONE, W. C. (1950). *Anal. Chem.* **22**, 1225.

Acta Cryst. (1963). **16**, 623

Die Struktur des Kaliumpolyphosphats (KPO_3)_x

VON K. H. JOST

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 28 Juni 1962)

The structure has been solved by means of a generalized Patterson function. It consists of polyphosphate chains of the same type as the silicate chains in diopside, and contains K^+ ions with 7 and 8 oxygen neighbours respectively.

Allgemeines

Beim Entwässern von KH_2PO_4 bildet sich Kaliumpolyphosphat $(KPO_3)_x$, eine Verbindung, die folgende interessante Eigenschaften besitzt:

Es existieren von ihr mehrere Modifikationen, die

sich reversibel ineinander umwandeln (Thilo & Dostál, 1959). Unter Quellung können durch Austausch gegen Kalium organische Kationen, wie z.B. n -Hexylammonium-Ionen $C_6H_{13}.NH_3^+$ und Anilinium-Ionen $C_6H_5.NH_3^+$, eingelagert werden, zum Teil vielleicht sogar reversibel (Weiss & Michel, 1958). Es gibt zwei

Arten von Kristallen, die verschiedene Spaltbarkeit besitzen.

Die Voraussetzung für die Klärung dieser Eigenschaften ist die Kenntnis der Struktur der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation des (KPO₃)_x (bei Thilo & Dostál (1959) mit *C* bezeichnet), deren Bestimmung im folgenden behandelt wird.

Diese Modifikation des (KPO₃)_x bildet zum Teil nadelige, leicht zerfasernde Kristalle, zum Teil aber auch würfelförmige Kristalle, die senkrecht zu derjenigen Achse spaltbar sind, welche bei den anderen Kristallen in Faserrichtung liegt. Beide Arten von Kristallen haben die gleiche Elementarzelle und geben die gleichen Röntgenintensitäten. Vielleicht werden die Unterschiede in der Spaltbarkeit durch Verunreinigungen hervorgerufen, die die Kettenlängenverteilung der Anionen beeinflussen. Dies ist aber nur eine Vermutung. Ein Strukturvorschlag von Weiss & Michel (1958) konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden.

Gitterkonstanten und Symmetrie stimmen gut mit den Angaben von Andress & Fischer (1953, *a* und *c* vertauscht) und von Corbridge (1955, $\beta > 90^\circ$) überein:

$$\begin{aligned} a &= 14,02 \text{ \AA} \\ b &= 4,54 \text{ \AA} \text{ (Nadelachse)} \\ c &= 10,28 \text{ \AA} \\ \beta &= 101,5^\circ \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\text{Raumgruppe } P2_1/a \\ &8 \text{ KPO}_3 \text{ pro Zelle} \end{aligned}$$

Aus Weissenberg-Aufnahmen mit Cu *K*-Strahlung wurden die Intensitäten der (*h*0*l*), (*h*1*l*) und (*h**k*0) Reflexe bestimmt. Der $\sin \theta/\lambda$ -Bereich der (*h**k*0) Reflexe wurde durch Aufnahmen mit Mo *K*-Strahlung erweitert. Bei den Aufnahmen mit Mo *K*-Strahlung wurde die Absorption vernachlässigt.

Strukturbestimmung, Genauigkeit

Aus der verallgemeinerten Patterson-Projektion $P_1^{\text{cos}}(u, w)$ wurden die *x*- und *z*-Koordinaten sowie

genäherte *y*-Koordinaten der K und P Atome bestimmt und aus den ersten Elektronendichte-Projektionen die Lagen der O Atome entnommen. Die *x*, *z*-Koordinaten wurden über ($F_o - F_c$)-Synthesen, die *y*-Koordinaten über zugespitzte Differenz-Elektronendichte-Projektionen $\rho(x, y) - \rho_K(x, y)$ verfeinert.

Tabelle 1. Atomkoordinaten

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
K(1)	0,130	0,767	0,397
K(2)	0,170	0,227	0,067
P(1)	0,153	0,202	0,690
P(2)	0,055	0,704	0,784
O(1)	0,113	0,730	0,916
O(2)	0,051	0,240	0,237
O(3)	0,167	0,300	0,555
O(4)	0,237	0,231	0,798
O(5)	0,103	0,886	0,677
O(6)	0,062	0,388	0,725

Mit den Koordinaten aus Tabelle 1 erhält man (siehe Tabelle 2)

$$\begin{aligned} R(h0l) &= 0,10 \quad (\text{aus 184 Reflexen}) \\ R(hk0) &= 0,11 \quad (\text{aus 79 Reflexen}), \end{aligned}$$

berechnet mit allen Reflexen bis $\sin \theta/\lambda = 0,64$. Zieht man die mit Mo-Strahlung erhaltenen Reflexe hinzu, so wird $R(hk0) = 0,13$ (aus 114 Reflexen). Für nicht beobachtete Reflexe wurde $(I_{\text{min}}/3)^{1/2}$ angesetzt (Hamilton, 1955). Die Temperaturfaktoren sind $B(h0l) = 2,47 \text{ \AA}^2$, $B(hk0) = 2,00 \text{ \AA}^2$. Folgende Atomformfaktoren f_j wurden verwendet:

f_{K^+} nach Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955)

f_P nach Tomiie & Stam (1958)

$f_{O^{\pm}} = \frac{1}{3}(2f_o + f_{o^-})$ nach Berghuis *et al.* (1955) und Hartree, Hartree & Swirls (1939).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturformfaktoren

<i>h</i> <i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i> <i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i> <i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i> <i>l</i>	F_o	F_c	<i>h</i> <i>k</i>	F_o	F_c	<i>h</i> <i>k</i>	F_o	F_c						
2 0	9	-4	6 2	43	46	12 4	-	-4	18 7	-	-11	1 3	-	0	2 5	-	7						
4	146	-157	8	9	-11	14	-	-7	18	-	-19	2	-	7	3	5	-	33					
6	34	35	10	105	111	13 5	28	25	18	41	-44	3	52	1	4	13	12	-					
8	12	-16	12	-	8	14	28	29	18	126	124	4	70	-61	5	12	9	-					
10	94	-87	14	57	-57	16	37	-34	18	10	-15	5	-	-5	6	21	-20	-					
12	-	2	16	-	7	16	30	-35	18	-	-1	6	82	-72	6	21	-21	-					
14	-	-6	18 3	24	-20	18	36	36	18	-	5	7	26	30	7	37	40	-					
16	11	11	18	-	0	18	53	-50	18	4	22	-25	8	70	-68	8	23	23	-				
18	28	32	18	27	-27	18	3	-	18	6	22	-23	9	15	21	9	-	-9	11	15	19		
18 1	-	7	18	-	-7	18	3	35	18	36	38	8	36	38	10	37	-37	12	-	-5	11	12	
18 2	34	-34	18	65	70	0 5	-	6	10	31	34	11	-	7	11	-	-4	-	-	-	-	-	
18 3	61	55	18	44	38	2	9	0	12	15	-15	12	7	13	12	-	9	13	14	-	-	-	
18 4	30	24	18	134	-128	4	71	66	18	23	15	15	33	-34	13	-	3	13	-	-12	14	15	-
18 5	44	-38	18	112	112	6	33	-32	18	-	-6	14	64	-66	14	44	46	0 6	15	-25	-	-	
18 6	27	-30	0 3	120	-124	8	-	-2	18	50	-49	10	-10	-10	15	10	10	1	20	-20	-	-	
18 7	-	3	18	120	-124	10	10	-3	18	43	44	4	16	16	17	-18	11	2	17	-18	11	12	-
18 8	94	-101	18	4	66	-62	12	45	-42	18	6	6	17	-	17	11	10	3	17	-12	11	12	-
18 9	10	-13	18	45	44	14	-	-8	18	26	-23	18	13	11	18	11	-13	4	11	-	-	-	-
18 10	63	73	18	14	-15	18 6	21	-18	18	52	42	2	222	-252	0 4	79	74	5	-	-	-	-	-
18 11	94	99	10	12	10	18	25	25	18	78	79	1	17	-15	1	36	32	6	-	-	-	-	-
18 12	23	24	12	31	39	12	12	15	18	12	14	-19	2	2	2	17	-17	7	15	-14	15	12	-
18 13	44	-50	14	20	15	18	-	7	18	13	-	3	15	20	3	17	20	8	15	-14	15	12	-
18 14	-	-7	16	-	-7	18	68	63	4	4	-	4	88	83	4	29	-28	9	-	-	-	-	-
18 15	-	-8	16 4	36	-30	18	77	-70	18	18	-18	5	6	6	5	31	26	10	11	16	14	13	-
18 16	12	-18	18	13	12	18	30	-23	18	-	-	10	5	-	7	27	25	1 7	-	-	-	-	-
18 17	-	-12	18	13	-10	18	71	72	10	10	-	7	29	-29	7	27	25	2	-	-	-	-	-
18 18	11	-15	18	86	-87	0 6	84	-80	12	22	-20	8	-	1	8	-	-	3	-	-	-	-	-
18 19	28	27	18	55	-53	18	85	-82	12 9	-	-	9	13	-14	9	-	-	7	17	16	-	-	-
18 20	34	29	18	65	59	4	71	74	18	-2	-15	10	75	67	11	26	-28	4	-	-	-	-	-
18 21	27	-21	18	29	28	6	31	31	18	18	-	12	22	21	11	26	-26	5	-	-	-	-	-
18 22	74	76	18	10	11	8	22	-19	18	15	-19	12	-	-	0	12	-	6	-	-	-	-	-
18 23	124	126	0 4	12	12	10	12	19	18	22	-21	13	-	-	3	12	-	1	-	-	-	-	-
18 24	136	-128	2	80	73	12	10	8	18	41	40	4	5	14	-	-	-	1	-	-	-	-	-
18 25	73	-72	4	100	106	14	-	-3	18	41	36	15	23	23	15	-	-	1	-	-	-	-	-
18 26	88	-99	6	105	-101	14 7	18	-14	0 9	-	-	16	10	-10	16	-	-	6	-	-	-	-	-
18 27	95	-103	8	65	-75	14	23	23	2	-	-	17	13	8	17	14	-15	5	-	-	-	-	-
18 28	15	14	10	13	14	12	25	18	4	-	-	18	16	-20	1 5	-	-	5	-	-	-	-	-

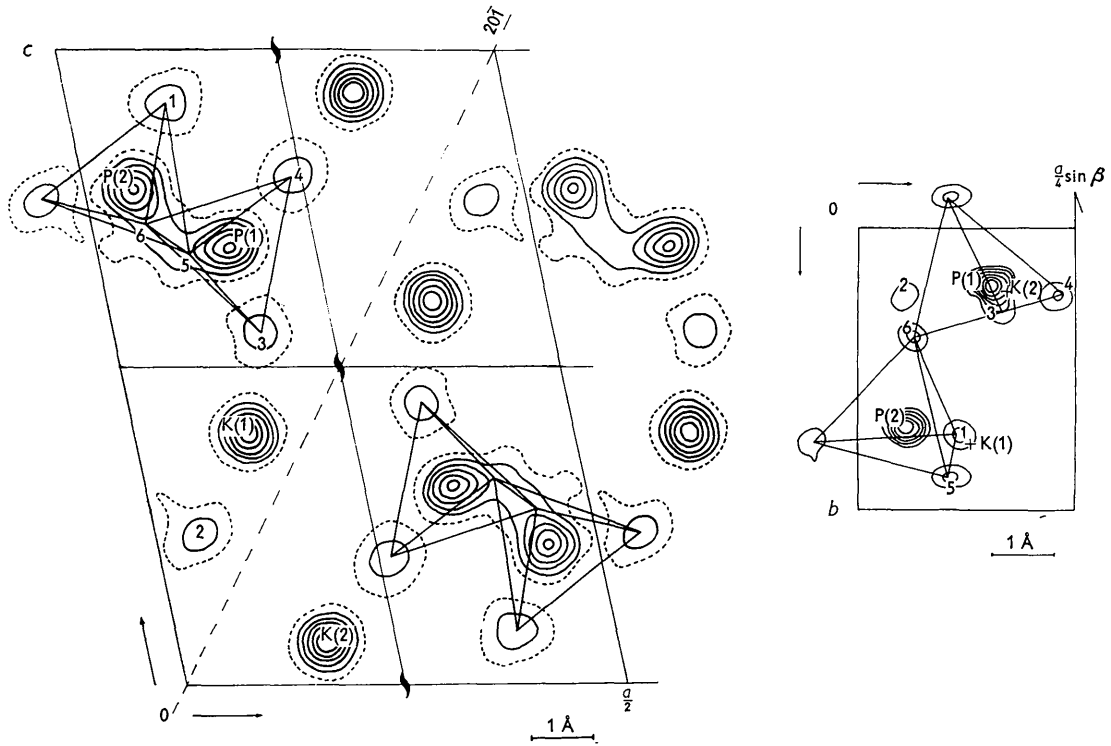


Fig. 1. Endgültige Elektronendichte-Projektionen mit eingezeichneten PO₄-Tetraedern und Numerierung der Atome. Äquidistante Linien: (a) $\rho(x, z)$, Null-Linie punktiert, Ebene $(20\bar{1})$ gestrichelt, (b) $\rho(x, y) - \rho_K(x, y)$, zugespitzt, mit $B' = -1,50 \text{ \AA}^2$. Null-Linie weggelassen Kreuze geben die Lage der Kaliumatome an.

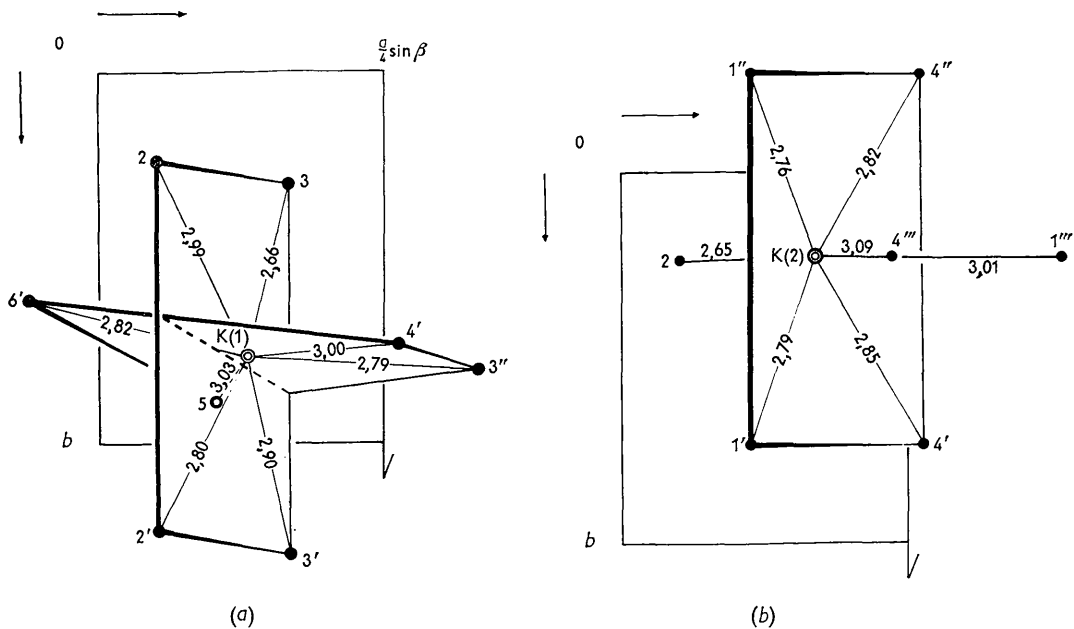


Fig. 2. Umgebung der K Atome, dargestellt in der x, y -Projektion. Abstände in Å.
(a) Umgebung von K(1). (b) Umgebung von K(2).

Tabelle 3. *Atomabstände und Valenzwinkel in der Phosphatkette*

Phosphor-Sauerstoff- Abstände		Tetraederwinkel		Tetraederkanten	
P(1)O(3)	1,51 Å	∗ O(3)P(1)O(4)	116°	O(3)O(4)	2,51 Å
P(1)O(4)	1,46	O(3)P(1)O(5'')	109	O(3)O(5'')	2,52
P(1)O(5'')	1,59	O(3)P(1)O(6)	107	O(3)O(6)	2,53
P(1)O(6)	1,63	O(4)P(1)O(5'')	115	O(4)O(5'')	2,57
		O(4)P(1)O(6)	109	O(4)O(6)	2,52
		O(5'')P(1)O(6)	98	O(5'')O(6)	2,43
P(2)O(1)	1,44 Å				
P(2)O(2'')	1,48	∗ O(1)P(2)O(2'')	119°	O(1)O(2'')	2,52 Å
P(2)O(5)	1,62	O(1)P(2)O(5)	111	O(1)O(5)	2,53
P(2)O(6)	1,57	O(1)P(2)O(6)	112	O(1)O(6)	2,49
		O(2'')P(2)O(5)	111	O(2'')O(5)	2,55
		O(2'')P(2)O(6)	104	O(2'')O(6)	2,40
		O(5)P(2)O(6)	98	O(5)O(6)	2,41
Valenzwinkel an den Brücken-Sauerstoff- atomen					
∗ P(1)O(6)P(2)	132°				
P(2)O(5)P(1)	130				

Die Mittelwerte der mittleren Fehler der Atomlagen sind für die einzelnen Atomarten:

$$\bar{\sigma}_r(\text{K})=0,011, \bar{\sigma}_r(\text{P})=0,013, \bar{\sigma}_r(\text{O})=0,039 \text{ \AA}.$$

Die Werte sind berechnet nach Booth (Lipson & Cochran, 1953) mit $p_{\text{K}}=5,9$, $p_{\text{P}}=6,7$, $p_{\text{O}}=4,1$ und unter der Annahme $\Delta F_0=0,10$. Der Wert für Phosphor ist geschätzt, da $\rho(x, y)$ zur Bestimmung der erforderlichen Konstanten ungeeignet ist und in $\rho(x, z)$ sich Phosphor und Sauerstoff teilweise überlappen. Ferner ist angenommen, dass die Fehler in beiden Projektionen etwa gleich sind.

Ergebnisse

Die Phosphatkette (Fig. 1(a), (b)) entspricht dem Typ der Silikatkette im Diopsid (Warren & Bragg, 1928), die in Poly-phosphaten und -arsenaten bisher nur beim Li-polyarsenat (Hilmer, 1956) gefunden wurde. Abstände und Valenzwinkel (Tabelle 3) zeigen keine Besonderheiten.

Die Kalium-Atome sind von 7 bzw. 8 Sauerstoffatomen im Abstand von 2,7 bis 3,1 Å umgeben (Fig. 2). K(2) liegt etwa in der Mitte eines aus den Sauerstoffatomen O(1'), O(1''), O(4'), O(4'') gebildeten Rechtecks und eines Dreiecks, dessen Eckpunkte O(2), O(1'''), O(4''') sind. Die Ebenen beider Figuren stehen senkrecht aufeinander. K(1) liegt in der Mitte des Rechtecks, dessen Ecken O(2), O(2'), O(3), O(3') sind und eines nur annähernd ebenen Trapezes, gebildet aus O(3''), O(4'), O(5), O(6'). Das Rechteck und die mittlere Ebene des Trapezes stehen senkrecht aufeinander. O(5), O(6') sind Brückensauerstoffatome der Phosphatkette. – Der kleinste (K–K)-Abstand beträgt 3,65 Å.

Am Gesamtbild der Struktur fallen zwei Punkte auf (Fig. 1(a)): Erstens die in der (x, z)-Projektion kreisförmigen, atomleeren Gebiete um $x=0$, $z=\frac{1}{2}c$ und $x=\frac{1}{2}a$, $z=\frac{1}{2}c$ und zweitens die Ebene (20 $\bar{1}$) (in Fig. 1(a)

gestrichelt), über die die Struktur nur lose zusammenhält. Während die zuerst erwähnten atomleeren Gebiete wahrscheinlich keine besondere Bedeutung haben, ist es möglich, dass in den Ebenen (20 $\bar{1}$) der Ionenaustausch stattfindet. Das Verhältnis der Anzahl der (K–O)-Bindungen über die Ebenen (20 $\bar{1}$) hinweg zur Anzahl der (K–O)-Bindungen innerhalb der durch (20 $\bar{1}$)-Ebenen begrenzten Schichten beträgt 1 : 4. Man sollte daher erwarten, dass sich beim Ionenaustausch und bei der Quellung a und c im Verhältnis 2 : 1 vergrößern und b konstant bleibt. Weiss & Michel (1958) fanden dagegen beim Ionenaustausch nur eine Vergrößerung von a .

Ich danke Herrn Prof. E. Thilo für sein Interesse an dieser Arbeit. Ebenso danke ich Herrn G. Lindemann, der den grössten Teil der Rechenarbeiten und die Auswertung der Aufnahmen durchführte und Herrn Dr. F. Liebau, der einen Teil der Aufnahmen zur Verfügung stellte.

Literatur

- ANDRESS, K. R. & FISCHER, K. (1953). *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 193.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1953). *Acta Cryst.* **8**, 520.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HARTREE, B. R., HARTREE, W. & SWIRLES, B. (1939). *Phil. Trans. A*, **238**, 229.
 HILMER, W. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 87.
 LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1953). *The Determination of Crystal Structures*, p. 288. London: Bell.
 THILO, E. & DOSTÁL, K. (1959). *Z. anorg. allg. Chem.* **298**, 100.
 TOMIIE, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.
 WARREN, B. E. & BRAGG, W. L. (1928). *Z. Kristallogr.* **69**, 168.
 WEISS, A. & MICHEL, E. (1958). *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 313.