

Die Strukturverfeinerung des zweidimensional fehlgeordneten Natriummetaphosphates, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

VON O. H. JARCHOW

*Mineralogisches Institut der Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Strukturforchung,
66 Saarbrücken 15, Deutschland*

(Eingegangen am 14. Oktober 1963)

X-ray photographs of $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ exhibit sharp and diffuse reflexions due to two-dimensional disordered chains. Applying the triple product method to the sharp reflexions $hk0$ the electron-density projection $\rho(xy)$ has been determined. The symmetry and configuration of P_4O_{12} could only be found with the aid of the diffuse reflexions.

The structure consists of P_4O_{12} rings linked to chains, probably by hydrogen bonds. Every chain has two possible positions differing by a displacement of $c/2$, thus producing the two-dimensional disorder observed. The structure may be described in terms of an OD-structure as defined by Dornberger-Schiff.

Einführung

Untersuchungen von Gryder, Donnay & Ondik (1957, 1958, im folgenden mit GDO bezeichnet) am Natriummetaphosphat führten zu dem Ergebnis, dass eine zwei-dimensional fehlgeordnete Struktur vorliegt. Die Baueinheiten der Struktur sollen Stäbe sein, die nur in der *c*-Richtung periodisch sind, während in der *a*- und *b*-Richtung Stäbe auf translatorisch äquivalenten Gitterplätzen um den Betrag $c/2$ versetzt sein können.

Während die zwei-dimensionale Fehlordnung auf Grund der Verteilung von scharfen Reflexen und diffusen Scheibchen im reziproken Raum angenommen wurde, beruhen die Strukturvorstellungen von GDO im wesentlichen auf Packungsüberlegungen und Analogie-schlüssen zum bekannten Ammoniumtetrametaphosphat (Romers, Ketelaar & MacGillavry, 1951). Die chemisch bestätigte Formel $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ wird von GDO in $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ abgewandelt. Danach sollen die Stäbe aus P_4O_{12} -Baueinheiten bestehen, die in der *c*-Richtung über je einem gemeinsamen Sauerstoffatom zu $(\text{P}_4\text{O}_{11})_x$ -Ketten verknüpft sind. Diese Hypothese wurde jedoch nicht durch eine Strukturanalyse belegt.

Dornberger-Schiff (1964) vermutete auf Grund der Intensitätsverteilung, dass im $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ eine zwei-dimensional fehlgeordnete OD-Struktur vorliegt, was durch die Ergebnisse dieser Strukturanalyse bestätigt wird, für die Lösung jedoch nicht vorausgesetzt wurde.

Experimentelle Daten: (Gitterkonstanten)

Die Gitterkonstanten entstammen Schwenkaufnahmen um drei rhombische Achsen *a*, *b*, *c*. Da die Werte innerhalb der Fehlergrenzen mit den von GDO veröffentlichten übereinstimmen, wurden diese der weiteren Rechnung zugrunde gelegt.

$$a = 18,74, \quad b = 14,79, \quad c = 7,03 \text{ \AA}; \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ.$$

$$V = 1948 \text{ \AA}^3. \quad Z = 8,0. (\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}).$$

$$\mu = 88 \text{ cm}^{-1} \text{ für Cu } K\alpha.$$

$$D_{\text{rig.}} = 2,48 \text{ g.cm}^{-3}. \quad D_{\text{exp.}} = 2,40 - 2,45 \text{ g.cm}^{-3}.$$

Intensitäten

Alle Intensitäten wurden Weissenbergaufnahmen nach der multiplen Filmmethode entnommen. Die Schwärzungen wurden mit einem Zeiss-Photometer vermessen, graphisch in Intensitäten umgewertet und mit den üblichen Korrekturfaktoren versehen. Da die diffusen Maxima im Mittel sehr viel schwächer als die scharfen Reflexe waren, wurden für die Aufnahmen Kristalle unterschiedlicher Grösse verwendet. Die Intensitätsdaten der scharfen Reflexe stammen von einem Kristall mit den Abmessungen $0,04 \times 0,06 \times 0,13$ mm. Jene der diffusen Maxima von einem Kristall der ungefähren Grösse $0,12 \times 0,20 \times 0,6$ mm. Für letztere wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt, wobei $\mu \cdot R = 2,5$ einer zylindrischen Probe zugrunde gelegt wurde.

Symmetriestimmung

Drehaufnahmen um die *c*-Achse zeigen eine für diese Substanz charakteristische Verteilung von scharfen und diffusen Reflexen. Schichtlinien (*hkl*) $l = 2n$ weisen nur scharfe Reflexe auf, während Schichtlinien (*hkl*) $l = 2n + 1$ nur diffuse Maxima enthalten. Die Verbreiterung dieser diffusen Maxima in der *a**, *b**-Ebene deutet auf eine zwei-dimensionale Fehlordnung hin, während die Struktur in Richtung [001] geordnet ist. Bei den hier untersuchten Kristallen wurde für die scharfen, wie für die diffusen Reflexe, ausschliesslich orthorhombische Reflexsymmetrie *mmm* beobachtet. Dagegen wird in der Arbeit von GDO auch

von Kristallen mit gleicher Intensitätsverteilung für die scharfen Reflexe, jedoch mit monokliner Reflexsymmetrie für die diffusen Reflexe, berichtet.

Diese Diskrepanz lässt sich jedoch durch unterschiedliche Häufigkeitsverteilungen von Zwillingsindividuen mit monokliner Symmetrie erklären.

Die scharfen Reflexe für sich betrachtet, rühren von einer Überlagerungsstruktur her mit den Gitterkonstanten $A=a/2$; $B=b$; $C=c/2$; und den entsprechenden Indizes $H=h/2$; $K=k$; $L=l/2$.

Die Auslöschungen der scharfen Reflexe führen zu den Raumgruppen $Pbn2_1$ und $Pbnm$. Eine Intensitätsstatistik nach Howells, Phillips & Rogers (1950), durchgeführt für die scharfen Reflexe, fiel eindeutig zugunsten $Pbnm$ aus.

Werden die diffusen Maxima als gleichwertige Reflexe in die Raumgruppenbestimmung miteinbezogen, so sind die beobachteten Auslöschungsregeln durch keine der 230 Raumgruppen vollkommen erfassbar.

Reflexe	Scharfe Reflexe vorhanden mit	Diffuse Maxima vorhanden mit
hkl	$h+l=2n$	$h+l=2n$
$0kl$	$k=2n$	fehlen
$h0l$	$h+l=4n$	$h+l=2n$
$hk0$	$h=2n$	fehlen

wenn $h, l=2n$ wenn $h, l=2n+1$

Eine derartige Verteilung von scharfen und diffusen Reflexen kann als Hinweis auf eine OD-Struktur

angesehen werden. Die vollständige Symmetrie einer OD-Struktur wird jedoch, wie Dornberger-Schiff, Sedlacek & Jarchow (1960) feststellten, nur durch ein OD-Gruppoid richtig wiedergegeben und nicht durch eine Raumgruppe. (Näheres siehe weiter unten und bei Dornberger-Schiff, 1964).

Die Beziehungen der Überlagerungsstruktur zur wirklichen Struktur

Eine Strukturanalyse, die nur die beobachteten scharfen Reflexe verwendet, kann nach den bekannten Methoden erfolgen. Die Ermittlung der Überlagerungsstruktur bringt jedoch erst eine Teillösung des gesamten Problems. Die scharfen Reflexe stellen eine Auswahl der Reflexe (hkl) mit $h=2n$ und $l=2n$ dar und definieren ein Untergitter mit $a/2, b, c/2$.

Aus Reflexen $h=2n, l=2n$ sind die Lagen x oder $x+\frac{1}{2}$ bzw. z oder $z+\frac{1}{2}$ nicht zu unterscheiden. Da jedoch die Struktur in Richtung $[001]$ geordnet ist, müssen die Projektionen der wirklichen Struktur und der Überlagerungsstruktur auf (001) identisch sein. Dies bedeutet, dass beide Lagen x und $x+\frac{1}{2}$ reell sind. Die endgültigen Koordinaten der wirklichen Struktur sind somit aus denen der Überlagerungsstruktur bis auf ein additives Glied $c/2$ bestimmbar, entsprechend den Lagen z und $z+\frac{1}{2}$, die zu Reflexen mit $l=2n$ den gleichen Beitrag liefern.

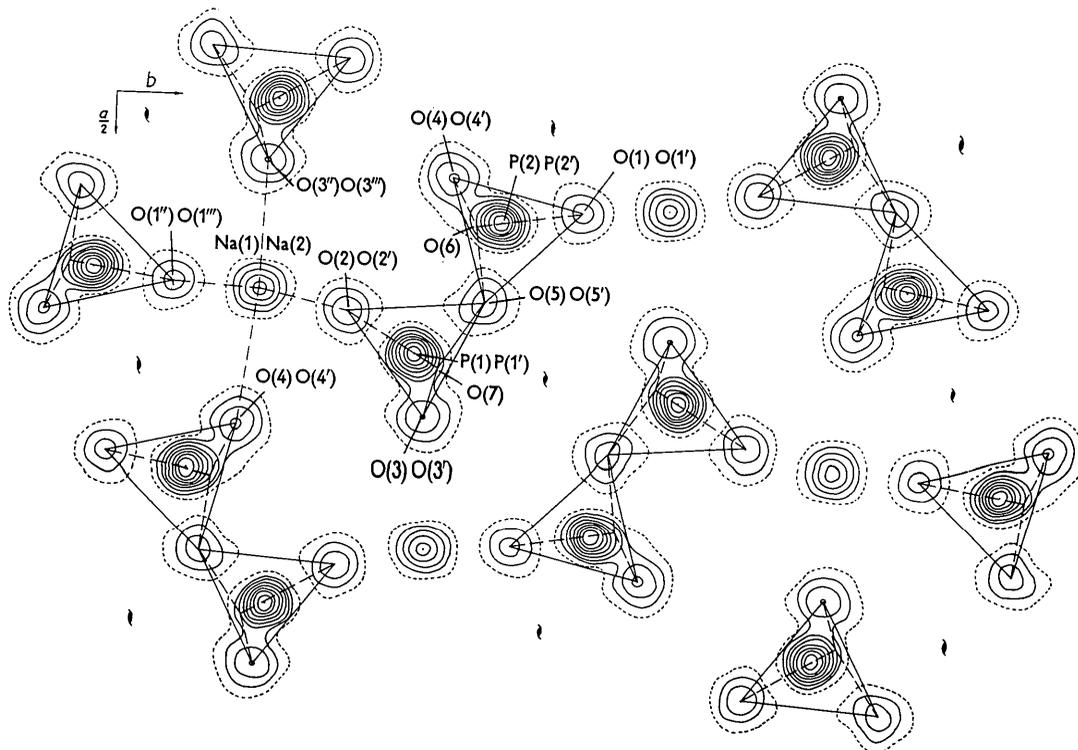


Fig. 1. Projection der Elektronendichte $\rho(xy)$.

Da die angewandten Patterson- und Superpositions-Methoden zu keinem befriedigenden Ergebnis führten, wurde eine Direktmethode ausprobiert. Mit Hilfe der Tripelproduktmethode konnten die Vorzeichen von 65 der 145 beobachteten F_{HK0} -Werte mit ausreichender Wahrscheinlichkeit bestimmt werden, von denen sich nach Abschluss der Verfeinerungen vier als falsch erwiesen.

Auf Grund dieser 65 direkt bestimmten Vorzeichen wurde eine erste Elektronendichteprojektion $\rho(xy)$ gerechnet. Die weitere Verfeinerung geschah in sukzessiver Näherung über Fouriermethoden. Zur genaueren Fixierung der Brückensauerstofflagen O(6), O(7) wurden Differenzsynthesen unter Abzug der P-Lagen gerechnet. Fig. 1 zeigt die Projektion nach insgesamt sechs Verfeinerungszyklen.

Mit den Koordinaten dieser Projektion wurden auf der IBM 7090 fünf 'least-squares'-Zyklen nach dem Programm von Busing, Levy & Martin (1962) gerechnet. Dabei wurde das etwas länglich erscheinende Na-Maximum so in die Rechnung gesetzt, als wären 2 Na-Atome in der Projektion eng benachbart.

Für die schwachen, nicht beobachteten Reflexe wurde ein nach der Methode von Hamilton (1955) geschätzter Wert eingesetzt. Alle F -Werte wurden mit einem Einheitsgewicht belastet. Auf der Basis individueller, isotroper Temperaturfaktoren lautet der R_1 -Faktor für die $HK0$ -Reflexe 0,083.

Die least-squares-Verfeinerung bestätigte vor allem die Aufspaltung der Na-Lagen in der $\rho(xy)$ -Projektion. Alle Ausgangskordinaten wurden nur geringfügig verändert, so dass sich weitere Elektronendichte-Projektionen erübrigten.

2. Die z -Koordinaten der Überlagerungsstruktur

Eine Weiterführung der Strukturanalyse, z.B. über verallgemeinerte Projektionen, setzt die Kenntnis von z -Koordinaten voraus. Ausgehend von der bekannten Projektion $\rho(xy)$ und unter Zuhilfenahme von Erfahrungswerten aus den Arbeiten von Corbridge (1960); Liebau (1955) u.a. lässt sich eine erste Modellstruktur entwickeln. Für den P-P Abstand innerhalb einer $[P_4O_{12}]$ -Baueinheit ergibt sich nach der Erfahrung ein Wert um 2,90 Å. Dieser Wert stimmt mit dem aus der $\rho(xy)$ -Projektion ermittelten P-P Abstand gut überein. Der gleiche Wert wird auch für zwei spiegelbildliche P-Lagen der z -Richtung angenommen, so dass alle vier P-Atome einer Baueinheit einen quadratischen Viererring bilden.

Von den O-Atomen ist bekannt, dass sie bevorzugt tetraedrisch um P koordiniert sind. Hiervon ausgehend, lassen sich unter Berücksichtigung der Symmetrie $Pbnm$ und der erfahrungsmässigen P-O-Abstände erste z -Koordinaten für die Sauerstoffatome bestimmen. Für zwei spiegelbildliche O-Atome O(1)-O(1') und O(2)-O(2') der Fig. 1 ergeben sich auf diesem Wege Höhen um $z = \frac{1}{4}$ und $z = \frac{3}{4}$. (Alle Koordinaten der Modellstruktur beziehen sich auf die

Gitterkonstante c .) Dadurch bleiben für die 2 Na-Atome Na(1), Na(2) nur noch die Spiegelebenen in 0 und $\frac{1}{2}$ als plausible Lagen übrig. Ebenfalls müssen von jeder P_4O_{12} -Einheit zwei Brückensauerstoffe auf Spiegelebenen liegen, nämlich solche, die spiegelbildliche P-Atome verknüpfen. Analoge Überlegungen lassen sich für die übrigen O-Atome anstellen, um vorläufige z -Koordinaten herzuleiten. Das auf diese Weise hergeleitete Modell erwies sich als brauchbar für die Berechnung der Strukturfaktoren F_{HKL} .

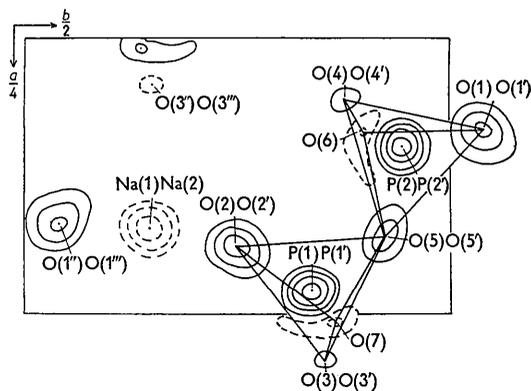


Fig. 2. Zweite verallgemeinerte Elektronendichteprojektion $\rho_2^{\sin}(xy)$.

Mit Hilfe verallgemeinerter Elektronendichte-Projektionen Fig. 2 und anschliessender least-squares-Verfeinerung wurden die z -Koordinaten genauer bestimmt. Unter Berücksichtigung individueller, isotroper Temperaturfaktoren lautet der R -Faktor für die scharfen Reflexe F_{HK2} und F_{HK4} 0,120. Tabelle 1(a) gibt die Gegenüberstellung der $F_o - F_c$ -Werte wieder.

Diskussion der Überlagerungsstruktur

Die beobachteten scharfen Reflexe rühren von einer Überlagerungsstruktur her mit $a/2, b, c/2$ und der Raumgruppe $Pbnm$. Aus den verschiedenen Elektronendichte-Projektionen der Überlagerungsstruktur und den Strukturfactorberechnungen für die scharfen Reflexe folgt bereits, dass die Strukturhypothese von GDO für das $Na_2H_2P_4O_{12}$ nicht zutrifft. Es liegt kein Ultraphosphat der Zusammensetzung $Na_2P_4O_{11}$ vor. Die Elektronendichteverteilung spricht für die ursprüngliche Formel $Na_2H_2P_4O_{12}$.

Ob jedoch in der Struktur wirklich Viererringe (Metaphosphat) vorliegen, wie sie in der Modellstruktur angenommen wurden, kann allein aus der Analyse der Unterstruktur nicht mit Sicherheit gefolgert werden. Wird z.B. die Hälfte eines Viererringes um $c/2$ verschoben, wie in Fig. 3(a), so resultiert aus dem Viererring eine Viererkette (Polyphosphat) und umgekehrt. Beide Konfigurationen ergeben die gleiche Überlagerungsstruktur (Teil (b) der Fig. 3), indem

Ringe oder Ketten der Periode c nach Translationen $c/2$ abgebildet werden und sich somit überlagern. Da nun Phasen der Reflexgruppe (hkl) $l=2n$ gegenüber Translationen $c/2$ invariant sind, ist eine Entscheidung dieser Frage, ob Ringe oder Ketten vorliegen, bzw. ob noch andere Baueinheiten vorliegen können, erst unter Einbeziehung diffuser Reflexe möglich.

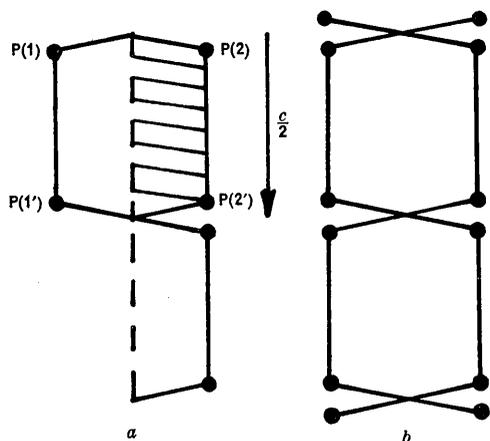


Fig. 3. Beziehung zwischen P_4O_{12} -Ring und Kette: Markiert sind die Schwerpunkte der PO_4 -Tetraeder. Durch Verschieben des schraffierten Teils um $c/2$ entsteht aus dem Ring eine Kette (a). Wird die ganze Figur, Ring oder Kette, um $c/2$ verschoben und abgebildet, so führt dies in beiden Fällen zur gleichen Überlagerungsstruktur (b).

Der Übergang von der Überlagerungsstruktur zur fehlgeordneten Struktur

Die Deutung der Fehlordnung im $Na_2H_2P_4O_{12}$ erfolgt nach einer von v. Laue (1960) gegebenen Formel für Mischkristalle, die nach Jagodzinski (1963) auch für den allgemeinen Fall von Lagenverschiebungen und Änderungen des Streuvermögens bei entsprechender Umdefinition der Grössen $|\overline{F}|^2$ und $|\overline{F'}|^2$ gültig bleibt:

$$I = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 (\overline{|\overline{F}|^2} - |\overline{F'}|^2) + |\overline{F'}|^2 G^2. \quad (1)$$

I = Intensität;

N_1, N_2, N_3 = Anzahl der Translationen in den Richtungen **a**, **b**, **c**;

\overline{F} = Strukturfaktor einer Elementarzelle.

Da keine diffusen Ausschwärmungen in Richtung c^* beobachtet werden, folgt daraus Periodizität in der c -Richtung. Für diesen speziellen Fall sind die Strukturfaktoren nur von den Summationsindizes m, n der Richtungen **a**, **b** abhängig. Die Formel (1) lautet also:

$$I = \frac{\sin^2 \pi l N_3}{\sin^2 \pi l} \left[N_1 \cdot N_2 (\overline{|\overline{F}_{mn}|^2} - |\overline{F'_{mn}}|^2) + |\overline{F'_{mn}}|^2 \frac{\sin^2 \pi \xi N_1}{\sin^2 \pi \xi} \frac{\sin^2 \pi \eta N_2}{\sin^2 \pi \eta} \right]. \quad (2)$$

ξ, η, l = Koordinaten des reziproken Raumes.

Der diffuse Streuteil (I_d) ist nach (2) allgemein dem mittleren Schwankungsquadrat von \overline{F} proportional:

$$I_d \sim \overline{|\overline{F}_{mn}|^2} - |\overline{F'_{mn}}|^2 \quad (3)$$

während für die Intensität I_s der scharfen Reflexe gilt:

$$I_s \sim |\overline{F'_{mn}}|^2. \quad (4)$$

Für die scharfen Reflexe der geordneten Überlagerungsstruktur mit $l=2n$ ist offenbar $I_d=0$. Dies ist nur möglich für $\overline{|\overline{F}|^2} = |\overline{F'}|^2$, d.h. es kann nur eine reine Lagenstatistik vorliegen, in der gleichwertige Plätze mit gleichen Gewichten belegt sind.

Aus (2) folgt die Intensität dieser Reflexe für ganzzahlige Werte ξ, η, l .

$$I = N_1^2 N_2^2 N_3^2 |\overline{F'_{mn}}|^2.$$

Die Reflexe mit $l=2n+1$ sind ausschliesslich diffus, somit gilt:

$$I_s = 0.$$

Diese Bedingungen, $I_s=0$ für $l=2n+1$ und $I_d=0$ für $l=2n$, werden nur durch die statistisch gleichwertige Besetzung der Lagen z_j und $z_j + \frac{1}{2}$ erfüllt; das würde auch der Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$ in der Raumgruppe $Pbnm$ entsprechen. Eine andere Lösung ist ohne Störung der Beziehungen (3) und (4) nicht möglich.

Für die weitere Strukturaufklärung müssen folglich die Lagen z_j und $z_j + \frac{1}{2}$ für jeden periodischen Gitterstab diskutiert werden. Ohne Verwendung kristallchemischer Beziehungen ist aber diese Aufgabe noch sehr komplex. Nach den bisherigen Betrachtungen kann jedes Atom in der geordneten Projektion $\rho(xy)$ der Fig. 1 als Projektion eines unabhängigen Stabes aufgefasst werden. Pro Formeleinheit würden elf unabhängige Stäbe zur Statistik beitragen. Für diesen Fall wäre zu erwarten, dass N_1, N_2 in Formel (2) sehr klein wird. Als Ergebnis müssten kontinuierlich diffuse Ebenen auftreten.

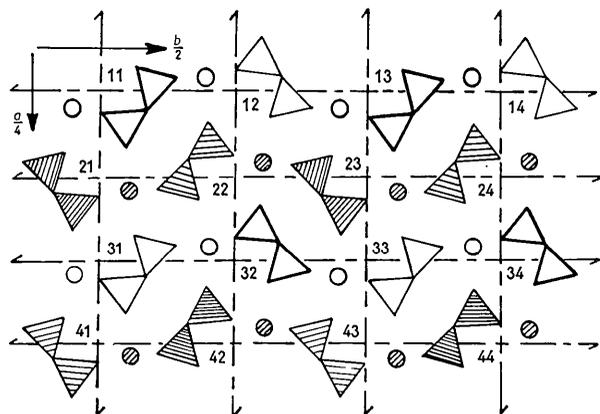
Beobachtet werden jedoch diffuse Maxima an definierten Stellen eines reziproken Gitters, die auf eine Ordnung in kleinen Bereichen hindeuten. Aus dem Durchmesser der diffusen Maxima lässt sich die formelle Grösse dieser Bereiche ermitteln, die von Kristall zu Kristall schwankt, jedoch mit 30–100 Å angegeben werden kann. Periodische Bereiche dieser Grössenordnung sind mit obiger Definition unabhängiger Stäbe schlecht vereinbar. Es erscheint daher sinnvoll, zunächst die Stabstruktur auf Grund kristallchemischer Gesetze zu bestimmen.

Setzt man voraus, dass die Phosphatgruppen starre Baugruppen (PO_4 -Tetraeder) bilden, die auch nicht durch Fehlordnung auseinandergerissen werden, so lassen sich die Möglichkeiten auf die in Fig. 3 wiedergegebenen einschränken.

☞ Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Stabstrukturen kann getroffen werden:

1. Durch eine Strukturfaktorberechnung für diffuse Reflexe.
2. Durch eine Pattersonanalyse aus diffusen Reflexen.

Ein Strukturfaktorvergleich F_o und F_c für diffuse Reflexe ist mit alleiniger Kenntnis der einzelnen Stabstruktur noch nicht durchführbar. Dazu müssen



Stäbe mit Atomlagen:



Fig. 4. Schematische Darstellung eines geordneten Bereiches.

auch die Symmetriebeziehungen zwischen den Stäben bekannt sein, die durch die bekannte Überlagerungsstruktur bis auf eine additive Konstante $c/2$ bestimmt sind. Die Fig. 4 zeigt eine schematische Projektion der Stäbe auf die ab -Ebene.

Aus der allgemeinen Auslöschungsregel (hkl) mit $h+l=2n+1$ nicht vorhanden, folgt unmittelbar eine B -Zentrierung für den geordneten Bereich. In Fig. 4 liegt damit die relative Lage der Stäbe 11 zu 31 und 21 zu 41, allgemein i, j zu $i+2, j$, fest. Weitere gesetzmässige Auslöschungen für die diffusen Reflexe werden nicht beobachtet.

Es fehlt jedoch noch die Feststellung, welche zonalen und serialen Auslöschungen durch das integrale Gesetz verschleiert werden können. Da auf Grund der B -Zentrierung charakteristische Reflexe ($0kl$) $l=2n+1$ fehlen, kann aus den Auslöschungen nicht entschieden werden, ob Stäbe $i, j; i, j+1$ (Fig. 4) durch eine b - oder n -Gleitoperation $\perp [100]$ verknüpft werden. Eine erste Entscheidung zwischen diesem b - und n -Fall, sowie über die Stabnatur — Ringe oder Ketten — konnte mit Hilfe einer verallgemeinerten Pattersonprojektion $P_3^{\cos}(uv)$ getroffen werden, zu der nur Intensitäten diffuser Maxima verwandt wurden (Fig. 5). Da bereits eine eingehende Analyse des Pattersondiagramms von Dornberger-

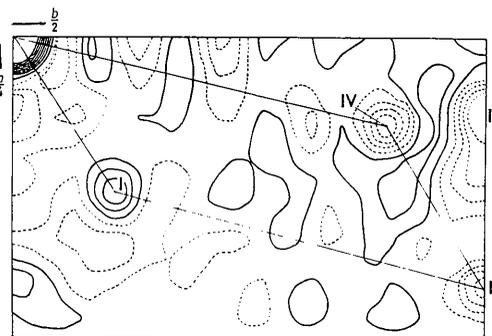


Fig. 5. Dritte verallgemeinerte Pattersonprojektion $P_3^{\cos}(uv)$.

Schiff (1964) gegeben wurde, genügt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Stabfolgen $i, j; i, j+1$ innerhalb eines geordneten Bereiches werden durch eine n -Deckoperation $\perp [100]$ ineinander überführt. Entsprechende Pattersonvektoren, die die Gleitkomponente $(b+c)/2$ enthalten, sind negativ (Fig. 5); im anderen Falle müssten sie positiv sein.
2. Die Bauelemente eines periodischen Stabes bestehen sehr wahrscheinlich aus P_4O_{12} -Ringen. Nur unter dieser Voraussetzung wird das Maximum I (Fig. 5), welches P-P-Vektoren innerhalb eines Stabes entspricht, positiv.

Das Ergebnis dieser Pattersonanalyse ist in Fig. 4 schon berücksichtigt. Wird die Lage des Stabes 11 festgelegt, so sind innerhalb eines geordneten Bereiches auch die Lagen der Stäbe 12; 13; usw., 31; 32; 33 usw. bekannt. Diese ungeschraffierten Baueinheiten der Fig. 4 bilden für sich eine Struktur der Raumgruppe $Bn2_1m$.

Die schraffierten Bauelemente für sich bilden ebenfalls eine Struktur der Symmetrie $Bn2_1m$, jedoch liegt ihre relative Lage zum festen Ursprung in 11 nur bis auf die additive Konstante $c/2$ fest. Die weitere Aufgabe besteht darin, diese beiden möglichen Lagen z und $z+\frac{1}{2}$ für die schraffierte Struktur näher zu diskutieren. Eine Anordnungsmöglichkeit ist in Fig. 4 dargestellt. Werden darin alle schraffierten Bauelemente $2i, j$ um $c/2$ versetzt, so ergibt sich ein neuer periodischer Bereich gleicher Symmetrie, der sich nun in Zwillingstellung zum ursprünglichen befindet. Das soll eine schematische Teilprojektion der fehlgeordneten Struktur auf die ac -Ebene veranschaulichen (Fig. 6). Die mit 11; 21; 31; 41 bezeichneten Stäbe der Fig. 4 bilden hierin ein Zwillingindividuum I, die Stäbe 41; 51; 61; 71 ein zweites Individuum II gleicher Symmetrie.

Der Strukturfaktor der diffusen Reflexe

Sind alle Stäbe unabhängig in Bezug auf ihre Lagenverschiebung, so wird die Intensität der diffusen

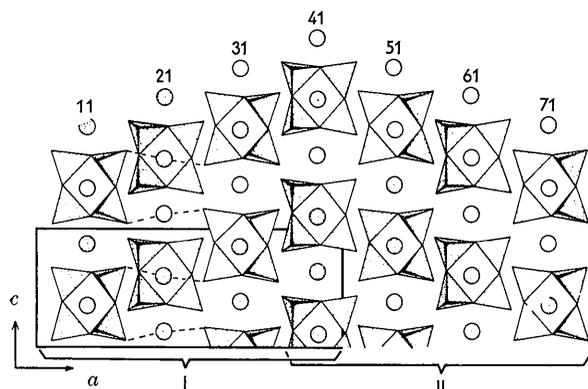


Fig. 6. Schematische Teilprojektion der fehlgeordneten Struktur in Richtung [010].

Interferenzen durch den gemittelten Strukturfaktor aller Stabarten beschrieben. Tritt aber eine sehr strenge Abhängigkeit im oben diskutierten Sinne ein, so bleiben noch die schraffierten und unschraffierten Teile in Fig. 4 voneinander unabhängig, da beide in Bezug auf Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn gleichwertig sind. In diesem Fall werden die diffusen Interferenzen durch den gemittelten Strukturfaktor der beiden Teilstrukturen (schraffiert und unschraffiert) gegeben. Tritt aber eine weitere Abhängigkeit dieser Strukturteile als Folge von Wechselwirkungsenergien übernächster Nachbarn ein, so wird die Struktur im Sinne der Fig. 6 geordnet. Beide Zwillingstellungen können in der Gesamtstruktur entweder mit gleicher oder ungleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Eine Unterscheidung beider Fälle ist auf Grund charakteristischer Unterschiede in der Reflexsymmetrie — monokline oder rhombische — leicht möglich.

Sind die geordneten Bereiche der einzelnen Zwillingsindividuen genügend gross, so erhält man den Strukturfaktor in erster Näherung durch Mittelung über beide Zwillingsstrukturen. Abweichungen sind zu erwarten, wenn die mittlere Grösse der Zwillingsbereiche zu klein ist, was hier nicht zutrifft.

Für den Strukturfaktor einer Zwillingsstruktur, wie Fig. 6 sie zeigt, ist zu berücksichtigen, dass eine Teilstruktur, bestehend aus Stäben ij ($i=2n+1$), in beiden Individuen I und II gleiche Punktlagen besetzt. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Punktlagen z und $z+\frac{1}{2}$ lauten für diese Teilstruktur $B_I(z)=B_{II}(z)=1$ und $B_I(z+\frac{1}{2})=B_{II}(z+\frac{1}{2})=0$. Die andere Teilstruktur aus Stäben ij ($i=2n$) besetzt in einem Individuum I die Punktlage z und im anderen Individuum II die Lagen $z+\frac{1}{2}$. Im Falle orthorhombischer Reflexsymmetrie ist dann $B_I(z)=B_{II}(z+\frac{1}{2})=\frac{1}{2}$ und $B_I(z+\frac{1}{2})=B_{II}(z)=0$. Für Strukturfaktoren F_{hkl} mit $l=2n+1$ bedeutet dies, dass die eine Teilstruktur (hier Stäbe ij mit $i=2n$) keinen Beitrag liefert.

Somit sind die Intensitäten der diffusen Maxima allein einer hypothetischen Teilstruktur proportional,

die nur aus den unschraffierten Teilen der Fig. 4 (oder nur aus den schraffierten Teilen) besteht und durch die Raumgruppe $Bn2_1m$ beschrieben wird. Zu diesem Ergebnis kommt auch Dornberger-Schiff (1964) bei der Herleitung von Strukturformeln nach Methoden der OD-Theorie. Ihre Richtigkeit wird durch Strukturfaktorrechnungen gestützt.

Durch die beschriebenen Zwillingsstrukturen lässt sich die Reflexsymmetrie zwanglos deuten. Da eine sichtbare Anisotropie der diffusen Ausschwärmungen in der a^*b^* -Ebene nicht feststellbar ist, wird weiterhin angenommen, dass die Wahrscheinlichkeiten von Versetzungen um $c/2$ für alle Richtungen der ab -Ebene gleich sind.

Der statistische Übergang von einem Zwillingsindividuum zum andern bedingt den Verlust von einigen Symmetrieeigenschaften, die einen geordneten Kristall normalerweise kennzeichnen.

Auf Grund der statistischen Verschiebungen um $c/2$ können z.B. alle Symmetrieelemente einer Gruppe sein. Die Gruppenaxiome gelten nur noch für die geordneten Bereiche, sowie für die Projektion auf (001) und für die Symmetrieelemente ohne Translationskomponenten, wobei letztere eine normale Punktgruppe bilden.

Dornberger-Schiff (1956, 1961 u.a.) fand als Erste, dass solche Strukturen alle Eigenschaften eines von Brand (1926) definierten Gruppoids enthalten und daher als OD-Gruppoid zu beschreiben sind.

Wie die Lösung einer OD-Struktur auf Grund der von Dornberger-Schiff & Grell-Niemann (1961) entwickelten OD-Theorie zu erfolgen hat, wurde von Dornberger-Schiff (1963) bereits am Beispiel des $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ demonstriert.

Die verallgemeinerte Projektion $\varrho_3^{\cos}(xy)$ für Ring- und Kettenfall

Durch Berechnung verallgemeinerter Elektronendichteprojektionen $\varrho_3(xy)$ für den Ring- und Kettenfall, sollte das Ergebnis der Pattersonanalyse überprüft werden, ob in der Struktur P_4O_{12} -Ringe vorliegen. Die dazu erforderlichen Strukturfaktoren wurden nach den Formeln der Raumgruppe $Bn2_1m$ ermittelt.

Für eine erste Berechnung wurden Koordinaten der Überlagerungsstruktur nach dem Stand vor der least-squares-Verfeinerung verwandt, wobei die z -Koordinaten durch Abstandsüberlegungen auf reelle Ring- bzw. Kettenkoordinaten umgerechnet wurden. Ein erster Vergleich der R_1 -Faktoren:

$$R_1(\text{Ring})=0,25_1, \quad R_1(\text{Kette})=0,60_5$$

sprach bereits eindeutig für P_4O_{12} -Ringe als Bauelemente im $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Nach der least-squares-Verfeinerung der Überlagerungsstruktur lauten die R_1 -Faktoren für die diffusen Reflexe:

Tabelle 1(b). Beobachtete Strukturaktoren F_o und berechnete Strukturaktoren F_c für Ring- und Kettenfall

h k l			F_o	F_c Ringe	F_c Ketten	h k l			F_o	F_c Ringe	F_c Ketten	h k l			F_o	F_c Ringe	F_c Ketten					
1	0	3	u	1.0	3.6	13.6	5	3	38.4	37.6	32.1	9	7	21.4	19.4	20.2	13	13	7.7	3.9	18.9	
1	1			4.8	9.9	26.0		4	35.5	30.3	18.1		8	21.1	17.2	15.3		14	12.3	15.5	4.2	
2				6.7	9.9	19.9		5	32.6	32.1	15.7		9	24.9	19.9	31.8		15	0	6.5	5.8	2.4
3				33.2	36.1	38.4		6	41.5	38.4	12.0		10	29.0	24.1	12.8		1	29.3	26.8	11.7	
4				6.5	4.3	25.7		7	28.8	25.2	19.4		11	6.2	10.0	17.4		2	4.8	7.1	9.6	
5				34.0	31.9	26.2		8	22.2	30.4	21.9		12	16.7	21.0	17.5		3	17.9	15.5	13.2	
6				6.2	0.6	17.5		9	7.1	12.7	30.1		13	12.6	13.0	18.1		4	14.2	9.1	13.5	
7				43.7	41.4	26.6		10	29.2	26.4	35.2		14	6.6	8.0	23.6		5	14.0	9.3	19.5	
8				3.9	5.1	19.4		11	21.3	19.5	23.1		15	7.7	12.5	18.0		6	12.3	8.0	17.4	
9				37.2	36.0	32.6		12	15.7	13.0	22.9		16	7.4	12.4	12.6		7	21.2	15.7	12.6	
10				8.9	7.9	12.6		13	23.9	26.9	9.1		17	2.0	6.6	49.1		8	17.6	13.9	5.2	
11				39.4	39.1	17.1		14	2.9	1.4	12.6		1	16.9	7.5	17.8		9	24.1	17.5	4.1	
12				17.9	15.0	12.3		15	19.0	21.7	7.2		2	20.6	18.9	37.9		10	2.7	7.2	8.2	
13				6.3	5.6	33.3		16	10.4	13.5	6.5		3	25.5	17.5	9.4		11	13.0	16.2	16.8	
14				6.0	11.8	10.2		17	5.4	12.3	11.9		4	32.6	31.2	25.3		17	0	6.1	10.8	14.8
15				3.5	5.3	12.6	7	0	45.9	53.9	12.5		5	17.7	10.7	10.9		1	12.0	13.6	9.4	
16				6.6	8.8	8.9	1	1	6.3	8.4	39.5		6	29.4	30.9	13.5		2	12.0	13.3	15.1	
17				9.8	17.8	14.6	2	2	37.2	38.0	37.4		7	13.5	7.6	1.9		3	17.9	15.6	8.0	
3	0			33.8	29.2	12.7	3	3	28.4	25.6	26.5		8	21.2	10.9	21.7		4	5.8	6.8	17.9	
1				33.8	33.1	18.8	4	4	26.1	20.2	46.9		9	4.9	7.3	20.1		5	11.6	4.5	17.4	
2				39.8	47.6	12.3	5	5	17.6	14.0	15.8		10	4.5	8.8	25.3		6	13.0	13.0	22.6	
3				6.5	9.1	31.0	6	6	21.1	18.8	29.3		11	13.2	12.3	5.2		7	8.4	11.7	10.3	
4				32.1	30.1	31.3	7	7	13.0	14.2	16.6		12	16.4	19.1	15.5		8	9.4	14.9	6.3	
5				6.3	4.2	31.7	8	8	34.1	36.9	26.3		13	14.9	11.3	8.7		9	8.0	12.3	10.5	
6				34.5	29.9	25.1	9	9	3.4	6.6	16.2		14	19.3	21.1	8.2		19	0	5.5	1.7	12.2
7				22.6	12.9	31.4	10	10	38.4	41.3	14.9		15	11.1	11.2	6.1		1	2.6	9.9	18.0	
8				7.6	15.6	34.4	11	11	15.3	11.6	16.6		13	10.6	3.8	26.0		2	4.1	4.9	6.7	
9				22.0	18.8	32.7	12	12	26.3	21.6	19.9		1	24.3	26.2	12.0		3	20.9	23.7	7.9	
10				5.3	7.5	33.7	13	13	13.1	12.2	4.6		2	19.0	10.8	21.7		4	5.5	7.0	9.4	
11				33.8	34.3	7.0	14	14	5.5	8.7	32.6		3	17.3	10.6	14.1		5	18.4	23.3	5.2	
12				22.7	23.8	25.7	15	15	3.9	9.2	8.9		4	25.5	24.5	15.0		6	6.5	7.6	12.9	
13				13.6	17.2	9.9	16	16	5.1	10.7	17.0		5	14.9	11.6	14.6		7	17.9	20.2	19.0	
14				13.3	14.9	8.5	9	0	47.6	44.5	17.6		6	22.7	20.3	11.5		21	0	19.0	16.5	9.4
15				15.5	16.8	12.6	1	1	35.7	35.4	19.2		7	19.0	13.3	16.1		1	3.9	3.5	10.8	
16				10.6	13.2	11.6	2	2	31.4	33.8	22.2		8	12.3	8.7	16.2		2	15.1	14.5	18.7	
17				6.3	3.6	14.0	3	3	39.1	42.2	19.4		9	10.4	12.1	3.3		3	15.1	13.3	6.4	
5	0			13.0	17.6	23.6	4	4	11.6	8.0	23.2		10	11.6	7.8	17.9		4	10.2	8.9	16.6	
1				15.3	16.8	52.9	5	5	28.2	28.1	32.3		11	19.5	17.3	14.5		5	15.9	17.4	3.6	
2				43.3	43.4	2.3	6	6	7.2	3.9	12.3		12	8.0	9.7	7.4						

u = geschätzte Werte

H, K beziehen sich auf die Gitterkonstanten $\frac{a}{2}$; b

h, k, l beziehen sich auf die Gitterkonstanten a, b, c.

$$R_1(\text{Ring}) = 0,175, \quad R_1(\text{Kette}) = 0,61.$$

Der immer noch relativ hohe R_1 -Wert für die diffusen Maxima dürfte, abgesehen von Fehlern in den Koordinaten, verschiedene Ursprünge haben.

Einmal musste ein relativ grosser Kristall verwandt werden, dessen Absorption nur angenähert berücksichtigt wurde; zum anderen waren die diffusen Maxima auf dem Film durchweg schwach, wodurch grössere Fehler bei Schwärzungsmessungen entstanden.

Mit den erhaltenen Phasen wurden verallgemeinerte Elektronendichteprojektionen $\rho_3(xy)$ für den Ring- und Kettenfall gerechnet. Das Ergebnis zeigen die Fig. 7(a) und (b). In Fig. 7(a) treten nur solche Maxima auf, die den Atomen einer oben erwähnten Teilstruktur entsprechen, (bestehend aus den schraffierten oder unschraffierten Teilen der Fig. 5). Atompaaire O(1)–O(1'); O(2)–O(2'); Na(1)–Na(2), die nahezu auf einem Untergitter mit $c/2$ liegen, treten nur schwach hervor. In der Projektion 7(a), ist die Aufspaltung des

Tabelle 2. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B	$10^4\sigma(x)$	$10^4\sigma(y)$	$10^4\sigma(z)$	$\sigma(B)$
O(1)	0,1692	0,5394	0,1489	1,84	12	8	48	0,31
O(2)	0,3765	0,2520	0,1474	1,30	11	7	46	0,27
O(3)	0,5894	0,3495	0,0522	2,86	13	8	19	0,48
O(4)	0,1037	0,3768	0,0482	2,42	12	7	18	0,43
O(5)	0,3586	0,4223	0,1077	1,85	12	7	54	0,30
O(6)	0,1755	0,4025	0,3750*	1,45	23	15	—	0,42
O(7)	0,5138	0,3561	0,3750*	1,74	36	20	—	0,35
P(1)	0,4579	0,3355	0,1661	1,37	5	3	11	0,11
P(2)	0,1953	0,4407	0,1660	1,35	5	3	11	0,11
Na(1)	0,3453	0,1367	0,3750*	2,41	25	15	—	0,29
Na(2)	0,3372	0,1529	0,8750*	1,43	24	15	—	0,23

* Festgehaltene Parameter.

Die Koordinaten beziehen sich auf eine Zelle $a/2, b, c$.

Der Ursprung wurde in ein Symmetriezentrum der Überlagerungsstruktur gelegt

Na-Maximums in ein positives und ein gleich starkes negatives Maximum bemerkenswert. Dies deutet auf zwei Atome mit kleinen Unterschieden in den xy -Koordinaten hin, deren z -Koordinaten sich jedoch um $\frac{1}{2}$ unterscheiden. Hiermit würde auch die längliche Form des Na-Maximums in der $\rho(xy)$ -Projektion übereinstimmen.

Die Fig. 7(b) zeigt die Elektronendichteverteilung für den hypothetischen Kettenfall. In dieser Abbildung treten eine Reihe von Maxima auf, die auf Grund der bekannten Überlagerungsstruktur keinen Projektionen

von Atomen entsprechen. Eine plausible Deutung der Struktur aus dieser Abbildung ist nicht möglich.

Dieser Vergleich der Elektronendichteprojektionen für den Ring- und Kettenfall spricht ebenfalls, wie die Gegenüberstellung der Strukturfaktoren in Tabelle 1(b), eindeutig für P_4O_{12} -Ringe und gegen die Annahme von $(P_4O_{12})_x$ -Ketten.

Ergebnis der Strukturuntersuchung

Unter Zugrundelegung von P_4O_{12} -Ringen wurden die endgültigen Koordinaten der wirklichen Struktur (Tabelle 2) aus den drei-dimensional verfeinerten Daten der Überlagerungsstruktur hergeleitet. Dieser Weg wurde gewählt, weil die Intensitäten scharfer Reflexe wesentlich genauer waren, als die Intensitäten diffuser Reflexe.

Tabelle 3. Interatomare Abstände und Winkel

Interatomare Abstände und Winkel innerhalb eines P_4O_{12} Ringes

P(1)–P(2)	2,91 ₁ Å	P(1)–O(5)–P(2)	127,6°
P(1)–P(1')	2,93 ₈	P(1)–O(7)–P(1')	135,2
P(2)–P(2')	2,93 ₈	P(2)–O(6)–P(2')	135,9
P(1)–O(2)	1,45 ₇	P(2)–O(1)	1,48 ₅ Å
P(1)–O(3)	1,48 ₄	P(2)–O(4)	1,52 ₂
P(1)–O(5)	1,63 ₇	P(2)–O(5)	1,60 ₇
P(1)–O(7)	1,59 ₀	P(2)–O(6)	1,58 ₅
O(1)–O(4)	2,58 ₁	O(2)–O(3)	2,55 ₁
O(1)–O(5)	2,49 ₇	O(2)–O(5)	2,54 ₀
O(1)–O(6)	2,57 ₅	O(2)–O(7)	2,56 ₆
O(4)–O(5)	2,51 ₆	O(3)–O(5)	2,44 ₇
O(4)–O(6)	2,42 ₄	O(3)–O(7)	2,38 ₁
O(5)–O(6)	2,56 ₁	O(5)–O(7)	2,56 ₉

Interatomare Abstände in einem Natrium-Sauerstoff-Koordinationspolyeder

Na(1)–O(2)	2,35 ₇ Å	Na(2)–O(1'')	2,31 ₂ Å
Na(1)–O(1')	2,40 ₇	Na(2)–O(2')	2,43 ₉
Na(1)–O(3'')	2,46 ₁	Na(2)–O(3''')	2,37 ₈
Na(1)–O(4'')	2,48 ₉	Na(2)–O(4''')	2,59 ₂

Kürzeste Abstände, zwischen Atomen benachbarter P_4O_{12} -Ringe eines Stabes:

O(3)–O(3')	2,48 ₉ Å
O(4)–O(4')	2,43 ₅

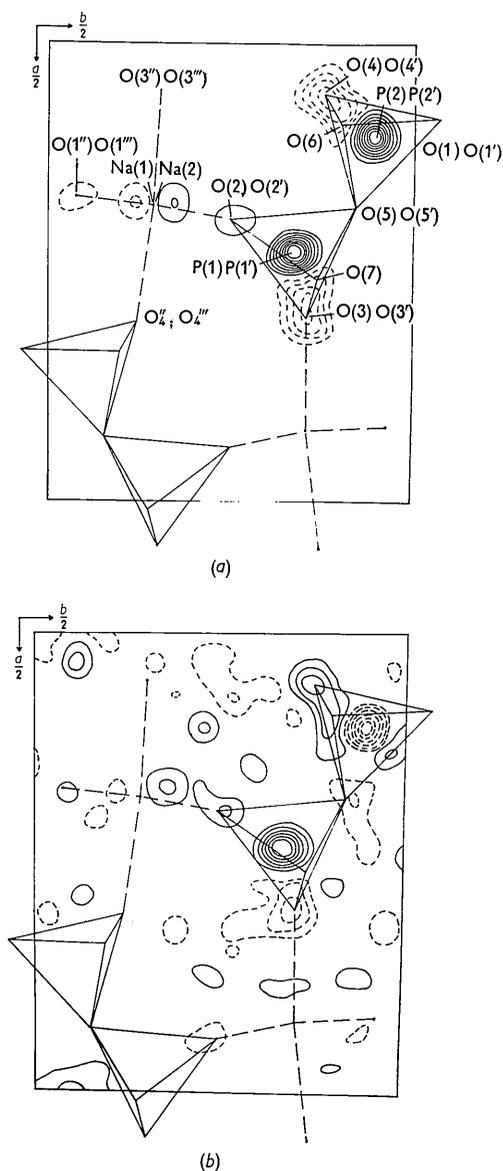


Fig. 7. Dritte verallgemeinerte Elektronendichteprojektion $\rho_3^{\cos(xy)}$: (a) Bei der Phasenbestimmung wurde die Existenz von P_4O_{12} -Ringen vorausgesetzt. (b) Bei der Phasenbestimmung wurde die Existenz von $(P_4O_{12})_x$ -Ketten vorausgesetzt.

Mit den Koordination in Tabelle 2 wurden einige Abstände und Winkel berechnet, die Tabelle 3 wiedergibt. Bei Vergleichen mit bekannten Phosphaten erscheinen die meisten Werte plausibel. Eine Ausnahme bildet eventuell der besonders kurze O(4)–O(4')-Abstand zwischen benachbarten P_4O_{12} -Ringen eines Stabes, der auf Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt wird.

Eine Überprüfung dieses Abstandes durch Erniedrigung der Stabsymmetrie von $P(1)(1)m$ auf $P(1)(1)1$ und anschließender least-squares-Verfeine-

rung, brachte keine eindeutige Entscheidung. Sollte sich dieser Abstand als reel erweisen, so wäre es der bisher kürzeste, auf Wasserstoffbrückenbindung beruhende, O–O-Abstand in Phosphaten. Die beobachtete Fehlordnung im $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ lässt sich darauf zurückführen, dass gleichartige Stäbe um $c/2$ gegeneinander versetzbar sind. Offenbar sind jedoch bestimmte Stabfolgen in der a - und b -Richtung energetisch günstiger, so dass es zur Bildung geordneter Bereiche kommt, die untereinander in Zwillingbeziehung stehen.

Anschaulich wird die Struktur durch die Fig. 1 und 4, sowie durch die kotierten Teilprojektionen auf die ac - und die bc -Ebenen (Fig. 6 und 8) wiedergegeben. Die P_4O_{12} -Ringe liegen mit ihrer flachen Seite parallel zu Ebenen bester Spaltbarkeit (110) und ($\bar{1}\bar{1}0$). Gleiche Orientierung haben durchgehende Schichten von Na-Atomen.

Jedes Na-Atom ist oktaedrisch von O-Atomen umgeben. Die Sauerstoffoktaeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft, die annähernd parallel zur b -Achse liegen und parallel zur c -Achse durchgehende

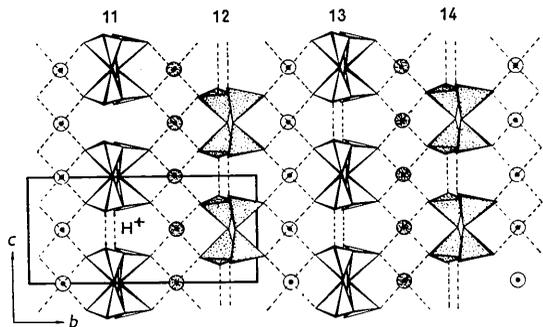


Fig. 8. Schematische Teilprojektion der fehlgeordneten Struktur in Richtung $[100]$.

Kolonnen bilden. Bei Versetzung eines Stabes um $c/2$ bleiben die Koordinationsverhältnisse erhalten.

Aus der ermittelten Atomverteilung ergeben sich folgende Bindungsverhältnisse. Ein $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ -Ring hat vier freie Valenzen, die auf acht O-Atome zu verteilen sind. Wird eine gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt, so erhält jedes dieser Atome eine Ladung O^{2-} . Da von den Atomen $\text{O}(1)$, $\text{O}(1')$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(2')$ jedes gleichermassen an zwei Atome $\text{Na}(1)$, $\text{Na}(2)$ gebunden

ist, wird ein Na-Atom ($\text{KZ}=6$) bereits durch vier O-Nachbarn gesättigt. Die Atome $\text{O}(3)$, $\text{O}(3')$, $\text{O}(4)$, $\text{O}(4')$ haben jeweils nur ein Na-Atom zum Nachbarn. Dies sind gerade jene O-Atome, die einen auffallend kurzen O–O-Abstand zwischen zwei Ringen in c -Richtung aufweisen. Wird dieser kurze Abstand auf eine Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt, so wird die Ladung der restlichen O-Atome durch H^+ kompensiert, und die Valenzregel wäre erfüllt.

Die experimentellen Arbeiten, sowie der Beginn der Auswertung, wurden im Institut für Strukturforchung der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof, durchgeführt. Dem Direktor dieses Instituts, Frau Prof. Boll-Dornberger, danke ich für wertvolle Unterstützung und Hinweise.

Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Saalfeld für klärende Diskussionen. Für die zur Verfügung gestellten Rechenmittel sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt.

Literatur

- BRAND, H. (1926). *Math. Ann.* **96**, 360.
 BUSING, W. R., LEVY, H. A. & MARTIN, K. O. (1962). Oak Ridge National Laboratory.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 263.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 593.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1003.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 482.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 167.
 DORNBERGER-SCHIFF, K., SEDLACEK, P. & JARCHOW, O. H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 999.
 GRyder, J. W., DONNAY, G. & ONDIK, H. M. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 820.
 GRyder, J. W., DONNAY, G. & ONDIK, H. M. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 38.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
 JAGODZINSKI, H. (1963). In Brill: *Fortschritte der Strukturforchung und Beugungsmethoden*. S. 167 ff. Braunschweig: Vieweg.
 LAUE, M. VON (1960). *Röntgenstrahlinterferenzen*. S. 218. Frankfurt/Main: Akad. Verlagsges.
 LIEBAU, F. (1955). Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin.
 ROMERS, C., KETELAAR, J. A. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 114.