

Die Struktur des Bleipolyphosphats $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ und allgemeiner Überblick über Polyphosphatstrukturen

VON K.-H. JOST

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

(Eingegangen am 17. Dezember 1963)

In $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ crystallizing in space group $P2_1/c$ with unit-cell dimensions

$$a = 7.29, b = 7.95, c = 17.28 \text{ \AA}; \beta = 90.5^\circ$$

a new type of anion chain has been found with 4PO_4 tetrahedra per period.

In the second part of the paper the polyphosphate chains so far known are compared and the bond lengths are discussed.

Allgemeines

Von Andress & Fischer (1953) wurde ein Bleiphosphat der analytischen Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ beschrieben und gezeigt, dass es sich bei dieser Verbindung sehr wahrscheinlich um ein Polyphosphat handelt. Die Angaben der Autoren

$$a = 7.29, b = 7.95, c = 17.28 \text{ \AA}, \beta = 90.5^\circ$$

Raumgruppe $P2_1/c$, $8\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ pro Elementarzelle wurden bestätigt. Die Kristalle sind parallel a nadelig ausgebildet.

Trifft es zu, dass $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ein Polyphosphat ist, so muss aus den angeführten Daten geschlossen werden, dass das Anion $(\text{PO}_3)_\infty$ im Kristall eine Viererkette von einem Bautyp bildet, der bisher noch bei keinem anderen Polyphosphat gefunden wurde.

Strukturbestimmung, Genauigkeit

Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten der Reflexe $h0l$, $0kl$ und $1kl$ aus Weissenberg-Aufnahmen mit Cu-Strahlung bestimmt. Da wegen der nadeligen Kristallform die Aufnahmen der Schicht ($h0l$) bei schräger Einstrahlung gemacht wurden, wird in diesem Falle die Grenze des aufgenommenen $\sin \theta/\lambda$ -Bereiches durch den Neigungswinkel auf 0.540 \AA^{-1} herabgesetzt. Auf Absorption wurden nur die Intensitäten der Reflexe $0kl$ und $1kl$ korrigiert ($\mu R = 0.90$, Zylinder).

Die Pb-Koordinaten wurden aus Projektionen der Patterson-Funktion ermittelt und hiermit nach der heavy-atom-method die Koordinaten der Phosphoratome aus $\rho(y, z)$ und $\rho(x, z)$ erhalten. Die Koordinaten der Sauerstoffatome wurden aus $\rho(x, z)$ und $\rho_1^{\sin}(y, z) = \int_0^a \rho(xyz) \sin 2\pi x dx$ (Fig. 1) bestimmt und mit Hilfe von Differenz-Elektronendichten ($\rho_o - \rho_c$) verfeinert. Die endgültigen Koordinaten sind in Tabelle 1 angegeben. Unter Anwendung von

f_{Pb} nach *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)

f_{P} nach Tomiie & Stam (1958)

f_{O} nach Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955)

und

$$\left. \begin{aligned} B(0kl) &= 1.96 \text{ \AA}^2 \\ B(1kl) &= 2.52 \text{ \AA}^2 \end{aligned} \right\} \text{ für alle Atome}$$

$$B_{\text{Pb}}(h0l) = B_{\text{O}}(h0l) = 2.72 \text{ \AA}^2; B_{\text{P}}(h0l) = 1.90 \text{ \AA}^2$$

wurden unter Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe folgende R -Faktoren erhalten (vgl. Tabelle 2):

$$\begin{aligned} R(0kl) &= 0.10 & R_{\text{Pb}}(0kl) &= 0.27 & \text{aus 178 Reflexen} \\ R(1kl) &= 0.14 & & & \text{aus 359 Reflexen} \\ R(h0l) &= 0.11 & R_{\text{Pb}}(h0l) &= 0.30 & \text{aus 118 Reflexen.} \end{aligned}$$

Die R_{Pb} sind mit dem hierfür angeglichenen Pb-Anteil der Strukturfaktoren allein berechnet. Sie sind angegeben, um einen Eindruck vom Beitrag der leichten Atome zu erhalten. Die anomale Streuung des Pb wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 1. *Atomkoordinaten*

Atom	x/a	y/b	z/c
Pb(1)	0,9733	0,1194	0,1033
Pb(2)	0,4793	0,1471	0,1759
P(1)	0,133	0,517	0,193
P(2)	0,740	0,518	0,145
P(3)	0,643	0,794	0,041
P(4)	0,248	0,781	0,090
O(1)	0,090	0,843	0,041
O(2)	0,277	0,899	0,153
O(3)	0,423	0,768	0,042
O(4)	0,742	0,354	0,108
O(5)	0,659	0,938	0,095
O(6)	0,919	0,538	0,192
O(7)	0,299	0,165	0,040
O(8)	0,750	0,645	0,072
O(9)	0,800	0,104	0,233
O(10)	0,585	0,581	0,190
O(11)	0,162	0,337	0,183
O(12)	0,212	0,600	0,121

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c	h k l	$ F_o $	F_c
0 0 2	16	-20	0 2 20	14	12	0 5 9	30	-30	1 1 7	11	-5	1 2	68	74
4	85	-117	21	-	0	10	38	-38	1 1 11	25	-26	1 2	31	-30
6	15	-17	0 3 1	100	-93	11	24	-26	1 1 15	6	-4	0 0 0	11	-13
8	43	-50	2	64	-62	12	48	-55	1 1 19	74	80	0 0 0	42	44
10	53	61	3	89	-83	13	14	13	1 1 23	29	-37	1 1 1	20	24
12	28	-32	4	32	-30	14	14	17	1 1 27	8	11	2	16	12
14	89	-139	5	24	-22	15	11	17	1 1 31	57	-68	3	86	-92
16	10	-19	6	17	-15	16	34	-39	1 1 35	87	-106	4	-	82
18	20	23	7	-	0	17	-	3	0 3 1	15	-17	5	40	-46
20	11	8	8	31	31	18	9	-6	2	28	-30	6	40	-46
22	20	21	9	26	25	19	14	-16	3	5	-5	7	105	118
0 1	1	65	10	13	5	0 6	0	42	4	11	11	8	21	-23
2	72	-78	11	50	-49	1	60	-54	5	32	-33	9	21	-23
3	24	-25	12	42	-44	2	26	-24	6	12	1	10	-	2
4	56	-64	13	42	-31	3	59	-51	7	8	-7	11	-	2
5	37	-38	14	42	46	4	-	-1	8	12	13	12	-	2
6	25	-27	15	42	46	5	5	-6	9	6	-8	13	48	-51
7	8	-6	16	36	41	6	45	-45	10	28	30	14	-	1
8	18	-17	17	18	-18	7	22	-18	11	88	-111	15	18	15
9	11	9	18	15	-13	8	32	-35	12	60	-76	16	14	-6
10	35	36	19	-	-2	9	28	-28	13	14	-17	17	14	-16
11	44	-44	20	-	-3	10	-	-9	14	25	-28	18	22	-22
12	57	-61	0 4	11	-11	11	14	15	15	54	-57	19	22	-22
13	16	-15	0 4	0	-116	12	14	13	16	11	-36	20	10	-6
14	20	-19	1	11	-2	13	45	-50	17	12	-5	21	28	-28
15	64	-62	2	16	-14	14	16	-21	18	13	-1	22	6	-9
16	48	50	3	18	-14	15	23	-21	19	14	0	23	10	10
17	28	21	4	15	66	16	13	-13	20	15	-10	24	25	-24
18	19	-15	5	23	-23	17	29	-30	21	16	-10	25	10	-14
19	20	-16	6	6	3	18	-	-2	22	17	-17	26	19	21
0 2	0	16	7	26	24	0 7	1	20	17	18	39	27	17	6
1	-	-14	8	-	5	2	29	29	19	19	65	28	18	1
2	117	-124	9	-	8	3	39	-40	20	20	45	29	19	5
3	39	-32	10	43	-45	4	23	-19	21	21	-1	30	26	26
4	44	-41	11	14	-13	5	14	13	22	22	10	31	35	35
5	15	-13	12	31	-32	6	19	-19	23	23	-22	32	-	2
6	50	54	13	15	15	7	8	27	24	24	-1	33	23	-22
7	-	-	14	59	-65	8	14	-11	25	25	5	34	23	-22
8	-	-	15	16	16	9	14	-11	26	26	6	35	23	-22
9	21	21	16	-	-2	10	14	-12	27	27	7	36	23	-22
10	54	56	17	37	-37	11	32	34	28	28	8	37	26	26
11	13	-12	18	37	-37	12	19	19	29	29	9	38	26	26
12	15	-18	19	18	-19	13	14	-13	30	30	10	39	26	26
13	16	-19	20	13	14	14	14	-11	40	40	11	40	26	26
14	16	-19	0 5	28	-28	15	25	-24	41	41	12	41	26	26
15	73	-73	2	107	-98	0 8	16	46	42	42	13	42	26	26
16	23	-20	3	49	-43	1	28	-29	43	43	14	43	26	26
17	41	41	4	43	-42	2	28	-29	44	44	15	44	26	26
18	14	6	5	28	28	3	3	-5	45	45	16	45	26	26
19	25	25	6	28	-	4	3	-4	46	46	17	46	26	26
0 3	0	-20	7	-	-1	5	36	-34	47	47	18	47	26	26
1	19	-20	8	15	-1	6	20	17	48	48	19	48	26	26

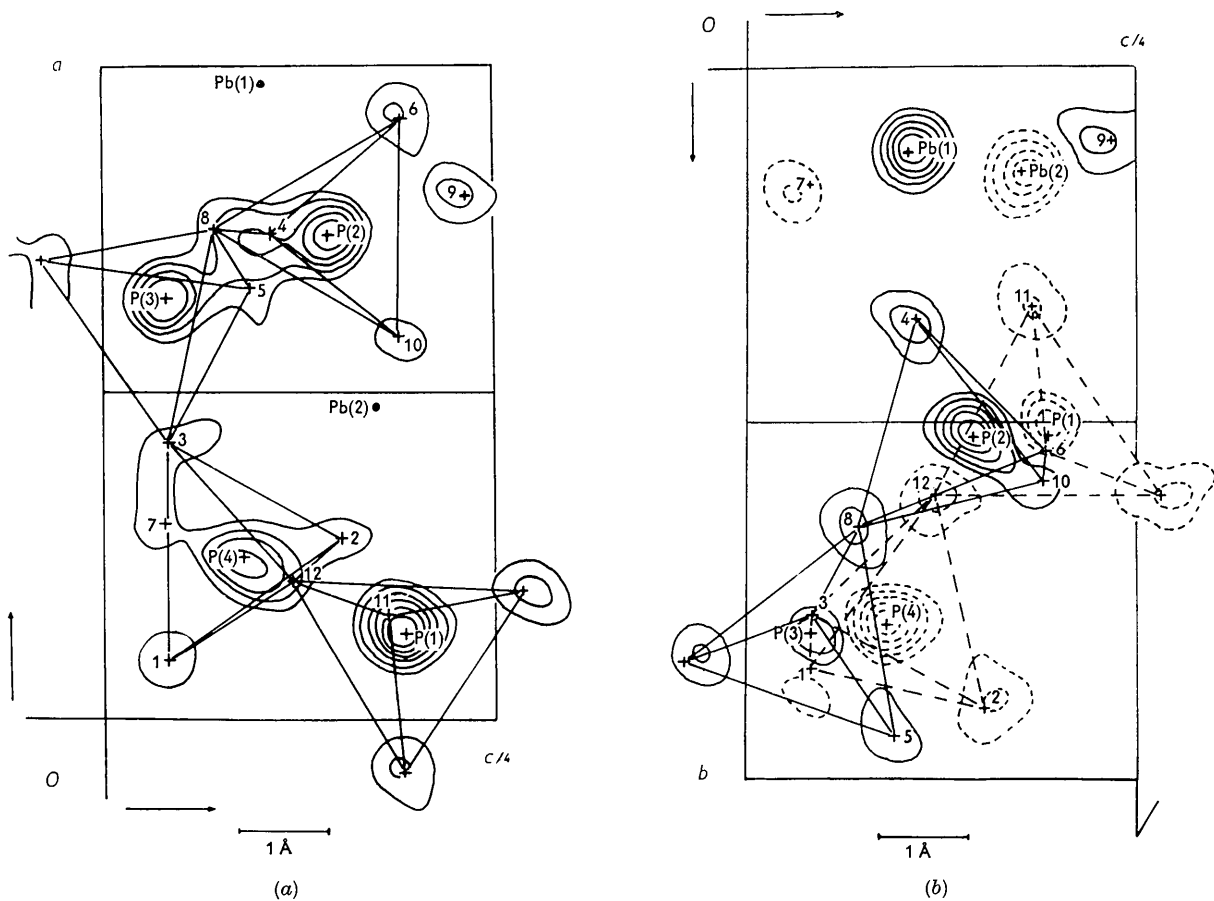


Fig. 1. Elektronendichteprojektionen des $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ mit Atomlagen und PO_4 -Tetraedern. Die Null-Linie ist weggelassen; negative Linien sind gestrichelt. Innerhalb jeder Projektion aequidistante Linien

$$(a) \rho(x, z) - \rho_{\text{Pb}}(x, z), \quad (b) - \int_0^a \rho \sin 2\pi x dx.$$

Die nach Booth & Britton (1948) berechneten Fehler in den Lagen der leichten Atome sind infolge des Einflusses des Pb gross. Folgende Mittelwerte für die Atomarten wurden erhalten (mit $\sigma(\text{I})=0,16 \text{ \AA}$):

$$\bar{\sigma}_r(\text{P})=0,03 \text{ \AA}, \quad \bar{\sigma}_r(\text{O})=0,07 \text{ \AA}.$$

Ergebnisse

Wie erwartet, bildet das Anion eine Kette mit vier Tetraedern pro Periode in Kettenrichtung, von einem Bautyp, der bisher in Phosphaten noch nicht beobachtet wurde. Die Kette ist stark gestaucht, was bei dem zweiwertigen Kation verständlich ist. Nach Liebau (1962) wird von Preisinger vermutet, dass im Neptunit $\text{Na}_2\text{FeTi}(\text{SiO}_3)_4$ eine derartige Silikatkette vorliegt. Nach Nikitin & Belov (1962) ist sie im Batisit $\text{Na}_2\text{BaTiO}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ vorhanden. Die in der Anionenkette gefundenen Valenzwinkel und Abstände sind im Rahmen der Fehlergrenze normal (Tabelle 3).

Beide Pb-Atome sind von sechs Sauerstoffatomen etwa entsprechend der Symmetrie $\bar{3}$ umgeben. Hinzu

kommen ein bzw. zwei Sauerstoffatome, die etwa in den Mittelebenen zwischen den beiden Sauerstoffdreiecken der Symmetrie $\bar{3}$ liegen, so dass die Koordinationszahlen zum Sauerstoff 7 und 8 sind (Fig. 2). Brückensauerstoffatome sind an keinem der Koordinationspolyeder beteiligt. Der kürzeste (Pb-Pb)-Abstand beträgt $3,82 \text{ \AA}$.

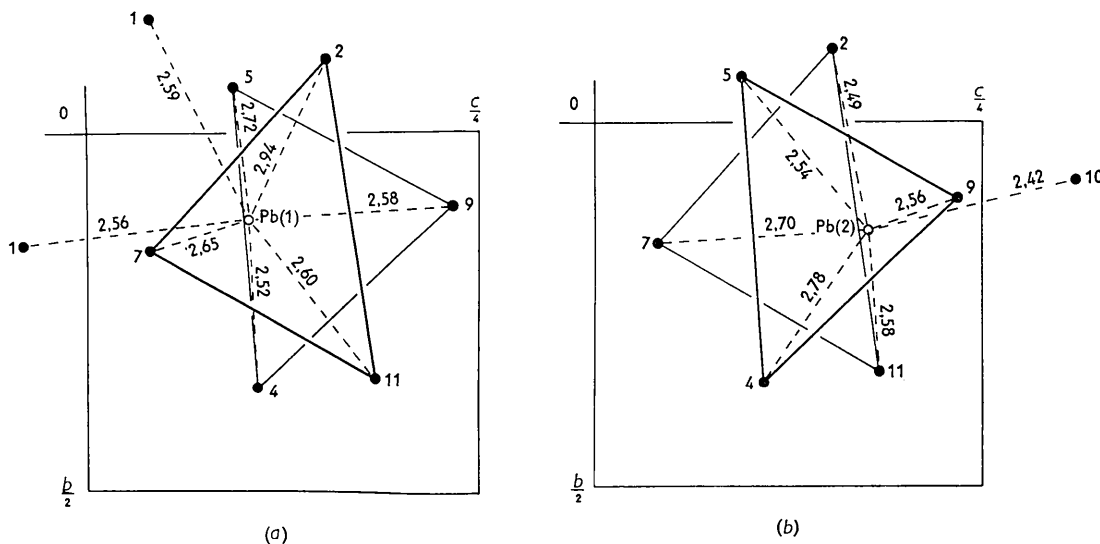
Übersicht über die Polyphosphatketten

Im Laufe der letzten Jahre wurde eine grössere Zahl von Polyphosphatstrukturen bestimmt, und es soll im Folgenden ein Überblick über die Ergebnisse dieser Arbeiten gegeben werden.

Fig. 3 zeigt die bis jetzt bekannten Typen von Polyphosphatketten. In der Beschriftung dieser Figur sind oben die Substanzen angegeben, von denen Strukturbestimmungen vorliegen (RbPO_3 : Corbridge, 1956; KPO_3 : Jost, 1963b; Maddrell *h*: Dornberger-Schiff, Liebau & Thilo, 1955; $\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3$: Jost, 1962; Na-Kurrol A: Jost 1961b; AgPO_3 : Jost, 1961a; Na-Kurrol B: Jost, 1963a), unten die Substanzen,

Tabelle 3. Abstände und Valenzwinkel in der Phosphatkette

Phosphor-Sauerstoff-Abstände und Valenzwinkel am Brückensauerstoff			Tetraederwinkel				Tetraederkanten																		
P(1)	O(6')	1,57 Å	∠ O(6')	P(1)	O(12)	109°	O(6')	O(12)	2,52 Å																
	12	1,53 Å			11	104°		6'	11	2,39 Å															
	11	1,46 Å			6'	9'		106°	6'	9'	2,48 Å														
	9'	1,53 Å			12	11		105°	12	11	2,38 Å														
∠ P(1')	O(6)	P(2)	147°	12	9'	111°	12	9'	2,52 Å																
										11	9'	120°	11	9'	2,59 Å										
																P(2)	O(6)	1,55 Å	∠ O(6)	P(2)	O(8)	108°	O(6)	O(8)	2,57 Å
4	1,45 Å	6	10	109°	6	10	2,45 Å																		
10	1,46 Å	8	4	103°	8	4	2,40 Å																		
∠ P(2)	O(8)	P(3)	138°	8	10	103°	8	10	2,42 Å																
										8	10	103°	8	10	2,42 Å										
																4	10	123°	4	10	2,56 Å				
																						P(3)	O(8)	1,51 Å	∠ O(8)
5	1,48 Å	8	7'	111°	8	7'	2,48 Å																		
7'	1,50 Å	8	3	114°	8	3	2,62 Å																		
3	1,61 Å	5	7'	113°	5	7'	2,49 Å																		
∠ P(3)	O(3)	P(4)	143°	5	3	100°	5	3	2,37 Å																
										7'	3	109°	7'	3	2,53 Å										
																P(4)	O(3)	1,54 Å	∠ O(3)	P(4)	O(1)	109°	O(3)	O(1)	2,49 Å
2	1,45 Å	3	12	104°	3	12	2,45 Å																		
12	1,56 Å	1	2	109°	1	2	2,40 Å																		
∠ P(4)	O(12)	P(1)	138°	1	12	111°	1	12	2,53 Å																
										2	12	112°	2	12	2,49 Å										

Fig. 2. Koordination der Pb-Atome, dargestellt in der Projektion auf die (y, z) -Ebene. Abstände in Å.(a) Umgebung von Pb_1 , (b) Umgebung von Pb_2 .

die auf Grund der Isomorphie zu bekannten Strukturen hinzuzufügen sind: Die Tieftemperaturform des $(\text{LiPO}_3)_x$ ist — wie aus Debyeaufnahmen folgt (Thilo & Grunze, 1955) — dem $(\text{LiAsO}_3)_x$ (Hilmer, 1956) isomorph. Sie enthält demnach Anionenkettens vom Typ der im $(\text{KPO}_3)_x$ gefundenen. Das $(\text{CsPO}_3)_x$ ist isomorph dem $(\text{RbPO}_3)_x$ (Corbridge, 1955). Das $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_x$ ist wahrscheinlich dem $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ isomorph, wie die von Corbridge (1955) angegebenen

Gitterkonstanten zeigen. Ferner ist es möglich, dass die Hochtemperaturform des $(\text{LiPO}_3)_x$ dem $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x$ isomorph ist (Thilo & Grunze, 1955). Das Anion würde demnach einen hier nicht abgebildeten Typ einer Zweierkette bilden (Grund & Pizy, 1952). Von den in Fig. 3 dargestellten Kettentypen kommen nur die Zweierkette des $(\text{KPO}_3)_x$, die Viererkette des $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ und die Dreierkette des Maddrellschen Salzes in Silikaten vor (vgl. Liebau, 1962).

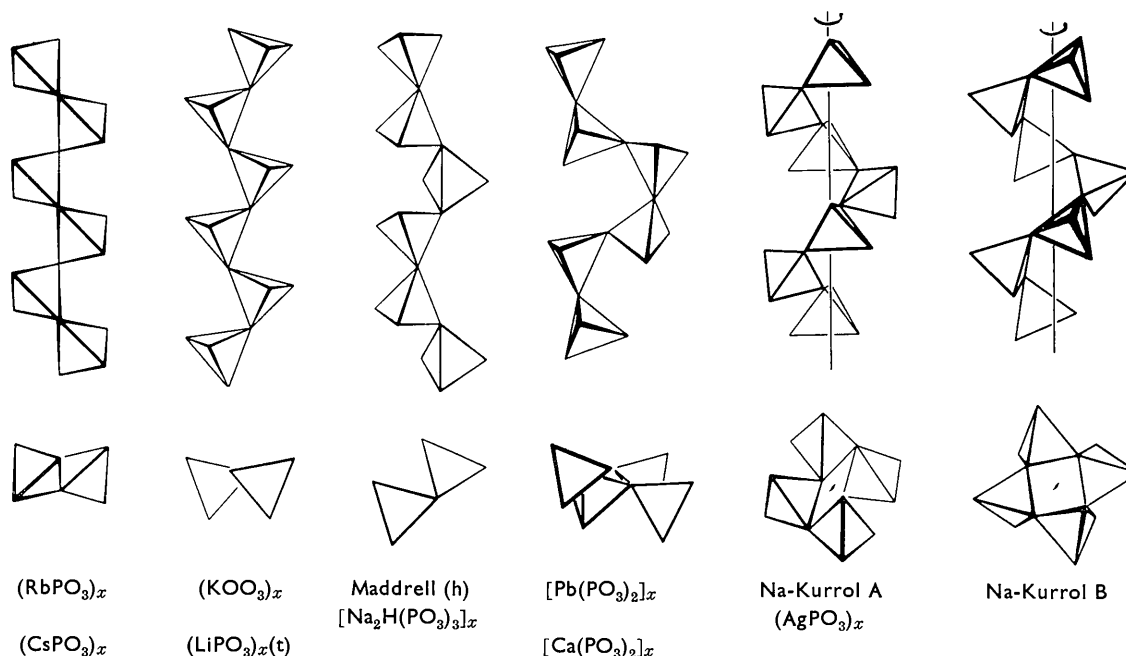


Fig. 3. Anordnung der PO_4 -Tetraeder in den Anionen der unten angegebenen Polyphosphate, dargestellt in einer Projektion senkrecht zur Kettenrichtung und in der Projektion in Kettenrichtung.

Tabelle 4. *Mittelwerte der Atomabstände und Valenzwinkel in Polyphosphatketten*

Die Zahlen in Klammern geben die Anzahl der kristallographisch unabhängigen Abstände und Winkel an, aus denen die Mittelwerte berechnet wurden

Verbindung	Phosphor-Sauerstoff-Abstände			Valenzwinkel am Brückensauerstoff
	zu Sauerstoff an freien Tetraederecken	zu Brückensauerstoffatomen	zu Sauerstoff, der an Wasserstoffbrücken beteiligt ist	
$(\text{RbPO}_3)_x$	1,46 Å (2)	1,62 Å (2)		129° (1)
$(\text{KPO}_3)_x$	1,47 (4)	1,60 (4)		131 (2)
$[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$	1,50 (4)	1,61 (6)	1,54 Å (2)	131 (3)
$[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$	1,46 (8)	1,56 (8)		141 (4)
Na-Kurrol A $(\text{NaPO}_3)_x$	1,47 (4)	1,61 (4)		130 (2)
$(\text{AgPO}_3)_x$	1,45 (4)	1,59 (4)		130 (2)
Na-Kurrol B $(\text{NaPO}_3)_x$	1,48 (4)	1,58 (4)		137 (2)

Aus Tabelle 4 ersieht man, dass die Mittelwerte der in den einzelnen Verbindungen gefundenen (P-O)-Abstände nur wenig voneinander abweichen. Eine Abhängigkeit vom Kation ist nicht zu erkennen, also auch nicht die von Noll (1963) für Silikate beschriebene Abhängigkeit der Längendifferenz zwischen Brückenbindung und Bindung zur freien Tetraederecke vom Elektronegativitätsunterschied zwischen Zentralatom und Kation. Die Tetraederwinkel O-P-O weichen um maximal $\pm 13^\circ$ vom Idealwert ($109,5^\circ$) ab. Der Mittelwert der Kantenlängen der PO_4 -Tetraeder beträgt 2,50 Å (aus 96 Werten).

Abstände Phosphor-Brückensauerstoff

Betrachtet man die Abstände Phosphor-Brückensauerstoff (Tabelle 5), so fällt auf, dass in den meisten

Fällen aufeinanderfolgende Abstände abwechselnd kürzer und länger sind, als die jeweils benachbarten Abstände. Um abschätzen zu können, ob dieser Befund auf zufälligen Fehlern in den Atomkoordinaten beruht, sei verglichen, wie oft Abstandsfolgen 'lang, kurz, lang' und 'kurz, lang, kurz' bei den Strukturbestimmungen gefunden wurden ('lang' und 'kurz' relativ!) und wie oft sie bei zufälliger Verteilung der Abstände zu erwarten wären. Gefunden wurden sie lt. Tabelle 5 bei 25 von 30 kristallographisch verschiedenen Tripeln aufeinanderfolgender Abstände, also in 83% der Fälle. Als verschieden wurden hierbei die Abstände dann gewertet, wenn sie sich um mindestens 0,02 Å unterscheiden. Bei zufälliger Verteilung der Abstände sollte dagegen nur in 25% der Fälle, also bei 8 von 30 Abstandstripeln, die Folge 'lang,

Tabelle 5. Reihenfolge der Abstände Phosphor-Brückensauerstoff in Polyphosphaten mit mehr als 2 symmetrieunabhängigen Brückenbindungen

Abstände in Å. Asymmetrische Einheit durch eckige Klammern begrenzt. \times = Phosphor, \circ = Sauerstoff.
Erläuterung der Bedingung für Abstandstriple siehe Text

Substanz	Atomabstände								'Bedingung' erfüllt : nicht erfüllt		
$(\text{KPO}_3)_x$... [$\times 1,63$	$\circ 1,57$	$\times 1,62$	$\circ 1,59$	$\times 1,63$	$\circ 1,57$...			4 : 0		
$[\text{Na}_2\text{H}(\text{PO}_3)_3]_x$... [$\times 1,57$	$\circ 1,65$	$\times 1,58$	$\circ 1,66$	$\times 1,64$	$\circ 1,56]$	$\times 1,57$	$\circ 1,65$...	3 : 3		
$[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$... [$\times 1,57$	$\circ 1,54$	$\times 1,62$	$\circ 1,52$	$\times 1,61$	$\circ 1,53$	$\times 1,56$	$\circ 1,52]$	$\times 1,57$	$\circ 1,54$...	8 : 0
$(\text{NaPO}_3)_x$ A	... [$\times 1,64$	$\circ 1,60$	$\times 1,62$	$\circ 1,57]$	$\times 1,64$	$\circ 1,60$...					4 : 0
$(\text{AgPO}_3)_x$... [$\times 1,58$	$\circ 1,61$	$\times 1,56$	$\circ 1,62]$	$\times 1,58$	$\circ 1,61$...					4 : 0
$(\text{NaPO}_3)_x$ B	... [$\times 1,57$	$\circ 1,57$	$\times 1,62$	$\circ 1,55]$	$\times 1,57$	$\circ 1,57$...					2 : 2
	Insgesamt								25 : 5		

kurz, lang' bzw. 'kurz, lang, kurz' auftreten, da unter dieser Bedingung die Abstandstriple

lang, lang, lang
lang, lang, kurz
lang, kurz, lang
lang, kurz, kurz

alle gleich wahrscheinlich sind. Im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung stellen die 30 Abstandstriple der Tabelle 5 eine zufällige Auswahl dar. Die Wahrscheinlichkeit, in einer solchen zufällig herausgegriffenen Probe von 30 Tripeln mindestens 25 der gewünschten Art zu finden, ist bei einem zu erwartenden Mittelwert von 8 kleiner als 1%. Es ist also unwahrscheinlich, dass das beobachtete Verhalten aufeinanderfolgender Abstände Phosphor-Brückensauerstoff auf zufälligen Koordinatenfehlern beruht. Zu praktisch dem gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man die Strukturen des Na-Kurrol B und des $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ aus der Betrachtung ausschliesst, weil in diesen Fällen die mittleren Fehler der Atomlagen sehr gross sind. Hinzu kommt, dass auch in den ringförmigen Anionen der Metaphosphate (Romers, Ketelaar & MacGillavry, 1951; Ondik, Block & MacGillavry, 1961; Eanes & Ondik, 1962) häufig ein Alternieren der Längen der Brückenbindungen gefunden wurde.

Man könnte versuchen, das Alternieren der Längen der Brückenbindungen durch den Einfluss der Kationen zu erklären. Da jedoch in den untersuchten Strukturen ganz verschiedene Koordination der (PO_4) -Tetraeder zu den Kationen beobachtet wurde, ist anzunehmen, dass es sich um eine allgemeine Eigenschaft der Brückenbindung in kondensierten Phosphaten handelt, die höchstens durch den Einfluss der Kationen oder H-Brücken einmal gestört werden kann, nicht jedoch durch sie verursacht wird. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung fehlt noch (Cruickshank, 1961). — Übrigens wurde auch im asbestartigen SO_3 ein Alternieren der Längen der Brückenbindungen gefunden (Westrik & MacGillavry, 1953), also in einer Verbindung, die keine Kationen enthält.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Thilo danke ich für die Anregung zu sämtlichen in unserem Institut ausgeführten Strukturuntersuchungen an Polyphosphaten. Das $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]_x$ wurde von Frau Dr. I. Grunze hergestellt. Herr G. Lindemann unterstützte mich bei der Anfertigung und Auswertung der Aufnahmen und bei den Rechenarbeiten. Letztere wurden zum grossen Teil am ZRA 1 des Forschungszentrums Adlershof ausgeführt. Allen danke ich für ihre Hilfe.

Literatur

- ANDRESS, K. R. & FISCHER, K. (1953). *Z. anorg. Chem.* **273**, 193.
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
 BOOTH, A. D. & BRITTON, K. H. V. (1948). *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 305.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 520.
 CORBRIDGE, D. E. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 308.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5486.
 DORNBERGER-SCHIFF, K., LIEBAU, F. & THILO, E. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 752.
 EANES, E. D. & ONDIK, H. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1280.
 GRUND, A. & PIZY, M. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 837.
 HILMER, W. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 87.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOST, K. H. (1961a). *Acta Cryst.* **14**, 779.
 JOST, K. H. (1961b). *Acta Cryst.* **14**, 844.
 JOST, K. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 951.
 JOST, K. H. (1963a). *Acta Cryst.* **16**, 428.
 JOST, K. H. (1963b). *Acta Cryst.* **16**, 623.
 LIEBAU, F. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 481.
 NIKITIN, A. W. & BELOV, N. V. (1962). *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, **146**, 1401.
 NOLL, W. (1963). *Angew. Chem.* **75**, 123.
 ONDIK, H. M., BLOCK, ST. & MACGILLAVRY, C. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 555.
 ROMERS, C., KETELAAR, J. A. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 114.
 THILO, E. & GRUNZE, H. (1955). *Z. anorg. Chem.* **281**, 262.
 TOMIE, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.
 WESTRIK, R. & MACGILLAVRY, C. H. (1953). *Acta Cryst.* **7**, 764.