

two bonds. This fact causes the increase of the bond lengths Cu(1)–O(2) and Cu(2)–O(4) by about 0.24 Å. The remaining distances Cu–O however are shorter by about 0.06 Å in comparison with the nickel salt. The bond distances C–O within the HCOO<sup>-</sup> groups of Cu(HCOO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O are equalized to a lesser degree. The bond distances C(1)–O(1) and C(2)–O(3) are markedly shortened in comparison with the nickel salt. The bond distances C(1)–O(2) and C(2)–O(4) are elongated. It follows that for the distorted octahedral coordination around the Cu<sup>2+</sup> ion the above mentioned differentiation of the role of oxygen atoms belonging to formate groups can appear. The configuration of hydrogen bonds is similar in both compounds. In spite of the facts that the dimensions of the elementary cell of copper formate are slightly larger than those of nickel formate and that the structure is more loose, the lengths of the hydrogen bonds are of the same order of magnitude.

The author is greatly indebted to Prof. Dr E. Józefowicz for his interest and many valuable suggestions.

### References

- BARCLAY, G. A., KENNARD, C. H. L. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 3289.  
 BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BUKOWSKA-STRZYŻEWSKA, M. (1963a). *Roczniki Chem.* **37**, 1325.  
 BUKOWSKA-STRZYŻEWSKA, M. (1963b). *Roczniki Chem.* **37**, 1335.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 519.  
 KIRIYAMA, R., IBAMATO, H. & MATSUO, K. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 482.  
 KROGMAN, K. & MATTES, R. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 291.  
 MARTIN, R. L. & WATERMAN, H. (1959). *J. Chem. Soc.* p. 1359.  
 SUNDARA RAO, R. V. G., SUNDARAMMA, K. & SIVASANKARA RAO G. (1958). *Z. Kristallogr.* **110**, 231.  
 THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.

*Acta Cryst.* (1965). **19**, 362

## Die Struktur von Kaliumamidotriphosphat K<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O

VON WALTRAUD HILMER

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

(Eingegangen am 14. September 1964 und wiedereingereicht am 30. November 1964)

K<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O crystallizes in space group *P* $\bar{1}$  with cell dimensions  $a=6.08$ ,  $b=10.06$ ,  $c=12.72$  Å,  $\alpha=95.9^\circ$ ,  $\beta=91.7^\circ$ ,  $\gamma=107.1^\circ$  and two molecules K<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O per unit cell. The triphosphate anion consists of three phosphate tetrahedra joined at corners to form a chain. Three potassium atoms are irregularly surrounded by seven oxygen atoms, one potassium atom by six oxygen atoms and one nitrogen atom. The structure consists of layers of triphosphate anions and potassium atoms alternating with layers of water molecules.

Untersuchungen von Quimby & Flautt (1958) & Feldmann & Thilo (1964) an Amidotriphosphaten zeigten, dass sich aus Amidotriphosphat leicht ringförmiges Trimetaphosphat bildet. Diese leichte Bildung von ringförmigen Anionen legte die Vermutung nahe, dass bereits in den Amidotriphosphat-Anionen durch die relative Lage der PO<sub>4</sub>-Tetraeder die Ringe vorgebildet sind. Die Strukturbestimmung eines Amidotriphosphates sollte diese Frage klären.

Es wurde Kaliumamidotriphosphat K<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O nach der Darstellung von Feldmann & Thilo (1964) untersucht. Die Gitterkonstanten sind

$$\left. \begin{array}{ll} a = 6,08 \pm 0,02 \text{ \AA} & \alpha = 95,9^\circ \\ b = 10,06 \pm 0,03 & \beta = 91,7 \\ c = 12,72 \pm 0,04 & \gamma = 107,1 \end{array} \right\} \pm 0,5^\circ$$

triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$  (*I*-Statistik nach Howells, Phillips & Rogers, 1950); in der Elementarzelle sind

2 Formeleinheiten K<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>NH<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O enthalten. Die Dichte ergab sich pyknometrisch bei 25 °C zu  $D=2,07$  g.cm<sup>-3</sup>\*, die berechnete Dichte beträgt 2,17 g.cm<sup>-3</sup>. Die Intensitäten wurden aus Weissenberg-Aufnahmen (Cu-Strahlung) für die *h0l*-, *0kl*- und *1kl*-Reflexe bestimmt und auf Lorentz- und Polarisationsfaktor, sowie  $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung korrigiert. Die untersuchten Kristalle hatten die Abmessung von 0,1 × 0,03 × 0,02 mm, so dass auf Absorptionskorrektur verzichtet werden konnte.

### Strukturbestimmung

Zunächst sollte die Patterson-Projektion *P*(*v*, *w*) zur Bestimmung erster Atomlagen verwendet werden. Leider war diese Projektion – auch nach der Zuspitzung

\* Für die Überlassung der Substanz und Dichtebestimmung danke ich Herrn Feldmann.

[Fig. 1(a)] – schlecht aufgelöst. Es wurde daher versucht, mit Hilfe der isotypen Substanz Rubidiumamidotriphosphat (Feldmann & Hilmer, in Vorbereitung) eine besser aufgelöste Patterson-Projektion zu erhalten. Aus dieser Projektion [Fig. 1(b)] lässt sich leicht ein einfacher Rb–Rb-Vektor bestimmen (Punkt *M*), so dass damit die Lage des Zentrums und aus Minimumfunktionen die Lagen der 4 Rb-Atome be-

stimmt werden konnten. Die erste Elektronendichte-Projektion  $\varrho(y, z)$  für Rubidiumamidotriphosphat ergab die ungefähren Lagen der P- und O-Atome. Auf eine weitere Verfeinerung der Atomlagen im Rubidiumamidotriphosphat wurde verzichtet.

Die so gewonnenen Atomlagen fanden zur weiteren Bestimmung der Struktur des Kaliumamidotriphosphates Verwendung. Ausgehend von einem Zuverläss-

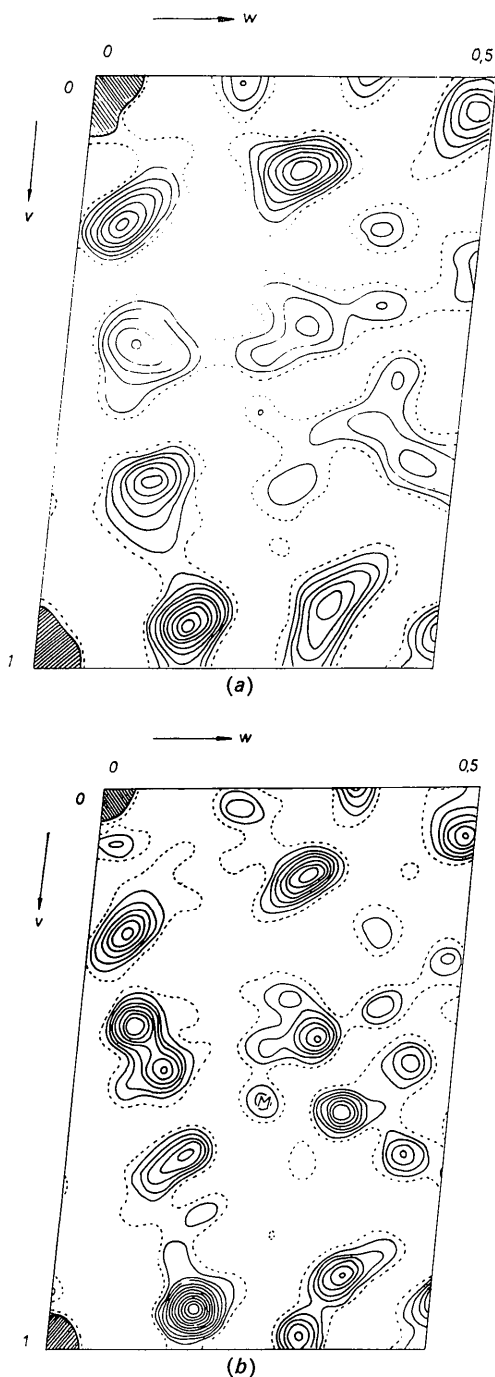


Fig. 1. (a)  $P(v, w)$  Kaliumamidotriphosphat.  
(b)  $P(v, w)$  Rubidiumamidotriphosphat.

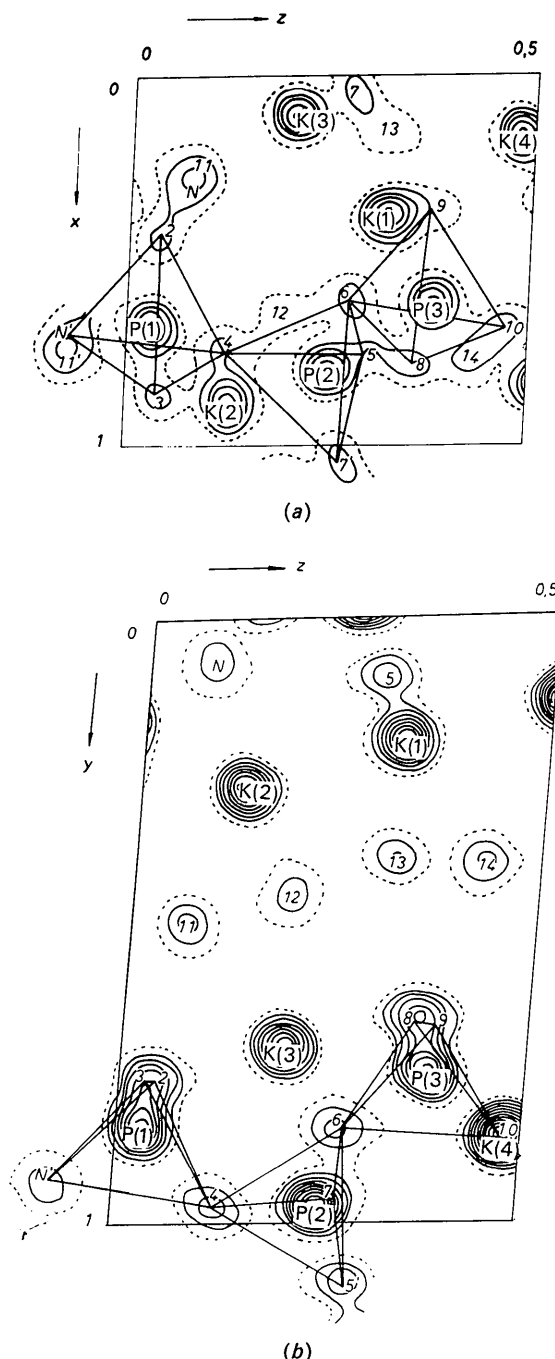


Fig. 2. Elektronendichte-Projektionen des  $K_4P_3O_9NH_2 \cdot 4H_2O$ .  
(a)  $\varrho(x, z)$ , (b)  $\varrho(y, z)$ .

sigkeitsfaktor  $R=30,4\%$  liess sich die Struktur durch Berechnung von Elektronendichte-Projektionen und  $(F_o - F_c)$ -Synthesen in üblicher Weise verfeinern.

Zusammen mit den entsprechenden Berechnungen für die Projektion auf die  $ac$ -Ebene ergaben sich die in Tabelle 1 zusammengestellten Koordinaten. Fig. 2(a)

Tabelle 1. Atomkoordinaten

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
K(1)	0,377	0,206	0,320
K(2)	0,888	0,283	0,129
K(3)	0,110	0,707	0,201
K(4)	0,160	0,862	0,482
P(1)	0,676	0,837	0,032
P(2)	0,797	0,975	0,249
P(3)	0,616	0,751	0,381
N	0,314	0,079	0,078
O(2)	0,422	0,761	0,039
O(3)	0,852	0,763	0,036
O(4)	0,742	0,966	0,124
O(5)	0,750	0,101	0,294
O(6)	0,615	0,836	0,277
O(7)	0,026	0,954	0,273
O(8)	0,778	0,660	0,360
O(9)	0,364	0,667	0,382
O(10)	0,673	0,857	0,474
O(11)	0,233	0,502	0,071
O(12)	0,628	0,456	0,194
O(13)	0,141	0,397	0,317
O(14)	0,756	0,408	0,430

Tabelle 2 (Forts.)

$k$	$l$	$F_o$	$F_c$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$	$k$	$l$	$F_o$	$F_c$
4	13	-	0,8	10	0	2,3	-1,9	8	10,9	-11,5	9	1	14,3	-12,1	
5	0	1,6	-1,9	11	1	5,3	-1,1	9	8	-9,8	-0,0	2	2	2,5	-3,2
6	2	4,3	-2,0	12	2	8,8	-1,4	10	9,7	-10,6	-0,9	3	3	1,7	-1,1
7	3	6,8	8,2	13	3	11,5	-2,1	11	7,4	-8,6	-1,2	4	4	6,0	-5,2
8	4	8,2	-2,0	14	4	1,5	-1,9	12	1,7	-2,8	-1,7	5	5	1,7	-2,0
9	5	6,2	1,3	15	5	1,3	-1,9	13	2,4	-1,0	-1,0	6	6	3,4	-3,9
10	6	2,0	-1,4	16	6	6,2	-1,7	14	2,4	-2,0	-1,6	7	7	1,6	-1,6
11	7	2,8	4,3	17	7	2,7	-2,3	15	5,0	-1,3	-1,3	8	8	5,6	-6,0
12	8	1,6	-2,9	18	8	2,2	-1,2	16	5,0	-5,3	-1,0	9	9	1,0	1,0
13	9	0,9	0,9	19	9	4,9	-4,0	17	5,9	-4,6	-0,6	10	10	0,0	0,0
14	10	3,4	0,9	20	10	5,7	-5,5	18	2	-2,0	-2,0	11	11	5,9	-1,4
15	11	4,3	-5,4	21	11	7,8	-9,0	19	18,9	-19,5	-0,6	12	12	6,3	-6,7
16	12	4,3	4,2	22	12	4,6	-6,5	20	4,7	-5,2	-0,5	13	13	2,3	-2,8
17	13	-	0,8	23	13	2,9	-2,6	21	1,8	-1,9	-1,9	14	14	1,3	-1,0
18	14	3,4	2,6	24	14	2,9	-3,0	22	2,6	-2,8	-2,8	15	15	1,3	-1,0
19	15	1,2	1,2	25	15	6,6	-2,6	23	5,7	-5,3	-0,4	16	16	4,9	-4,9
20	16	10,1	8,5	26	16	7,0	-1,0	24	4,1	-4,1	-0,0	17	17	4,9	-4,9
21	17	1,4	-1,1	27	17	0	0,5	25	1,0	-0,9	-0,9	18	18	0,7	0,7
22	18	8,8	8,4	28	18	13,7	-13,8	26	13,7	-13,8	-0,2	19	19	5,2	-5,2
23	19	2,2	-0,7	29	19	10,0	-10,0	27	4,6	-4,6	-0,0	20	20	6,3	-6,5
24	20	12,0	-12,1	30	20	11,0	-11,0	28	7,0	-7,3	-0,3	21	21	4,3	-4,3
25	21	7,9	8,0	31	21	11,9	-11,9	29	1,8	-1,9	-1,9	22	22	1,3	-1,0
26	22	5,1	4,8	32	22	14,9	-14,9	30	2,6	-2,8	-2,8	23	23	0,3	0,3
27	23	1,0	-1,0	33	23	1,5	-1,5	31	1,8	-1,9	-1,9	24	24	4,0	4,0
28	24	2,0	-1,9	34	24	2,3	-2,2	32	4,4	-4,3	-0,1	25	25	5,2	-5,2
29	25	3,2	3,8	35	25	12,3	-12,3	33	7,3	-7,7	-0,4	26	26	5,2	-5,2
30	26	9,8	7,7	36	26	14,1	-13,7	34	2,5	-2,5	-0,0	27	27	4,0	4,0
31	27	7,4	6,2	37	27	14,3	-13,7	35	5,2	-5,2	-0,0	28	28	3,4	-3,4
32	28	4,1	3,1	38	28	20,2	-21,9	36	9,1	-8,8	-0,3	29	29	8,8	-8,8
33	29	17,7	-16,1	39	29	5,8	-3,8	37	6,9	-6,2	-0,7	30	30	4,4	-4,4
34	30	5,6	5,7	40	30	5,1	-4,3	38	4,2	-3,7	-0,5	31	31	3,1	-3,1
35	31	6,6	-	41	31	10,4	-10,0	39	4,1	-4,1	-0,0	32	32	3,5	-3,5
36	32	1,1	-1,1	42	32	5,0	-4,9	40	1,8	-1,8	-0,0	33	33	1,4	-1,4
37	33	5,8	3,7	43	33	11,0	-11,0	41	8,6	-7,5	-1,1	34	34	1,2	-1,2
38	34	2,8	2,5	44	34	8,3	-8,3	42	9,4	-9,2	-0,2	35	35	0,5	0,5
39	35	1,2	-2,2	45	35	14,4	-14,4	43	9,4	-9,2	-0,2	36	36	9,4	-9,2
40	36	2,4	2,1	46	36	15	-1,2	44	4,1	-3,4	-0,7	37	37	3,4	-3,4
41	37	3,8	3,2	47	37	8,1	-6,8	45	2,8	-2,6	-0,2	38	38	2,6	-2,6
42	38	6,1	-6,5	48	38	24,3	-23,1	46	6,0	-6,1	-0,1	39	39	6,1	-6,1
43	39	7,7	-7,0	49	39	17,9	-17,0	47	3,0	-3,0	-0,0	40	40	3,1	-3,1
44	40	5,6	5,6	50	40	12,7	-12,7	48	2,4	-0,9	-0,9	41	41	2,4	-2,4
45	41	-	-	51	41	9,2	-9,2	49	2,4	-0,9	-0,9	42	42	1,2	-1,2
46	42	1,5	1,6	52	42	4,4	-4,4	50	1,8	-1,8	-0,0	43	43	0,7	0,7
47	43	1,9	-2,5	53	43	10,5	-10,5	51	5,9	-5,9	-0,0	44	44	3,9	-3,9
48	44	-	-	54	44	5,9	-5,9	52	3,9	-3,7	-0,2	45	45	3,7	-3,7
49	45	-	-	55	45	5,9	-5,9	53	1,8	-1,8	-0,0	46	46	1,8	-1,8
50	46	-	-	56	46	10,9	-10,9	54	5,7	-5,3	-0,4	47	47	5,7	-5,3
51	47	-	-	57	47	5,7	-5,7	55	8,2	-7,4	-0,8	48	48	8,2	-7,4
52	48	-	-	58	48	2,2	-2,2	56	5,7	-5,3	-0,4	49	49	5,7	-5,3
53	49	-	-	59	49	4,7	-4,7	57	3,0	-3,0	-0,0	50	50	3,0	-3,0
54	50	-	-	60	50	4,7	-4,7	58	3,8	-3,8	-0,0	51	51	12,4	-12,7
55	51	-	-	61	51	4,7	-4,7	59	4,7	-4,7	-0,0	52	52	0,4	0,4
56	52	-	-	62	52	4,7	-4,7	60	13,8	-13,8	-0,0	53	53	1,1	-1,1
57	53	-	-	63	53	4,7	-4,7	61	-	-	-	54	54	0,5	0,5
58	54	-	-	64	54	4,7	-4,7	62	-	-	-	55	55	0,5	0,5
59	55	-	-	65	55	4,7	-4,7	63	-	-	-	56	56	0,5	0,5
60	56	-	-	66	56	4,7	-4,7	64	-	-	-	57	57	0,5	0,5
61	57	-	-	67	57	4,7	-4,7	65	-	-	-	58	58	0,5	0,5
62	58	-	-	68	58	4,7	-4,7	66	-	-	-	59	59	0,5	0,5
63	59	-	-	69	59	4,7	-4,7	67	-	-	-	60	60	0,5	0,5
64	60	-	-	70	60	4,7	-4,7	68	-	-	-	61	61	0,5	0,5
65	61	-	-	71	61	4,7	-4,7	69	-	-	-	62	62	0,5	0,5
66	62	-	-	72	62	4,7	-4,7	70	-	-	-	63	63	0,5	0,5
67	63	-	-	73	63	4,7	-4,7	71	-	-	-	64	64	0,5	0,5
68	64	-	-	74	64	4,7	-4,7	72	-	-	-	65	65	0,5	0,5
69	65	-	-	75	65	4,7	-4,7	73	-	-	-	66	66	0,5	0,5
70	66	-	-	76	66	4,7	-4,7	74	-	-	-	67	67	0,5	0,5
71	67	-	-	77	67	4,7	-4,7	75	-	-	-	68	68	0,5	0,5
72	68	-	-	78	68	4,7	-4,7	76	-	-	-	69	69	0,5	0,5
73	69	-	-	79	69	4,7	-4,7	77	-	-	-	70	70	0,5	0,5
74	70	-	-	80	70	4,7	-4,7	78	-	-	-	71	71	0,5	0,5
75	71	-	-	81	71	4,7	-4,7	79	-	-	-	72	72	0,5	0,5
76	72	-	-	82	72	4,7	-4,7	80	-	-	-	73	73	0,5	0,5
77	73	-	-	83	73	4,7	-4,7	81	-	-	-	74	74	0,5	0,5
78	74	-	-	84	74	4,7	-4,7	82	-	-	-	75	75	0,5	0,5
79	75	-	-	85	75	4,7	-4,7	83	-	-	-	76	76	0,5	0,5
80	76	-	-	86	76	4,7	-4,7	84	-	-	-	77	77	0,5	0,5
81	77	-	-	87	77	4,7	-4,7	85	-	-	-	78	78	0,5	0,5
82	78	-	-	88	78	4,7	-4,7	86	-	-	-	79	79	0,5	0,5
83	79	-	-	89	79	4,7	-4,7	87	-	-	-	80	80	0,5	0,5
84	80	-	-	90	80	4,7	-4,7	88	-	-	-	81	81	0,5	0,5
85	81	-	-	91	81	4,7	-4,7	89	-	-	-	82	82	0,5	0,5
86	82	-	-	92	82	4,7	-4,7	90	-	-	-	83	83	0,5	0,5
87	83	-	-	93	83	4,7	-4,7	91	-	-	-	84	84	0,5	0,5
88	84	-	-	94	84	4,7	-4,7	92	-	-	-	85	85	0,5	0,5
89	85	-	-	95	85	4,7	-4,7	93	-	-	-	86	86	0,5	0,5
90	86	-	-	96	86	4,7	-4,7	94	-	-	-	87	87	0,5	0,5
91	87	-	-	97	87	4,7	-4,7	95	-	-	-	88	88	0,5	0,5
92	88	-	-	98	88	4,7	-4,7	96	-	-	-	89	89	0,5	0,5
93	89	-	-	99	89	4,7	-4,7	97	-	-	-	90	90	0,5	0,5
94	90	-	-	100	90	4,7	-4,7	98	-	-	-	91	91	0,5	0,5

gen, getestet. Es ergab sich  $R_{1kl} = 15,9\%$  (beob. Reflexe) bzw.  $R_{1kl} = 18,5\%$  (einschliesslich nicht beobachteter Reflexe).

$$\begin{array}{ll} \overline{\sigma(h0l)} = 0,006 \text{ f\u00fcr K} & \overline{\sigma(0kl)} = 0,005 \text{ f\u00fcr K} \\ = 0,008 \text{ f\u00fcr P} & = 0,006 \text{ f\u00fcr P} \\ = 0,016 \text{ f\u00fcr O} & = 0,013 \text{ f\u00fcr O,} \end{array}$$

wobei aus  $\varrho(x, z)$  bzw.  $\varrho(y, z)$  die Konstanten  $\bar{p}$  f\u00fcr Kalium, Phosphor und Sauerstoff bestimmt wurden:

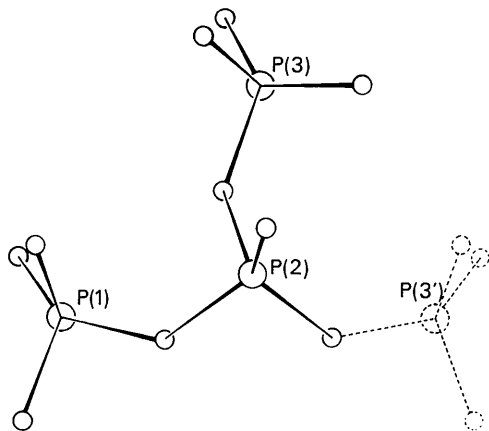


Fig. 3. Schematische Darstellung des Anions im Kaliumamido-triphosphat (ausgezogene Tetraeder). Durch das gestrichelte Tetraeder soll die gestreckte Kette in  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  angedeutet werden.

$$\begin{array}{ll} \overline{p(h0l)} = 6,98 \text{ f\u00fcr K} & \overline{p(0kl)} = 6,33 \text{ f\u00fcr K} \\ = 6,30 \text{ f\u00fcr P} & = 6,18 \text{ f\u00fcr P} \\ = 5,95 \text{ f\u00fcr O} & = 5,56 \text{ f\u00fcr O} \end{array}$$

F\u00fcr die Abweichungen der Lage des Stickstoffatoms wurden die entsprechenden Werte der Sauerstoffatome angenommen.

**Diskussion der Struktur**

Den Elektronendichte-Projektionen  $\varrho(x, z)$  und  $\varrho(y, z)$  [Fig. 2(a) u. (b)] ist zu entnehmen, dass das Anion stark geknickt ist, also keine gestreckte Anordnung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder vorliegt, wie sie beispielsweise im

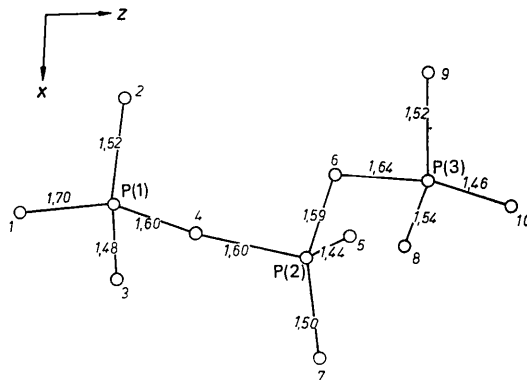


Fig. 4. P-O-Abst\u00e4nde in der Projektion auf die  $(x, z)$ -Ebene. Der Lage des N-Atoms entspricht 1.

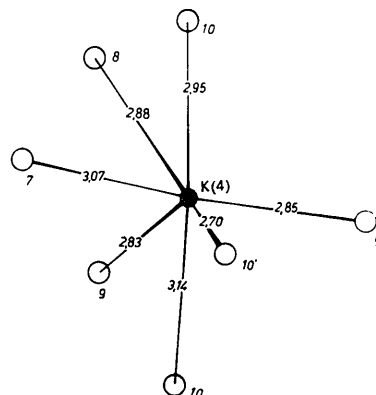
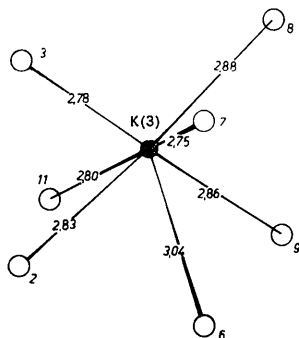
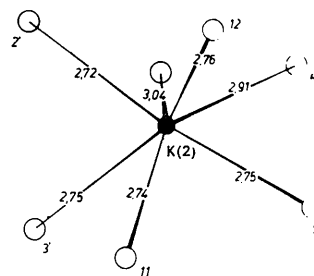
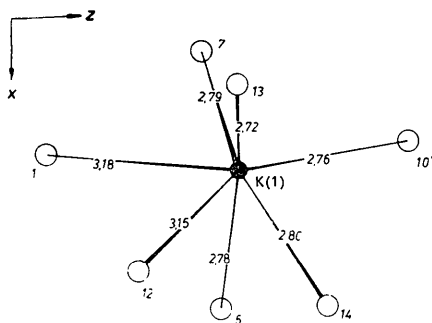


Fig. 5. Koordinationspolyeder der K-Atome.



der Literatur angegebenen Werten überein (Davies & Corbridge, 1958; Corbridge, 1960, Eanes & Ondik, 1962).

Die Abstände Phosphor-Sauerstoffatom der freien Ecken P-O ( $\rightarrow M$ ) ergeben einen mittleren Wert von 1,49 Å, wenn der Abstand P-(1) nicht berücksichtigt wird. Dieser relativ grosse Wert kommt dadurch zustande, dass ein Teil der O-Atome an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist. Der Abstand P-(1) unterscheidet sich mit 1,70 Å wesentlich von allen übrigen und ist nur dadurch zu erklären, dass die Lage (1) vom Stickstoffatom besetzt ist.

Angaben über P-NH<sub>2</sub>-Abstände sind in der Literatur verhältnismässig wenig zu finden. Der von Hobbs, Corbridge & Raistrick (1953) und von Cruickshank (1961, 1964) verfeinerte P-N-Abstand für NaPO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> von  $1,769 \pm 0,019$  Å bezieht sich auf eine P-N-Einfachbindung.

Die Kaliumatome K(2), K(3), K(4) sind von 7 O-Atomen, K(1) von 6 O-Atomen und einem N-Atom mit einem mittleren Abstand von 2,86 Å umgeben (Fig. 5). Der längste Abstand ergibt sich mit 3,18 Å für Kalium-Stickstoff, K(1)-(1).

Von den berechneten intermolekularen Abständen sind die kürzesten Abstände für O-O und N-O in Fig. 6 angegeben. Während die O-O-Abstände durch ihre Grösse auf mehr oder weniger starke Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen, sind die N-O-Abstände so gross, dass man höchstens mit schwachen Wasserstoffbrückenbindungen rechnen kann.

Man sollte erwarten, dass bei gleichzeitigem Vorliegen von Aminogruppen und Wasser starke N...H...O-Brücken ausgebildet werden. Da dies nicht der Fall ist, kann man annehmen, dass die Anionen durch die zahlreichen O...H...O-Brücken und die Koordination zum Kalium in eine solche Lage gebracht werden, dass das N-Atom räumlich ungünstig

für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen liegt.

In der Elektronendichteprojektion  $\rho(y, z)$  [Fig. 2(b)] fällt die Anordnung der Sauerstoffatome 11, 12, 13, 14 auf, die den Wassermolekülen entsprechen. Die Lagen der H-Atome konnten auch nach den ( $F_o - F_c$ )-Synthesen nicht lokalisiert werden. Es ergibt sich damit für das Gesamtbild der Struktur eine abwechselnde Folge von Schichten aus P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>NH<sub>2</sub>-Anionen mit Schichten aus Wasser.

Herrn Prof. Thilo danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit, ebenso danke ich Herrn Dr Jost für wertvolle Diskussionen und Fräulein Jutta Bethge für die Durchführung von Rechenarbeiten.

#### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.  
 BOOTH, A. D. & BRITEN, K. H. V. (1948). *Proc. Roy. Soc. A.* **193**, 305.  
 CORBRIDGE, D. E. C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 263.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* **1077**, 5486.  
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 671.  
 DAVIES, D. R. & CORBRIDGE, D. E. C. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 315.  
 EANES, E. D. & ONDIK, H. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1280.  
 FELDMANN, W. & HILMER, W. (1965). *Z. Chem.* In Vorbereitung.  
 FELDMANN, W. & THILO, E. (1964). *Z. anorg. Chem.* **328**, 113.  
 HOBBS, E., CORBRIDGE, D. E. C. & RAISTRICK, B. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 621.  
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.  
 QUIMBY, O. T. & FLAUTT, T. J. (1958). *Z. anorg. Chem.* **296**, 220.  
 THILO, E. (1965). *Z. angew. Chemie.* In Vorbereitung.  
 TOMIIE, Y. & STAM, C. H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 126.

*Acta Cryst.* (1965). **19**, 367

## Crystal, Molecular and Electronic Structure of *p*-Nitrophenyl Azide

BY A. MUGNOLI, C. MARIANI AND M. SIMONETTA

*Institute of Physical Chemistry, University of Milan, Milan, Italy*

(Received 18 January 1965)

Crystals of *p*-nitrophenyl azide at 100 °K are orthorhombic,  $a=18.05$ ,  $b=10.29$ ,  $c=3.73$  Å, space group  $P2_12_12_1$ , with four molecules in the unit cell. The previously determined structure has been refined by three-dimensional differential syntheses. Values of the bond lengths, bond angles and intermolecular distances are given and compared with Hückel molecular orbital results.

### Introduction

In methyl azide (Livingston & Rao, 1960), in hydrogen azide (Amble & Dailey, 1950) and in cyanuric triazide

(Hughes, 1935; Knaggs, 1935) the N<sub>3</sub> chain is linear and the R-N=N angle lies in the range 110°–120°. Therefore it is probable that the same geometrical features will appear when the N<sub>3</sub> chain is attached to