

atoms of one octahedron in an adjacent chain. The atoms H(2) and H(3) are only slightly out of the line joining O(2) to N(1) and O(2) to N(2), respectively.

We wish to thank Professor L. Cavalca for facilities on the Olivetti Elea 6001/S computer of the Centro Calcolo of the University of Parma and the Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome, for financial aid, which has made the present work possible.

References

- AHMED, F. R. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 385.
 BARCLAY, G. A. & KENNARD, C. H. L. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5244.
 BOOTH, A. D. (1946). *Trans. Faraday Soc.* **42**, 444.
 BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G., LANFREDI, A. M. & CAMELINI, M. (1964). *Z. Kristallogr.* **120**, 261.
 BRYAN, R. F., POLJAK, R. J. & TOMITA, K. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1125.
 DARLOW, S. F. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 683.
 DOYNE, T. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 438.
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A. & BIGLIARDI, G. (1962). *Z. Kristallogr.* **117**, 241.
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A. & BIGLIARDI, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 498.
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & DALLAVALLE, F. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 284.
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & LANFREDI, A. M. (1963). *Gazz. chim. ital.* **93**, 937.
 FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & LANFREDI, A. M. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 367.
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412.
 FREEMAN, H. C., ROBINSON, G. & SCHOONE, J. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 719.
 FREEMAN, H. C., SNOW, M. R., NITTA, I. & TOMITA, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1463.
 GHOSE, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1051.
 HANIC, F., ŠTEMPELOVÁ, D. & HANICOVÁ, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 633.
 ITAKA, Y., OSWALD, H. R. & LOCCHI, S. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 559.
 JOSE, P., PANT, L. M. & BISWAS, A. B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 24.
 LIMINGA, R. & OLOVSSON, I. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1523.
 MARSH, R. E. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 654.
 MONTGOMERY, H. & LINGAFELTER, E. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1295.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 NARDELLI, M., FAVA, G. & GIRALDI, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 737.
 NARDELLI, M., FAVA, G. & GIRALDI, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 343.
 NIEKERK, J. N. VAN, SCHOENING, F. R. L. & TALBOT, J. H. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 720.
Nomenclature of Inorganic Chemistry (1959). Paragraph 7.42. London: Butterworths.
 NOWACKI, W. & SILVERMAN, J. N. (1961). *Z. Kristallogr.* **115**, 21.
 PALENIK, G. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 696.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd Ed. p. 276. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PENNEY, W. G. & SUTHERLAND, G. B. B. M. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 492.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.

Acta Cryst. (1965). **19**, 555

Die Struktur des Natrium-hexametaphosphates $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

VON K.-H. JOST

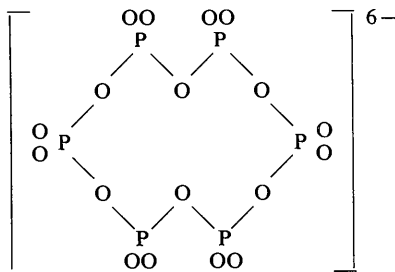
*Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
 Berlin-Adlershof, Deutschland*

(Eingegangen am 12. Januar 1965)

The structure of $\text{Na}_6(\text{P}_6\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, crystallizing in space group *Ccma* with unit-cell dimensions $a = 10.58$, $b = 18.54$, $c = 10.48$ Å, was determined by direct methods. The anion $[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ forms a ring of six PO_4 tetrahedra which are connected at the corners.

Bis vor kurzem waren an Phosphaten mit ringförmigem Anion nur Tri- und Tetrametaphosphate bekannt. Von einigen dieser Verbindungen wurde die Struktur untersucht: $(\text{NH}_4)_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Romers, Ketelaar & MacGillavry, 1951; Cruickshank, 1964), $\text{LiK}_2\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Eanes & Ondik, 1962), $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (Ondik, 1963), $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ondik, Block & MacGillavry, 1961; Ondik, 1964) und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (Dornberger-Schiff, 1964; Jarchow, 1964). Auf Grund von Papierchromatogrammen vermuteten Van Wazer & Karl-Kroupa

(1956), dass es auch höhere Metaphosphate gibt. Erstmals isoliert und chemisch eindeutig als Metaphosphate gekennzeichnet wurden diese Substanzen von Thilo & Schülke (1963), die aus Grahamschem Salz kristallisierte Penta- und Hexametaphosphate gewannen und papierchromatographisch auch Hepta- und Oktametaphosphat nachwies. In der vorliegenden Arbeit wurde das gegen hydrolytischen Angriff besonders beständige Hexametaphosphat in Form des Hydrates $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ untersucht, dessen Anion also



ist.

Morphologie, Symmetrie und Aufnahmen

Die Kristalle des $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind leicht plattig mit charakteristisch rhombusförmigem Querschnitt in der Plattenebene. Die lange Diagonale des Rhombus ist $[001]$, die kurze $[100]$ und die Normale zur Plattenebene $[010]$. Die Gitterkonstanten sind

$$a = 11,58 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 18,54 \pm 0,04$$

$$c = 10,48 \pm 0,02$$

In der Zelle befinden sich 4 Formeleinheiten $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Dichte}_{\text{exp.}} = 2,10 \text{ g.cm}^{-3}$, $\text{Dichte}_{\text{theoret.}} = 2,12 \text{ g.cm}^{-3}$). Die auf Schwenk- und Weissenbergaufnahmen beobachteten Intensitätensymmetrien und Auslöschungen führen zu den Raumgruppen

$Ccma$ (Nr. 64) oder $Cc2a$ (Nr. 41).

Die Intensitätenstatistik (Howells, Phillips & Rogers, 1950) der $hk0$ -, $hk1$ - und $0kl$ -Reflexe sprach klar für $Ccma$.

Aus Weissenbergaufnahmen zweier Kristalle mit Cu-Strahlung wurden die Intensitäten der Reflexe der Schichten $(hk0)$ bis $(hk7)$ und $(0kl)$ bis $(7kl)$ bestimmt. Die Aufnahmen der 2. bis 7. Schichten wurden nicht so stark belichtet wie die der 0. und 1. Schichten, so dass hier die Zahl der nicht beobachteten Reflexe relativ gross ist. Auf Absorption wurde nicht korrigiert ($\mu_{\text{Cu}} \cdot R = 0,15$ bzw. $0,22$). Die Intensitäten der starken Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0,110 \text{ \AA}^{-1}$ wurden aus Guinier-Aufnahmen bestimmt, um den Extinktionsfehler herabzusetzen. Durch die Aufnahmen wurden fast 90% der Reflexe des Cu-Bereiches erfasst.

Strukturbestimmung

Aus zugespitzten Pattersonprojektionen mit den Reflexen der 0. und 1. Schichten konnten zwar die x, y -Koordinaten der Atome P(1), P(2) und Na(1) richtig bestimmt werden, jedoch reichten die damit erhaltenen Vorzeichen nicht aus, weitere Atomlagen sicher zu ermitteln. Daher wurde versucht, die Vorzeichen der Strukturformfaktoren nach direkten Methoden zu bestimmen, speziell nach den von Bertaut (1958, dort weitere Literatur) entwickelten Beziehungen für die Wahrscheinlichkeiten P von Vorzeichen und Vorzeichen-gleichheiten:

$$P(\text{sign. } A_{HKL} = +1) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{Tg} \left\{ \frac{|A_{HKL}| \sum_{hkl} (A_{hkl}^2 - 1)}{E_{HKL}(E_{hkl}^2 - 1)} \right\}$$

$$P(\text{sign. } A_{HKL} = \text{sign. } A_{H'K'L'}) \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{Tg} \left\{ \frac{|A_{HKL} \cdot A_{H'K'L'}| \sum_{hkl} (A_{hkl}^2 - 1)}{E_{HKL} E_{H'K'L'} (E_{hkl}^2 - 1)} \right\}$$

(E sind normierte Strukturformfaktoren mit beobachteten Werten A . In den Mittelwerten über Produkte von E wird die Raumgruppen-Symmetrie berücksichtigt). Es gelang leicht, die Vorzeichen der starken Reflexe $F(hk0)$ und $F(0kl)$ zu bestimmen. Die damit berechneten Elektronendichteverteilungen zeigten, dass die z -Koordinaten des allgemein und des speziell gelegenen

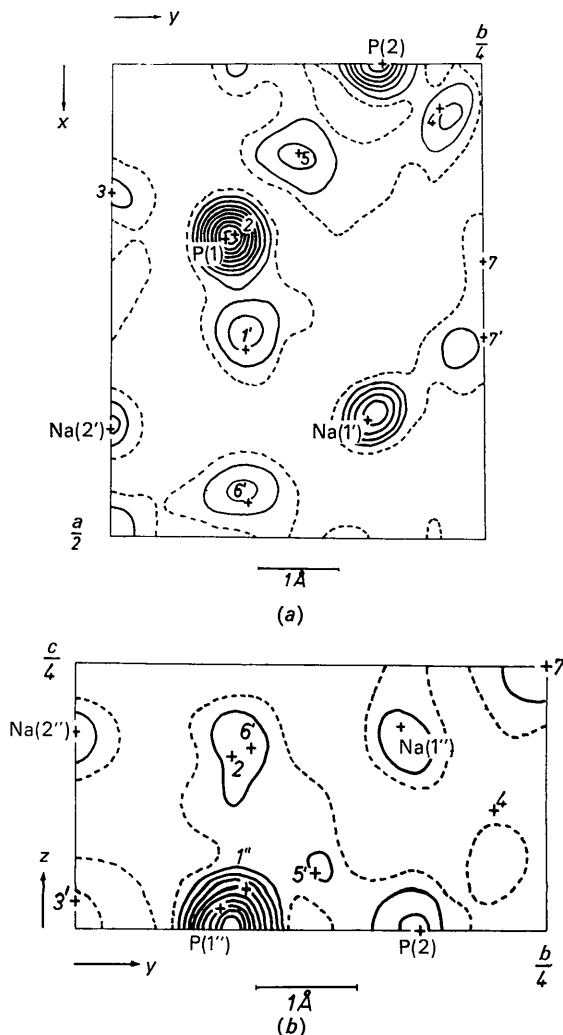


Fig. 1. Elektronendichte-Projektionen, berechnet mit direkt bestimmten Vorzeichen. Eingetragen sind die endgültigen Atomlagen. Innerhalb jeder Projektion äquidistante Linien Null-Linie gestrichelt.

$$(a) \int_{-\frac{1}{4}}^{+\frac{1}{4}} \rho(x, y, z) dz \quad (b) \rho(y, z)$$

Tabelle 3. Valenzwinkel

 $(\sigma = \pm 1,0^\circ)$

O(1')-P(1)-O(2)	115,4°	O(4) -P(2) -O(5')	109,1°
O(1') -O(3')	109,0	O(4) -O(5')	107,7
O(1') -O(5')	107,8	O(4) -O(4')	122,3
O(2) -O(3')	110,7	O(5') -O(5'')	100,1
O(2) -O(5')	114,4	P(1'')-O(3')-P(1)	124,0
O(3') -O(5')	97,5	P(1) -O(5')-P(2)	132,7

Die Wasserstofflagen konnten bei dem erreichten Stand der Verfeinerung nicht bestimmt werden. Auf weitere Verfeinerung wurde jedoch verzichtet, da infolge beschränkter Rechenmöglichkeiten der Aufwand für einen 3-dimensionalen Verfeinerungsschritt sehr gross ist. Auf Grund der Atomabstände ist anzunehmen, dass O(6) eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu der Schicht in $z=0$ bildet. O(7) bildet dagegen nur sehr schwache Brückenbindungen (Fig. 6).

Na(1) ist in Form eines mässig verzerrten Oktaeders von Sauerstoff umgeben. Die Spitzen des Oktaeders

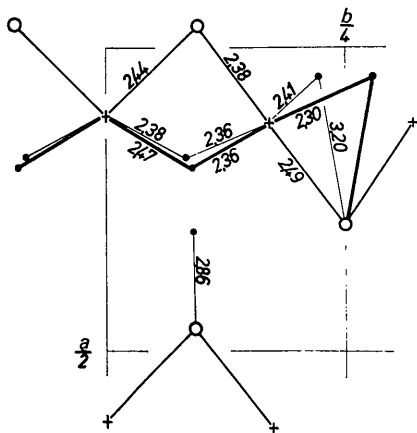


Fig. 6. Koordination der Na (+) und H_2O (O). Abstände in [Å], $\sigma(\text{Na}-\text{O}) = \pm 0,02$ Å, $\sigma(\text{O}-\text{O}) = \pm 0,03$ Å, ● = Sauerstoff. Die Bezeichnung der Atome ergibt sich aus Fig. 1 und der Raumgruppensymmetrie.

nehmen Sauerstoffatome des Wassers ein, während die Mittelebene paarweise von Terminal-Sauerstoffen der Schichten in $z=0$ und $z=c/2$ besetzt ist. Na(2) ist in Form eines regelmässigen 3-seitigen Prismas von Sauerstoff umgeben. Jeweils eine Seitenkante dieses Prismas ist besetzt von Sauerstoffen des Wassers und Terminal-Sauerstoffen der Schichten in $z=0$ und $z=c/2$ (Fig. 6).

Die Untersuchung wurde von Herrn Professor E. Thilo angeregt. Die Substanz stellte Herr U. Schülke zur Verfügung. Herr G. Lindemann und Frau I. Rau werteten die Aufnahmen aus und führten die Rechenarbeiten durch.

Strukturfaktoren und Fouriersynthesen wurden am ZRA 1 des Forschungszentrums Adlershof berechnet.

Allen sei an dieser Stelle herzlich für ihre Mühe gedankt.

Literatur

- BERTAUT, E. F. (1958). *Fortschr. Min.* **36**, 119.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 675.
 DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 482.
 EANES, E. D. & ONDIK, H. M. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1280.
 HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
 HEIDE, H. G., DORNBERGER-SCHIFF, K., THILO, E. & THILO, E. M. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 425.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210.
International Tables for X-Ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JARCHOW, O. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1253.
 ONDIK, H. M. (1963). *Acta Cryst.* **16**, A31.
 ONDIK, H. M. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1139.
 ONDIK, H. M., BLOCK, S. & MACGILLAVRY, C. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 555.
 ROMERS, C., KETELAAR, J. A. A. & MACGILLAVRY, C. H. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 114.
 THILO, E. & SCHÜLKE, U. (1963). *Angew. Chem.* **75**, 1175.
 VAN WAZER, J. R. & KARL-KROUPA, E. (1956). *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1772.