

Die Kristallstruktur von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, Pentanatrium-triphosphat(IV,III,IV)-14-Wasser

VON DIETRICH MOOTZ UND HORST ALTENBURG

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig, 33 Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 5. Juni 1968)

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a triphosphate with three directly linked phosphorus atoms in a chain, crystallizes in space group $P\bar{1}$ with two formula units per cell and lattice dimensions $a=12.422$, $b=16.530$, $c=7.073$ Å, and $\alpha=89.96$, $\beta=108.76$, $\gamma=123.97^\circ$. The crystal structure has been determined by use of three-dimensional data eye-estimated on precession photographs. The average P-P bond length in the anion is 2.237 Å, distinctly larger than the corresponding distance of 2.170 Å in diammonium dihydrogen hypophosphate. The angle P-P-P is 109.9° . The sodium ions form NaO_6 octahedra, which partly share vertices, edges, and in one case a face, and form corrugated sheets. All protons participate in hydrogen bonds.

Einleitung

Salze von Oxisäuren des Phosphors mit Phosphor-Phosphorbindungen sind bisher nur in zwei Fällen Gegenstand von Atomlagenbestimmungen gewesen. Eine genaue Strukturanalyse des Diammoniumdihydrogenhypophosphats (Wilson & McGeachin, 1964)(I) erbrachte gestaffelte Konformation der P-P-Bindung und einen P-P-Abstand von $2,170 \pm 0,003$ Å. Nach einer unvollständigen Strukturanalyse (Weiss, 1960) des neutralen Cäsiumsalzes der $(-\frac{3}{2})_6$ -Ringsäure (II) mit nicht genau definierter Hydratationszahl besitzt der Ring aus sechs Phosphoratomen eine Sesselform mit Mittelwerten für die P-P-Bindungsabstände und P-P-P-Bindungswinkel von $2,20 \pm 0,05$ Å und $102,7 \pm 1,8^\circ$. Als lohnendes Objekt für eine weitere Untersuchung in dieser Reihe bot sich das erstmals von Blaser & Worms (1959) dargestellte gut kristallisierende Pentanatrium-triphosphat(IV, III, IV)-14-Wasser (III) an, da hier neben der Struktur des Anions auch die strukturelle Rolle der vielen unabhängigen Wassermoleküle interessierte. Die Strukturanalyse von III und ihre Ergebnisse werden im folgenden beschrieben.

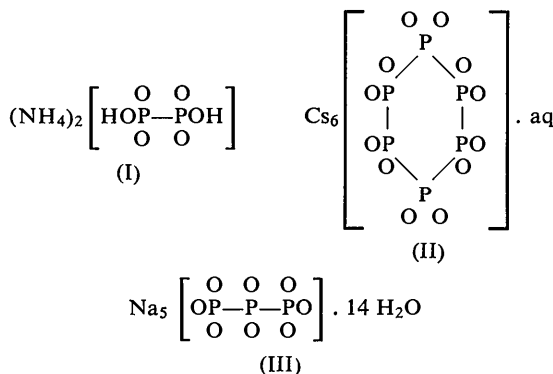
Experimentelles und kristallographische Daten

$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert beim Abkühlen einer heiss gesättigten wässrigen Lösung. Die Kristalle sind farblos und nadel- bis blättchenförmig. Sie gehören dem triklinen System an. Die Gitterkonstanten wurden aus mit Steinsalzpulverlinien geeichten Weissenberg-äquatoren um [100], [101] und [001] durch Vermessung von ca. 150 Reflexen und Anwendung einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt (Programm *PARAM* im System X-ray-63; Stewart & High, 1965):

$$\begin{array}{ll} a = 12,422(3) \text{ \AA} & \alpha = 89,96(3)^\circ \\ b = 16,530(5) & \beta = 108,76(3) \\ c = 7,073(2) & \gamma = 123,97(2) \end{array}$$

Die Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen und beziehen sich hier wie bei anderen Angaben in dieser Arbeit auf den letzten angegebenen Stellenwert. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 1110,5 \text{ \AA}^3$, das Formelgewicht 588,10. Die Dichte wurde mit der Schwebemethode zu $d_m = 1,77 \text{ g.cm}^{-3}$ bestimmt. Mit zwei Formeleinheiten $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in der Zelle ist die röntgenographische Dichte $d_x = 1,76 \text{ g.cm}^{-3}$ und $F(000) = 608$. Es wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, was zu einer erfolgreichen Interpretation der Pattersonfunktion und Verfeinerung der Struktur führte.

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt $43,4 \text{ cm}^{-1}$ für Kupfer- und $4,74 \text{ cm}^{-1}$ für Molybdänstrahlung. Mit letzterer wurden die Daten auf einer Präzessionskamera gesammelt. Die nullte bis vierte Schicht senkrecht zur a -Achse, die nullte bis dritte Schicht senkrecht zur Richtung [101] und die nullte bis dritte Schicht senkrecht zur c -Achse wurden jeweils mehrfach mit abgestuften Belichtungszeiten aufgenommen. Die Reflexintensitäten wurden mit Hilfe einer Vergleichsskala visuell geschätzt und auf einer Electrológica X1 in der üblichen Weise der Filmskalierung, der Lorentz-Polarisationskorrektur und der Schichtebenskalisierung unterworfen. Eine Absorptionskorrektur erschien nicht notwendig und wurde nicht durchgeführt. Die Anzahl



Die für III benutzte Nomenklatur gibt die Oxydationszahlen der Phosphoratome an und geht auf einen Vorschlag von Falius (1963) zurück. Hiernach ist I als Diammoniumdihydrogen-diphosphat(IV) und II als Hexacäsium-cyclo-hexaphosphat(III) zu bezeichnen.

der beobachteten unabhängigen Reflexe betrug 3399. Diesen standen ungefähr ebensoviele Reflexe mit nicht messbarer Intensität gegenüber, die aus Gründen der rechentechnischen Wirtschaftlichkeit nicht in den Datensatz aufgenommen wurden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Alle Berechnungen zur Bestimmung und Verfeinerung der Struktur und zur molekularen Geometrie geschahen auf einer IBM 7094 mit dem Programmsystem X-ray-63 von Stewart & High (1965). In der dreidimensionalen Pattersonfunktion konnten sämtliche zu erwartenden Vektoren zwischen Phosphoratomen als den sechs schwersten Atomen in der zentrosymmetrischen Elementarzelle (neun symmetrieunabhängige Vektoren ungleich null, davon sechs mit doppeltem Gewicht) eindeutig identifiziert werden. Die damit lokalisierten Phosphoratome lieferten einen ersten *R*-Faktor von 0,51 und die Vorzeichen für eine erste Fouriersynthese der Elektronendichte. In dieser wurden auch die 16 nächsthöchsten Maxima als Atome interpretiert, nämlich als die acht Sauerstoffatome des Anions und als acht weitere Atome, die zunächst ebenfalls als Sauerstoffatome angesetzt wurden. Der *R*-Faktor mit diesen 19 Atomen, von denen eins im nächsten Schritt nicht bestätigt werden konnte, betrug 0,41. Die zweite Fouriersynthese erlaubte dann

Tabelle 1. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen in Klammern

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P(1)	0,4182 (2)	0,1249 (1)	0,1589 (2)
P(2)	0,4588 (2)	0,2741 (1)	0,1567 (2)
P(3)	0,2758 (2)	0,2581 (1)	-0,0894 (2)
Na(1)	0,6368 (3)	0,4951 (2)	0,5029 (4)
Na(2)	0,5242 (4)	0,3143 (2)	0,7134 (4)
Na(3)	0,7254 (4)	0,2057 (2)	0,8177 (5)
Na(4)	0,9682 (3)	0,2248 (2)	1,2401 (4)
Na(5)	0,8929 (3)	-0,0044 (2)	1,2710 (4)
O(11)	0,5647 (5)	0,1508 (4)	0,2690 (7)
O(12)	0,3468 (5)	0,0679 (3)	-0,0644 (6)
O(13)	0,3242 (5)	0,0720 (3)	0,2812 (7)
O(21)	0,5793 (5)	0,3353 (3)	0,0822 (7)
O(22)	0,4842 (6)	0,3202 (3)	0,3675 (7)
O(31)	0,2677 (6)	0,3407 (3)	-0,0073 (7)
O(32)	0,3155 (5)	0,2788 (3)	-0,2767 (7)
O(33)	0,1412 (5)	0,1530 (3)	-0,1313 (7)
O(w1)	0,7815 (6)	0,6728 (4)	0,6344 (8)
O(w2)	0,7513 (6)	0,5343 (4)	0,2676 (8)
O(w3)	0,7946 (8)	0,4719 (5)	0,7810 (11)
O(w4)	0,5262 (6)	0,4780 (4)	0,7373 (7)
O(w5)	0,4947 (6)	0,1609 (4)	0,6952 (7)
O(w6)	0,7994 (7)	0,3523 (4)	1,0477 (9)
O(w7)	0,7828 (7)	0,3108 (4)	0,5700 (9)
O(w8)	0,7158 (6)	0,1255 (4)	1,0894 (8)
O(w9)	0,7007 (6)	0,0925 (4)	0,5763 (8)
O(w10)	1,0111 (7)	0,3162 (5)	0,9492 (10)
O(w11)	0,9868 (7)	0,3613 (5)	1,4137 (10)
O(w12)	0,9392 (6)	0,1348 (4)	1,5014 (8)
O(w13)	0,9374 (6)	0,0955 (4)	1,0215 (7)
O(w14)	0,8514 (6)	-0,0855 (4)	1,5561 (8)

Tabelle 2. Thermische Parameter nach Umrechnung von β_{ij} in B_{ij} (Å²)

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor f_T mit den B_{ij} -Größen lautet:

$$f_T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^*2 + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P(1)	0,77 (5)	0,91 (4)	0,57 (4)	0,62 (4)	0,22 (4)	0,25 (3)
P(2)	0,81 (5)	0,77 (4)	0,81 (4)	0,47 (4)	0,17 (5)	0,16 (3)
P(3)	0,90 (5)	0,94 (4)	0,79 (4)	0,63 (4)	0,27 (5)	0,26 (3)
Na(1)	2,26 (12)	1,55 (9)	1,91 (10)	1,10 (9)	0,87 (10)	0,59 (7)
Na(2)	2,71 (14)	2,49 (10)	1,81 (10)	1,75 (11)	1,16 (10)	0,92 (8)
Na(3)	3,11 (16)	2,98 (13)	2,21 (12)	2,14 (12)	0,75 (12)	0,64 (9)
Na(4)	1,95 (13)	2,08 (11)	2,23 (11)	1,12 (10)	0,85 (10)	0,55 (8)
Na(5)	1,63 (11)	1,54 (9)	1,49 (9)	0,82 (9)	0,42 (9)	0,33 (7)
O(11)	1,62 (20)	2,05 (17)	1,64 (16)	1,31 (16)	0,31 (16)	0,28 (13)
O(12)	1,43 (18)	1,38 (14)	0,87 (13)	0,82 (14)	0,15 (14)	0,16 (10)
O(13)	1,64 (19)	1,38 (15)	1,38 (15)	0,76 (14)	0,76 (15)	0,53 (11)
O(21)	1,24 (18)	1,47 (15)	1,59 (16)	0,68 (16)	0,52 (15)	0,57 (12)
O(22)	2,50 (22)	1,73 (16)	1,24 (15)	1,05 (16)	0,86 (16)	0,16 (12)
O(31)	2,07 (21)	1,33 (15)	2,13 (18)	1,10 (16)	0,59 (18)	0,06 (13)
O(32)	2,08 (21)	1,95 (16)	1,40 (15)	1,26 (16)	1,04 (16)	0,75 (12)
O(33)	1,43 (19)	1,35 (15)	1,73 (16)	0,65 (14)	0,50 (16)	0,35 (12)
O(w1)	2,09 (22)	2,05 (18)	2,01 (18)	1,12 (17)	0,94 (18)	0,44 (14)
O(w2)	2,88 (25)	1,74 (18)	2,04 (19)	1,01 (18)	0,94 (19)	0,19 (14)
O(w3)	3,60 (32)	3,50 (27)	3,94 (30)	2,28 (26)	1,01 (28)	1,18 (23)
O(w4)	2,13 (21)	1,78 (17)	1,82 (17)	1,56 (16)	0,78 (17)	0,61 (13)
O(w5)	2,10 (22)	2,30 (19)	1,36 (16)	1,17 (17)	0,58 (17)	0,38 (13)
O(w6)	3,14 (28)	3,29 (24)	2,56 (22)	2,20 (22)	1,09 (22)	1,07 (18)
O(w7)	2,69 (26)	2,84 (22)	2,47 (21)	1,69 (20)	1,03 (20)	0,40 (16)
O(w8)	1,88 (21)	2,06 (18)	2,20 (19)	1,26 (17)	0,82 (18)	0,77 (14)
O(w9)	2,58 (24)	2,16 (19)	2,25 (19)	1,16 (18)	1,00 (19)	0,87 (15)
O(w10)	3,47 (31)	4,08 (29)	3,23 (26)	2,38 (25)	1,72 (25)	1,39 (21)
O(w11)	3,51 (31)	3,76 (28)	3,01 (25)	2,30 (25)	0,99 (25)	0,50 (21)
O(w12)	2,65 (26)	2,99 (22)	2,15 (20)	1,90 (21)	0,89 (20)	0,85 (16)
O(w13)	2,04 (22)	2,45 (19)	1,64 (17)	1,20 (18)	0,72 (17)	0,44 (14)
O(w14)	1,96 (22)	1,99 (18)	2,22 (18)	1,13 (17)	0,91 (18)	0,28 (14)

die eindeutige Vervollständigung der Struktur sowie die Unterscheidung zwischen Natrium- und Sauerstoffatomen. Der erste R -Faktor mit allen 30 Atomen und einem allgemeinen isotropen Temperaturfaktor $B=0,56 \text{ \AA}^2$ betrug 0,24.

Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Blockdiagonalnäherung verfeinert. Variiert wurden alle Ortskoordinaten und thermischen Parameter und ein Skalierungsfaktor. Die Bewichtung der Beobachtungen erfolgte nach dem Vorschlag von Hughes (1941) mit $4|F_{\min}|=20$. Als Atomformfaktoren dienten die von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) für die neutralen Atome angegebenen Werte. Nach sechs Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren betrug der R -Faktor 0,113.

Eine detaillierte Kontrolle der Daten in diesem Stadium führte zum Ausschluss von 67 unsicheren Beobachtungen, die meistens am Rande der Filme bzw. im Halbschatten des Primärstrahlängers lagen. Der R -Faktor verringerte sich durch diesen Eingriff auf 0,094. Die verbleibenden 3332 Daten gliedern sich in 2428 Einfachbeobachtungen und 904 Mehrfachbeobachtungen. Die ersteren stammen jeweils nur von einer Schicht (jedoch meistens von mehreren Filmen), die letzteren dagegen von zwei und drei verschiedenen Schichten.

Die Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren fortgesetzt. Nach vier Zyklen war Konvergenz und ein unbewichteter R -Faktor von 0,084 erreicht. Zur Auffindung der Wasserstofflagen wurden alle Reflexe mit $\sin \theta/\lambda \leq 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ in eine Differenz-Fouriersynthese eingesetzt. Das Ergebnis war nicht eindeutig und konnte nur vorschlagsweise und nur bei gleichzeitiger Berücksichtigung stereochemischer Modellvorstellungen interpretiert werden. Die Hereinnahme der Wasserstoffatome in eine abschliessende Strukturfaktorberechnung reduzierte den R -Faktor auf 0,082 (0,090 für die Einfachbeobachtungen und 0,067 für die Mehrfachbeobachtungen).

Tabelle 1 enthält die Ortskoordinaten und Tabelle 2 die thermischen Parameter der schweren Atome. In Tabelle 3 sind die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome und deren thermische Parameter aufgeführt, welche letzteren von den zugehörigen Sauerstoffatomen aus der isotropen Verfeinerung übernommen wurden. Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren stehen in Tabelle 4. Fig. 1 zeigt die Elektronendichteverteilung nach Abschluss der Verfeinerung, Fig. 2 eine dazu komplementäre Darstellung der Struktur.

Tabelle 3. *Atomkoordinaten der Wasserstoffe*

Die bei der letzten isotropen Verfeinerung für die Sauerstoffe erhaltenen B -Werte wurden für die zugehörigen Wasserstoffe übernommen.

	x	y	z	B
H(11)	0,751	0,677	0,739	2,067
H(12)	0,742	0,697	0,505	2,067
H(21)	0,745	0,582	0,168	2,400
H(22)	0,675	0,461	0,177	2,400
H(31)	0,825	0,440	0,895	3,728
H(32)	0,874	0,559	0,831	3,728
H(41)	0,607	0,542	0,795	2,033
H(42)	0,476	0,435	0,818	2,033
H(51)	0,442	0,159	0,552	2,146
H(52)	0,445	0,154	0,778	2,146
H(61)	0,722	0,325	1,080	2,901
H(62)	0,858	0,354	1,188	2,901
H(71)	0,694	0,263	0,428	2,792
H(72)	0,788	0,364	0,664	2,792
H(81)	0,677	0,140	1,156	2,015
H(82)	0,681	0,055	1,112	2,015
H(91)	0,683	0,027	0,610	2,258
H(92)	0,593	0,071	0,450	2,258
H(101)	1,086	0,321	0,880	3,396
H(102)	1,066	0,300	1,088	3,396
H(111)	1,097	0,399	1,541	3,400
H(112)	0,926	0,366	1,477	3,400
H(121)	0,997	0,147	1,660	2,628
H(122)	0,873	0,134	1,572	2,628
H(131)	0,838	0,041	0,898	2,183
H(132)	1,013	0,105	0,950	2,183
H(141)	0,763	-0,082	1,560	2,144
H(142)	0,773	-0,160	1,478	2,144

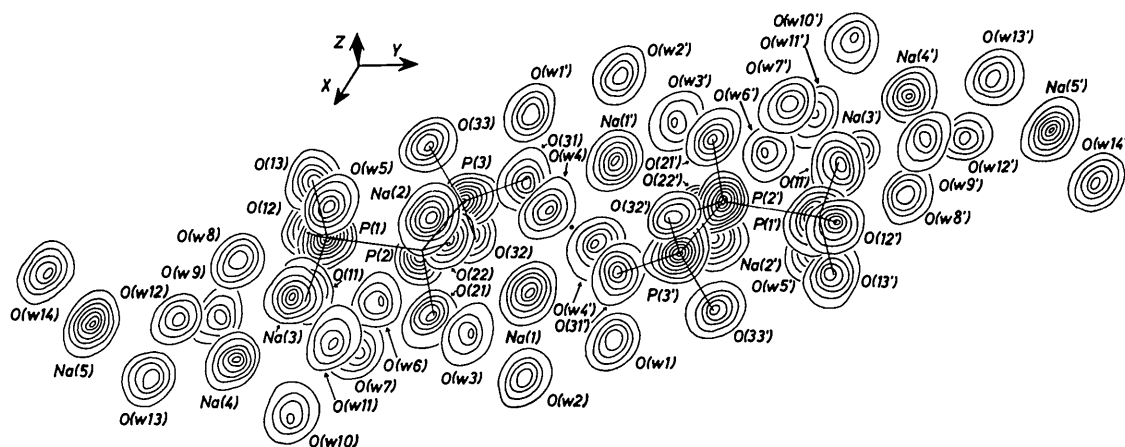


Fig. 1. Elektronendichtefunktion bei Blickrichtung parallel c^* . Gezeigt sind zwei asymmetrische Einheiten auf beiden Seiten des Symmetriezentrums in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ in der Mitte der Figur. Alle Konturen beginnen bei $2 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Das Inkrement beträgt $6 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ bei den Phosphoratomen, $4 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ bei den Natriumatomen und $3 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ bei den Sauerstoffatomen.

Tabelle 4. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Die Spalten bedeuten jeweils k, |0|F₀| und 10F_c. Die Tabelle beginnt mit den Mehrfachbeobachtungen, nach dem Trennstrich schliessen sich diesen die Einfachbeobachtungen an.

Table with multiple columns containing numerical data and labels such as -0,k,3, 15 111 -116, -2,k,1, 7 410 -485, etc. The table lists observed and calculated structure factors for various reflections.

Tabelle 4 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data and labels such as -13,K,1, -10,K,2, -7,K,1, etc. The table contains a dense grid of numbers and symbols, likely representing a mathematical or scientific dataset.

Tabelle 4 (Fort.)

Table with multiple columns of numerical data and labels (e.g., -2,K,0, -1,K,0, etc.) representing crystal structure parameters.

Die Struktur des Anions und der Wassermoleküle

Die Bindungslängen und Bindungswinkel im Anion sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die angegebenen Standardabweichungen resultieren aus denen der Atomlagen, wie sie aus der inversen Matrix der Blockdiagonalverfeinerung erhalten wurden, und dürften daher zu klein sein. Realistischere Werte sind vielleicht 0,005 Å für P-P und 0,010 Å für P-O, wobei die Unsicherheit der Bindungswinkel in entsprechender Weise vergrößert angesetzt werden muss. Fig. 3 zeigt das Anion mit Bindungslängen und atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden.

Die Abweichung der beiden P-P-Bindungslängen 2,225 und 2,248 Å von ihrem Mittelwert 2,237 Å ist

wahrscheinlich nicht signifikant, wengleich der festgestellte Unterschied sich mit der eher gestaffelten als ekliptischen Konformation der kürzeren und der eher ekliptischen als gestaffelten der längeren Bindung korrelieren liesse. Der deutlich kürzere P-P-Bindungsabstand von $2,170 \pm 0,003$ Å im Diammoniumdihydrogenhypophosphat (Wilson & McGeachin, 1964) erklärt sich vielleicht zum Teil aus der geringeren elektrischen Ladung des Anions $[\text{HO}_3\text{P}-\text{PO}_3\text{H}]^{2-}$ von einem Elektron pro Phosphoratom gegenüber 5/3 im Anion $[\text{O}_3\text{P}-\text{P}(\text{O})_2-\text{PO}_3]^{5-}$. Wenigstens sind auch die P-O-Abstände im Hypophosphat mit durchschnittlich 1,502 Å (P-OH dagegen 1,572 Å) kürzer als im Triphosphat (IV, III, IV), wo sie von 1,523 bis 1,550 Å streuen, aber wahrscheinlich nicht signifikant von ihrem Mittelwert

Tabelle 5. Bindungslängen und Bindungswinkel des Triphosphatanions mit Standardabweichungen in Klammern

Abstände		Winkel	
P(1)-P(2)	2,225 (3) Å	P(2)-P(1)-O(11)	103,3 (2)°
P(2)-P(3)	2,248 (3)	P(2)-P(1)-O(12)	107,3 (2)
P(1)-O(11)	1,523 (7)	P(2)-P(1)-O(13)	107,8 (3)
P(1)-O(12)	1,528 (4)	O(11)-P(1)-O(12)	113,6 (4)
P(1)-O(13)	1,544 (6)	O(11)-P(1)-O(13)	111,7 (3)
		O(12)-P(1)-O(13)	112,5 (2)
P(2)-O(21)	1,534 (6)	P(1)-P(2)-P(3)	109,9 (1)
P(2)-O(22)	1,527 (6)	P(1)-P(2)-O(21)	107,1 (3)
		P(1)-P(2)-O(22)	109,4 (2)
P(3)-O(31)	1,550 (7)	P(3)-P(2)-O(21)	103,3 (2)
P(3)-O(32)	1,532 (6)	P(3)-P(2)-O(22)	111,1 (3)
P(3)-O(33)	1,529 (4)	O(21)-P(2)-O(22)	115,8 (3)
		P(2)-P(3)-O(31)	105,7 (2)
		P(2)-P(3)-O(32)	105,3 (3)
		P(2)-P(3)-O(33)	109,9 (2)
		O(31)-P(3)-O(32)	110,8 (3)
		O(31)-P(3)-O(33)	112,2 (4)
		O(32)-P(3)-O(33)	112,4 (3)

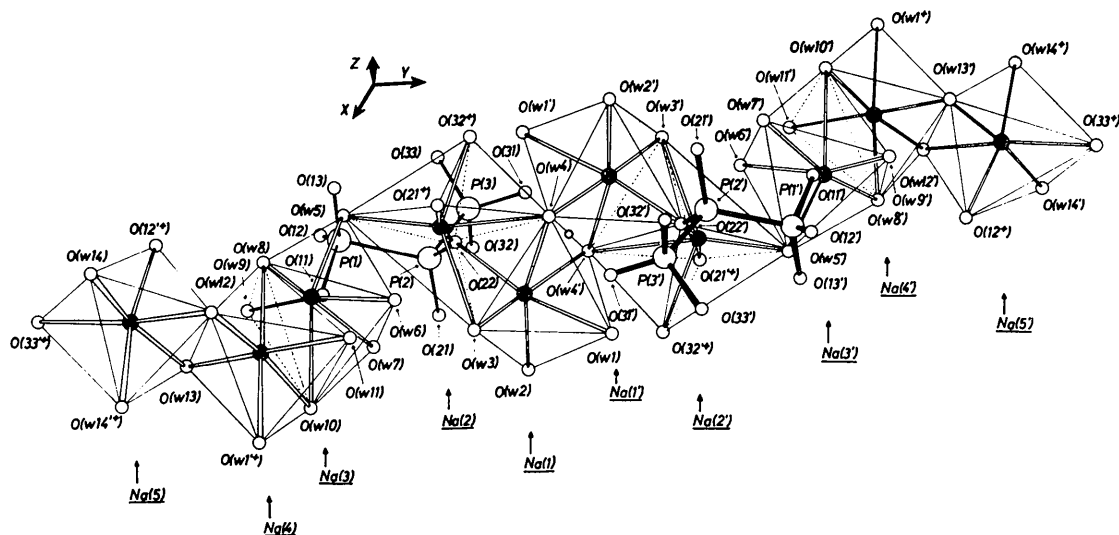


Fig. 2. Zu Fig. 1 komplementäre Darstellung der Struktur. Atome mit einem Pluszeichen, z.B. O(33⁺), sind gegenüber Fig. 1 zusätzlich gezeichnet, um einige Koordinationsoktaeder vollständig wiederzugeben.

1,533 Å abweichen. Die Bindungswinkel betragen $109,9 \pm 0,2^\circ$ für P–P–P, 103,3 bis 111,1° für P–P–O und 110,8 bis 115,8° für O–P–O.

Die drei Phosphoratome vollführen von allen Atomen der Struktur (Tabelle 2 und Fig. 3) die geringsten thermischen Bewegungen. Das ist in Anbetracht ihrer Lagen im Zentrum des durch kovalente Bindungen zusammengehaltenen Anions auch zu erwarten. Die kürzesten Hauptachsen der thermischen Schwingungsellipsoide der Anionsauerstoffe liegen alle mehr oder weniger in Richtung der entsprechenden P–O-Bindungen. Das weist darauf hin, dass sich die PO_2 - und die beiden PO_3 -Gruppen einzeln ähnlich wie starre Körper verhalten mit voneinander weitgehend unab-

hängigen Bewegungen um die jeweiligen Phosphoratome als Schwerpunkte.

Tabelle 6 enthält die Bindungslängen O–H und Bindungswinkel H–O–H in den vierzehn unabhängigen Wassermolekülen. Die entsprechenden Mittelwerte liegen bei 1,05 Å und 102° . In Anbetracht der Unsicherheit der Wasserstofflagen erübrigt sich hier eine weitere Diskussion.

Die NaO_6 -Koordinationsoktaeder und ihre Verknüpfung

Die Beschreibung der restlichen Struktur folgt am besten dem Konzept der Kation-Koordinationspolyeder und ihrer Verknüpfung. Alle fünf unabhängigen

Tabelle 6. Bindungslängen und Bindungswinkel in den Wassermolekülen

	Abstände		Winkel H–O(w)–H
	H–O(w)	O(w)–H	
H(11)–O(w1)–H(12)	0,95 Å	1,08 Å	110°
H(21)–O(w2)–H(22)	1,07	1,05	105
H(31)–O(w3)–H(32)	1,05	1,16	109
H(41)–O(w4)–H(42)	0,92	0,96	122
H(51)–O(w5)–H(52)	1,01	0,95	109
H(61)–O(w6)–H(62)	0,92	1,01	92
H(71)–O(w7)–H(72)	1,08	1,06	123
H(81)–O(w8)–H(82)	0,89	1,03	100
H(91)–O(w9)–H(92)	1,03	1,19	106
H(101)–O(w10)–H(102)	1,15	1,13	87
H(111)–O(w11)–H(112)	1,15	1,03	104
H(121)–O(w12)–H(122)	1,07	1,08	78
H(131)–O(w13)–H(132)	1,08	1,14	100
H(141)–O(w14)–H(142)	1,14	1,04	86

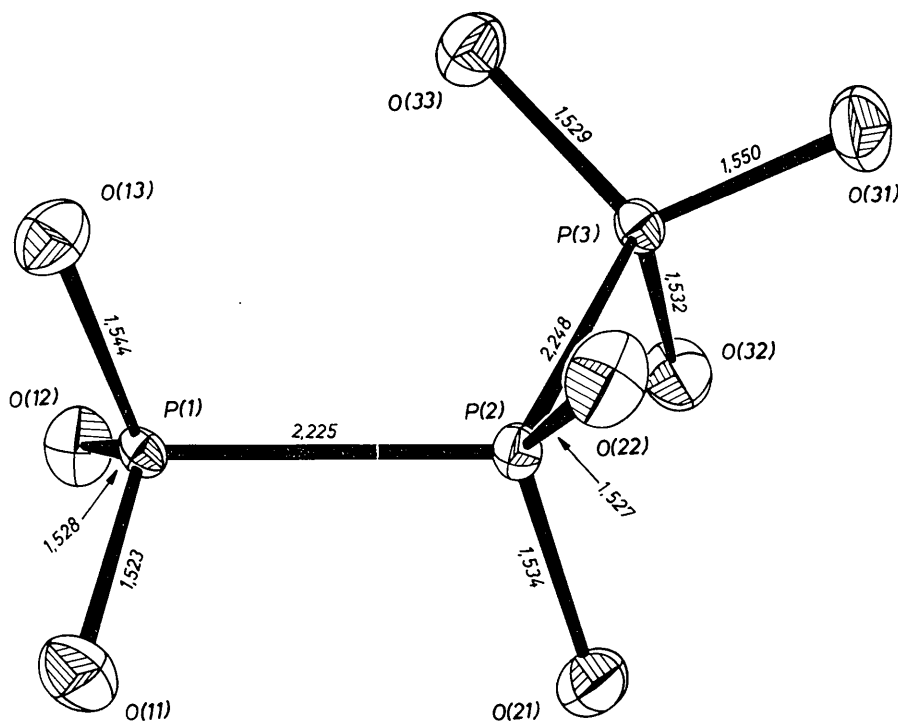


Fig. 3. Das Anion mit Bindungslängen und atomaren thermischen Schwingungsellipsoiden. Die Figur wurde mit dem Programm ORTEP (Johnson, 1965) erzeugt.

Natriumionen sind mehr oder weniger verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen des Anions und der Wassermolekeln umgeben (Fig. 2). Abstände Na–O und

Winkel O–Na–O in diesen NaO₆-Oktaedern sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die 30 Abstände liegen zwischen 2,331 und 2,737 Å mit einem Mittelwert von

Tabelle 7. *Abstände und Winkel in den fünf NaO₆-Koordinationsoktaedern*

Die Standardabweichungen für die Abstände liegen zwischen 0,005 Å und 0,009 Å und für die Winkel zwischen 0,2° und 0,4°.

1. Oktaeder um Na(1)

(a) Abstände

Na(1)–O(22)	2,363 Å	Na(1)–O(w3)	2,493 Å
Na(1)–O(w1)	2,399	Na(1)–O(w4)	2,398
Na(1)–O(w2)	2,388	Na(1)–O(w4')	2,446

(b) Winkel

O(22)–Na(1)–O(w2)	95,7°	O(w2)–Na(1)–O(w3)	99,4°
O(22)–Na(1)–O(w3)	89,3	O(w2)–Na(1)–O(w4')	87,0
O(22)–Na(1)–O(w4)	91,1	O(w4)–Na(1)–O(w3)	85,1
O(22)–Na(1)–O(w4')	92,8	O(w4)–Na(1)–O(w4')	88,3
O(w1)–Na(1)–O(w2)	85,3		
O(w1)–Na(1)–O(w3)	93,1	O(w1)–Na(1)–O(22)	177,3
O(w1)–Na(1)–O(w4)	87,7	O(w2)–Na(1)–O(w4)	171,9
O(w1)–Na(1)–O(w4')	84,7	O(w3)–Na(1)–O(w4')	173,1

2. Oktaeder um Na(2)

(a) Abstände

Na(2)–O(22)	2,348 Å	Na(2)–O(w3)	2,737 Å
Na(2)–O(21')	2,446	Na(2)–O(w4)	2,696
Na(2)–O(32')	2,342	Na(2)–O(w5)	2,348

(b) Winkel

O(22)–Na(2)–O(32')	100,4°	O(w4)–Na(2)–O(32')	67,4°
O(22)–Na(2)–O(w3)	84,0	O(w4)–Na(2)–O(w3)	75,0
O(22)–Na(2)–O(w4)	84,3	O(w5)–Na(2)–O(32')	105,4
O(22)–Na(2)–O(w5)	97,7	O(w5)–Na(2)–O(w3)	112,0
O(21')–Na(2)–O(32')	79,0		
O(21')–Na(2)–O(w3)	91,0	O(22)–Na(2)–O(21')	171,2
O(21')–Na(2)–O(w4)	87,4	O(32')–Na(2)–O(w3)	141,1
O(21')–Na(2)–O(w5)	90,9	O(w4)–Na(2)–O(w5)	172,8

3. Oktaeder um Na(3)

(a) Abstände

Na(3)–O(w5)	2,354 Å	Na(3)–O(w8)	2,331 Å
Na(3)–O(w6)	2,432	Na(3)–O(w9)	2,354
Na(3)–O(w7)	2,452	Na(3)–O(w10)	2,726

(b) Winkel

O(w5)–Na(3)–O(w6)	88,3°	O(w6)–Na(3)–O(w7)	87,1°
O(w5)–Na(3)–O(w7)	91,6	O(w6)–Na(3)–O(w8)	88,6
O(w5)–Na(3)–O(w8)	98,1	O(w9)–Na(3)–O(w7)	82,2
O(w5)–Na(3)–O(w9)	100,8	O(w9)–Na(3)–O(w8)	100,4
O(w10)–Na(3)–O(w6)	78,4		
O(w10)–Na(3)–O(w7)	75,4	O(w5)–Na(3)–O(w10)	161,6
O(w10)–Na(3)–O(w8)	94,2	O(w6)–Na(3)–O(w9)	166,1
O(w10)–Na(3)–O(w9)	90,3	O(w7)–Na(3)–O(w8)	169,3

4. Oktaeder um Na(4)

(a) Abstände

Na(4)–O(w1')	2,381 Å	Na(4)–O(w11)	2,426 Å
Na(4)–O(w8)	2,400	Na(4)–O(w12)	2,363
Na(4)–O(w10)	2,570	Na(4)–O(w13)	2,413

(b) Winkel

O(w1')–Na(4)–O(w10)	79,0°	O(w10)–Na(4)–O(w11)	89,3°
O(w1')–Na(4)–O(w11)	88,1	O(w10)–Na(4)–O(w13)	83,3
O(w1')–Na(4)–O(w12)	98,3	O(w12)–Na(4)–O(w11)	95,2
O(w1')–Na(4)–O(w13)	94,5	O(w12)–Na(4)–O(w13)	92,4
O(w8)–Na(4)–O(w10)	96,6		
O(w8)–Na(4)–O(w11)	92,6	O(w1')–Na(4)–O(w8)	175,6
O(w8)–Na(4)–O(w12)	85,9	O(w10)–Na(4)–O(w12)	174,8
O(w8)–Na(4)–O(w13)	84,3	O(w11)–Na(4)–O(w13)	171,6

Tabelle 7 (Fort)

5. Oktaeder um Na(5)

(a) Abstände

Na(5)–O(12')	2,412 Å
Na(5)–O(33')	2,400
Na(5)–O(w12)	2,491

Na(5)–O(w13)	2,398 Å
Na(5)–O(w14)	2,453
Na(5)–O(w14')	2,454

(b) Winkel

O(12')–Na(5)–O(33')	91,9°
O(12')–Na(5)–O(w12)	94,9
O(12')–Na(5)–O(w13)	81,6
O(12')–Na(5)–O(w14)	98,3
O(w14')–Na(5)–O(33')	93,5
O(w14')–Na(5)–O(w12)	82,6
O(w14')–Na(5)–O(w13)	87,6
O(w14')–Na(5)–O(w14)	92,0

O(w13)–Na(5)–O(33')	104,7°
O(w13)–Na(5)–O(w12)	89,7
O(w14)–Na(5)–O(33')	84,1
O(w14)–Na(5)–O(w12)	81,7
O(12')–Na(5)–O(w14')	169,0
O(33')–Na(5)–O(w12)	164,9
O(w13)–Na(5)–O(w14)	171,2

2,440 Å. Als Vergleich hierzu mögen die Na–O-Abstände in den NaO_6 -Oktaedern von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dienen, die von 2,292 bis 2,772 Å mit 2,465 Å als Mittelwert streuen (McDonald & Cruickshank, 1967).

Die stärksten Verzerrungen bestehen im Na(2)-Oktaeder, wo die Winkel um den Idealwert 90° von 67,4 bis 112,0° streuen und als grösste Abweichung vom Idealwert 180° der Winkel 141,1° auftritt. Trotzdem wird auch hier die Koordination am besten durch ein Oktaeder beschrieben, wie eine Betrachtung der Na–O-Abstände zeigt; denn das zu Na(2) sieb nächste Sauerstoffatom, ein O(w6), ist mit 3,175 Å gleich sehr viel weiter entfernt als die sechs nächsten unter 2(a) in Tabelle 7.

Während die Sauerstoffatome aller Wassermoleküle, O(w1) bis O(w14), an der Koordination der Natriumionen teilnehmen, sind hieran von den Sauerstoffatomen des Anions O(11), O(13) und O(31) nicht beteiligt. Im einzelnen gehören O(w2), O(w6), O(w7), O(w9), O(w11), O(12), O(21), O(32) und O(33) zu je einem Oktaeder, O(w1), O(w3), O(w5), O(w8), O(w10), O(w12), O(w13), O(w14) und O(22) zu je zwei Oktaedern und O(w4) zu drei Oktaedern.

Diese unterschiedlich starke Beteiligung der Sauerstoffatome an der Koordination von Natriumionen resultiert aus der besonderen Art der vorliegenden Oktaederverknüpfung, die aus Fig. 2 und 4 deutlich wird. Fig. 2 zeigt als willkürlich herausgegriffenes Bauelement eine Kette von zehn Oktaedern von Na(5) über Na(4), Na(3) usw. und über das Symmetriezentrum in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ zwischen Na(1) und Na(1') hinweg bis Na(5'). Innerhalb dieser Kette haben Na(5) und Na(4) eine gemeinsame Kante, ebenso Na(4) und Na(3), während Na(3) und Na(2) nur ecken- und Na(2) und Na(1) sogar flächenverknüpft sind. Diese einzige Flächenverknüpfung führt naturgemäss zu dem kleinsten Na–Na-Abstand benachbarter Oktaeder (Tabelle 11) und ist damit die Ursache für die beschriebene starke Verzerrung des Oktaeders Na(2). Na(1) und Na(1') besitzen wieder eine gemeinsame Kante mit dem erwähnten Symmetriezentrum in der Mitte, so dass sich von hier ab die beschriebene Verknüpfung in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. An Na(5') schliesst sich, ebenfalls mit Kantenver-

knüpfung über ein Symmetriezentrum, wieder ein translationsäquivalentes Na(5) an.

Unbegrenzte Oktaederketten der beschriebenen Art sind durch gemeinsame Ecken (nur O(w1)-Atome, Fig. 4) seitlich miteinander zu gewellten Oktaederschichten verknüpft, die sich parallel zu (111) erstrecken. Übereinanderliegende Schichten dieser Art werden nur durch Wasserstoffbrücken und die zwischen den Schichten liegenden Anionen miteinander verbunden. Jedes Anion liefert nämlich vier Sauerstoffatome, O(12), O(21), O(32) und O(33), als Oktaederecken für die Schicht auf seiner einen Seite und ein Atom, O(22), für die Schicht auf seiner anderen Seite.

Wasserstoffbrücken

Die Identifizierung kurzer O...O-Abstände als Wasserstoffbrücken erfolgte in Zusammenhang mit der Lokalisierung der Wasserstoffatome. Die so zugeordneten 28 Wasserstoffbrücken sind bis auf eine Ausnahme die kürzesten intermolekularen O...O-Abstände in der Struktur (Ausnahme: Wasserstoffbrücke Nr. 20 als längste der Tabelle 8 ist mit 3,154 Å etwas länger als der nicht als Wasserstoffbrücke interpretierte Abstand O(w13)...O(w12) der Tabelle 11 von 3,143 Å). Tabelle 8 enthält die wesentlichen Daten zur Geometrie der Wasserstoffbrücken. Der kleinste O...O-Abstand liegt mit 2,675 Å in der Wasserstoffbrücke Nr. 13 vor; der Mittelwert aller 28 O...O-Abstände beträgt 2,825 Å. Im $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ betragen die kürzesten, durchschnittlichen und längsten O...O-Abstände in Wasserstoffbrücken vergleichsweise 2,708, 2,830 und 3,059 Å (McDonald & Cruickshank, 1967). Die Abweichungen von der Linearität der Gruppierungen O–H...O zeigen sich in den angegebenen Knickwinkeln am Wasserstoffatom, die Werte herunter bis zu 128° annehmen.

Tabelle 9 enthält Winkel O...O(w)...O zwischen Wasserstoffbrücken an Wassermolekülen, Tabelle 10 und Fig. 5 für alle Sauerstoffatome eine Bilanz über die Häufigkeit der Beteiligung an Wasserstoffbrücken und Tabelle 11 kurze intermolekulare O...O-Abstände, die nicht als Wasserstoffbrücken interpretiert wurden,

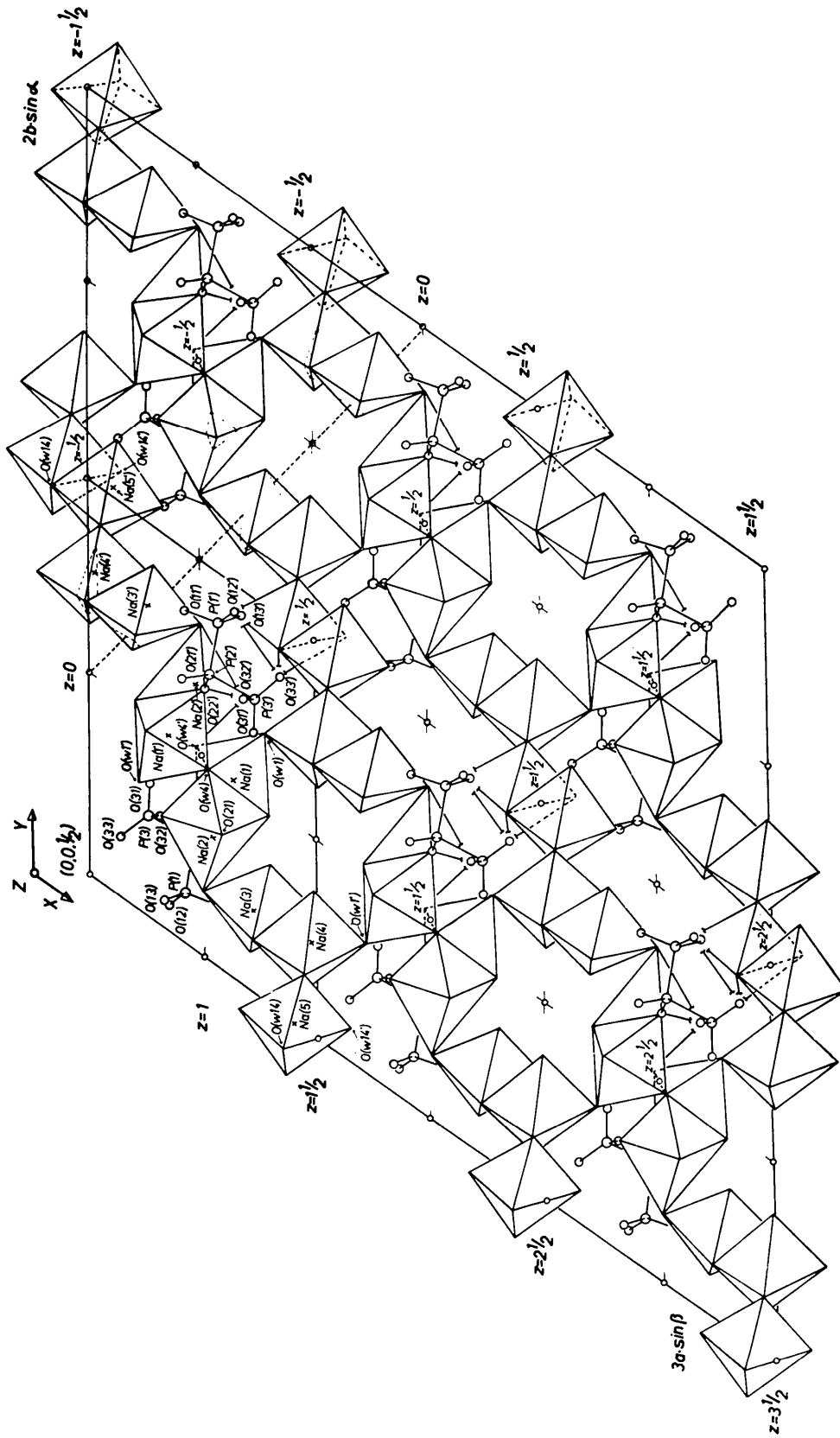


Fig. 4. Der Aufbau einer gewellten-Oktaederschicht. Die gezeigten Symmetrizentren auf den Kantenmitten liegen in der Ebene $-2x+2y+2z=1$. Diese Ebene als die mittlere Ebene der gewellten Oktaederschicht liegt links von der gestrichelten Linie über der Ebene (001), rechts davon darunter.

Tabelle 8 Geometrie der Wasserstoffbrücken

 D =Sauerstoff als Donator in der Lage x, y, z . A =Sauerstoff als Akzeptor. P =Phosphor.

Nr.	$D\text{-H}\cdots A$	A in Lage	Abstände		Winkel	
			$D\cdots A$	$H\cdots A$	$D\text{-H}\cdots A$	$D\cdots A\text{-P}$
(1)	$\text{O}(w1)\text{-H}(11)\cdots\text{O}(31)$	$1-x, 1-y, 1-z$	2,874 Å	1,99 Å	155°	115,8°
(2)	$\text{O}(w1)\text{-H}(12)\cdots\text{O}(32)$	$1-x, 1-y, -z$	2,757	1,69	174	133,9
(3)	$\text{O}(w2)\text{-H}(21)\cdots\text{O}(31)$	$1-x, 1-y, -z$	2,823	1,75	179	118,0
(4)	$\text{O}(w2)\text{-H}(22)\cdots\text{O}(21)$	x, y, z	2,731	1,70	164	112,5
(5)	$\text{O}(w3)\text{-H}(31)\cdots\text{O}(w6)$	x, y, z	2,744	1,75	156	—
(6)	$\text{O}(w3)\text{-H}(32)\cdots\text{O}(w10)$	$2-x, 1-y, 2-z$	3,056	2,00	148	—
(7)	$\text{O}(w4)\text{-H}(41)\cdots\text{O}(31)$	$1-x, 1-y, 1-z$	2,734	1,88	152	130,4
(8)	$\text{O}(w4)\text{-H}(42)\cdots\text{O}(32)$	$x, y, 1+z$	2,811	2,13	128	117,3
(9)	$\text{O}(w5)\text{-H}(51)\cdots\text{O}(13)$	x, y, z	2,783	1,93	142	107,4
(10)	$\text{O}(w5)\text{-H}(52)\cdots\text{O}(12)$	$x, y, 1+z$	2,733	1,92	143	115,2
(11)	$\text{O}(w6)\text{-H}(61)\cdots\text{O}(21)$	$x, y, 1+z$	2,681	1,87	145	143,5
(12)	$\text{O}(w6)\text{-H}(62)\cdots\text{O}(w11)$	x, y, z	2,807	1,81	168	—
(13)	$\text{O}(w7)\text{-H}(71)\cdots\text{O}(11)$	x, y, z	2,675	1,67	153	127,2
(14)	$\text{O}(w7)\text{-H}(72)\cdots\text{O}(w3)$	x, y, z	2,961	1,92	167	—
(15)	$\text{O}(w8)\text{-H}(81)\cdots\text{O}(11)$	$x, y, 1+z$	2,779	1,90	170	126,1
(16)	$\text{O}(w8)\text{-H}(82)\cdots\text{O}(12)$	$1-x, -y, 1-z$	2,827	1,87	153	111,0
(17)	$\text{O}(w9)\text{-H}(91)\cdots\text{O}(13)$	$1-x, -y, 1-z$	2,787	1,77	168	119,9
(18)	$\text{O}(w9)\text{-H}(92)\cdots\text{O}(11)$	x, y, z	2,822	1,93	128	138,8
(19)	$\text{O}(w10)\text{-H}(101)\cdots\text{O}(31)$	$1+x, y, 1+z$	2,889	1,96	134	125,2
(20)	$\text{O}(w10)\text{-H}(102)\cdots\text{O}(w1)$	$2-x, 1-y, 2-z$	3,154	2,07	159	—
(21)	$\text{O}(w11)\text{-H}(111)\cdots\text{O}(w2)$	$2-x, 1-y, 2-z$	2,767	1,62	170	—
(22)	$\text{O}(w11)\text{-H}(112)\cdots\text{O}(w7)$	$x, y, 1+z$	2,789	1,83	152	—
(23)	$\text{O}(w12)\text{-H}(121)\cdots\text{O}(33)$	$1+x, y, 2+z$	2,846	1,87	151	105,2
(24)	$\text{O}(w12)\text{-H}(122)\cdots\text{O}(w9)$	$x, y, 1+z$	2,871	1,86	154	—
(25)	$\text{O}(w13)\text{-H}(131)\cdots\text{O}(13)$	$1-x, -y, 1-z$	2,879	1,82	166	103,9
(26)	$\text{O}(w13)\text{-H}(132)\cdots\text{O}(33)$	$1+x, y, 1+z$	2,748	1,63	164	127,5
(27)	$\text{O}(w14)\text{-H}(141)\cdots\text{O}(13)$	$1-x, -y, 2-z$	2,879	1,85	147	141,2
(28)	$\text{O}(w14)\text{-H}(142)\cdots\text{O}(32)$	$1-x, -y, 1-z$	2,896	1,92	155	105,9

Tabelle 9. Winkel $\text{O}\cdots\text{O}(w)\cdots\text{O}$ zwischen Wasserstoffbrücken an Wassermolekülen $\text{O}(w)$ Die Zahlen unter i und j sind die Nummern der Wasserstoffbrücken aus Tabelle

i	j	$\text{O}(w)$	$\text{O}\cdots\text{O}(w)\cdots\text{O}$	i	j	$\text{O}(w)$	$\text{O}\cdots\text{O}(w)\cdots\text{O}$
1	2	1	133,6°	13	14	7	128,9°
1	20	1	57,1	13	21	7	97,2
2	20	1	160,6	14	21	7	119,4
3	4	2	114,6	15	16	8	113,0
3	21	2	110,9				
4	21	2	127,8	17	18	9	143,9
				17	24	9	88,1
5	6	3	104,7	18	24	9	106,8
5	14	3	72,2				
6	14	3	145,0	19	20	10	56,6
				19	6	10	85,3
7	8	4	141,1	20	6	10	69,8
9	10	5	111,0	21	22	11	109,3
				21	12	11	150,5
11	12	6	114,3	22	12	11	85,7
11	5	6	86,1				
12	5	6	139,2	23	24	12	109,6
				25	26	13	106,8
				27	28	14	109,1

Tabelle 10. Anzahl der Wasserstoffbrücken an den einzelnen O-Atomen

Aufgeführt unter: D=Donator bzw. A=Akzeptor, entsprechend der Funktion der Sauerstoffe. G=Gesamtanzahl der H-Brücken.

	Anzahl				Anzahl		
	D	A	G		D	A	G
O(w1)	2	1	3	O(11)	-	3	3
O(w2)	2	1	3	O(12)	-	2	2
O(w3)	2	1	3	O(13)	-	4	4
O(w4)	2	-	2	O(21)	-	2	2
O(w5)	2	-	2	O(22)	-	-	-
O(w6)	2	1	3	O(31)	-	4	4
O(w7)	2	1	3	O(32)	-	3	3
O(w8)	2	-	2	O(33)	-	2	2
O(w9)	2	1	3			20	20
O(w10)	2	1	3	Übertrag:	28	8	36
O(w11)	2	1	3	Summe:	28	28	56
O(w12)	2	-	2				
O(w13)	2	-	2				
O(w14)	2	-	2				
	28	8	36				

sowie Na...Na-Abstände einander berührender Oktaeder.

Die Autoren danken Herrn Dr. H. Falus, Braunschweig, für die Darstellung und Überlassung einer Probe der Substanz, Herrn Dr. R. D. Rosenstein, Pitts-

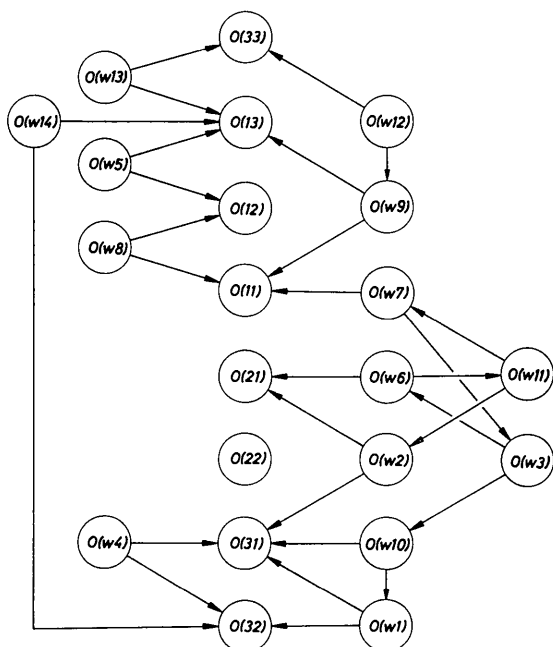


Fig. 5. Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken. Die Pfeile geben die zugeordneten Wasserstoffbrücken in Richtung vom Donator- zum Akzeptoratom an. Jedes an Wasserstoffbrücken beteiligte Sauerstoffatom ist nur einmal gezeigt. Dadurch sind die Angaben nur im Nahbereich jedes einzelnen Atoms gültig und nicht als Beschreibung weiterreichender Verknüpfungen gedacht. Z.B. ist das Viereck O(w4), O(32), O(w1), O(31) im unteren Teil der Figur in Wirklichkeit nicht geschlossen.

Tabelle 11. Kurze O-O Abstände, die weder als Wasserstoffbrücken geführt werden noch zum Anion gehören und Na-Na Abstände einander berührender Oktaeder

Atome (1 und 2) in Lage x, y, z , soweit für Atom (2) keine spezielle Angabe erfolgt.

Atome (1,2)	Atom (2) in Lage:	
O(w1)-O(w2)		3,246 Å
O(w1)-O(w4)	1-x, 1-y, 1-z	3,261
O(w3)-O(w4)		3,307
O(w3)-O(w14)	2-x, 1-y, 2-z	3,302
O(w6)-O(w10)		3,268
O(w7)-O(w9)		3,158
O(w7)-O(w10)		3,173
O(w8)-O(w12)		3,247
O(w8)-O(w13)		3,230
O(w10)-O(w13)		3,314
O(w12)-O(w14)		3,229
O(w12)-O(w14)	2-x, -y, 2-z	3,263
O(w13)-O(12)	1-x, -y, 1-z	3,143
O(w14)-O(33)	1-x, -y, 1-z	3,252
Na(1)-Na(1')	1-x, 1-y, 1-z	3,481
Na(1)-Na(2)		3,125
Na(2)-Na(3)		3,720
Na(3)-Na(4)		3,356
Na(4)-Na(5)		3,384
Na(5)-Na(5')	2-x, -y, 3-z	3,408
Na(1)-Na(4')	2-x, 1-y, 2-z	4,207

burgh, für die Berechnung zur Fig. 3, Frau I. S. Brand, Braunschweig für Mitarbeit bei den Abbildungen und Herrn E. Riedel, Darmstadt, für Hilfe bei den Berechnungen. Das Rechenzentrum der Technischen Universität Braunschweig, das Deutsche Rechenzentrum in Darmstadt, der Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft haben diese Arbeit durch Gewährung von Rechenzeit, Sachbeihilfen und Leihgaben in dankenswerter Weise gefördert.

Literatur

- BLASER, B. & WORMS, K.-H. (1959). *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 250.
 FALUS, H. (1963). *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 79.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 McDONALD, W. S. & CRUICKSHANK, D. W. J. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 43.
 STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-ray-63: Program System for X-ray Crystallography*. The Departments of Chemistry at the Univ. of Washington, Seattle, and the Univ. of Maryland, College Park.
 WEISS, J. (1960). *Z. anorg. allg. Chem.* **306**, 30.
 WILSON, A. & MCGEACHIN, H. MCD. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1352.