

## STRUKTUR DER FORM A DES KURROL'SCHEN NATRIUMSALZES

K. H. JOST

Institut für Strukturforchung, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Berlin

Das feste Natrium-Polyphosphat  $(\text{NaPO}_3)_x$  gibt es in einer amorphen Form, dem Graham'schen Salz und vier kristallinen Formen, den Maddrell'schen Salzen  $h$  und  $t$  und den Kurrol'schen Salzen  $a$  und  $b$ . Bisher war nur die Struktur des Maddrell  $h$  bekannt, von der K. Dornberger-Schiff, F. Liebau und E. Thilo [1] zeigen konnten, dass sie unendliche 3-er Ketten von  $\text{PO}_4$ -Tetraedern enthält. Um Einblick in die Beziehungen zwischen den Polyphosphaten zu gewinnen und um ihre Umwandlungen zu verstehen, ist es von Interesse, auch die Struktur der Kurrol'schen Salze zu bestimmen.

Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf die Form  $a$ .

Die Angaben von D. E. C. Corbridge [2] über das Natrium-Kurrol  $a$  Raumgruppe  $P2_1/n$ .

Gitterkonstanten  $a = 12,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ$

wurden bestätigt. Die Beziehungen dieser Elementarzelle zu der von K. Plieth und Ch. Wurster [3] gefundenen ist von K. Dornberger-Schiff [4] geklärt worden; es zeigte sich, daß diese aus Aufnahmen von verzwilligten Kristallen erschlossene Elementarzelle vierfach primitiv ist.

Aus Weissenberg-Aufnahmen mit Cu- und Mo-Strahlung wurden die Beträge allgemein indizierter Struktur Faktoren  $|F_{hkl}|$  bestimmt und für Reflexe mittlerer und starker Intensität nach einer von E. F. Bertaut [5] angegebenen Methode die Vorzeichen der Struktur Faktoren berechnet. Die hieraus gewonnenen Gesamt- und Teilprojektionen der Elektronendichteverteilung zeigten bereits sämtliche Atome in relativ guter Auflösung. Die erste hieraus gewonnene und mit  $\rho_{II}$  bezeichnete Verfeinerung liegt inzwischen vor (Abb. 1 und 2). Eine Berechnung von Atomabständen und Valenzwinkeln hat jedoch bei der bis jetzt erreichten Genauigkeit noch wenig Sinn.

Die Struktur enthält spiralig um die  $2_1$ -Achsen gewundene Ketten aus  $\text{PO}_4$ -Tetraedern mit 4 Tetraedern pro Windung. Die Ganghöhe der Spirale ist gleich der Gitterkonstanten  $b$ , also gleich  $6,20 \text{ \AA}$ . Die Natrium-Ionen sind von 5 O-Atomen umgeben, die jeweils nur an ein P-Atom chemisch gebunden sind. Da 3 von den 5 O-Atomen von einer Kette gestellt werden, während die beiden anderen Nachbarketten nur je 1 O-Atom stellen, kann man jedes  $\text{Na}^+$  einer Einzelkette zuordnen, deren Aufbau es stabilisiert.

Der gleiche Kettentyp wie im Na-Kurrol  $a$  wurde bereits in Silber-Polyphosphat  $(\text{AgPO}_3)_x$  gefunden [6], welches man demnach als Kurrol'sches Silbersalz bezeichnen kann. Der spiralige Bau der Ketten bestätigt eine

von E. Thilo, G. Schulz und E. M. Wichmann [7] geäußerte Vermutung über den Bau des Polyphosphat-Anions. Der Strukturvorschlag von K. Plieth und Ch. Wurster [3] für das Natrium-Kurrol  $\alpha$  der Zweierketten wie im Enstatit annahm, wurde widerlegt. Überlegungen von

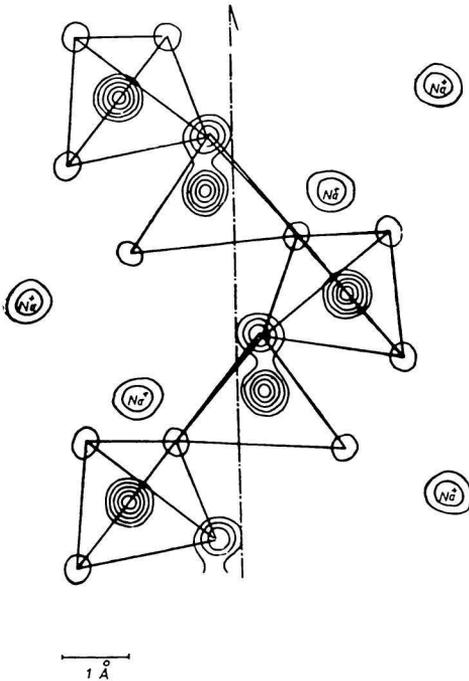


Abb. 1. Natrium-Kurrol  $\alpha$ , Elektrodichteprojektion senkrecht zur Kettenrichtung. (Die Nulllinie ist weggelassen, die Ecken der halben Zelle sind durch kleine Kreise angedeutet.)

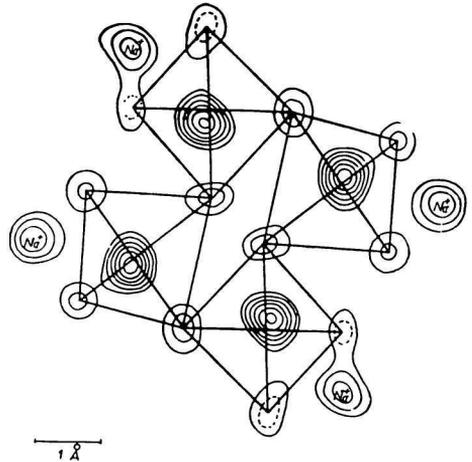


Abb. 2. Natrium-Kurrol  $\alpha$ , Elektrodichteprojektion in Kettenrichtung. (Die Nulllinie ist weggelassen, die Ecken der Viertelzelle sind durch kleine Kreise angedeutet.)

K. Dornberger-Schiff [4] über die Symmetrie des Kurrol'schen Salzes, die von gewissen in Höherung erfüllten Intensitäten-Symmetrien und Auslöschungen ausgehen, sind mit der nun gefundenen Struktur verträglich (siehe die folgende Diskussionsbemerkung).

*Für Diskussionen danke ich Frau Prof. Boll-Dornberger und Herrn Prof. Thilo, der auch die Substanz zur Verfügung stellte.*

*Diskussionsbemerkung von K. Dornberger-Schiff zum Vortrag Dr. K. H. Jost*

Wie aus der Arbeit des Vortragenden hervorgeht, besitzt die einzelne Kette demnach eine 2-zählige Schraubenachse parallel zur Kettenrichtung (Raum-

gruppensymmetrie) und zwei auf dieser senkrecht stehende, einander kreuzende 2-zählige Drehachsen (zusätzliche Symmetrie). Diese Symmetrie stellt eine der Möglichkeiten dar, die sich auf Grund allgemeiner Betrachtungen aus beobachteten nicht-Raumgruppen-bedingten Auslöschungen und annähernd erfüllten Intensitätsbeziehungen verschiedener Reflexe erschließen lässt. Sie erklärt auch die von K. Plieth und Ch. Wurster beobachtete Zwillingsbildung.

### Zusammenfassung

Das Kurrol'sche Natriumsalz Form *a* ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>x</sub> enthält spiralige Ketten von  $\text{PO}_4$ -Tetraedern, die sich um die zweizähligen Schraubenachsen winden.

Raumgruppe:  $P2_1/n$ . Gitterkonstante:  $a = 12,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ$ .

### СТРОЕНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КУРРОЛЯ, ФОРМЫ А

К. Г. ПОСТ

Институт исследования структуры, Германская Академия Наук, Берлин

#### Выводы

Натриевая соль Курроля, форма *a*, содержит в себе спиральные цепи, состоящие из тетраэдров  $\text{PO}_4$ , вращающихся вокруг винтовых осей 2-го порядка.

Пространственная группа:  $P2_1/n$ . Постоянные решетки:  $a = 12,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ$ .

### ŠTRUKTÚRA FORMY A KURROLOVEJ SODNEJ SOLI

K. H. JOST

Ústav pre výskum štruktúry, Nemecká akadémia vied, Berlín

#### Súhrn

Kurrolova sodná sol formy *a* obsahuje špirálovité reťazce, pozostávajúce z tetraédrov  $\text{PO}_4$ , ktoré sa otáčajú okolo dvojnásobných skrútkových osí.

Priestorová grupa:  $P2_1/n$ . Mriežkové konštanty:  $a = 12,12 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,99 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ$ .

#### LITERATUR

1. Dornberger-Schiff K., Liebau F., Thilo E., Acta Cryst. 8, 752 (1955). —
2. Corbridge D. E. C., Acta Cryst. 8, 520 (1955). —
3. Plieth K., Wurster Ch., Z. anorg. allgem. Chem. 267, 49 (1951). —
4. Dornberger-Schiff K., Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Klasse Chem. Biol. Geol. 1955, 72; Angew. Chem. 68, 755 (1956). —
5. Bertaut E. F., Bull. Soc. franc. mineralog. cristallogr. 79, 392 (1956). —
6. — Jost K. H., Z. anorg. allgem. Chem. 296, 154 (1958). —
7. Thilo E., Schulz G., Wichmann M., Z. anorg. allgem. Chem. 272, 182 (1953).