

Wasserstoffbrücken. I [1]

Molekül- und Kristallstruktur der Phosphonsäure H_3PO_3 – Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an der Hydrogen- und der Deuterium-Verbindung

G. BECKER*, H.-D. HAUSEN, O. MUNDT, W. SCHWARZ, C. T. WAGNER

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

T. VOGT

Grenoble (France), Institut Max von Laue – Paul Langevin

Professor Hans-Joachim Seifert zum 60. Geburtstag am 9. November 1990 gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Struktur der Phosphonsäure H_3PO_3 wurde mittels Neutronenbeugung ($\lambda = 104,22$ pm) an einem Einkristall bei $15,0 \pm 0,1$ K neu bestimmt, so daß Gitterparameter $\{Pna2_1; Z = 8; a = 716,6(3); b = 1201,3(5); c = 674,3(3)$ pm} und Bindungslängen {Mittelwerte aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen: P–O 155; P=O 150; P–H 139; O–H 101 pm} nun sehr genau ($R = 0,053$) bekannt sind. Jedes Molekül nimmt teil an vier unsymmetrischen Wasserstoff-Brückenbindungen (O \cdots H 155 bis 160 pm; O–H \cdots O 168 bis 177°), wobei die Hydroxyl-Gruppen als Donoren und die Phosphoryl-Fragmente als jeweils zweifache Akzeptoren auftreten. Insgesamt wird so ein komplexes, aus Maschen von vier und acht Knoten im Verhältnis 1:2 bestehendes Raumnetz aufgespannt, obwohl die Moleküle selbst verhältnismäßig übersichtlich im Sinne einer kubisch dichtesten Anordnung gepackt sind.

Eine zum Vergleich bei 173 ± 3 K durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ($R = 0,032$) ergab in den P–O-Abständen und O–P–O-Winkeln kaum nennenswerte Unterschiede; eine zusätzliche, vergleichende Neutronenbeugungsuntersuchung bei $15,0 \pm 0,1$ K ($\lambda = 131,68$ pm; isotrope atomare Auslenkungsparameter) an der Hydrogen- ($R = 0,044$) und an der Deuterium-Verbindung ($R = 0,041$) führte zu weitgehend übereinstimmenden Strukturmodellen für die Isotopomeren.

Hydrogen Bridges. I. Molecular and Crystal Structure of Phosphonic Acid H_3PO_3 — X-ray and Neutron Diffraction Studies of the Hydrogen and Deuterium Compounds

Abstract. The structure of phosphonic acid H_3PO_3 has been redetermined by single crystal neutron diffraction ($\lambda = 104.22$ pm) at 15.0 ± 0.1 K yielding lattice parameters $\{Pna2_1; Z = 8; a = 716.6(3); b = 1201.3(5); c = 674.3(3)$ pm} and bond lengths {mean values from two crystallographically independent molecules: P–O 155; P=O 150; P–H 139; O–H 101 pm} of high reliability ($R = 0.053$). Each molecule is involved in four asymmetric hydrogen bonds (O \cdots H 155 to 160 pm; O–H \cdots O 168 to 177°) with either hydroxyl group donating and the phosphoryl fragment acting as a twofold acceptor. Thus a complex, three-dimensional net, consisting of four- and eight-point circuits in a 1:2 ratio, is put up although the molecules are packed in a comparatively simple way to form an almost cubic closest arrangement.

An X-ray crystal structure determination ($R = 0.032$) carried out at 173 ± 3 K for comparison revealed no significant differences as to the distances and angles between phosphorus and oxygen atoms; an additional comparing neutron diffraction study at 15.0 ± 0.1 K ($\lambda = 131.68$ pm; isotropic atomic displacement parameters) of the hydrogen ($R = 0.044$) and deuterium compounds ($R = 0.041$) resulted in nearly identical structural models for the two isotopomers.

Einleitung

Bereits im Grundstudium wird der Chemiestudent bei der Behandlung der Säure-Base-Theorien auf die Phosphonsäure (früher: Phosphorige Säure [2a]) als scheinbare Ausnahme zu den von BELL [3] zusammengestellten Regeln über die Acidität von Sauerstoffsäuren aufmerksam gemacht und auf den Zusammenhang zwischen dem kleinen pK_{s1} -Wert von 1,8 [3] und der ungewöhnlichen Konstitution $HP(O)(OH)_2$ hingewiesen. Eine Molekülstruktur mit einer P—H-Gruppe war schon 1861 von LIEBEN [4] aufgrund des Verhaltens als eine in wäßriger Lösung zweibasige Säure gefordert, jedoch erst über 75 Jahre später von SIMON u. FEHÉR [5] sowie von CORBRIDGE u. LOWE [6] anhand der Schwingungsspektren bestätigt worden (Übersicht: [7]). Bemerkenswerterweise liegt die bei Hochtemperatur-Hydrolysen von Phosphor(III)-halogeniden gebildete *meta*-Form HPO_2 nach ihrem Matrix-Infrarotspektrum in der Konstitution $HO-P=O$ mit nur zweifach koordiniertem Phosphoratom vor [8].

Im Rahmen unserer Arbeiten über P—H-funktionelle Phosphane [1, 9] und Phosphide [10] sowie über Phosphonsäure-Derivate [11] fiel auf, daß die zum Vergleich benötigten Strukturparameter der Phosphonsäure mit nur eingeschränkter Genauigkeit bekannt sind. Zwar untersuchten FURBERG u. LANDMARK [12] bereits vor über 20 Jahren die Verbindung mit Röntgenmethoden bei Zimmertemperatur, sie konnten aber die Beugungsintensitäten nur visuell aus Filmen gewinnen und lediglich zweidimensionale Differenz-Fouriersynthesen zur Verfeinerung des Strukturmodells heranziehen. Die Standardabweichungen der P—O-Bindungslängen und insbesondere der O—P—O-Winkel sind demzufolge verhältnismäßig groß. Nur die ungefähren Lagen der an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome ließen sich indirekt aus den P—O- und O...O-Abständen ableiten, so daß die P—H-Bindungslänge unbestimmt blieb.

LOOPSTRA [7] gelang es zwar wenig später, in einer kombinierten Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchung die Wasserstoffatome zu lokalisieren. Nach seinen Angaben sind ihre Lageparameter aber aufgrund eines fehlerbehafteten Datensatzes und wohl auch wegen der nur zweidimensionalen Berechnung für eine eingehende Diskussion nicht zuverlässig genug. Wir haben deshalb die Struktur der Phosphonsäure als Hydrogen- und als Deuterium-Verbindung mit Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden erneut bestimmt.

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten zur Struktur von Salzen der Phosphon- und der Phosphinsäure [13a]. Beim Natrium- [14] und Kalium-hydrogenphosphonat [15] wurden auch das 1:1- bzw. das 2:1-Addukt mit Phosphonsäure strukturell charakterisiert; das Natriumsalz kristallisiert jedoch fehlgeordnet. Außerdem ist kürzlich die Kristallstruktur des Säurefluorids der Phosphonsäure $H-P(O)F_2$ [16] publiziert worden. Die überwiegend angewandte Methode der Röntgenbeugung

Tabelle 1 Kristalldaten sowie Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und zu den Strukturbestimmungen.

$H-P(O)(OH)_2$ und $D-P(O)(OD)_2$, CAS-Registry-Nr. [13598-36-2] bzw. [57583-55-8]; orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33 [19a]), $Z = 8$. Die Messungen mit Röntgenstrahlung $\{(R); MoK\alpha\}$ und thermischen Neutronen (N) wurden an drei Individuen (Kristall 1, 2 oder 3) unterschiedlicher Größe durchgeführt. Als Instrumente dienten ein Röntgen-Vierkreisdiffraktometer P2₁ (Hersteller: Firma Syntex, Cupertino, USA) bzw. das Neutronen-Diffraktometer D19 (Spezialanfertigung; Beschreibung: [20a, b]). Die angegebenen Gitterparameter beruhen auf den 2θ -Werten von 21 (R: $30^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$) bzw. von allen Reflexen (N).

	$H-P(O)(OH)_2$ Kristall 1(R)	$H-P(O)(OH)_2$ Kristall 2(N)	$H-P(O)(OH)_2$ Kristall 2(N)	$D-P(O)(OD)_2$ Kristall 3(N)
Meßtemperatur (K)	173 ± 3	15,0 ± 0,1	15,0 ± 0,1	15,0 ± 0,1
Wellenlänge (pm)	71,07	104,22	131,68	131,68
Monochromator	Graphit	Ge (335)	Ge (115)	Ge (115)
<i>a</i> (pm)	720,2(2)	716,6(3)	716,9(3)	715,5(3)
<i>b</i> (pm)	1198,7(2)	1201,3(5)	1202,3(5)	1201,0(5)
<i>c</i> (pm)	676,6(2)	674,3(3)	674,9(3)	673,5(3)
<i>V</i> ($10^{-30} m^3$)	584,1	580,5	581,7	578,8
$\rho_{ber.}$ ($10^3 kg m^{-3}$)	1,865	1,876	1,872	1,951
Kristallgröße (mm)	0,3 × 0,5 × 0,3	1,8 × 1,7 × 2,5	1,8 × 1,7 × 2,5	1,5 × 1,2 × 1,0
μ ($10^2 m^{-2}$)	7,21 ^{a)} [19b]	1,99 ^{b)} [20c]	1,99 ^{b)} [20c]	0,06 ^{a)} [20c]
Meßbereich (°)	3 ≤ 2θ ≤ 65	2 ≤ 2θ ≤ 104	2 ≤ 2θ ≤ 104	2 ≤ 2θ ≤ 104
Meßbereich (<i>hkl</i>)	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18 0 ≤ <i>l</i> ≤ 10	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18 0 ≤ <i>l</i> ≤ 10	0 ≤ <i>h</i> ≤ 8 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14 0 ≤ <i>l</i> ≤ 8	0 ≤ <i>h</i> ≤ 8 0 ≤ <i>k</i> ≤ 14 0 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Abtastmodus	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan
Abtastbereich pro Reflex (°)	2,00	1,84	1,84	1,84
Abtastzeit pro Reflex (min)	1,0 ^{c)}	6,0 ^{d)}	4,0 ^{d)}	4,0 ^{d)}
Kontrollreflexe ^{e)} (<i>hkl</i>)	150; 211	033; 200	033; 200	033; 200
symmetrieunabhängige Reflexe	1255 ^{f)}	1136	560	500
Datenreduktion	XRAY [21a]	d)	d)	d)
Verfeinerung ^{g)}	XRAY [21a]	SHELX [21b] ^{h)}	SHELX [21b] ^{h)}	SHELX [21b] ^{h)}
Streufaktoren verfeinerte Parameter	[21c] 96	[20c] 126	[20c] 56	[20c] 56
R^i)	0,032	0,053	0,044	0,041

^{a)} keine Absorptionskorrektur; ^{b)} empirische Korrektur der Intensitätsverluste durch Absorption und inkohärente Streuung unter Berücksichtigung der Kristallform mit folgenden Flächen: 160, 160, 407, 407, 120, 120; ^{c)} Obergrenze der variablen Meßzeit; Registrierung der Untergrundintensität vor und nach jeder Einzelmessung mit entsprechender Gesamtdauer; ^{d)} Einzelheiten zur Untergrundmessung und zur Datenreduktion sind in [20d] beschrieben; ^{e)} Messung in Intervallen von 98 (R) bzw. 100 Reflexen (N); ^{f)} zur Verfeinerung trugen nur 1141 Reflexe mit signifikanter Intensität $\{I > 3\sigma(I)\}$ bei; ^{g)} Gewichtung der Reflexe mit $w = 1/\sigma^2(I)$ bei der Röntgen- (R) bzw. $w = 1$ bei der Neutronenbeugungsuntersuchung (N); ^{h)} modifizierte Version des Institutes Laue - Langevin; ⁱ⁾ $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$

erlaubt naturgemäß entweder keine oder eine nur höchst ungenaue Bestimmung der Wasserstofflagen. Lediglich die Strukturen von Lithium-hydrogenphosphonat [17] und Calciumphosphinat [7] wurden auch mit Neutronenbeugungsmethoden bestimmt.

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Ohne weitere Vorbehandlung konnten wir einem im Handel erhältlichen Präparat¹⁾ je einen für die Röntgenstrukturanalyse (Kristall 1) und das Neutronenbeugungsexperiment (Kristall 2) geeigneten Einkristall entnehmen. Das deuterierte Derivat stellten wir in Anlehnung an eine Vorschrift von KLEMENT [18] durch Hydrolyse von Phosphor(III)-bromid mit der äquivalenten Menge

Tabelle 2 Orts- und Auslenkungsparameter.

a) Röntgen- und Neutronenbeugungsexperiment an $\text{H}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$: Unter den röntgenstrukturanalytisch bei $173 \pm 3 \text{ K}$ {Tab. 1: Kristall 1(R)} ermittelten Werten stehen jeweils die mittels Neutronenbeugung bei $15,0 \pm 0,1 \text{ K}$ {Tab. 1: Kristall 2(N); $\lambda = 104,22 \text{ pm}$ } zugänglichen Strukturdaten. Die Komponenten U_{ij} (10^{-22} m^2) des anisotropen Verschiebungsparameters $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{12}h \cdot k \cdot a^*b^*)]$ wurden nach HAMILTON [21d] in die isotropen Werte B (10^{-20} m^2) umgerechnet.

Atom	x	y	z	B	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0,0051(1)	0,1249(1)	0,0	1,04(3)	1,26(3)	1,12(4)	1,58(4)	0,09(3)	0,11(3)	-0,05(3)
	0,0088(3)	0,1240(2)	0,0	0,47(6)	0,54(7)	0,51(7)	0,72(8)	-0,06(7)	0,08(7)	0,00(6)
O11	0,2179(4)	0,1181(2)	-0,0319(7)	2,0(1)	1,3(1)	1,8(1)	4,5(2)	0,6(1)	0,1(2)	-0,1(1)
	0,2225(3)	0,1185(2)	-0,0327(5)	0,48(6)	0,12(6)	0,46(6)	1,23(9)	0,13(7)	-0,14(7)	0,05(5)
O12	-0,0518(4)	0,0024(2)	-0,0372(7)	1,7(1)	1,8(1)	1,3(1)	3,3(2)	-0,3(1)	0,5(1)	-0,2(1)
	-0,0490(3)	0,0010(2)	-0,0360(5)	0,38(5)	0,39(6)	0,17(6)	0,88(8)	-0,03(6)	0,09(7)	0,03(5)
O13	-0,0910(4)	0,2083(2)	-0,1290(5)	1,4(1)	1,8(1)	2,0(1)	1,7(1)	0,3(1)	0,2(1)	0,5(1)
	-0,0899(3)	0,2068(2)	-0,1313(5)	0,36(6)	0,56(7)	0,47(7)	0,34(8)	0,05(7)	-0,08(6)	0,16(6)
H1	-0,029(6)	0,148(3)	0,195(9)	1(1)						
	-0,0261(7)	0,1491(4)	0,1972(7)	1,4(1)	2,3(2)	2,4(2)	0,7(1)	-0,5(1)	0,2(1)	0,2(2)
H11	0,270(7)	0,173(4)	-0,066(10)	3(1)						
	0,2916(6)	0,1902(3)	-0,0595(9)	1,4(1)	1,7(2)	1,1(1)	2,5(2)	0,2(2)	0,0(2)	-0,5(1)
H12	-0,172(9)	-0,014(5)	-0,037(16)	5(2)						
	-0,1842(5)	-0,0182(3)	0,0238(8)	1,3(1)	1,0(1)	1,7(1)	2,2(2)	-0,2(2)	0,1(2)	-0,3(1)
P2	0,0460(1)	0,3771(1)	0,4621(2)	1,06(3)	1,41(4)	1,16(3)	1,46(4)	0,06(3)	0,00(3)	0,09(3)
	0,0476(3)	0,3765(2)	0,4582(5)	0,44(6)	0,61(7)	0,51(7)	0,57(8)	0,02(7)	0,13(7)	0,04(6)
O21	0,0899(5)	0,3678(2)	0,2380(5)	1,8(1)	3,0(2)	1,8(1)	1,9(1)	0,4(1)	0,6(1)	0,6(1)
	0,0935(3)	0,3678(2)	0,2340(5)	0,43(6)	0,67(8)	0,46(7)	0,49(7)	0,06(6)	0,10(7)	0,12(6)
O22	-0,0080(5)	0,2562(2)	0,5121(6)	1,8(1)	3,8(1)	1,4(1)	1,8(1)	0,1(1)	0,5(1)	-0,4(1)
	-0,0055(3)	0,2547(2)	0,5097(5)	0,47(5)	1,00(7)	0,27(6)	0,51(7)	0,08(7)	0,12(7)	-0,12(6)
O23	-0,0965(4)	0,4632(2)	0,5112(5)	1,6(1)	1,8(1)	1,9(1)	2,5(1)	-0,8(1)	-0,1(1)	0,4(1)
	-0,0973(3)	0,4618(2)	0,5077(5)	0,40(6)	0,36(7)	0,41(7)	0,75(8)	-0,24(7)	-0,05(7)	0,12(5)
H2	0,189(7)	0,403(4)	0,561(8)	2(1)						
	0,2121(6)	0,4010(4)	0,5587(8)	1,5(1)	1,2(2)	2,3(2)	2,2(2)	0,0(2)	-0,6(1)	-0,3(1)
H21	0,080(8)	0,429(4)	0,171(11)	2(1)						
	0,0796(6)	0,4383(3)	0,1514(8)	1,3(1)	2,0(2)	1,3(2)	1,5(2)	0,6(1)	0,2(1)	0,4(1)
H22	-0,047(9)	0,239(5)	0,631(10)	3(1)						
	-0,0345(7)	0,2362(4)	0,6519(8)	1,3(1)	2,2(2)	1,6(2)	1,2(2)	0,3(1)	0,3(2)	0,0(1)

¹⁾ Firma Riedel-de Haen, W-3016 Seelze 1.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

b) Vergleichende Neutronenbeugungsexperimente an $\text{H}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ und $\text{D}-\text{P}(\text{O})(\text{OD})_2$: Die an Kristall 2(N) der Hydrogen-Verbindung gewonnenen Parameter sind jeweils über den zu Kristall 3(N) des Deuterium-Derivates gehörenden Angaben angeordnet. Auf die gegenüber Tab. 2a abweichenden experimentellen Bedingungen (Tab. 1), insbesondere auf die größere Wellenlänge von 131,68 pm und den verkleinerten Meßdatensatz (vgl. Text), sei besonders hingewiesen.

Atom	x	y	z	B	Atom	x	y	z	B
P1	0,0089(5)	0,1239(3)	0,0	0,64(6)	P2	0,0476(4)	0,3764(3)	0,4554(8)	0,64(6)
	0,0092(5)	0,1241(3)	0,0	0,54(6)		0,0482(5)	0,3764(3)	0,4592(9)	0,55(5)
O11	0,2228(4)	0,1183(3)	-0,0362(8)	0,39(6)	O21	0,0931(4)	0,3678(3)	0,2318(8)	0,41(5)
	0,2232(4)	0,1173(3)	-0,0347(9)	0,33(5)		0,0947(5)	0,3674(3)	0,2335(9)	0,37(5)
O12	-0,0493(4)	0,0009(3)	-0,0374(8)	0,46(5)	O22	-0,0063(4)	0,2550(3)	0,5085(8)	0,50(5)
	-0,0471(4)	0,0004(2)	-0,0363(9)	0,31(5)		-0,0048(4)	0,2548(3)	0,5065(9)	0,46(5)
O13	-0,0903(4)	0,2066(3)	-0,1328(8)	0,30(5)	O23	-0,0972(4)	0,4617(3)	0,5066(8)	0,32(5)
	-0,0894(4)	0,2063(3)	-0,1317(8)	0,28(5)		-0,0969(4)	0,4615(3)	0,5070(9)	0,31(5)
H1	-0,0260(8)	0,1491(6)	0,1979(11)	1,4(1)	H2	0,2117(8)	0,4005(6)	0,5563(12)	1,4(1)
D1	-0,0246(5)	0,1494(3)	0,1971(8)	1,30(6)	D2	0,2128(5)	0,4006(3)	0,5596(9)	1,18(6)
H11	0,2907(8)	0,1894(6)	-0,0623(12)	1,3(1)	H21	0,0784(8)	0,4381(6)	0,1503(11)	1,3(1)
D11	0,2920(5)	0,1891(3)	-0,0608(9)	1,22(6)	D21	0,0795(5)	0,4374(3)	0,1526(9)	1,33(6)
H12	-0,1841(7)	-0,0176(5)	-0,0224(12)	1,2(1)	H22	-0,0349(8)	0,2365(5)	0,6509(11)	1,3(1)
D12	-0,1827(5)	-0,0190(3)	-0,0232(9)	1,26(6)	D22	-0,0353(5)	0,2364(3)	0,6498(9)	1,42(6)

schweren Wassers in Tetrachlormethan dar; das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene kristalline Rohprodukt lieferte den für ein weiteres Neutronenbeugungsexperiment verwendeten Kristall 3. Sämtliche Messungen führten wir bei möglichst tiefer Temperatur durch. Kristalldaten sowie Angaben zur Meßtechnik und zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Bei der Röntgenstrukturanalyse gaben wir die von FURBERG u. LANDMARK [12] publizierten Lageparameter vor, transformierten aber die Sauerstoffpositionen so, daß die asymmetrische Einheit der Elementarzelle aus zwei vollständigen Molekülen besteht. Mit dem von uns bei 173 ± 3 K gewonnenen Datensatz gelangten wir nach wenigen Verfeinerungszyklen zu einem Gütefaktor R von 0,032 (Tab. 1, 2a). Die in den älteren Arbeiten publizierten Ergebnisse werden im wesentlichen bestätigt; aufgrund der gegenwärtig um ein Vielfaches höheren Meßgenauigkeit ließen sich auch die Positionen der Wasserstoffatome einer Differenz-Fouriersynthese entnehmen und mit den zugehörigen isotropen B -Werten verfeinern. Die unsymmetrische Elektronenverteilung des Wasserstoffatoms im gebundenen Zustand und sein kleiner Streubeitrag führen bei diesen Parametern jedoch wie üblich zu einem systematischen Fehler und hohen Standardabweichungen.

Für das Neutronenbeugungsexperiment zunächst an der Hydrogen-Verbindung (Kristall 2) verwendeten wir Strahlung der Wellenlänge 104,22 pm (Tab. 1), wobei 1136 symmetrieunabhängige Reflexintensitäten gemessen werden konnten. Die Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Verschiebungsparametern für alle Atome konvergierte bei einem R -Wert von 0,053. Erwartungsgemäß sind nun die Wasserstofflagen mit ähnlich geringen Unsicherheiten wie die Positionen der übrigen Atome behaftet. Beim Vergleich der in Tab. 2a untereinander stehenden Parameter ist ein Temperaturunterschied von 158 K zu beachten; die zugehörigen Abstände zwischen den schweren Atomen (Tab. 3a, b) unterscheiden sich aber um nicht mehr als das Vierfache der jeweiligen Standardabweichung.

Der für das Neutronenbeugungsexperiment am Deuterium-Derivat vorgesehene Kristall 3 lieferte infolge seiner geringen Größe mit dem bei einer Wellenlänge λ von 104,22 pm zugänglichen Fluß nur unzureichende Streuintensitäten. Bei höherem Fluß, der jedoch aufgrund einer für die

Tabelle 3 Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel ($^{\circ}$) sowie Abweichungen von den Ausgleichsebenen (pm) für die Phosphonsäure $\text{H}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

Wie in Tab. 2a stehen die Ergebnisse der Röntgen- {Kristall 1(R)} über denen der Neutronenbeugungsuntersuchung {Kristall 2(N); $\lambda = 104,22$ pm}. Symmetrieäquivalenten Atomen ist über Kleinbuchstaben in Verbindung mit Tab. 3g die erzeugende Operation zugeordnet. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen neben der Koordinatengenauigkeit (Tab. 2a) auch den Einfluß der Gitterparameter (Tab. 1), jedoch nicht die Korrelation zwischen symmetrieäquivalenten Atomen. Die mittleren Abstände und Winkel (M. W.) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe. Das Vorzeichen eines Torsionswinkels A-B-C-D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch Drehung im Uhrzeigersinn mit der Bindung D-C zur Deckung gebracht wird [2b]. Die Ebenen werden durch die Positionen der im Anschluß an die jeweilige Bezeichnung aufgeführten drei Atome festgelegt.

a) intramolekulare Bindungslängen

	$n = 1$	$n = 2$	M.W.		$n = 1$	$n = 2$	M.W.
$\text{Pn}-\text{On}1$	155,0(3)	155,3(4)	155	$\text{On}1-\text{Hn}1$	79(5)	86(6)	86
	154,9(3)	155,1(5)	155		101,0(5)	101,8(5)	101
$\text{Pn}-\text{On}2$	154,4(3)	153,8(3)		$\text{On}2-\text{Hn}2$	89(6)	88(7)	
	155,3(3)	155,1(3)			99,9(4)	100,6(6)	
$\text{Pn}=\text{On}3$	149,7(3)	149,3(3)	150	$\text{Pn}-\text{Hn}$	137(6)	126(5)	132
	150,8(3)	149,7(3)	150		138,6(5)	139,1(5)	139

b) Abstände in den Wasserstoffbrücken

		M.W.			M.W.
$\text{O}13 \cdots \text{H}11(\text{a})$	179(5)	172	$\text{O}13 \cdots \text{O}11(\text{a})$	258,0(4)	257
	157,7(5)	157		258,0(3)	257
$\text{O}13 \cdots \text{H}22(\text{b})$	170(7)		$\text{O}13 \cdots \text{O}22(\text{b})$	256,6(5)	
	155,6(6)			256,1(5)	
$\text{O}23 \cdots \text{H}12(\text{c})$	172(6)		$\text{O}23 \cdots \text{O}12(\text{c})$	259,8(4)	
	159,8(4)			259,5(3)	
$\text{O}23 \cdots \text{H}21(\text{d})$	169(6)		$\text{O}23 \cdots \text{O}21(\text{d})$	254,2(4)	
	154,7(5)			255,2(4)	

c) intramolekulare Bindungswinkel

	$n = 1$	$n = 2$	M.W.		$n = 1$	$n = 2$	M.W.
$\text{On}1-\text{Pn}=\text{On}3$	114,3(2)	114,0(2)	115	$\text{On}1-\text{Pn}-\text{On}2$	100,9(1)	101,4(2)	101
	114,1(2)	114,2(2)	114		101,6(2)	102,0(2)	102
$\text{On}2-\text{Pn}=\text{On}3$	114,7(2)	115,4(2)		$\text{Hn}-\text{Pn}-\text{On}1$	109(2)	112(3)	109
	114,3(2)	115,2(2)			108,9(3)	108,0(3)	108
$\text{Hn}-\text{Pn}=\text{On}3$	110(2)	106(2)	108	$\text{Hn}-\text{Pn}-\text{On}2$	108(2)	108(2)	
	109,6(3)	109,6(3)	110		108,0(3)	107,4(3)	
$\text{Pn}-\text{On}1-\text{Hn}1$	118(4)	116(5)	118				
	118,3(3)	117,2(3)	118				
$\text{Pn}-\text{On}2-\text{Hn}2$	118(4)	120(4)					
	117,7(3)	118,2(3)					

Tabelle 3 (Fortsetzung)

d) Winkel in den Wasserstoffbrücken

	M.W.			M.W.	
P1=O13...H11(a)	130(2)	129	O11-H11...O13(e)	174(6)	171
	126,2(3)	127		171,3(5)	173
P1=O13...H22(b)	128(2)		O12-H12...O23(g)	169(10)	
	125,6(2)			174,5(4)	
P2=O23...H21(d)	129(2)		O21-H21...O23(f)	168(6)	
	127,9(2)			168,3(5)	
P2=O23...H12(c)	137(3)	—	O22-H22...O13(h)	172(6)	
	138,8(2)	—		177,1(5)	
H11(a)...O13...H22(b)	99(3)	—	H12(c)...O23...H21(d)	94(3)	—
	104,3(3)	—		92,7(3)	—

e) Torsionswinkel

	n = 1	n = 2	M.W.		n = 1	n = 2	M.W.
On2-Pn-On1-Hn1	+154	+156	+155	On1-Pn-On2-Hn2	-175	-176	-175
	+162	+155	+158		±180	+176	+178

f) Abweichungen von den Ebenen W_n und S_n sowie Winkel zwischen den Flächennormalen

W1(O11, P1, O12):	H11	-31	O13(e)	-88	H12	-7	O23(g)	+9	H1	+120
		-28		-88		±0		+5		+120
S1(H1, P1, O13):	H11(a)	+3	O11(a)	+12	H22(b)	+43	O22(b)	+76		
		+5		+17		+50		+78		
	O11	+119	H11	+188	O13(e)	+350				
		+119		+210		+350				
	O12	-120	H12	-202	O23(g)	-352			∠(W1/S1):	89
		-121		-213		-353				90
W2(O21, P2, O22):	H21	-31	O23(f)	-70	H22	-6	O13(h)	+7	H2	+106
		-38		-71		+6		+7		+122
S2(H2, P2, O23):	H21(d)	-5	O21(d)	±0	H12(c)	-14	O12(c)	-31		
		-4		-2		-18		-28		
	O21	+119	H21	+192	O23(f)	+351				
		+121		+208		+354				
	O22	-120	H22	-202	O13(h)	-356			∠(W2/S2):	88
		-120		-213		-357				89

g) Symmetrieoperationen

(a):	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(b):	$x, y, -1 + z$	(c):	$-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
(d):	$-x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$	(e):	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(f):	$-x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$
(g):	$-\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -\frac{1}{2} + z$	(h):	$x, y, 1 + z$		

Quelle charakteristischen Verteilung [20a] nur bei größerer Wellenlänge zugänglich ist, ergab sich aber mit nur 500 Daten nicht die für ein Strukturmodell mit anisotropen Verschiebungsparametern erforderliche Überbestimmung. Um dennoch einen unmittelbaren Vergleich zwischen Wasserstoff- und Deuterium-Verbindung zu ermöglichen, haben wir Kristall 2 unter denselben Bedingungen wie Kristall 3 (Tab. 1) erneut untersucht. Nur bei zwei Koordinaten $\{x(\text{O12})$ u. $z(\text{P2})\}$; Tab. 2b} übersteigen die Unterschiede geringfügig das Vierfache der Standardabweichung; meist liegen sie weit darunter.

Bei der nachfolgenden Diskussion gehen wir von dem Strukturmodell aus, das für die Wasserstoff-Verbindung mittels Neutronenbeugung aus dem umfangreicheren Datensatz (Tab. 1, Kristall 2, $\lambda = 104,22$ pm) gewonnen wurde. Entsprechende, aus den Angaben von Tab. 2b errechnete Bindungslängen und -winkel stimmen innerhalb der dreifachen Standardabweichung sowohl jeweils untereinander als auch mit den in Tab. 3 gelisteten Werten überein; ein signifikanter Isotopeneffekt [22, 23] wird demnach nicht beobachtet.

Molekülstruktur

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (Abb. 1); die Zuordnung ihrer Atome erfolgt über die auf das Elementsymbol folgende Ziffer ($n = 1$ oder 2). Bei den Sauerstoffatomen tritt

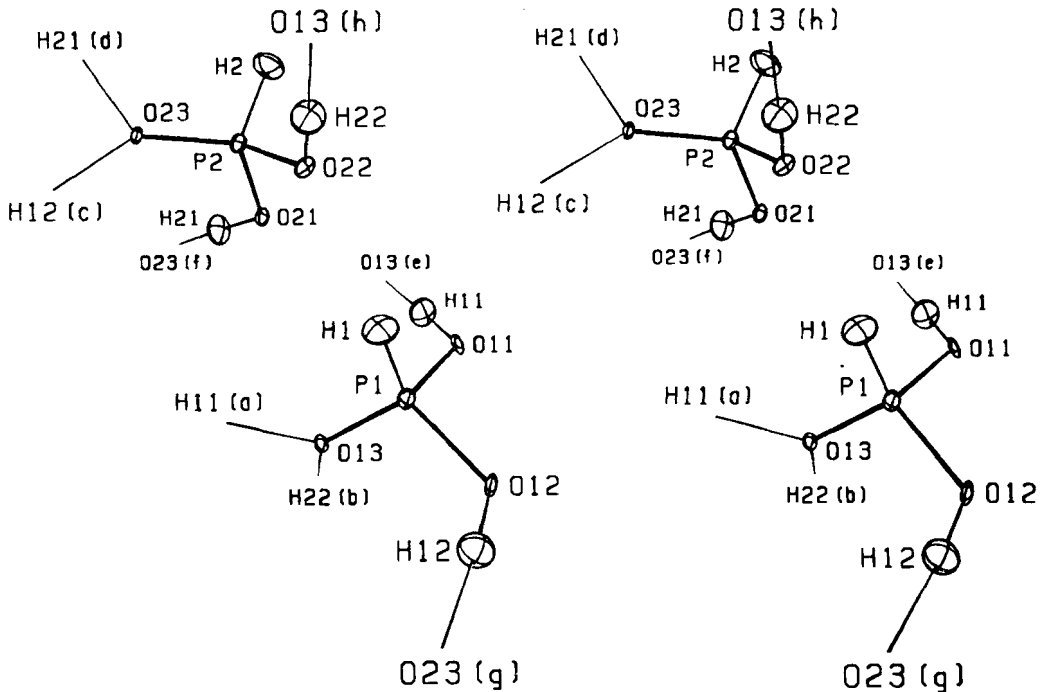


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung der Molekülmodelle.

Der Zeichnung liegen die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchung {Kristall 2(N); $\lambda = 104,22$ pm} zugrunde. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle aus der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle (Tab. 2a) sind ihrer relativen Orientierung im Kristall entsprechend abgebildet; zusätzlich sind die Richtungen der von ihnen ausgehenden Wasserstoff-Brückenbindungen mit den zugehörigen Atombezeichnungen (s. Text u. Tab. 3) eingetragen. Alle Auslenkungsellipsoide [21e] umschließen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

eine weitere Laufzahl hinzu, wobei $On1$ und $On2$ zu Hydroxyl-Gruppen und $On3$ zu einem Phosphoryl-Fragment gehören. Die Wasserstoffatome werden wie ihre Bindungspartner im Molekül numeriert.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FURBERG u. LANDMARK [12] sowie von LOOPSTRA [7] gleichen sich die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle strukturell weitgehend; entsprechende Parameter unterscheiden sich mit Ausnahme der Bindung $Pn = On3$ {150,8(3) bzw. 149,7(3)} um nicht mehr als zwei Standardabweichungen (Tab. 3a). Je ein Sauerstoff- ($On3$) und ein Wasserstoffatom Hn sowie zwei Hydroxyl-Gruppen $On1-Hn1$ und $On2-Hn2$ umgeben die Phosphoratome verzerrt tetraedrisch. Dabei sind die Winkel $On1-Pn=On3$ und $On2-Pn=On3$ aufgrund der kürzeren $Pn=On3$ -Bindung im Mittel auf 114° aufgeweitet und die Winkel $On1-Pn-On2$ auf 102° verengt. Bei den Winkeln $Hn-Pn-Onm$ hingegen ist der Unterschied zwischen dem kleineren Mittelwert von 108° ($m = 1, 2$) und dem größeren von 110° ($m = 3$) kaum noch zu erkennen (Tab. 3c).

Die beiden O-H-Gruppen eines Moleküls bilden bei einem mittleren P-O-H-Winkel von 118° (Tab. 3c) und O-P-O-H-Torsionswinkeln von $+158$ und $+178^\circ$ (Tab. 3e) zusammen mit dem Phosphoratom eine fast ebene, „w“-förmige Anordnung (Tab. 3f; Ebenen Wn), so daß in grober Näherung Spiegelsymmetrie erreicht wird (Tab. 3f; Ebenen Sn). Im 2:1-Addukt von Kaliumhydrogenphosphonat mit Phosphonsäure [15] und in der Benzolphosphonsäure [24] weist das H-O-P-O-H-Fragment mit Torsionswinkeln von $+17$ und -152° bzw. $+29$ und $+153^\circ$ je eine syn- und eine antiperiplanare Anordnung nebeneinander und somit eine zwar ebenfalls annähernd ebene, aber abweichende Konformation auf. Im Molekül der Selenigen Säure [25] sind die Säureprotonen mit entsprechenden Torsionswinkeln von -46 und -91° erheblich stärker aus der O-Se-O-Ebene herausgedreht.

Aufgrund unterschiedlicher Koordinationszahlen des Zentralatoms stimmen die P-H-Bindungslängen von Phosphonsäure und gasförmigem Phosphan mit 139 (Tab. 3a) bzw. 142 pm [26] nicht überein. Gegenüber Derivaten mit vierfach koordinierten Phosphoratom finden sich aber, soweit die Strukturen mit Neutronenbeugungsmethoden ermittelt wurden, kaum Abweichungen: Während JOHANSSON u. LINDQVIST [17] den P-H-Abstand im Anion des Lithiumhydrogenphosphonats zu 140 pm bestimmten, gibt LOOPSTRA für Calciumphosphinat einen Wert von 139 pm [7] an; in den Kationen von Phosphoniumbromid [27] und -iodid [28] beträgt die P-H-Bindungslänge 139 pm.

In Tab. 4 sind P=O-, P-O- und O...O-Abstände aus den Kristallstrukturen von Phosphonsäure und ausgewählten organischen Derivaten, von Difluorphosphanoxid, von Phosphorsäure sowie von Triphenylphosphanoxid und einigen seiner charakteristischen Addukte zusammengestellt. Entsprechend den von CORBRIDGE [35] formulierten Regeln hat die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen einen kaum merklichen Einfluß auf die Länge der P=O-Bindung; lediglich im Falle einer sehr kurzen Brücke, wie sie beim protonierten Triphenylphosphanoxid auftritt, ist eine geringfügige Verlängerung zu verzeichnen. Säurehalogenide des Phosphors wie z. B. Difluorphosphanoxid weisen hingegen durchgehend kürzere P=O-Abstände auf [16]. Die praktisch vollständige Überein-

Tabelle 4 P=O- und P—O-Bindungslängen sowie O...O-Abstände aus den Wasserstoffbrücken (pm) der Phosphonsäure im Vergleich mit Parametern ähnlicher Verbindungen.

Die Strukturen wurden sowohl mittels Neutronen- (NB) als auch Röntgenbeugung (RB) bestimmt; in Klammern ist die jeweilige Meßtemperatur aufgeführt. Der Übersichtlichkeit halber haben wir bei den α,ω -Alkanbis(phosphonsäuren) [13b] und aus der großen Zahl der Addukte des Triphenylphosphanoxids mit Protonensäuren oder mit anderen prototropen Verbindungen [13b] nur charakteristische Vertreter ausgewählt.

Verbindung	Methode	P=O	P—O	O...O	Lit.
H—P(O)(OH) ₂	NB (15 K)	150,8(3)	154,9(3)	258,0(3)	—
			155,3(3)	256,1(5)	
			149,7(3)	255,2(4)	
			155,1(3)	259,5(3)	
H ₅ C ₆ —P(O)(OH) ₂	RB (293 K)	149,6(4)	155,0(4)	260,8(5)	[24]
			153,9(3)	255,4(6)	
[—CH ₂ —P(O)(OH) ₂] ₂	RB (293 K)	150,1(2)	154,3(2)	254,3(3)	[29]
			155,3(2)	252,7(2)	
H—P(O)F ₂	RB (158 K)	143,5(6)	—	—	[16]
P(O)(OH) ₃	NB (293 K)	149,4(4)	154,7(2)	256,8(4)	[30]
			154,7(3)	258,4(4)	
			155,1(4)	284,9(3) ^{a)} 309,5(4) ^{a)}	
P(O)(—C ₆ H ₅) ₃ ^{b)}	RB (100 K)	149,1(2)	—	—	[31]
{[P(O)(—C ₆ H ₅) ₃] ₂ H} [⊕] [ClO ₄] [⊖]	RB (153 K)	151,9(2) ^{c)}	153,3(2) ^{c)}	241,5(2) ^{c)}	[32]
P(O)(—C ₆ H ₅) ₃ · HOOC—CCl ₃	RB (293 K)	150,1(2)	—	249,6(3)	[33]
P(O)(—C ₆ H ₅) ₃ · HO—C(H)(—C ₆ H ₅) ₂	RB (293 K)	148,2(4)	—	267,2(5)	[34]

a) O—H...O(H)-Brücke; b) orthorhombische Form; c) fast symmetrische Wasserstoffbrücke

stimmung bei den P—O- bzw. P=O-Bindungen von Phosphon- und Phosphorsäure einerseits (Tab. 4) sowie bei den weiter oben diskutierten P—H-Bindungen von Phosphonsäure und Calciumphosphinat Ca(O₂PH₂)₂ andererseits läßt darauf schließen, daß die formale Oxydationsstufe praktisch keinen Einfluß auf den Radius des Phosphoratoms hat.

Kristallstruktur

In einer Übersicht [35] stellt CORBRIDGE fest, daß in nahezu allen Verbindungen des Phosphors mit einer >P(O)OH - oder —P(O)(OH)_2 -Gruppierung Wasserstoff-Brückenbindungen auftreten, wobei in der Regel das Phosphoryl-Fragment die Rolle des Akzeptors übernimmt. In der Kristallstruktur der Phosphorsäure (Abb. 2) geht von den Hydroxyl-Gruppen $\text{O}n1\text{—H}n1$ und $\text{O}n2\text{—H}n2$ je eine intermolekulare Bindung aus, die an der Phosphoryl-Einheit eines Nachbarmoleküls derselben bzw. der anderen Sorte n endet, so daß jedes Teilchen mit insgesamt vier anderen unmittelbar verknüpft ist (vgl. Abb. 1). Die lokale, angenäherte Spiegelsymmetrie setzt sich mit zum Teil zunehmenden Abweichungen

jeweils über die Wasserstoff-Brückenbindungen hinweg bis zu den Hydroxyl- bzw. Phosphoryl-Sauerstoffatomen der Nachbarmoleküle fort (Abb. 1, 2; Tab. 3f). Dort aber muß sie enden, da zum einen die Spiegelebenen zweier Wasserstoffverbrückter Teilchen nicht zur Deckung gebracht werden können und zum anderen eine zweite Spiegelebene im Molekül fehlt.

Auch hinsichtlich der intermolekularen Bindungslängen und -winkel (Tab. 3b, d) weichen die beiden unabhängigen Moleküle kaum voneinander ab. Lediglich der Winkel $\text{P}2=\text{O}23\cdots\text{H}12(\text{c})^2$ fällt mit 139° deutlich aus dem Bereich von 127° der übrigen $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}$ -Werte heraus; hiermit korreliert unmittelbar eine Differenz von ebenfalls über 10° bei den $\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}$ -Winkeln.

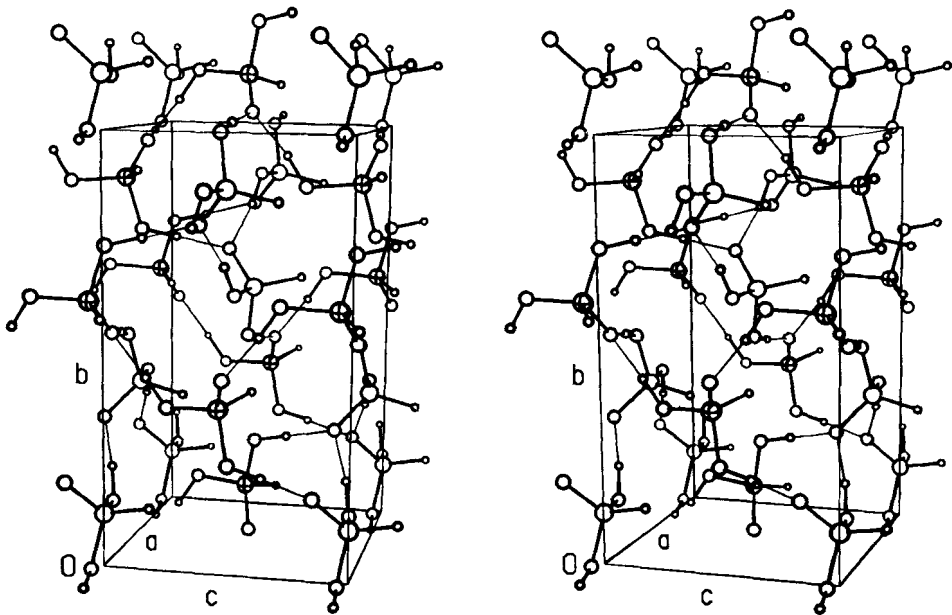


Abb. 2 Kugel-Stab-Modell der Kristallstruktur.

Die Kugelradien wurden willkürlich festgelegt [21e]; das Phosphoratom P2 ist zusätzlich mit einem Kreuz gekennzeichnet. Zur Verdeutlichung der annähernd kubisch dichtesten Anordnung sind insgesamt 23 Moleküle dargestellt.

Die zu 255 bis 260 pm ermittelten $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände in den Wasserstoffbrücken (Tab. 3b) liegen deutlich außerhalb des Bereiches unter 250 pm, der von CORBRIDGE [35] als „kurz“ bewertet wird. Es überrascht daher nicht, daß die Brücken bei mittleren $\text{O}-\text{H}$ - und $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abständen von 101 bzw. 157 pm sehr unsymmetrisch sind. EMSLEY u. Mitarb. [36] bezeichnen allgemein $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ -Wasserstoff-Brückenbindungen dann als „stark“, wenn die Differenz zwischen dem beobachteten Abstand $\text{A}\cdots\text{B}$ und dem zugehörigen van-der-Waals-Kontakt zwischen 25 und 50 pm liegt; größere Abstände ordnen sie als „schwache“, kleinere als

²⁾ Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome ist in Tab. 3 erläutert.

„sehr starke“ Brücken ein. Mit Werten zwischen 255 und 260 pm (Tab. 3b) unterschreiten die O··O-Abstände der Phosphonsäure den zweifachen van-der-Waals-Radius des Sauerstoffatoms (300 pm [37]) um 40 bis 45 pm und sind deshalb den „starken“ Brückenbindungen zuzurechnen.

WELLS ([38], S. 367) klassifiziert die Wasserstoff-Brückenbindungssysteme in den kristallinen Sauerstoffsäuren H_xXO_n und den Anionen saurer Salze $H_x(XO_n)_y^{q-}$ anhand des Verhältnisses $H:XO_n = x:y$. Die Anzahl der von einem Säurerest XO_n ausgehenden Wasserstoffbrücken, die Konnektivität p des Gerüsts, ist stets das Zweifache dieses Verhältnisses ($p = 2x/y$). Im allgemeinen, d. h. bei Quotienten $x/y > 1/2$, ist allerdings nicht eindeutig bestimmt, ob die Säurereste zu inselartigen Strukturen, Ketten, Schichten oder Raumnetzen verbrückt sind.

Im Fall der Phosphonsäure (Abb. 1) ist ein Wasserstoffatom unmittelbar an Phosphor gebunden und steht zur Ausbildung von Brückenbindungen nicht zur Verfügung. Deshalb nimmt der Parameter p wie bei der Schwefel- und Selensäure ([38], S. 373), dem Kalium- [39] und Calcium-dihydrogenphosphat [40], der Selenigen Säure [25] sowie der Benzolphosphon- [24] und der Benzolaronsäure [41] den Wert 4 an. Bei den Verbindungen, deren Säurerest wie in der Phosphonsäure nur drei Sauerstoffatome enthält, muß eines davon, und zwar wie erwartet [35] stets das in der E=O-Gruppe (E = P, As, Se), als zweifacher Brückenkopf fungieren.

Nach WELLS ([38], S. 65) sind bei vierfach verknüpften Knoten alle Stufen der Vernetzung möglich. Während die Selenige Säure und die genannten elementorganischen Derivate ebenso wie die Schwefel- und Selensäure nur zweidimensional vernetzt sind, bildet die Phosphonsäure (Abb. 2, 3) wie die zitierten Dihydrogenphosphate ein Raumnetz. Im Unterschied zu einem diamantartigen Netz mit einheitlichen Maschen aus sechs Knoten, wie es von den Anionen des Kaliumdihydrogenphosphats aufgebaut wird ([39]; vgl. auch [38], S. 126), hat im Raumnetz der Phosphonsäure jedes Molekül, unabhängig vom Index des Zentralatoms, Anteil an zwei Maschen aus je vier sowie an vier Maschen aus je acht Knoten (Abb. 4). Das von CORBRIDGE [42] in seiner Monographie wiedergegebene Schema enthält Maschen aus nur zwei Knoten und ist deshalb unzutreffend.

Weitere Beispiele für diese Topologie sind uns weder von Sauerstoffsäuren und sauren Salzen noch von den hinsichtlich des Verknüpfungsgrads der Knoten vergleichbaren Elementstrukturen aus der 14. Gruppe sowie von den Modifikationen des Siliciumdioxids und des Eisens bekannt. Zwar enthält auch das Raumnetz des Coesits Maschen aus vier und acht Knoten ([38], S. 1005), dort sind aber benachbarte viergliedrige Ringe über Paare von Knoten zu „kurbelwellenartig“ gefalteten Bändern verknüpft [43]. Im Gerüst der Phosphonsäure (Abb. 4) haben benachbarte viergliedrige Ringe stets nur einen Knoten gemeinsam.

Im Gegensatz zur komplizierten Verknüpfung steht die recht einfach als mäßig verzerrte, kubisch dichteste Anordnung zu beschreibende Packung der Moleküle (Abb. 2, 3). Das Bestreben zur Ausbildung von vier Wasserstoffbrücken pro Molekül führt nicht zum Aufbau einer offenen Kristallstruktur wie z. B. beim Eis; vielmehr dürften die Erweiterung der asymmetrischen Einheit auf zwei Moleküle sowie der

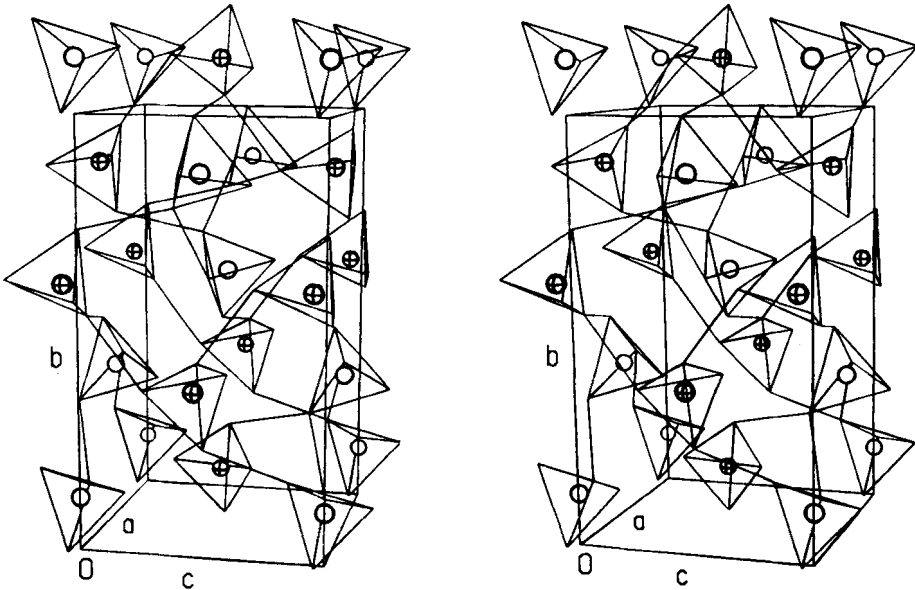


Abb. 3 Polyedermodell der Kristallstruktur.

Die Moleküle werden als angenäherte, von jeweils drei Sauerstoffatomen und einem Wasserstoffatom aufgespannte Tetraeder, Wasserstoffbrücken durch gerade Verbindungslinien dargestellt [21e]. Jedem Tetraeder ist das zugehörige, entsprechend Abb. 2 gekennzeichnete Phosphoratom einbeschrieben.

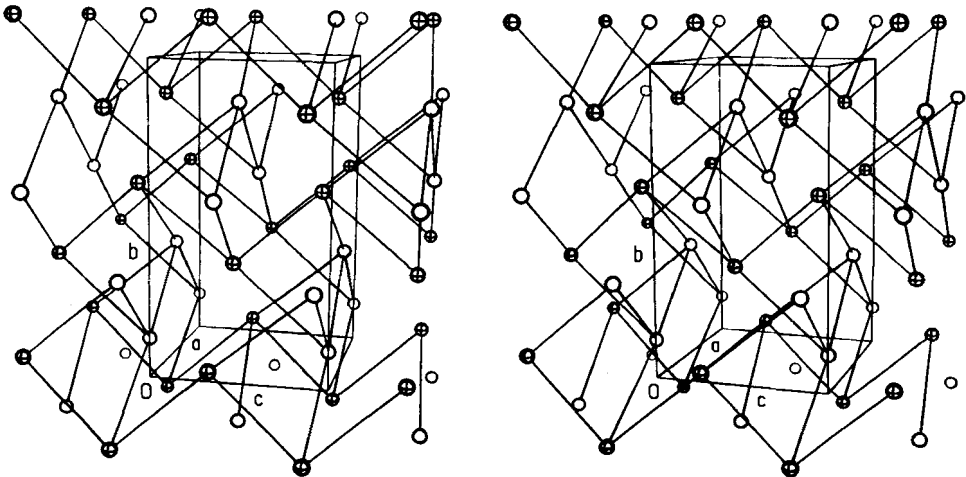


Abb. 4 Verknüpfungstopologie des Wasserstoffbrücken-Systems.

Der gegenüber Abb. 2 und 3 vergrößerte Ausschnitt aus der Kristallstruktur gibt nur die Phosphor- atome als Knoten des Raumnetzes wieder [21e]. Sie werden durch gerade Linien miteinander verbunden, wenn die zugehörigen Moleküle über eine Wasserstoff-Brückenbindung verknüpft sind.

Wegfall des Zwanges zu tetraedrisch ausgerichteten Bindungen den zur Aufrechterhaltung einer dichten Packung erforderlichen Spielraum bereitstellen.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Förderkennzeichen 03-BE1STU-0 gefördert. Die Berechnungen führten wir an den Anlagen VAX 8600 des Institutes Laue – Langevin, Grenoble sowie CRAY-2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durch.

Literatur

- [1] Vorausgehende Publikation: BECKER, G.; BECK, H. P.: Z. anorg. allg. Chem. **490** (1977) 77.
- [2] a) Deutscher Zentralausschuß für Chemie (Hrsg.): Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Band 2, Gruppe 1; Weinheim: Verlag Chemie 1976, S. 42; b) KLYNE, W.; PRELOG, V.: *Experientia* **16** (1960) 521.
- [3] BELL, R. P.: *The Proton in Chemistry*; London: Methuen & Co. 1959, S. 92f.
- [4] LIEBEN, A.: *Ann. Chim. Phys.*, 3. Ser. **63** (1861) 92.
- [5] SIMON, A.; FEHÉR, F.: Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 289.
- [6] CORBRIDGE, D. E. C.; LOWE, E. J.: *J. Chem. Soc.* **1954**, 493.
- [7] LOOPSTRA, B. O.: Dissertation, Univ. Amsterdam 1958.
- [8] SCHNÖCKEL, H.; SCHUNCK, S.: *Phosphorus Sulfur* **39** (1988) 89.
- [9] BECKER, G.; WESTERHAUSEN, M.: unveröffentlicht; vgl. auch BECKER, G.; BECKER, W.; KNEBL, R.; SCHMIDT, H.; WEEBER, U.; WESTERHAUSEN, M.: *Nova Acta Leopoldina, Neue Folge*, Nr. 264, **59** (1985) 55.
- [10] BECKER, G.; HARTMANN, H.-M.; SCHWARZ, W.: Z. anorg. allg. Chem. **577** (1989) 9.
- [11] BECKER, G.; WAGNER, C. T.: unveröffentlicht.
- [12] FURBERG, S.; LANDMARK, P.: *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 1505.
- [13] a) Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn; Fachinformationszentrum Karlsruhe; National Research Council of Canada (Hrsgg.): *Inorganic Crystal Structure Database*; Karlsruhe: Fachinformationszentrum Karlsruhe 11/1989; b) Cambridge Crystallographic Data Centre (Hrsg.): *Cambridge Crystallographic Data File*; Cambridge (GB): University of Cambridge, Chemical Laboratory 09/1988.
- [14] HAZELL, R. G.; HAZELL, A. C.; KRATOCHVÍL, B.: *Acta Crystallogr.* **B 38** (1982) 1267.
- [15] LOUB, J.; PAULUS, H.: *Acta Crystallogr.* **B 37** (1981) 2058.
- [16] BLAKE, A. J.; EBSWORTH, E. A. V.; WELCH, A. J.: *Acta Crystallogr.* **C 44** (1988) 949.
- [17] JOHANSSON, G. B.; LINDQVIST, O.: *Acta Crystallogr.* **B 32** (1976) 412.
- [18] KLEMENT, R. in BRAUER, G. (Hrsg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 1; Stuttgart: Enke 1975, S. 538.
- [19] a) HAHN, T. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*, Bd. A Space Group Symmetry, 2. Aufl.; Dordrecht (NL): Reidel 1984; b) IBERS, J. A.; HAMILTON, W. C. (Hrsgg.): *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV; Birmingham (GB): The Kynoch Press 1974, S. 47.
- [20] a) BLANK, H.; MAIER, B. (Hrsgg.): *Guide to Neutron Research Facilities*; Grenoble (F): Institut Max von Laue – Paul Langevin 1988; b) THOMAS, M.; STANSFIELD, R. F. D.; BERNERON, M.; FILHOL, A.; GREENWOOD, G.; JACOBÉ, J.; FELTIN, D.; MASON, S. A. in: CONVERT, P.; FORSYTH, J. B. (Hrsgg.): *Position-Sensitive Detection of Thermal Neutrons*; London: Academic Press 1983, S. 344; c) SEARS, V. F. in: SKÖLD, K.; PRICE, D. L. (Hrsgg.): *Methods of Experimental Physics*, Bd. 23 Neutron Scattering, Teil A; Orlando (USA): Academic Press 1986, S. 521; d) FILHOL, A.; THOMAS, M.; GREENWOOD, G.; BARTHÉLEMY, A. in: CONVERT, P.; FORSYTH, J. B. (Hrsgg.): *Position-Sensitive Detection of Thermal Neutrons*; London: Academic Press 1983, S. 351; WILKINSON, C.; KHAMIS, H. W., *ibid.*, S. 359.
- [21] a) STEWART, J. M. (Hrsg.): *The XRAY System — Version of 1976*, Technical Report TR-446; College Park (Maryland, USA): Computer Science Center, University of Maryland 1976;

- b) SHELDRIK, G. M.: SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination; Cambridge (GB) 1976; c) CROMER, D. T.; MANN, J. B.: Acta Crystallogr. **A 24** (1968) 321; STEWART, R. F.; DAVIDSON, E. R.; SIMPSON, W. T.: J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; d) HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; e) JOHNSON, C. K.: ORTEP-II: A FORTRAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (ORNL-5138); Oak Ridge (Tennessee, USA): Oak Ridge National Laboratory 1976.
- [22] OLOVSSON, I.; JÖNSSON, P.-G. in: SCHUSTER, P.; ZUNDEL, G.; SANDORFY, C. (Hrsgg.): The Hydrogen Bond, Bd. 2, Structure and spectroscopy; Amsterdam (NL); North-Holland 1976, S. 393.
- [23] ICHIKAWA, M.: Acta Crystallogr. **B 34** (1978) 2074.
- [24] WEAKLEY, T. J. R.: Acta Crystallogr. **B 32** (1976) 2889.
- [25] Röntgenbeugung: WELLS, A. F.; BAILEY, M.: J. Chem. Soc. **1949**, 1282; Neutronenbeugung: LARSEN, F. K.; LEHMANN, M. S.; SØTOFTE, I.: Acta Chem. Scand. **25** (1971) 1233.
- [26] FLUCK, E.: Fortschr. chem. Forsch. **35** (1973) 1.
- [27] SCHROEDER, L. W.; RUSH, J. J.: J. Chem. Phys. **54** (1971) 1968.
- [28] SEQUEIRA, A.; HAMILTON, W. C.: J. Chem. Phys. **47** (1967) 1818.
- [29] PETERSON, S. W.; GEBERT, E.; REIS, A. H., jr.; DRUYAN, M. E.; MASON, G. W.; PEPPARD, D. F.: J. Phys. Chem. **81** (1977) 466.
- [30] BLESSING, R. H.: Acta Crystallogr. **B 44** (1988) 334.
- [31] BROCK, C. P.; SCHWEIZER, W. B.; DUNITZ, J. D.: J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 6964.
- [32] ANTIPIIN, M. YU.; KALININ, A. E.; STRUCHKOV, YU. T.; MATROSOV, E. I.; KABACHNIK, M. I.: Kristallografiya **25** (1980) 514; Sov. Phys. Crystallogr. **25** (1980) 296.
- [33] GOLIČ, L.; KAUČIČ, V.: Crystal Struct. Commun. **5** (1976) 319.
- [34] LARIUCCI, C.; DE ALMEIDA SANTOS, R. H.; LECHAT, J. R.: Acta Crystallogr. **C 42** (1986) 1825.
- [35] CORBRIDGE, D. E. C.: Phosphorus, An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, 3. Aufl., Amsterdam: Elsevier 1985, S. 647.
- [36] EMSLEY, J.; JONES, D. J.; LUCAS, J.: Rev. Inorg. Chem. **3** (1981) 105.
- [37] HUHEEY, J. E.: Anorganische Chemie; Berlin: de Gruyter 1988, S. 278.
- [38] WELLS, A. F.: Structural Inorganic Chemistry, 5. Aufl.; Oxford: Clarendon Press 1984.
- [39] FRAZER, B. C.; PEPINSKY, R.: Acta Crystallogr. **6** (1953) 273.
- [40] DICKENS, B.; PRINCE, E.; SCHROEDER, L. W.; BROWN, W. E.: Acta Crystallogr. **B 29** (1973) 2057.
- [41] STRUCHKOV, YU. T.: Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1960**, 1962, zit. nach [13b], Ref.-Nr. 1576; SHIMADA, A.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **33** (1960) 301.
- [42] CORBRIDGE, D. E. C.: The Structural Chemistry of Phosphorus; Amsterdam: Elsevier 1974, S. 246.
- [43] ZOLTAI, T.; BUERGER, M. J.: Z. Kristallogr. **111** (1959) 129; GEISINGER, K. L.; SPACKMAN, M. A.; GIBBS, G. V.: J. Phys. Chem. **91** (1987) 3237.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1990.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. HANS-DIETER HAUSEN, Dr. OTTO MUNDT, Dr. WOLFGANG SCHWARZ und Dr. CLAUS THOMAS WAGNER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)

Dr. THOMAS VOGT, Institut Laue-Langevin, 156 X, F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)