NOTIZEN

**$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, ein saures
Phosphat mit zweidimensionaler
Al–O–P-Vernetzung**

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, an Acid Phosphate
with Two-Dimensional Al–O–P Linking

Rüdiger Kniep, Dietrich Mootz und
Axel Wilms

Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie der Universität Düsseldorf

Z. Naturforsch. **33b**, 1047–1048 (1978);
eingegangen am 12. Juni/17. Juli 1978

Acid Aluminium Phosphate, Crystal Structure

The crystal structure of aluminium-dihydrogenphosphate-monohydrogenphosphate-monohydrate contains macromolecular units

consisting of $\text{Al}(\text{O})_5(\text{H}_2\text{O})$ octahedra which share vertices with $\text{P}(\text{O})_2(\text{OH})_2$ and $\text{P}(\text{O})_3(\text{OH})$ tetrahedra. Neighbouring layers are linked by hydrogen bonds.

Das Teilsystem $\text{AlPO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ des quasiter-nären Oxidsystems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ enthält nach Literaturangaben [1–7] eine größere Zahl saurer Aluminiumorthophosphate, deren tatsächliche Vielfalt allerdings nicht widerspruchsfrei dargestellt wird. Die Charakterisierung der z.T. hygroskopischen Phasen ist dabei vorwiegend auf chemisch-analytische und thermoanalytische Untersuchungen beschränkt, die in günstigen Fällen zur Angabe der chemischen Zusammensetzung in Oxidschreibweise führen. Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß endgültige Sicherheit hinsichtlich Existenz und Identität saurer Aluminiumorthophosphate erst nach vollständiger Kristallstrukturanalyse gegeben ist. Dies gilt für die kristallinen Phasen des genannten Systems insbesondere deshalb, weil die entsprechenden wäßrigen Lösungen durch ihre ausgeprägte Neigung zur Bildung von Aggregationspolymeren [8] hohe Viskosität und damit schwer kontrollierbare Kristallisationseigen-

schaften aufweisen. Die Folgen sind geringere Ausbeuten, mehrphasige Produkte, Probleme bei der Trennung der kristallinen Phasen von der anhaftenden Mutterlauge und z.T. sehr lange Kristallisationsdauern. Enge strukturelle Beziehungen zwischen den in wäßrigen Lösungen gebildeten Aggregationspolymeren und den aus diesen Lösungen gewachsenen kristallinen Phasen sind zu erwarten.

Nach $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [9] liegt nunmehr mit $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ die zweite Kristallstrukturanalyse eines sauren Aluminiumorthophosphates vor. Kristalle von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ werden in Form sechseckiger Platten bis zu einer Größe von ca. 1 mm durch Einengen phosphorsaurer Aluminiumphosphatlösungen ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:3$) bei 110 °C innerhalb eines Zeitraumes von maximal 24 h erhalten. Die Phase ist schwach hygroskopisch und weist nach DTA- und TG-Messungen eine dreistufige Dehydratisierung im Temperaturbereich 150–500 °C auf.

Röntgenographische Einkristalluntersuchungen wurden an in Glaskapillaren eingeschmolzenen Kristallen durchgeführt: $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$: monoklin $\text{P}2_1/c$; $a = 7,897(2)$, $b = 9,216(2)$, $c = 9,347(2)$ Å; $\beta = 110,76(2)^\circ$; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 2,48$, $D_{\text{exp.}} = 2,52 \text{ g cm}^{-3}$. Zur Strukturbestimmung wurden 2452 symmetrieunabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, Vierkreisdiffraktometer Syntex $\text{P}2_1$) vermessen; davon waren 2194 signifikant ($F_0 > 3\sigma_F$). Die Strukturanalyse erfolgte mit dem Programmsystem Syntex E-XTL. Der R-Wert konvergierte mit ani-

Abbildung. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$. Blickrichtung gegen die b -Achse. In der Projektion „oben“ liegende Koordinationsoktaeder und Tetraeder sind durch Schraffur hervorgehoben. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken gestrichelt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Kniep, Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf.

sotroper Behandlung der Schweratomparameter bei 3,3%.

Die Struktur (Abbildung) besteht aus isolierten $\text{Al}(\text{O})_5(\text{H}_2\text{O})$ -Oktaedern, die über gemeinsame Ecken mit $\text{P}(\text{O})_2(\text{OH})_2$ - und $\text{P}(\text{O})_3(\text{OH})$ -Tetraedern zu makromolekularen Schichtverbänden

parallel (100) verknüpft sind. Innerhalb der Schichten weist die Verknüpfung der Oktaeder über je zwei Tetraeder in Richtung der kristallographischen

c -Achse Verwandtschaft zum $\frac{1}{3}$ Bauelement von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [9] mit drei Tetraedern pro Oktaeder auf. Die weitere Verknüpfung in Richtung der kristallographischen b -Achse erfolgt ausschließlich über $\text{P}(\text{O})_3(\text{OH})$ -Tetraeder. Ein dreidimensionaler Strukturverband wird durch Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Schichten erzeugt.

Tab. I enthält die Lageparameter der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$. Die wichtigsten (gemittelten) Abstände und Winkel sind in Tab. II angegeben.

Tab. I. Lageparameter der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$. Das Al-Koordinationswasser wird von den Atomen O(1), H(1) und H(2) gebildet.

	x	y	z
Al	0,12926(6)	0,21528(5)	0,43476(5)
P(1)	—0,12883(5)	0,38072(4)	0,13255(4)
P(2)	0,37297(5)	0,39202(4)	0,26772(4)
O(1)	0,1529(2)	0,3969(1)	0,5449(1)
O(2)	—0,0344(2)	0,1543(1)	0,5229(1)
O(3)	—0,0713(2)	0,2860(1)	0,2740(1)
O(4)	0,2901(2)	0,2908(2)	0,3488(1)
O(5)	0,3316(2)	0,1410(1)	0,6006(1)
O(6)	0,1149(2)	0,0409(1)	0,3248(1)
O(7)	—0,3347(2)	0,3413(1)	0,0360(1)
O(8)	0,3339(2)	0,5544(2)	0,2927(2)
O(9)	0,5843(2)	0,3874(2)	0,3495(2)
H(1)	0,124(6)	0,403(5)	0,633(5)
H(2)	0,236(7)	0,435(6)	0,505(5)
H(3)	—0,406(6)	0,361(4)	0,064(4)
H(4)	0,243(6)	0,581(5)	0,234(5)
H(5)	0,614(6)	0,331(5)	0,413(5)

Tab. II. Wichtigste (gemittelte) Abstände (Å) und Winkel (°). (Entsprechende Werte für das Al-Koordinationswasser sind in Klammern angegeben.)

Al—O	1,878(1) [1,939(1)]	O—Al—O	90,5(1) [89,1(1)]
P—O	1,508(1)	O—P—O	112,9(1)
P—OH	1,577(2)	HO—P—O	109,9(1)
O—H	0,75(5) [0,83(5)]	HO—P—OH	100,7(1)
H....O	2,23(5) [2,02(5)]	O—H....H	153(4) [155(5)]
		H—O—H	102(4)

Von der in der Literatur beschriebenen Vielfalt saurer Aluminiumorthophosphate [1–7] existiert nach unseren Untersuchungen neben $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ und $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ sicher noch mindestens eine weitere Phase mit der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Die Kristallstrukturanalyse wird zur Zeit durchgeführt.

Dem Land Nordrhein-Westfalen danken wir für die Unterstützung durch Forschungsbeihilfen.

- [1] J. C. Brosheer, F. A. Lenfesty und J. F. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5951 (1954).
- [2] R. F. Jameson und J. E. Salmon, J. Chem. Soc. **1954**, 4013.
- [3] H. Guerin und R. Martin, C. R. Acad. Sci. **234**, 1799 (1952).
- [4] F. d'Yvoire, Bull. Soc. Chim. Fr. **1961**, 2277.
- [5] E. Zirngiebl, Dissertation Univ. Erlangen 1957.
- [6] V. M. Medvedeva, A. A. Medvedev und I. V. Tana-

- naev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **1**(2), 211 (1965).
- [7] N. N. Sveshnikova, Zh. Neorg. Khim. SSSR **2**, 477 (1960).
- [8] C. F. Callis, J. R. van Wazer und P. G. Arvan, Chem. Rev. **54**, 777 (1954).
- [9] R. Kniep und M. Steffen, Angew. Chem. **4**, 286 (1978).