

bles for X-ray Crystallography, Vol. II, p. 104. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, Table 3.3.2 C. Birmingham: Kynoch Press.
 JAMES, R. W. (1950). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 181. London: Bell & Sons.
 McCULLOUGH, J. D. & TRUEBLOOD, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 507.

MCGUIRE, T. R. & SHAFER, M. W. (1964). *J. appl. Phys.* **35**, 984.
 MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1967). *Quart. Rev. Chem. Soc. Lond.* **21**, 109, insbesondere S. 121.
 PAULING, L. (1937). *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1132.
 SCHOMAKER, V., WASER, J., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 SMITH, D. K. & NEWKIRK, H. W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 983.

Acta Cryst. (1969). B25, 1110

Zur Phasentransformation des Kaliumpolyphosphates (KPO_3)_x

VON K. H. JOST UND H. J. SCHULZE

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, 1199 Berlin, Rudower Chaussee, Deutschland

(Eingegangen am 10. April 1968)

The mechanism of phase transformation of potassium polyphosphate has been investigated by Weissenberg photographs at high crystal temperature. A new additional transformation has been observed at 275°C.

Einleitung

Zur röntgenographischen Untersuchung von Phasentransformationen und anderen Reaktionen wird meistens mit Pulver-Präparaten gearbeitet. Will man jedoch Auskunft über den Reaktionsmechanismus erhalten, muss man Einkristalle verwenden.

Falls die Kristallstrukturen von Ausgangssubstanz und Reaktionsprodukt bekannt sind, gibt es zwei Möglichkeiten für Einkristalluntersuchungen dieser Art. Begnügt man sich mit indirekten Aussagen über den Mechanismus, reicht es aus, die kristallographische Orientierungsbeziehung des Reaktionsproduktes zu einem Einkristall der Ausgangssubstanz zu bestimmen.

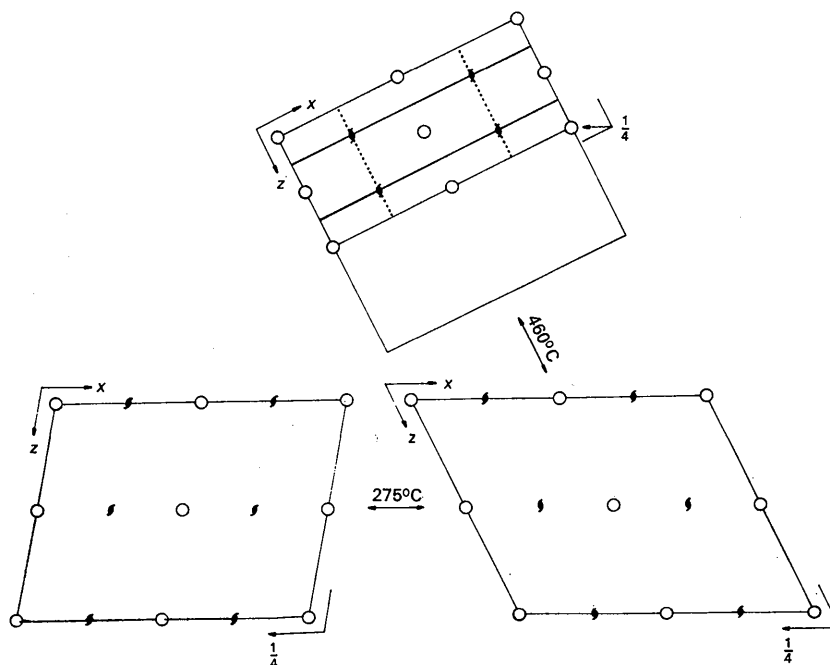


Fig. 1. Zusammenhang der Elementarzellen der drei Modifikationen des KPO_3 : Die z-Achse ändert bei 275°C und die x-Achse bei 460°C ihre Richtung. Bei 460°C ändert sich ausserdem die Raumgruppe von $P2_1/a$ unter Symmetriehöherung in $Pbnm$. Die y-Achse verläuft bei allen Modifikationen senkrecht zur Zeichenebene und behält ihre Länge bei.

Aus dieser Beziehung und den Kristallstrukturen bei der Substanzen erhält man oft schon plausible Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist natürlich, dass eine Orientierungsbeziehung besteht. Will man zu experimentell gesicherten Vorstellungen vom Mechanismus einer Reaktion kommen, so muss man zusätzlich zur Orientierungsbeziehung die Änderungen in der Kristallstruktur der Ausgangssubstanz bei Annäherung an den Einsatzzpunkt der Reaktion verfolgen. Da zu

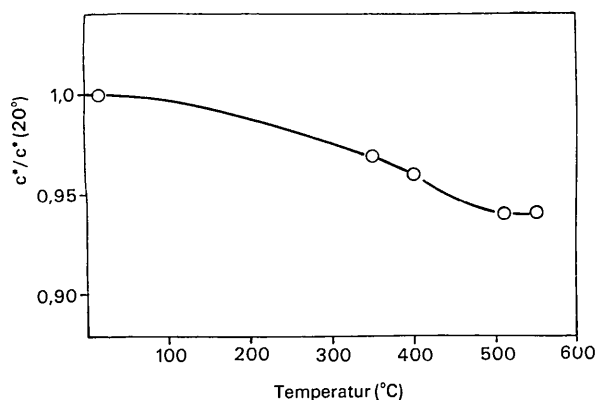


Fig. 2. Verkürzung der (auf das Achsensystem des KPO_3 -Tief bezogenen) c^* -Achse des reziproken Gitters mit der Temperatur. Die anderen reziproken Achsen des KPO_3 -Tief bleiben in Richtung und Länge erhalten.

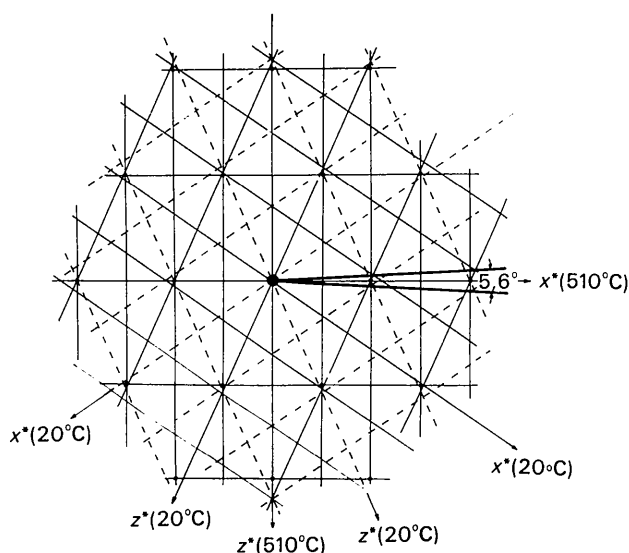


Fig. 3. Zusammenhang der reziproken Gitter des KPO_3 -H und der Zwillingsorientierungen des KPO_3 -T: Die den Winkel von $5,6^\circ$ einschliessenden reziproken Gittergeraden entsprechen den reziproken Gittergeraden der Fig. 4 (20° -Aufnahme). Der Winkel verkleinert sich mit der Temperatur und ist am Umwandlungspunkt (460°) Null. In den reziproken Gittern des KPO_3 -T sind die Geraden mit h =ungerade weggelassen, beim KPO_3 -H sind nur den durch Punkte gekennzeichneten Stellen Reflexe zugeordnet.

erwarten ist, dass diese so verlaufen, dass die Atome für die Reaktion günstige Positionen und Schwingungsformen erreichen, sollte es möglich sein, daraus auf den Mechanismus der Reaktion zu schliessen. Das Bestehen einer Orientierungsbeziehung ist bei diesem Verfahren nicht unbedingt erforderlich, da man aus der Tendenz der Strukturänderungen der Ausgangssubstanz auf den Mechanismus der Reaktion extrapolieren kann.

Zur Untersuchung eines Reaktionsmechanismus nach der letzteren Methode wurde die bei 460° erfolgende Phasentransformation des Kaliumphosphates KPO_3 gewählt. Diese Substanz erschien aus mehreren Gründen dafür gut geeignet zu sein.

1. Im KPO_3 finden bei etwa 460° und 650° zwei schnell ablaufende, reversible Transformationen statt (Amadori, 1913; Boullé, 1936; Boullé & Jary, 1953; Thilo & Dostál, 1959).

2. Einkristalle bleiben dabei erhalten (Liebau, private Mitteilung).

3. Die Struktur der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation ist bekannt (Jost, 1963); es ist ein Polyphosphat, $(KPO_3)_x$, d.h. es enthält lange Kettenanionen aus PO_4 -Tetraedern.

Da die Transformationen reversibel und schnell erfolgen, war zu erwarten, dass auch die anderen Modifikationen Polyphosphate sind.

Voruntersuchungen

Zunächst wurde die Orientierungsbeziehung der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation, KPO_3 -Tief (KPO_3 -T), zu der bei 460° entstehenden Modifikation, KPO_3 -Hoch (KPO_3 -H), mit Hilfe von Weissenberg- und Schwenkaufnahmen bei verschiedenen Kristalltemperaturen bestimmt (Mikrothermostat, Jost & Schulze, 1967). Dabei stellte sich heraus, dass bei 275° die $h1l$ -Reflexe mit h =ungerade von Punkten mit ganzzahligem l auf Punkte mit $l=(2n+1)/2$ springen. Demnach bildet sich bei dieser Temperatur eine weitere Modifikation, KPO_3 -Zwischen (KPO_3 -Z), die sich nach entsprechender Achsenwahl ebenfalls durch die Raumgruppe $P2_1/a$ beschreiben lässt. Diese Transformation wurde nachträglich auch durch Differentialthermoanalyse bestätigt. Die Transformation bei 650° wurde noch nicht untersucht.

Auf Fig. 1 sind die Beziehungen zwischen den Elementarzellen der drei Modifikationen in der richtigen relativen Orientierung dargestellt. Die y -Achsen verlaufen bei allen Modifikationen parallel. Für das KPO_3 -H kommen auf Grund der Auslöschungen zwei Raumgruppen in Frage, die in Tabelle 1 angegebene ist mit dem Ergebnis der Strukturanalyse verträglich. Folgende Gitterkonstanten wurden gefunden:

Alle Gitterkonstanten sind unter Benutzung der Wellenlänge $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$ berechnet.

Verfolgt man die Änderung der reziproken Gitterkonstanten des KPO_3 -T als Funktion der Temperatur, wobei in den anderen Modifikationen die dem Achsen-

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Raumgruppen der KPO₃-Modifikationen

20°C (KPO ₃ -Tief)	
$a = (14.02 \pm 0.03) \text{ \AA}$	$V = (641 \pm 2) \text{ \AA}^3$
$b = (4.54 \pm 0.01)$	$D_x = (2.45 \pm 0.01) \text{ g.cm}^{-3}$
$c = (10.28 \pm 0.02)$	Raumgruppe: $P2_1/a (C_{2h}^5)$
$\beta = 101.5 \pm 0.2^\circ$	8 KPO ₃ pro Zelle
400°C (KPO ₃ -Zwischen)	
$a = (14.02 \pm 0.03) \text{ \AA}$	$V = (665 \pm 2) \text{ \AA}^3$
$b = (4.54 \pm 0.01)$	$D_x = (2.36 \pm 0.01) \text{ g.cm}^{-3}$
$c = (11.56 \pm 0.02)$	Raumgruppe: $P2_1/a (C_{2h}^5)$
$\beta = 64.7 \pm 0.1^\circ$	8 KPO ₃ pro Zelle
510°C (KPO ₃ -Hoch)	
$a = (12.80 \pm 0.03) \text{ \AA}$	$V = (342 \pm 1) \text{ \AA}^3$
$b = (4.54 \pm 0.01)$	$D_x = (2.29 \pm 0.01) \text{ g.cm}^{-3}$
$c = (5.89 \pm 0.01)$	Raumgruppe: $Pbnm (V_h^{16})$
	4 KPO ₃ pro Zelle

system des KPO₃-T entsprechenden Richtungen einzusetzen sind, zeigt sich, dass a^* und b^* im Rahmen der Fehlergrenzen konstant bleiben und nur c^* sich ändert (Fig. 2). Bei der Transformation Hoch \rightarrow Zwischen bilden sich Zwillinge. Die Beziehung zwischen den reziproken Gittern des KPO₃-H und denen der Zwillinge des KPO₃-Z bzw. KPO₃-T ist für die Ebene ($h0l$) in Fig. 3 dargestellt. In dieser Ebene fallen die reziproken Gitterpunkte von KPO₃-T und KPO₃-Z zusammen, was in der Ebene ($h1l$) nur für die Punkte mit $h = \text{gerade}$ gilt.

Beim Erwärmen verdrehen sich die reziproken Gitter der Zwillinge infolge der Änderung von c_{Tief}^* (Fig. 2) gegeneinander kontinuierlich so, dass der in Fig. 3 eingetragene Winkel von 5.6° bei 20°C auf 0° am Transformationspunkt zurückgeht. Ausserdem fallen am Umwandlungspunkt je zwei, in Fig. 3 nahezu zusammenfallende reziproke Gitterpunkte der beiden Zwill-

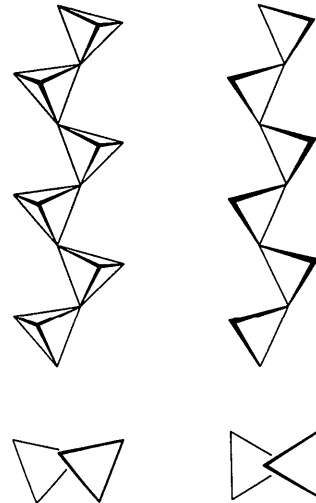


Fig. 5. Die Anionenkette des (KPO₃)_x in der Tief-Modifikation (links) und der Hoch-Modifikation (rechts). Projektionen parallel und senkrecht zur Kettenrichtung.

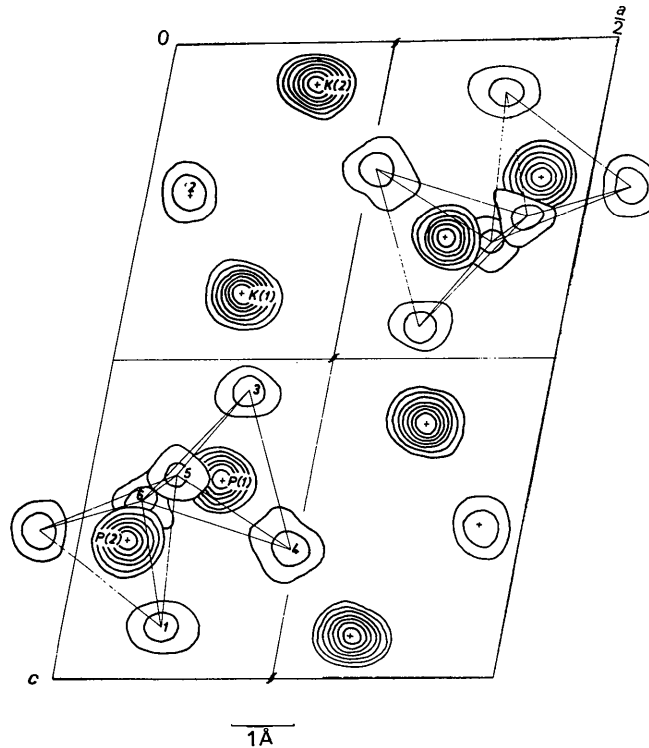


Fig. 6. Elektronendichteverteilung von KPO₃-T bei 20°C , zusammengesetzt aus genäherten Teilprojektionen.

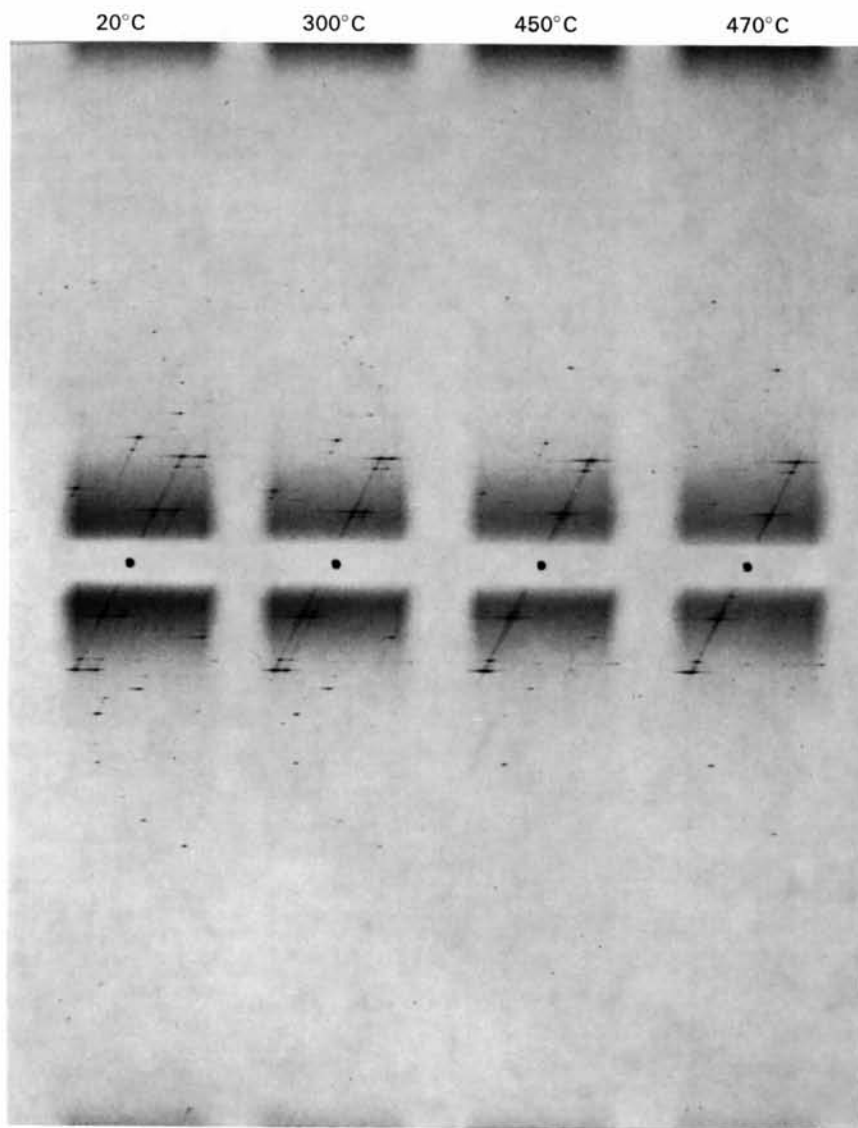


Fig. 4. Zur Umwandlung bei 460°C : Weissenberg-Aufnahmen eines Zwillingskristalls (40° Schwenkbereich) der $h0l$ -Ebene in der Umgebung der Spiegelenebene m des $\text{KPO}_3\text{-H}$ (vgl. Fig. 11). Von links nach rechts: 20°C , 300°C , 450°C , 470°C Kristalltemperatur. Unterhalb 460°C besteht der Kristall aus zwei symmetrisch zu m liegenden Zwillingsorientierungen, die oberhalb 460°C zu einer einzigen zusammenfallen.

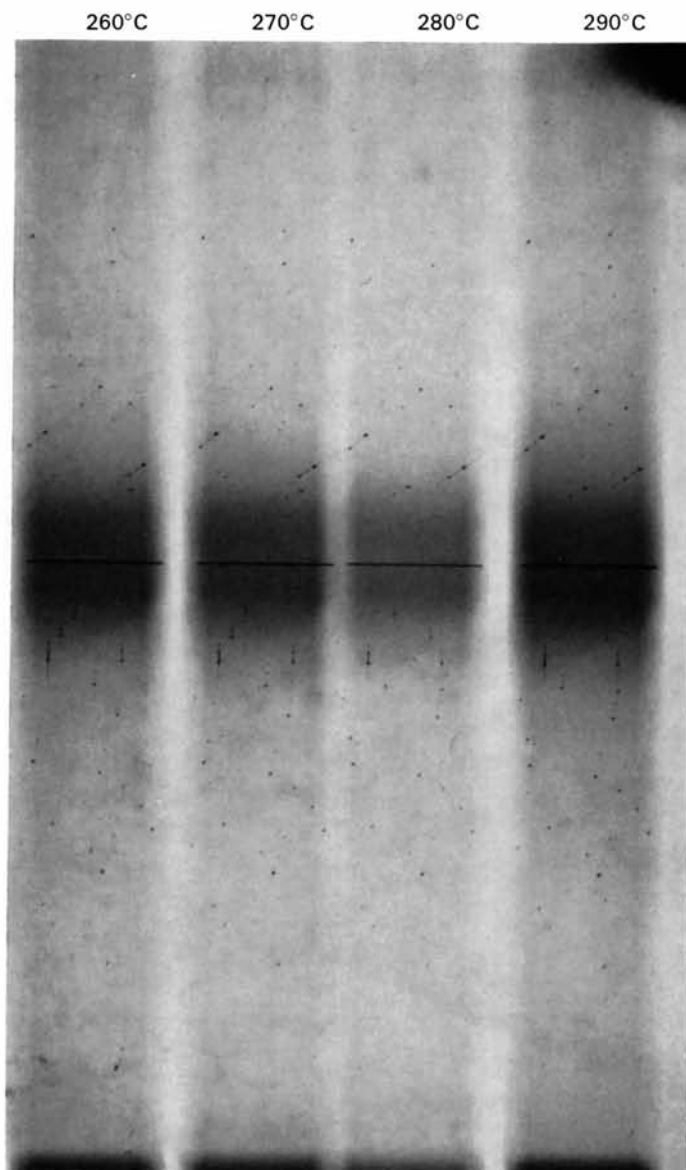


Fig. 10. Zur Umwandlung bei 275°C: Weissenberg-Aufnahmen (35° Schwenkbereich) der $h1l$ -Ebene. Von links nach rechts: 260°C, 270°C, 280°C, 290°C Kristalltemperatur. Das reziproke Gitter ändert sich zwischen 270°C und 280°C sprunghaft. Es verschwinden die Reflexe mit h =ungerade. Dafür treten andere Reflexe auf, wobei ein neues Achsensystem entsteht.

lingsorientierungen zu einem reziproken Gitterpunkt des KPO_3-H zusammen, während die übrigen verschwinden. Fig. 4 zeigt dieses Verhalten an Hand einer Reihe von Originalaufnahmen in der Nähe des Transformationspunktes. Aus diesen Aufnahmen erkennt man ausserdem, dass offenbar keine Verzwillung in sehr feinen Bereichen vorliegt, da sonst zu erwarten wäre, dass die Reflexe der beiden Zwillinge gleiche Intensität hätten. Dieser Befund erklärt auch, wieso

es möglich ist, Einkristalle von KPO_3-T zu finden, obwohl diese Modifikation aus KPO_3-H entsteht.

Intensitätsdaten

Die für die Strukturbestimmung der verschiedenen Modifikationen benutzten Intensitätsdaten wurden aus Weissenbergaufnahmen der Schichten $h0l$ und $h1l$ desselben Kristalls gewonnen. Nur die Intensitätsdaten der $hk0$ -Reflexe des KPO_3-H stammen von einem anderen Kristall. Alle Aufnahmen wurden mit unge-

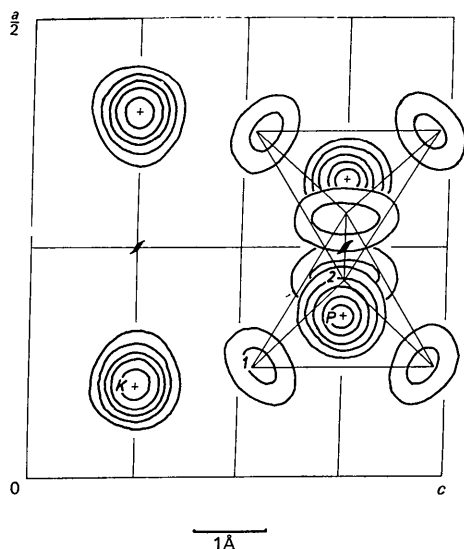


Fig. 7. Elektronendichteverteilung von KPO_3-H bei $510^\circ C$, zusammengesetzt aus genäherten Teilprojektionen.

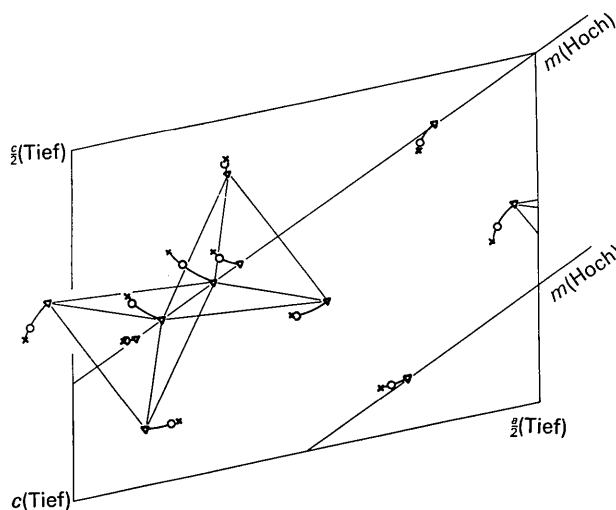


Fig. 8. Die Änderung der Atomlagen mit der Temperatur: $\times 20^\circ C$, $\circ 400^\circ C$, $\Delta 510^\circ C$. Die gezeichneten Tetraeder beziehen sich auf $510^\circ C$, Projektion längs y .

Tabelle 2. Atomkoordinaten, Standardabweichungen und isotrope Temperaturfaktoren: KPO_3-T , $20^\circ C$

	x	y	z	σ_x (Å)	σ_y (Å)	σ_z (Å)	B (Å ²)
K(1)	0,1301	0,7659	0,3977	0,0038	0,0108	0,0038	2,507
K(2)	0,1709	0,2242	0,0663	0,0038	0,0111	0,0038	2,530
P(1)	0,1532	0,2045	0,6898	0,0042	0,0128	0,0042	2,237
P(2)	0,0549	0,7068	0,7846	0,0043	0,0128	0,0042	2,286
O(1)	0,1158	0,7226	0,9172	0,0128	0,0313	0,0128	2,801
O(2)	0,0500	0,2307	0,2406	0,0137	0,0331	0,0137	3,058
O(3)	0,1663	0,2869	0,5554	0,0124	0,0314	0,0124	2,592
O(4)	0,2364	0,2250	0,8000	0,0118	0,0300	0,0118	2,377
O(5)	0,1047	0,8678	0,6782	0,0124	0,0312	0,0124	2,581
O(6)	0,0611	0,3705	0,7276	0,0119	0,0306	0,0118	2,391

Tabelle 3. Atomkoordinaten, Standardabweichungen und isotrope Temperaturfaktoren: KPO_3-Z , $400^\circ C$

	x	y	z	σ_x (Å)	σ_y (Å)	σ_z (Å)	B (Å ²)
K(1)	0,9223	0,7342	0,4081	0,0064	0,0132	0,0061	5,384
K(2)	0,1264	0,2852	0,0684	0,0060	0,0128	0,0058	5,078
P(1)	0,8094	0,1857	0,6997	0,0056	0,0138	0,0054	3,855
P(2)	0,6625	0,6962	0,7862	0,0055	0,0136	0,0053	3,739
O(1)	0,6491	0,7168	0,9179	0,0209	0,0379	0,0198	5,756
O(2)	0,9193	0,2656	0,2562	0,0222	0,0392	0,0209	6,089
O(3)	0,8838	0,2555	0,5653	0,0218	0,0389	0,0207	6,019
O(4)	0,8402	0,2206	0,8028	0,0188	0,0356	0,0178	5,170
O(5)	0,7712	0,8750	0,6975	0,0210	0,0380	0,0198	5,779
O(6)	0,6984	0,3698	0,7372	0,0204	0,0374	0,0194	5,627

filterter Cu-Strahlung angefertigt. Die Intensitäten wurden auf Absorption korrigiert ($\mu_{20^\circ} = 176 \text{ cm}^{-1}$), indem der rechteckige Querschnitt senkrecht zur Dreh-

achse von 0,06mm, 0,07 mm in 56 Felder unterteilt wurde. Die Anzahl der erfassten kristallographisch verschiedenen Reflexe, die Aufnahmetemperaturen und

Tabelle 4. Atomkoordinaten, Standardabweichungen und isotrope Temperaturfaktoren: KPO₃-H, 510°C

	x	y	z	σ_x (Å)	σ_y (Å)	σ_z (Å)	B (Å ²)
K	0,1018	0,2753	0,2500	0,0076	0,0093	—	7,912
P	0,1774	0,8184	0,7500	0,0054	0,0068	—	4,710
O(1)	0,1203	0,7504	0,5381	0,0524	0,0596	0,0888	14,852
O(2)	0,2138	0,1450	0,7500	0,0214	0,0260	—	7,674

Tabelle 5. |F_o|- und F_c-Werte des KPO₃-T bei 20°C

hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c	hkl	F _o	F _c
2 1 1	16.4	-4.9	0 3	19.8	-20.7	10 0 5	-	-1.9	4 0 8	9.4	2 0 12	15.1	-14.4	4 1 1	9.8	10.5	
1 1 1	13.4	-13.4	1 0 1	17.0	-17.0	1 0 1	17.0	-17.0	1 0 1	17.0	-17.0	1 0 1	17.0	-17.0	1 0 1	17.0	-17.0
1 1 0	11.7	-12.3	1 0 2	15.6	-15.6	1 0 2	15.6	-15.6	1 0 2	15.6	-15.6	1 0 2	15.6	-15.6	1 0 2	15.6	-15.6
1 0 1	75.6	-75.6	1 0 3	101.6	-101.6	1 0 3	101.6	-101.6	1 0 3	101.6	-101.6	1 0 3	101.6	-101.6	1 0 3	101.6	-101.6
1 0 2	-	-4.6	1 0 4	88.9	96.0	1 0 4	88.9	96.0	1 0 4	88.9	96.0	1 0 4	88.9	96.0	1 0 4	88.9	96.0
1 0 3	-	-4.6	1 0 5	46.4	51.2	1 0 5	46.4	51.2	1 0 5	46.4	51.2	1 0 5	46.4	51.2	1 0 5	46.4	51.2
1 0 4	12.5	10.3	1 0 6	182.2	-108.3	1 0 6	182.2	-108.3	1 0 6	182.2	-108.3	1 0 6	182.2	-108.3	1 0 6	182.2	-108.3
1 0 5	-	-3.8	1 0 7	54.2	-54.8	1 0 7	54.2	-54.8	1 0 7	54.2	-54.8	1 0 7	54.2	-54.8	1 0 7	54.2	-54.8
1 0 6	28.1	-2.7	1 0 8	42.2	38.0	1 0 8	42.2	38.0	1 0 8	42.2	38.0	1 0 8	42.2	38.0	1 0 8	42.2	38.0
1 0 7	52.1	49.6	1 0 9	14.6	-11.9	1 0 9	14.6	-11.9	1 0 9	14.6	-11.9	1 0 9	14.6	-11.9	1 0 9	14.6	-11.9
1 0 8	21.4	20.1	1 0 10	20.1	9.0	1 0 10	20.1	9.0	1 0 10	20.1	9.0	1 0 10	20.1	9.0	1 0 10	20.1	9.0
1 0 9	38.9	-36.8	1 0 11	35.2	32.6	1 0 11	35.2	32.6	1 0 11	35.2	32.6	1 0 11	35.2	32.6	1 0 11	35.2	32.6
1 0 10	22.9	-23.9	1 0 12	14.9	11.9	1 0 12	14.9	11.9	1 0 12	14.9	11.9	1 0 12	14.9	11.9	1 0 12	14.9	11.9
1 0 11	-	5.9	1 0 13	-	-3.8	1 0 13	-	-3.8	1 0 13	-	-3.8	1 0 13	-	-3.8	1 0 13	-	-3.8
1 0 12	75.8	-87.6	1 0 14	0.4	24.0	1 0 14	0.4	24.0	1 0 14	0.4	24.0	1 0 14	0.4	24.0	1 0 14	0.4	24.0
1 0 13	11.2	29.9	1 0 15	7.7	10	1 0 15	7.7	10	1 0 15	7.7	10	1 0 15	7.7	10	1 0 15	7.7	10
1 0 14	5.7	58.9	1 0 16	12.8	11.1	1 0 16	12.8	11.1	1 0 16	12.8	11.1	1 0 16	12.8	11.1	1 0 16	12.8	11.1
1 0 15	75.8	85.0	1 0 17	55.2	-74.4	1 0 17	55.2	-74.4	1 0 17	55.2	-74.4	1 0 17	55.2	-74.4	1 0 17	55.2	-74.4
1 0 16	23.7	22.3	1 0 18	49.5	-47.7	1 0 18	49.5	-47.7	1 0 18	49.5	-47.7	1 0 18	49.5	-47.7	1 0 18	49.5	-47.7
1 0 17	43.5	-41.5	1 0 19	55.8	55.9	1 0 19	55.8	55.9	1 0 19	55.8	55.9	1 0 19	55.8	55.9	1 0 19	55.8	55.9
1 0 18	-	-	1 0 20	12.8	11.1	1 0 20	12.8	11.1	1 0 20	12.8	11.1	1 0 20	12.8	11.1	1 0 20	12.8	11.1
1 0 19	11.5	-10.9	1 0 21	13.3	12.8	1 0 21	13.3	12.8	1 0 21	13.3	12.8	1 0 21	13.3	12.8	1 0 21	13.3	12.8
1 0 20	10.7	-13.0	1 0 22	15.1	11.5	1 0 22	15.1	11.5	1 0 22	15.1	11.5	1 0 22	15.1	11.5	1 0 22	15.1	11.5
1 0 21	8.1	-8.9	1 0 23	65.1	62.2	1 0 23	65.1	62.2	1 0 23	65.1	62.2	1 0 23	65.1	62.2	1 0 23	65.1	62.2
1 0 22	9.1	-11.2	1 0 24	79.2	85.1	1 0 24	79.2	85.1	1 0 24	79.2	85.1	1 0 24	79.2	85.1	1 0 24	79.2	85.1
1 0 23	26.9	23.4	1 0 25	90.2	-98.8	1 0 25	90.2	-98.8	1 0 25	90.2	-98.8	1 0 25	90.2	-98.8	1 0 25	90.2	-98.8
1 0 24	25.5	26.9	1 0 26	62.5	-40.4	1 0 26	62.5	-40.4	1 0 26	62.5	-40.4	1 0 26	62.5	-40.4	1 0 26	62.5	-40.4
1 0 25	15.9	-17.0	1 0 27	14.3	13.3	1 0 27	14.3	13.3	1 0 27	14.3	13.3	1 0 27	14.3	13.3	1 0 27	14.3	13.3
1 0 26	57.9	63.0	1 0 28	-	-2.2	1 0 28	-	-2.2	1 0 28	-	-2.2	1 0 28	-	-2.2	1 0 28	-	-2.2
1 0 27	93.3	116.0	1 0 29	22.1	22.8	1 0 29	22.1	22.8	1 0 29	22.1	22.8	1 0 29	22.1	22.8	1 0 29	22.1	22.8
1 0 28	101.4	-111.9	1 0 30	21.1	20.5	1 0 30	21.1	20.5	1 0 30	21.1	20.5	1 0 30	21.1	20.5	1 0 30	21.1	20.5
1 0 29	62.0	-64.9	1 0 31	20.6	24.4	1 0 31	20.6	24.4	1 0 31	20.6	24.4	1 0 31	20.6	24.4	1 0 31	20.6	24.4
1 0 30	75.1	-80.7	1 0 32	26.6	-25.8	1 0 32	26.6	-25.8	1 0 32	26.6	-25.8	1 0 32	26.6	-25.8	1 0 32	26.6	-25.8
1 0 31	80.5	-87.5	1 0 33	23.3	-27.6	1 0 33	23.3	-27.6	1 0 33	23.3	-27.6	1 0 33	23.3	-27.6	1 0 33	23.3	-27.6
1 0 32	15.1	11.6	1 0 34	29.4	29.7	1 0 34	29.4	29.7	1 0 34	29.4	29.7	1 0 34	29.4	29.7	1 0 34	29.4	29.7
1 0 33	39.9	39.4	1 0 35	44.6	-44.3	1 0 35	44.6	-44.3	1 0 35	44.6	-44.3	1 0 35	44.6	-44.3	1 0 35	44.6	-44.3
1 0 34	9.4	-8.8	1 0 36	-	-1.1	1 0 36	-	-1.1	1 0 36	-	-1.1	1 0 36	-	-1.1	1 0 36	-	-1.1
1 0 35	94.6	93.6	1 0 37	31.0	30.1	1 0 37	31.0	30.1	1 0 37	31.0	30.1	1 0 37	31.0	30.1	1 0 37	31.0	30.1
1 0 36	49.5	-44.5	1 0 38	7.3	6.2	1 0 38	7.3	6.2	1 0 38	7.3	6.2	1 0 38	7.3	6.2	1 0 38	7.3	6.2
1 0 37	-	-	1 0 39	60.5	57.8	1 0 39	60.5	57.8	1 0 39	60.5	57.8	1 0 39	60.5	57.8	1 0 39	60.5	57.8
1 0 38	17.5	-18.6	1 0 40	31.8	-28.8	1 0 40	31.8	-28.8	1 0 40	31.8	-28.8	1 0 40	31.8	-28.8	1 0 40	31.8	-28.8
1 0 39	-	-2.8	1 0 41	-	-1.9	1 0 41	-	-1.9	1 0 41	-	-1.9	1 0 41	-	-1.9	1 0 41	-	-1.9
1 1 1	10.4	10.4	1 1 1	10.4	10.4	1 1 1	10.4	10.4	1 1 1	10.4	10.4	1 1 1	10.4	10.4	1 1 1	10.4	10.4
1 1 2	6.5	7.2	1 1 2	15.7	15.6	1 1 2	15.7	15.6	1 1 2	15.7	15.6	1 1 2	15.7	15.6	1 1 2	15.7	15.6
1 1 3	14.3	15.7	1 1 3	41.5	41.5	1 1 3	41.5	41.5	1 1 3	41.5	41.5	1 1 3	41.5	41.5	1 1 3	41.5	41.5
1 1 4	-	0.1	1 1 4	19.9	-18.3	1 1 4	19.9	-18.3	1 1 4	19.9	-18.3	1 1 4	19.9	-18.3	1 1 4	19.9	-18.3
1 1 5	17.8	16.6	1 1 5	118.0	118.0	1 1 5	118.0	118.0	1 1 5	118.0	118.0	1 1 5	118.0	118.0	1 1 5	118.0	118.0
1 1 6	11.7	11.7	1 1 6	25.4	-26.8	1 1 6	25.4	-26.8	1 1 6	25.4	-26.8	1 1 6	25.4	-26.8	1 1 6	25.4	-26.8
1 1 7	60.0	-43.7	1 1 7	61.6	-63.3	1 1 7	61.6	-63.3	1 1 7	61.6	-63.3	1 1 7	61.6	-63.3	1 1 7	61.6	-63.3
1 1 8	-	8.1	1 1 8	7.8	-7.9	1 1 8	7.8	-7.9	1 1 8	7.8	-7.9	1 1 8	7.8	-7.9	1 1 8	7.8	-7.9
1 1 9	43.1	-45.2	1 1 9	13.2	12.5	1 1 9	13.2	12.5	1 1 9	13.2	12.5	1 1 9	13.2	12.5	1 1 9	13.2	12.5
1 1 10	9.5	2.7	1 1 10	26.7	26.7	1 1 10	26.7	26.7	1 1 10	26.7	26.7	1 1 10	26.7	26.7	1 1 10	26.7	26.7
1 1 11	50.7	50.7	1 1 11	31.9	31.9	1 1 11	31.9	31.9	1 1 11	31.9	31.9	1 1 11	31.9	31.9	1 1 11	31.9	31.9
1 1 12	-	2.4	1 1 12	42.9	-44.7	1 1 12	42.9	-44.7	1 1 12	42.9	-44.7	1 1 12	42.9	-44.7	1 1 12	42.9	-44.7
1 1 13	8.7	-10.6	1 1 13	15.8	15.8	1 1 13	15.8	15.8	1 1 13	15.8	15.8	1 1 13	15.8	15.8	1 1 13	15.8	15.8
1 1 14	42.9	-44.7	1 1 14	26.9	26.9	1 1 14	26.9	26.9	1 1 14	26.9	26.9	1 1 14	26.9	26.9	1 1 14	26.9	26.9
1 1 15	8.7	-10.6	1 1 15	13.2	12.5	1 1 15	13.2	12.5	1 1 15	13.2	12.5	1 1 15	13.2	12.5	1 1 15	13.2	12.5
1 1 16	31.9	-33.1	1 1 16	77.2	75.9	1 1 16	77.2	75.9	1 1 16	77.2	75.9	1 1 16	77.2	75.9	1 1 16	77.2	75.9
1 1 17	32.5	37.2	1 1 17	8.9	8.9	1 1 17	8.9	8.9	1 1 17	8.9	8.9	1 1 17	8.9	8.9	1 1 17	8.9	8.9
1 1 18	0	0	1 1 18	41.2	39.7	1 1 18	41.2	39.7	1 1 18	41.2	39.7	1 1 18	41.2	39.7	1 1 18	41.2	39.7
1 1 19	-	-4.4	1 1 19	21.2	22.6	1 1 19	21.2	22.6	1 1 19	21.2	22.6	1 1 19	21.2	22.6	1 1 19	21.2	22.6
1 1 20	62.3	62.3	1 1 20	15.2	15.2	1 1 20	15.2	15.2	1 1 20	15.2	15.2	1 1 20	15.2	15.2	1 1 20	15.2	15.2
1 1 21	15.2	13.6	1 1 21	25.6	-27.3	1 1 21	25.6	-27.3	1 1 21	25.6	-27.3	1 1 21	25.6	-27.3	1 1 21	25.6	-27.3
1 1 22	-	-7.1	1 1 22	11.9	11.9	1 1 22	11.9	11.9	1 1 22	11.9	11.9	1 1 22	11.9	11.9	1 1 22	11.9	11.9
1 1 23	23.4	-19.8	1 1 23	30.6	30.6	1 1 23	30.6	30.6	1 1 23								

Tabelle 6. $|F_o|$ - und F_c -Werte des KPO_3 -Z bei 400°C

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
2 0 0	81.4	-81.0	0 1 1	54.6	-53.7	1 0 0	6.1	11.0	0 9	9.7	12.5	1 1 0	10.3	9.8	1 3 1	1	3.8
135.8	-132.2	6.0	1 0 1	6.1	-6.2	1 0 1	11.8	-11.3	2	2	38.4	15	7.0	12.3			
12.0	16.5	14.1	1 1 1	13.2	12.4	1 1 1	6.4	-8.0	3	48.5	-48.6	15	6.5	8.7			
22.9	-20.8	34.1	2 0 0	32.2	30.8	2 0 0	4.1	8.3	4	89.6	85.9	16	1.0	0.9			
8	1.9	60.8	2 1 0	-65.7	64.9	2 1 0	38.4	-38.9	5	20.5	-26.5	17	1.0	0.9			
12	7.1	8.7	4 0 0	50.0	48.4	4 0 0	85.4	-79.9	6	20.5	26.0	6	6.8	6.4			
12	2.3	6	4 1 0	18.8	28.5	4 1 0	12.2	4.1	8	8.9	-9.0	7	6.8	11.1			
0 1	13.4	-14.2	4 2 0	25.6	-25.1	4 2 0	38.7	37.4	10	2.2	1.2	8	35.3	-44.2			
12	-4.0	40	4 3 0	-4.0	12.4	4 3 0	72.4	59.3	12	24.2	27.7	9	6.8	-6.7			
12	8.7	6.1	12 0 0	14.1	-17.9	8 0 0	14.3	-8.4	14	18.6	-21.3	10	21.7	24.3			
12	21.1	25.0	14 0 0	-3.4	10	35.8	-24.5	2	0 10	0.3	11	-	4.7	-			
40.5	47.6	16	14 1 0	14.9	16.5	12 0 0	4.5	12	19.0	-21.9	12	10.4	-8.6				
83.9	-85.6	12	0 4	4.0	14	-	-3.5	0 2	18.6	24.9	13	-	-6.0				
98.8	-51.9	10	14 7	-12.3	10	-	-4.4	4	4.2	4.3	14	-	-0.1				
2	-	-2.1	30.8	30.5	10.4	10.4	-10.4	6	16.7	-15.9	15	-	2.4				
2	5.9	-	19.8	20.9	8	8	19.8	20.9	8	16.7	-15.9	15	-	2.9			
6	57.0	62.5	2 2 0	28.7	25.4	2 2 0	31.0	39.3	10	8.0	10.7	16	44.4	46.7			
8	45.5	48.4	2 3 0	30.0	29.2	2 3 0	20.3	17.3	12	8.0	10.7	16	23.4	-10.3			
12	44.2	-48.4	2 4 0	117.2	122.8	2 4 0	44.9	-44.9	14	-	2.7	17	31.8	-30.2			
12	22.9	-24.3	4	26.7	26.5	4	51.5	51.2	0 11	7.8	-11.1	11	6.0	-3.2			
14	14.5	16.4	6	22.5	18.1	6	63.7	-65.3	2	0	33.2	-32.7	13	24.7	-31.7		
16	-	-0.4	8	4.5	-1.1	8	26.7	-18.5	2	2	11.4	10.6	17.3	14.3	6	12.9	15.8
0 2	14.9	-16.5	10	17.6	13.4	10	63.0	56.2	4	11.4	13.9	-21.3	1.7	7	6.8	6.8	
2	-	-4.4	12	-	-0.2	12	-	-0.2	6	21.7	21.2	6.7	-3.5	8	6.5	-1.9	
2	24.6	25.2	14	-	-0.9	14	-	-0.6	8	8.0	10.0	-	-3.4	9	18.2	20.6	
6	60.6	-57.9	16	-	-6.0	16	8.0	-6.0	10	16.3	-17.0	-	-4.5	10	-	-3.2	
8	24.4	30.0	0 5	0.6	0.6	0 8	8.0	-	12	7.3	12	1.7	0	11	3.6	11	
14	114.5	114.8	23.4	-24.8	10.4	10.4	-11.0	0 12	-	-4.6	1	-	-5.1	12	-	-2.4	
16	88.2	-85.5	24.8	-11.5	20.0	20.0	18.7	2	11.2	14.5	2	12.5	-14.0	13	-	-1.7	
2	71.7	70.7	34.7	49.2	-46.5	4	49.2	-46.5	4	7.6	-10.2	3	18.8	18.7	-	-0.7	
4	133.3	-136.9	36.5	12.8	18.1	6	12.8	18.1	6	15.7	-17.4	4	18.8	18.8	-	-0.7	
6	27.1	-26.8	43.4	54.6	54.6	8	54.6	54.6	8	7.4	11.3	5	24.1	-23.3	16	7.9	
10	67.8	-67.8	44.6	44.6	44.6	10	44.6	44.6	10	7.4	11.3	5	39.7	34.9	13	7.9	
12	9.0	-8.9	35.3	35.0	8	44.6	-42.9	12	0 13	-	1.4	7	6.8	-34.4	18	-3.3	
12	-	7.5	8	21.3	-	8	3.4	2	0 13	-	0.5	9	33.9	-5.6	10	1.5	
12	-	-1.0	10	62.6	-60.2	12	-	5.2	-	7.9	10	7.1	-	-2.8	-	-4.8	
18	8.0	-8.0	12	31.7	14	-	-	-0.6	6	7.6	-	-	-	-1.3	-	-1.1	
18	22.1	29.8	14	21.3	20.3	16	-	1.1	8	7.6	-	-	-	-2.3	-	-4.8	
18	12.0	5.6	16	-	-12.2	18	0 9	-	4.2	10	-	3.1	20.2	-17.7	6	56.3	
																	-53.6

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
1 3	21.0	11.9	7 1 4	12.9	-16.2	7 1 6	-4.2	8 1 7	22.0	-21.7	2 1 9	23.1	22.2	4 1 11	7.7	9.8	
	-	3.1	8	41.4	-52.8	22.9	-22.1	9	14.4	15.9	3	10.0	-10.7	5	-	-2.4	
	91.4	82.7	10	10.6	-14.1	14.4	11.6	11	31.0	-30.4	4	10.0	-8.3	6	-	-2.3	
	7.1	-7.8	11	4.5	3.6	12	13.6	17.6	12	17.6	10.1	11.4	8	9.4	-	-1.5	
0	10.9	10.2	12	7.9	5.7	12	-1.6	13	31.8	-33.3	8	41.7	37.8	10	7.0	6.2	
1	14.3	11.5	14	-	-1.0	1	12.1	-12.4	14	31.8	6.3	9	11.0	-12.7	11	-3.6	
2	12.2	13.6	16	-	1.0	2	23.4	24.8	16	3.8	10	18.6	-16.2	12	15.2	-15.0	
4	21.1	14.7	15	-	-1.9	3	32.6	36.6	18	13.1	14.5	11	15.3	-15.2	13	1.9	
5	37.1	-39.2	17	-	-3.3	4	32.6	36.6	18	13.1	14.5	11	15.3	-15.2	13	5.1	
6	24.0	-26.9	18	-	-3.3	5	19.3	-14.9	19	25.9	-29.1	14	-	3.5	0 12	3.5	
7	35.7	34.1	17.9	6.8	8.3	7	33.8	-37.5	20	3.5	14	10.0	11.9	2	2.4		
8	10.6	14.0	11.6	12.5	8.9	12.9	-8.6	8	7.7	8.4	10	10.0	11.9	3	1.3		
10	12.0	-9.3	11.6	12.5	8.9	12.9	-8.6	9	45.1	45.8	-	-	-3.7	5	0.1		
12	45.1	47.4	40.0	41.7	10	14.3	-10.2	1	8.8	-11.4	7.4	3.5	7	7.1	1.6		
13	7.6	-7.4	11	3.2	11	-	-2.3	2	9.8	-10.8	10	1.0	2.5	8	11.8	9.4	
14	7.4	-7.4	11	3.2	11	-	-1.8	4	5.3	2	19.3	21.3	9	-	-1.9		
15	-	-0.1	18.5	-16.5	13	-	-1.0	8	-	-3.1	3	9.0	-9.7	10	-	0.7	
16	-	-5.8	30.5	-29.7	14	-	-0.5	9	13.8	-8.3	4	43.9	-44.6	11	-	0.2	
17	4.9	0.5	17.9	15.4	15	-	-0.5	9	13.8	-8.3	4	43.9	-44.6	11	-	0.2	
18	15.6	15.5	3	2.1	1	-	0.9	7	31.1	-31.0	6	12.9	-13.9	13	-	-0.6	
19	-	-5.4	6.5	-2.8	2	-	-0.9	9	17.3	16.9	8	31.7	33.3	4	11.8	-3.8	
20	29.8	-25.5	5	24.1	-24.2	6	14.4	13.6	11	1.6	9	1.0	2.4	6	6.8	9.2	
22	33.2	31.0	7	28.7	25.8	8	-	-2.2	12	-	-3.7	11	-	-3.3	7	-1.4	
24	12.6	10.2	8	21.0	17.4	9	-	-2.2	13	-	2.2	12	-	-1.4	8	-	
28	24.9	26.6	9	12.2	-6.2	10	-	-6.3	15	-	1.2	13	-	-0.9	10	-15.1	
32	28.4	-30.5	10	36.3	40.4	10.6	10.0	14	19.3	9.6	14	-	0.0	11	-	4.3	
36	70.8	-72.7	11	-	-0.9	11	0.7	19	10.3	9.6	14	-	-3.5	11	-	0.2	
40	20.5	-22.0	12	12.5	-11.9	12	3.2	11	11.0	-11.2	11	-	-0.5	12	-	-1.8	
44	71.1	-72.3	13	-	-3.2	13	-	-12.2	14	-	7.4	-	-2.2	13	-	3.3	
48	-	-3.2	14	9.4	8.0	14	7.4	-	14	-	2.2	14	7.1	8.5	-	0.9	
52	21.1	-21.6	15	10.6	-11.2	15	-	-1.6	16	24.0	-22.8	1	-	-4.9	-	0.6	
56	97.8	97.3	16	-	-0.7	16	6.8	8.7	17	8.8	-8.9	2	-	0.9	-	0.9	
60	8.6	8.5	8	-	1.9	17.5	15.5	1	9.0	-	10.0	3	-	4.6	-	0.6	
64	47.6	48.8	8	10.1	10.4	17.5	15.5	1	9.0	-	10.0	3	-	4.6	-	0.6	

Tabelle 7. $|F_o|$ - und F_c -Werte des KPO_3 -H bei 510°C

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
2 0 0	44.5	-36.3	11 0 3	7.5	4.9	12 1 0	-	1.8	12 1 2	-	-4.6	5 1 5	-	0.3	4 3 0	13.3	12.1
4	75.7	-74.9	0 0 4	38.3	44.2	13	0	-0.7	1 1 3	21.6	22.5	6	-	1.8	5	16.8	-20.1
6	9.9	-4.2	2	7.9	-11.6	1 1 1	60.9	-61.7	2	11.1	-13.7	7	-	-0.7	6	6.5	-6.4
8	17.7	-5.4	4	19.6	24.8	26.3	3	21.3	-19.6	8	8.3	10.5	1 1 6	-	0.5	7	0.9
10	19.1	16.4	6	6.6	36.7	42.6	4	16.3	-17.6	5	-	10.5	1 1 6	-	-1.2	8	-5.8
12	6.7	5.7	8	-	4.8	5	-	24.5	27.0	6	-	-4.4	2	-	3.1	10	1.8
14	7.6	-8.1	10	-	5.6	5	-	8.4	7.6	7	-	0.4	4	-	6.7	11	3.0
16	44.5	42.5	1 0 5	-	10.0	6	8.4	7.6	7	-	0.4	4	0 2 0	69.6	-79.0	12	0.9
18	67.4	-68.1	3	6.3	-10.2	6	5.7	-3.7	8	-	0.1	1	11.2	11.0	0 4 0	-	3.3
20	13.5	-15.3	5	7.0	-6.0	8	-	1.9	9	-	-8.8	10	-	3.2	2	13.7	-11.9
22	41.9	45.2	7	11.9	12.0	9	-	3.6	10	-	3.2	2	5.5	4.7	1	13.7	4.4
24	5.2	-8.8	9	-	-2.5	10	-	-4									

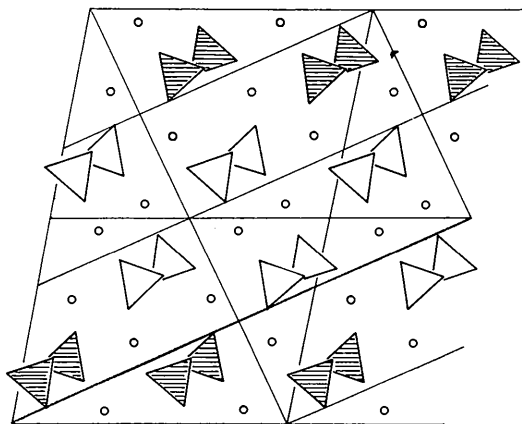


Fig. 9. Zur Umwandlung bei 275°C: Dieschraffiert gezeichneten Ketten werden an $y = \frac{1}{4}$ gespiegelt, während die anderen unverändert bleiben. Die x - und z -Achsen aller drei Modifikationen sind eingetragen.

die jeweiligen Anteile am Cu-Bereich gehen aus folgender Tabelle hervor:

Aufnahmetemperatur	Gesamtzahl der Reflexe	Davon nicht beobachtete Reflexe	Anteil am Cu-Bereich
20°C	527	210	36%
400	485	201	32
510	155	52	35

Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Atomkoordinaten bei 400°C und 510°C wurde von den bereits bekannten Koordinaten des KPO₃-T ausgegangen und diese nach der Least-squares-Methode verfeinert. Dabei konnten die gemischten Produkte der Differentialquotienten sowie die Anisotropie der thermischen Parameter nicht berücksichtigt werden. Wegen des Fehlens der gemischten Produkte ist zu erwarten, dass vor allem die Lagen der Brücken-Sauerstoffatome infolge der Überlagerung durch die Phosphor-Atome ungenau sind.

Um die bei der Verfeinerung gewonnenen Parameter des KPO₃-Z und des KPO₃-H unter gleichen Fehlerbedingungen mit denen des KPO₃-T vergleichen zu können, wurden die Koordinaten des KPO₃-T mit den Intensitätsdaten desselben Kristalls ebenso verfeinert. Die Atomkoordinaten für die verschiedenen Modifikationen sind mit den nach Cruickshank & Robertson (1953) berechneten Fehlern (unter Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe) in den Tabellen 2–4 angegeben. Zwischen den Achsensystemen der drei Modifikationen bestehen folgende Beziehungen:

$$(x, y, z)_{\text{Tief}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 1 \end{pmatrix} = (x, y, z)_{\text{Zwischen}}$$

$$(x, y, z)_{\text{Zwischen}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} = (x, y, z)_{\text{Hoch}}$$

Die Tabellen 5–7 zeigen die mit diesen Koordinaten und den Atomformfaktoren für K, P und O (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962) berechneten Strukturformfaktoren im Vergleich zu den beobachteten.

Die R -Faktoren wurden unter Berücksichtigung auch der nicht beobachteten Reflexe berechnet. Sie

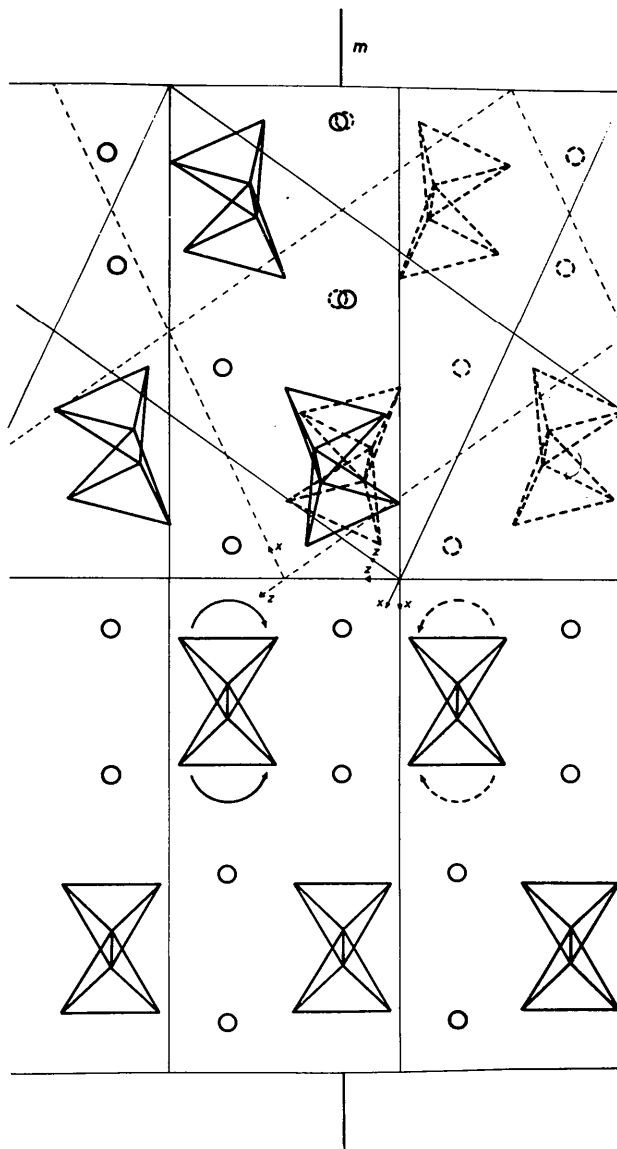


Fig. 11. Zur Bildung der 'Tiefemperaturketten' aus der 'Hochtemperaturkette' (Projektion in Kettenrichtung). Oben: Ausgezogen und gestrichelt die beiden (symmetrisch zu einer Spiegelebene des KPO₃-H liegenden) Zwillingsorientierungen der 'Tiefemperaturketten', die aus der 'Hochtemperaturkette' hervorgehen. Unten: Die 'Hochtemperaturkette'. Durch Kreispile angedeutet die beiden gleichberechtigten Umwandlungsmöglichkeiten bei Verschwinden von m als kristallographischem Symmetrieelement. Die Zellen beziehen sich auf die Hoch- und Tief-Modifikation, sie sind des besseren Vergleichs wegen in den Grössenverhältnissen einander angepasst. ○ = K⁺-Ionen, m = eine der bei der Transformation verschwindenden Spiegelebenen.

sind im folgenden den R_{beob} -Faktoren (für die beobachteten Reflexe allein) gegenübergestellt:

Temperatur	R	R_{beob}
20°C	12.4%	8.2%
400	13.6	10.6
510	16.3	13.2

In den Tabellen 8–10 sind die Atomabstände und Valenzwinkel für die verschiedenen Temperaturen angegeben. Nebeneinander stehen die sich jeweils entsprechenden Abstände bzw. Winkel. Die Bezeichnungen beziehen sich auf das Achsensystem des $\text{KPO}_3\text{-}T$. Die Unterschiede sind wegen der grossen Standardabweichungen der Atomkoordinaten allerdings im wesentlichen nur für die (K–O)-Abstände signifikant. Aus den Atomabständen geht hervor, dass alle drei Modifikationen Polyphosphate sind. Die Form der Anionenkette (Fig. 5) und der Kalium–Sauerstoff-Koordinationspolyeder wird mit steigender Temperatur regelmässiger. Fig. 6 und 7 zeigen die Elektronendichteverteilungen von $\text{KPO}_3\text{-}T$ und $\text{KPO}_3\text{-}H$. Die verlängerte Form der Brückensauerstoffatome in Fig. 7 beruht nicht auf anisotropen Schwingungen, sondern auf Abbrucheffekten, die infolge des beschränkten θ -Bereiches der Reflexe sich stark bemerkbar machen. Eine Differenz-Elektronendichte hat das erwiesen.

Tabelle 8. Atomabstände (Å)

Die Abstände bei 400°C und 510°C gehen aus den links angegebenen Abständen des $\text{KPO}_3\text{-}T$ durch die Transformationen hervor.

	20°C	400°C	510°C
P(1)–O(3)	1,48 (1,51)*	1,49	1,48
P(1)–O(4)	1,46 (1,46)	1,43	
P(2)–O(1)	1,46 (1,44)	1,46	
P(2)–O(2')	1,47 (1,48)	1,46	

Tabelle 9. Kalium–Sauerstoff-Abstände (Å)

Lagen der Kaliumatome in x, y, z (Tabellen 1–3); Lagen der Sauerstoffatome beziehen sich auf das 20°C-Achsensystem. Die für 400°C und 510°C angegebenen Abstände gehen aus denen des $\text{KPO}_3\text{-}T$ durch die Transformationen hervor.

	Lage des O-Atoms			20°C	400°C	510°C
K(1)–O(2)	$x,$	$y,$	z	3,01 (2,99)*	2,77	2,76
K(1)–O(3)	$x,$	$y,$	z	2,70 (2,66)	2,74	
K(2)–O(1)	$\frac{1}{2}x,$	$y,$	$z-1$	2,76 (2,79)	2,79	
K(2)–O(4)	$\frac{1}{2}-x,$	$y+\frac{1}{2},$	$1-z$	2,84 (2,85)	2,84	
K(1)–O(2)	$x,$	$y+1,$	z	2,76 (2,80)	3,00	2,94
K(1)–O(3)	$x,$	$y+1,$	z	2,86 (2,90)	2,90	
K(2)–O(1)	$x,$	$y-1,$	$z-1$	2,77 (2,76)	2,80	
K(2)–O(4)	$\frac{1}{2}-x,$	$y-\frac{1}{2},$	$1-z$	2,83 (2,82)	2,88	
K(1)–O(4)	$\frac{1}{2}-x,$	$y+\frac{1}{2},$	$1-z$	3,03 (3,00)	3,18	3,11
K(1)–O(3)	$\frac{1}{2}-x,$	$y+\frac{1}{2},$	$1-z$	2,80 (2,79)	2,86	
K(2)–O(2)	$x,$	$y,$	z	2,70 (2,65)	2,78	
K(2)–O(1)	$x,$	$1-y,$	$1-z$	4,06	3,78	
K(1)–O(2)	$-x,$	$1-y,$	$1-z$	4,89	4,70	3,94
K(1)–O(3)	$-x,$	$1-y,$	$1-z$	4,28	4,17	
K(2)–O(1)	$\frac{1}{2}-x,$	$y-\frac{1}{2},$	$1-z$	2,96	3,21	
K(2)–O(4)	$x,$	$y,$	$z-1$	3,06	3,25	

* Siehe Tabelle 8.

Table 8 (Fort.)

	20°C	400°C	510°C
P(1)–O(5'')	1,67 (1,59)	1,51	1,56
P(2)–O(6)	1,65 (1,57)	1,59	
P(1)–O(6)	1,61 (1,63)	1,65	1,60
P(2)–O(5)	1,59 (1,62)	1,64	
O(1)–O(2')	2,56 (2,52)	2,58	2,50
O(3)–O(4)	2,53 (2,51)	2,55	
O(1)–O(5)	2,52 (2,53)	2,49	2,51
O(2'')–O(5)	2,51 (2,55)	2,54	
O(3)–O(6)	2,55 (2,53)	2,56	
O(4)–O(6)	2,51 (2,52)	2,50	
O(1)–O(6)	2,52 (2,49)	2,47	2,49
O(2'')–O(6)	2,45 (2,40)	2,42	
O(3)–O(5'')	2,53 (2,52)	2,40	
O(4)–O(5'')	2,59 (2,57)	2,43	
O(5)–O(6)	2,42 (2,41)	2,47	2,45
O(5'')–O(6)	2,44 (2,43)	2,43	

* Die in Klammern gesetzten Werte beziehen sich auf die Arbeit von Jost (1963).

Mechanismus der Transformationen

Betrachtet man die Projektion der Kristallstrukturen der drei Modifikationen (Fig. 8), so scheint es, als würde der Übergang Tief \rightarrow Hoch durch eine zunächst langsame, am Transformationspunkt bei 460°C schnelle Verschiebung* der Atome in die Lagen des $\text{KPO}_3\text{-}H$ vor sich gehen. Dass die Transformation bei 460°C nicht sprunghaft erfolgt, sieht man aus den Aufnahmen der Fig. 4, bei denen die Reflexe des $\text{KPO}_3\text{-}T$ zwar

* Schnell und langsam ist als Lageänderung pro Temperaturänderung gemeint!

Tabelle 10. Valenzwinkel

Die Winkel bei 400°C und 510°C gehen aus den links angegebenen Winkeln des KPO₃-T durch die Transformationen hervor.

	20°C	400°C	510°C
P(1)-O(6)-P(2)	128° (132°) *	133°	} 137°
P(1')-O(5)-P(2)	128 (130)	136	
O(3)-P(1)-O(4)	119 (116)	122	} 115
O(1)-P(2)-O(2'')	122 (119)	124	
O(3)-P(1)-O(5'')	107 (109)	106	} 110
O(4)-P(1)-O(5'')	112 (115)	111	
O(2'')-P(2)-O(6)	103 (104)	105	
O(1)-P(2)-O(6)	108 (112)	108	
O(3)-P(1)-O(6)	111 (107)	109	} 109
O(4)-P(1)-O(6)	110 (109)	108	
O(1)-P(2)-O(5)	111 (111)	107	
O(2'')-P(2)-O(5)	110 (111)	110	
O(5)-P(2)-O(6)	97 (98)	100	} 102
O(5'')-P(1)-O(6)	96 (98)	100	

* Siehe Tabelle 8.

schnell, jedoch über einen Bereich von etwa 20°C hin verschwinden. Dieser scheinbar kontinuierliche Vorgang ist jedoch bei 275°C durch einen diskontinuierlichen Prozess unterbrochen.

Wie man aus Fig. 1 sieht, tauschen bei der Transformation Tief → Zwischen die Hälfte der 2₁-Achsen und Symmetriezentren ihre Lagen. Das hat zur Folge, dass die Hälfte der Anionenketten des KPO₃-T an $y = \frac{1}{4}$ gespiegelt wird (Fig. 9). Zwar liegt bereits ein Teil der Atome in der Struktur des KPO₃-T nahezu in den Spiegelebenen, so dass für diese Atome die Spiegelung ohne grosse Verschiebungen parallel y möglich ist, jedoch müssten in der Hälfte der Ketten alle (P-O)-Bindungen brechen und neu geknüpft werden. Verwirklicht werden könnte das mit einem Durchschwingen der Phosphoratome durch die Basis der jeweiligen PO₄-Tetraeder in eine bereits bestehende Tetraederlücke – ein Mechanismus, der von Taylor (1960) zur Erklärung einiger topochemischer Reaktionen in Silikaten erwogen wird. Wenig verständlich erscheint es, dass dieser Vorgang bereits bei 275°C möglich sein soll und dass er genau die Hälfte der Ketten erfasst. Jedoch ist bekannt, dass Polyphosphatgläser beim Tempern schon bei diesen Temperaturen kristallisieren (Worzala, 1967), was nur möglich ist, wenn (P-O)-Bindungen gelöst und neu geknüpft werden. Ferner ist zu erwarten, dass das Durchschwingen eines be-

sonders energiereichen P-Atoms diesen Prozess für die ganze Kette auslöst, zu der dieses Atom gehört. Die hierbei jeweils erforderliche Energie zur Spaltung der Bindung würde bei der Neuknüpfung wiedergewonnen. Damit allein ist aber nicht geklärt, wieso gerade die Hälfte der Ketten erfasst wird.

Eine völlig andere, formale Erklärungsmöglichkeit wäre ein Gleiten von Schichten von Anionenketten parallel (xy) (in Fig. 9 schraffiert bzw. leer) um abwechselnd $\pm a/4$ (Tief).

Dass die Transformation bei 275°C tatsächlich anders als die bei 460°C abläuft, ergibt sich aus einer Reihe von Weissenbergaufnahmen am Transformationspunkt 275°C (Fig. 10). Man sieht, dass die Reflexe des KPO₃-T spontan verschwinden und die Reflexe von KPO₃-Z spontan auftreten, anders als bei der 460°C-Transformation, bei der sich die Intensitäten der betreffenden Reflexe zwar schnell, jedoch kontinuierlich ändern.

Betrachtet man die Transformationen von dem Standpunkt, dass die Kationen-Sauerstoff-Polyeder in Festkörpern die stabilsten Baueinheiten der Struktur darstellen (Taylor, 1960), lässt sich die Folge der Transformationen zwanglos erklären: Sie erfolgen so, dass bei jedem Schritt das Kation-Sauerstoff-Polyeder regelmässiger wird.

Die Erklärung der Transformation Zwischen → Hoch bereitet keine Schwierigkeiten; sie ist rein displaziv. Die Zwillingbildung bei der Rücktransformation ist in Fig. 11 erläutert.

Für die Anfertigung der DTA-Aufnahmen danken wir Herrn D. Schultze.

Literatur

- AMADORI, M. (1913). *Atti Ist. Veneto Sci.* (8) 17, II, 1673.
 BOULLÉ, A. (1936). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 202, 663.
 BOULLÉ, A. & JARY, R. (1953). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 237, 1707.
 CRUICKSHANK, D. W. J. & ROBERTSON, A. P. (1953). *Acta Cryst.* 6, 698.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.
 JOST, K. H. (1963). *Acta Cryst.* 16, 623.
 JOST, K. H. & SCHULZE, H.-J. (1967). *Z. Kristallogr.* 124, 303.
 TAYLOR, H. F. W. (1960). *J. Appl. Chem.* 10, 317.
 THILO, E. & DOSTÁL, K. (1959). *Z. anorg. allg. Chem.* 298, 99.
 WORZALA, H. (1967). *Z. anorg. allg. Chem.* 353, 48.