

Mechanismen der Phasentransformationen des KPO_3 und die Struktur der Höchsttemperatur-Modifikation des KPO_3

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

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Rudower Chaussee, 1199 Berlin, Deutschland (DDR)

(Eingegangen am 4. Mai 1970 und wiedereingereicht am 30. Juli 1970)

The structure of the modification of KPO_3 existing above 650°C has been determined. It is a polyphosphate, in which anion chains and reflected anion chains are statistically distributed over the anion positions. The mechanisms of all the three phase transformations, taking place in KPO_3 , are discussed.

Einleitung

Im Kaliumpolyphosphat, $(KPO_3)_x$, erfolgen bei 275° , 460° und 650°C Phasentransformationen, die alle reversibel und ohne Hysterese verlaufen und bei denen Einkristalle – von Zwillingbildung abgesehen – erhalten bleiben. In früheren Arbeiten (Jost, 1963; Jost & Schultze, 1969) wurden die Strukturen der unterhalb 275°C beständigen 'Tief'-Modifikation, $KPO_3\text{-}T$, der von 275° bis 460°C beständigen 'Zwischen'-Modifikation, $KPO_3\text{-}Z$, sowie der von 460° bis 650°C beständigen 'Hoch'-Modifikation, $KPO_3\text{-}H$, beschrieben. Ausserdem wurden einige Vorstellungen über die Mechanismen der Transformationen bei 275° und 460°C dargelegt. In vorliegender Arbeit sollen die Strukturbestimmung der oberhalb 650°C beständigen 'Höchst'-Modifikation, $KPO_3\text{-}HT$, beschrieben und die Mechanismen aller Phasentransformationen des Kaliumpolyphosphats im Zusammenhang betrachtet werden.

Kristallographische Voruntersuchungen

Die kristallographischen Orientierungsbeziehungen zwischen den Modifikationen, die Zellabmessungen und Diffraktionsgruppen sowie die Transformationstemperaturen wurden aus Reihen von Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen bestimmt, die bei verschiedenen Kristalltemperaturen von ein und demselben KPO_3 -Kristall angefertigt wurden. In Fig. 1 und 2 sind die Folgerungen aus diesen Aufnahmen dargestellt.

Für die Gitterkonstanten und den Zellinhalt des orthorhombisch kristallisierenden $KPO_3\text{-}HT$ ergaben sich bei 660°C Kristalltemperatur folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = (12,94 \pm 0,03) \text{ \AA} & V = (349 \pm 3) \text{ \AA}^3 \\ b = (4,54 \pm 0,02) & Z = 4 \text{ KPO}_3 \\ c = (5,92 \pm 0,02) & D_x = (2,22 \pm 0,02) \text{ g.cm}^{-3} \end{array}$$

Die in Fig. 2 angegebene Raumgruppe, $Bbmm$, des $KPO_3\text{-}HT$ wurde durch das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigt. Da sie nicht eindeutig aus dem Diffraktionssymbol folgt, wurde sie zunächst auf Grund der Vermutung gewählt, dass die Transforma-

tion Hoch \leftrightarrow Höchst ebenso wie die Transformation Zwischen \leftrightarrow Hoch displaciv (Buerger, 1951) erfolgt. Für diese Annahme sprach der schnelle und reversible Ablauf der Transformation Hoch \leftrightarrow Höchst. Im Falle einer displaciven Transformation sollte die Raumgruppe des $KPO_3\text{-}H$ eine Untergruppe von der des $KPO_3\text{-}HT$ sein, ebenso wie die Raumgruppe des $KPO_3\text{-}Z$ eine Untergruppe der Raumgruppe des $KPO_3\text{-}H$ ist. Da die Raumgruppen von $KPO_3\text{-}Z$ und $\text{-}H$ zentrosymmetrisch sind, sollte demnach auch $KPO_3\text{-}HT$ zentrosymmetrisch kristallisieren.

Strukturbestimmung des $KPO_3\text{-}HT$

Intensitätsdaten

Vom $KPO_3\text{-}HT$ wurden bei 660°C Kristalltemperatur Weissenberg-Aufnahmen der Schichten $hk0$, $hk1$, $h0l$ und $h1l$ mit ungefilterter Cu-Strahlung angefertigt. Um zu sichern, dass der geringe Abstand der Kristalltemperatur vom Transformationspunkt ausreicht, die Höchsttemperatur-Modifikation zu erfassen, wurden zuvor bei mehreren Temperaturen oberhalb 650°C Probeaufnahmen hergestellt. Die Intensitäten der Reflexe wurden auf Absorption korrigiert.

Strukturbestimmung

Im $KPO_3\text{-}HT$ kommen laut Diffraktionsgruppe nur $2KPO_3$ auf die translationsäquivalente Baueinheit. Nimmt man an, dass auch bei der Hoch \leftrightarrow Höchst-Transformation die Kettenstruktur des Anions erhalten bleibt, käme demnach im $KPO_3\text{-}HT$ nur noch eine Anionenkette ($2PO_4$ -Tetraeder) auf die translationsäquivalente Baueinheit. Die Anionenkette würde dann – bei Gültigkeit der Raumgruppe $Bbmm$ – auch Spiegelebenen senkrecht zur Kettenrichtung besitzen, was nur bei dem wenig wahrscheinlichen Valenzwinkel von 180° am Brückensauerstoff (Liebau, 1960) möglich wäre. Ausserdem würde in diesem Fall die durch die Brückensauerstoffatome gebildete Tetraederkante mit $2,27 \text{ \AA}$ anomal kurz.

Grundlage der Strukturbestimmung des $KPO_3\text{-}HT$ war die Annahme, dass die Strukturen von $KPO_3\text{-}H$ und $\text{-}HT$ einander verwandt sind. Unter dieser Vor-

Tabelle 1. Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren und Standardabweichungen: KPO_3 -HT, 660°C

	x	y	z	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{23}	b_{13}	b_{12}
K	0,1021	0,2500	0,2500	0,0108	0,0953	0,0397	0	0	0
P	0,1774	0,7500	0,7500	0,0069	0,0450	0,0391	0	0	0
$\frac{1}{2}$ O (1)	0,1198	0,6870	0,5357	0,0235	0,1980	0,0890	-0,1648	-0,0261	-0,0027
$\frac{1}{2}$ O (2)	0,2212	0,0654	0,7500	0,0133	0,0115	0,0770	0	0	-0,0130
	σ_x	σ_y	σ_z	$\sigma_{b_{11}}$	$\sigma_{b_{22}}$	$\sigma_{b_{33}}$	$\sigma_{b_{23}}$	$\sigma_{b_{13}}$	$\sigma_{b_{12}}$
K	0,0008	0	0	0,0008	0,0079	0,0040	0	0	0
P	0,0008	0	0	0,0007	0,0055	0,0049	0	0	0
$\frac{1}{2}$ O (1)	0,0025	0,0436	0,0058	0,0031	0,1415	0,0159	0,1631	0,0137	0,0342
$\frac{1}{2}$ O (2)	0,0032	0,0062	0	0,0051	0,0266	0,0170	0	0	0,0125

aussetzung schien es berechtigt, eine Näherung der Elektronendichte-Verteilung des KPO_3 -HT zu berechnen, in der für die Vorzeichen der beobachteten Strukturfaktoren des KPO_3 -HT die Vorzeichen entsprechender Reflexe des KPO_3 -H eingesetzt wurden. Die so berechnete Elektronendichte-Verteilung zeigte bereits deutlich das Bild, welches Fig. 3 in einer abschliessenden Elektronendichte-Verteilung wiedergibt: Phosphor- und Kaliumatome liegen in den Spiegelebenen senkrecht zur Kettenrichtung, alle Sauerstoffatome sind statistisch mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 auf je zwei zu diesen Ebenen spiegelsymmetrische Lagen verteilt. Die Anionenposition ist also offenbar statistisch durch gespiegelte und ungespiegelte Ketten vom Typ der Ketten im KPO_3 -H besetzt.

In Tabellen 1 und 2 sind die Atomparameter bzw. die $|F_o|/F_c$ -Werte des KPO_3 -HT angegeben, und in Tabelle 3 sind für KPO_3 -H und -HT Atomabstände und Valenzwinkel im Anion zusammengestellt. Die Kalium-Sauerstoff-Abstände gehen aus Fig. 9 hervor.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren. Kaliumpolyphosphat-Höchst, 660°C

h	k	l	$ f(o) $	$f(c)$	h	k	l	$ f(o) $	$f(c)$
2	0	0	38,8	-37,2	10	1	2	14,1	16,8
4	0	0	72,7	-72,7	10	1	3	22,3	25,0
6	0	0	106,6	-106,6	10	1	4	30,5	32,7
8	0	0	140,5	-140,5	10	1	5	38,7	40,4
10	0	0	174,4	-174,4	10	1	6	46,9	48,1
12	0	0	208,3	-208,3	10	1	7	55,1	55,8
14	0	0	242,2	-242,2	10	1	8	63,3	63,5
16	0	0	276,1	-276,1	10	1	9	71,5	71,2
18	0	0	310,0	-310,0	10	1	10	79,7	79,0
20	0	0	343,9	-343,9	10	1	11	87,9	86,2
22	0	0	377,8	-377,8	10	1	12	96,1	93,4
24	0	0	411,7	-411,7	10	1	13	104,3	100,6
26	0	0	445,6	-445,6	10	1	14	112,5	107,8
28	0	0	479,5	-479,5	10	1	15	120,7	115,0
30	0	0	513,4	-513,4	10	1	16	128,9	122,2
32	0	0	547,3	-547,3	10	1	17	137,1	129,4
34	0	0	581,2	-581,2	10	1	18	145,3	136,6
36	0	0	615,1	-615,1	10	1	19	153,5	143,8
38	0	0	649,0	-649,0	10	1	20	161,7	151,0
40	0	0	682,9	-682,9	10	1	21	169,9	158,2
42	0	0	716,8	-716,8	10	1	22	178,1	165,4
44	0	0	750,7	-750,7	10	1	23	186,3	172,6
46	0	0	784,6	-784,6	10	1	24	194,5	179,8
48	0	0	818,5	-818,5	10	1	25	202,7	187,0
50	0	0	852,4	-852,4	10	1	26	210,9	194,2
52	0	0	886,3	-886,3	10	1	27	219,1	201,4
54	0	0	920,2	-920,2	10	1	28	227,3	208,6
56	0	0	954,1	-954,1	10	1	29	235,5	215,8
58	0	0	988,0	-988,0	10	1	30	243,7	223,0
60	0	0	1021,9	-1021,9	10	1	31	251,9	230,2
62	0	0	1055,8	-1055,8	10	1	32	260,1	237,4
64	0	0	1089,7	-1089,7	10	1	33	268,3	244,6
66	0	0	1123,6	-1123,6	10	1	34	276,5	251,8
68	0	0	1157,5	-1157,5	10	1	35	284,7	259,0
70	0	0	1191,4	-1191,4	10	1	36	292,9	266,2
72	0	0	1225,3	-1225,3	10	1	37	301,1	273,4
74	0	0	1259,2	-1259,2	10	1	38	309,3	280,6
76	0	0	1293,1	-1293,1	10	1	39	317,5	287,8
78	0	0	1327,0	-1327,0	10	1	40	325,7	295,0
80	0	0	1360,9	-1360,9	10	1	41	333,9	302,2
82	0	0	1394,8	-1394,8	10	1	42	342,1	309,4
84	0	0	1428,7	-1428,7	10	1	43	350,3	316,6
86	0	0	1462,6	-1462,6	10	1	44	358,5	323,8
88	0	0	1496,5	-1496,5	10	1	45	366,7	331,0
90	0	0	1530,4	-1530,4	10	1	46	374,9	338,2
92	0	0	1564,3	-1564,3	10	1	47	383,1	345,4
94	0	0	1598,2	-1598,2	10	1	48	391,3	352,6
96	0	0	1632,1	-1632,1	10	1	49	399,5	359,8
98	0	0	1666,0	-1666,0	10	1	50	407,7	367,0
100	0	0	1700,0	-1700,0	10	1	51	415,9	374,2
102	0	0	1733,9	-1733,9	10	1	52	424,1	381,4
104	0	0	1767,8	-1767,8	10	1	53	432,3	388,6
106	0	0	1801,7	-1801,7	10	1	54	440,5	395,8
108	0	0	1835,6	-1835,6	10	1	55	448,7	403,0
110	0	0	1869,5	-1869,5	10	1	56	456,9	410,2
112	0	0	1903,4	-1903,4	10	1	57	465,1	417,4
114	0	0	1937,3	-1937,3	10	1	58	473,3	424,6
116	0	0	1971,2	-1971,2	10	1	59	481,5	431,8
118	0	0	2005,1	-2005,1	10	1	60	489,7	439,0
120	0	0	2039,0	-2039,0	10	1	61	497,9	446,2
122	0	0	2072,9	-2072,9	10	1	62	506,1	453,4
124	0	0	2106,8	-2106,8	10	1	63	514,3	460,6
126	0	0	2140,7	-2140,7	10	1	64	522,5	467,8
128	0	0	2174,6	-2174,6	10	1	65	530,7	475,0
130	0	0	2208,5	-2208,5	10	1	66	538,9	482,2
132	0	0	2242,4	-2242,4	10	1	67	547,1	489,4
134	0	0	2276,3	-2276,3	10	1	68	555,3	496,6
136	0	0	2310,2	-2310,2	10	1	69	563,5	503,8
138	0	0	2344,1	-2344,1	10	1	70	571,7	511,0
140	0	0	2378,0	-2378,0	10	1	71	579,9	518,2
142	0	0	2411,9	-2411,9	10	1	72	588,1	525,4
144	0	0	2445,8	-2445,8	10	1	73	596,3	532,6
146	0	0	2479,7	-2479,7	10	1	74	604,5	539,8
148	0	0	2513,6	-2513,6	10	1	75	612,7	547,0
150	0	0	2547,5	-2547,5	10	1	76	620,9	554,2
152	0	0	2581,4	-2581,4	10	1	77	629,1	561,4
154	0	0	2615,3	-2615,3	10	1	78	637,3	568,6
156	0	0	2649,2	-2649,2	10	1	79	645,5	575,8
158	0	0	2683,1	-2683,1	10	1	80	653,7	583,0
160	0	0	2717,0	-2717,0	10	1	81	661,9	590,2
162	0	0	2750,9	-2750,9	10	1	82	670,1	597,4
164	0	0	2784,8	-2784,8	10	1	83	678,3	604,6
166	0	0	2818,7	-2818,7	10	1	84	686,5	611,8
168	0	0	2852,6	-2852,6	10	1	85	694,7	619,0
170	0	0	2886,5	-2886,5	10	1	86	702,9	626,2
172	0	0	2920,4	-2920,4	10	1	87	711,1	633,4
174	0	0	2954,3	-2954,3	10	1	88	719,3	640,6
176	0	0	2988,2	-2988,2	10	1	89	727,5	647,8
178	0	0	3022,1	-3022,1	10	1	90	735,7	655,0
180	0	0	3056,0	-3056,0	10	1	91	743,9	662,2
182	0	0	3089,9	-3089,9	10	1	92	752,1	669,4
184	0	0	3123,8	-3123,8	10	1	93	760,3	676,6
186	0	0	3157,7	-3157,7	10	1	94	768,5	683,8
188	0	0	3191,6	-3191,6	10	1	95	776,7	691,0
190	0	0	3225,5	-3225,5	10	1	96	784,9	698,2
192	0	0	3259,4	-3259,4	10	1	97	793,1	705,4
194	0	0	3293,3	-3293,3	10	1	98	801,3	712,6
196	0	0	3327,2	-3327,2	10	1	99	809,5	719,8
198	0	0	3361,1	-3361,1	10	1	100	817,7	727,0
200	0	0	3395,0	-3395,0	10	1	101	825,9	734,2
202	0	0	3428,9	-3428,9	10	1	102	834,1	741,4
204	0	0	3462,8	-3462,8	10	1	103	842,3	748,6
206	0	0	3496,7	-3496,7	10	1	104	850,5	755,8
208	0	0	3530,6	-3530,6	10	1	105	858,7	763,0
210	0	0	3564,5	-3564,5	10	1	106	866,9	770,2
212	0	0	3598,4	-3598,4	10	1	107	875,1	777,4
214	0	0	3632,3	-3632,3	10	1	108	883,3	784,6
216	0	0	3666,2	-3666,2	10	1	109	891,5	791,8
218	0	0	3700,1	-3700,1	10	1	110	899,7	799,0
220	0	0	3734,0	-3734,0	10	1	111	907,9	806,2
222	0	0	3767,9	-3767,9	10	1	112	916,1	813,4
224	0	0	3801,8	-3801,8	10	1	113	924,3	820,6
226	0	0	3835,7	-3835,7	10	1	114	932,5	827,8
228	0	0	3869,6	-3869,6	10	1	115	940,7	835,0
230	0	0	3903,5	-3903,5	10	1	116	948,9	842,2
232	0	0	3937,4	-3937,4	10	1	117	957,1	849,4
234	0	0	3971,3	-3971,3	10	1	118	965,3	856,6
236	0	0	4005,2	-4005,2	10	1	119	973,5	863,8
238	0	0	4039,1	-4039,1	10	1	120	981,7	871,0
240	0	0	4073,0	-4073,0	10	1	121	989,9	878,2
242	0	0	4106,9	-4106,9	10	1	122	998,1	885,4
244	0	0							

Bei der Rücktransformation gibt es zwei spiegelsymmetrische Drehmöglichkeiten für die 'Hoch-Kette', in die 'Zwischen-Kette' überzugehen, deren gleichzeitige Verwirklichung zur beobachteten Zwillingsbildung führt.

Hoch ↔ Höchst

Bei der Transformation Hoch ↔ Höchst bleibt die Zelle erhalten, die translationsäquivalente Einheit wird jedoch halbiert. Sie enthält daher im $KPO_3\text{-HT}$ wie bereits gesagt – nur noch eine Anionenkette, im Gegensatz zur translationsäquivalenten Baueinheit des $KPO_3\text{-H}$, in der es zwei Anionenketten gibt, welche durch Gleitspiegelung an einer Ebene senkrecht zur Kettenrichtung auseinander hervorgehen. Die Anionenkette im $KPO_3\text{-HT}$ entsteht formal durch Überlagerung der ungespiegelten und gespiegelten Anionenketten des $KPO_3\text{-H}$, nachdem diese zuvor in Kettenrichtung gegeneinander so weit verschoben wurden,

dass die Phosphoratome in die im $KPO_3\text{-HT}$ hinzukommenden Spiegelebenen fallen (Fig. 5).

Diese Überlagerungsstruktur kann sowohl ein räumliches als auch ein zeitliches Mittel sein. Im letzteren Falle müssten allerdings die Komponenten der Schwingungsamplituden der Sauerstoffatome senkrecht zur Spiegelebene annähernd konstant gleich dem halben Abstand der beiden Grenzlagen sein, da sonst dort keine getrennten Maxima in der Elektronendichte-Verteilung auftreten würden. Eine solche Schwingung mit konstanter Amplitude wäre aber keine thermische Schwingung im üblichen Sinne.

Für eine Deutung der Überlagerungsstruktur als räumliches Mittel gibt es drei einfache Grenzfälle: eine statistische Verteilung gespiegelter und ungespiegelter Ketten, einen Aufbau der Struktur aus Domänen der Struktur des $KPO_3\text{-H}$, die durch Antiphasengrenzen getrennt sind, oder einen Aufbau aus Domänen einer Struktur, die jeweils nur gespiegelte oder nur unge-

Tabelle 4. Atomkoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren und Standardabweichungen: $KPO_3\text{-H}$, 510°C

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>b</i> ₁₁	<i>b</i> ₂₂	<i>b</i> ₃₃	<i>b</i> ₂₃	<i>b</i> ₁₃	<i>b</i> ₁₂
K	0,1018	0,2783	0,2500	0,0119	0,1114	0,0500	0	0	0,0010
P	0,1765	0,8043	0,7500	0,0077	0,0400	0,0416	0	0	0,0013
O (1)	0,1179	0,7509	0,5438	0,0203	0,2635	0,0793	0,0552	-0,0346	0,0008
O (2)	0,2132	0,1182	0,7500	0,0080	0,0515	0,0879	0	0	-0,0053
	σ_x	σ_y	σ_z	$\sigma_{b_{11}}$	$\sigma_{b_{22}}$	$\sigma_{b_{33}}$	$\sigma_{b_{23}}$	$\sigma_{b_{13}}$	$\sigma_{b_{12}}$
K	0,0007	0,0024	0	0,0007	0,0074	0,0035	0	0	0,0044
P	0,0006	0,0019	0	0,0005	0,0037	0,0035	0	0	0,0031
O (1)	0,0017	0,0070	0,0042	0,0021	0,0286	0,0112	0,0412	0,0095	0,0154
O (2)	0,0015	0,0047	0	0,0016	0,0120	0,0147	0	0	0,0077

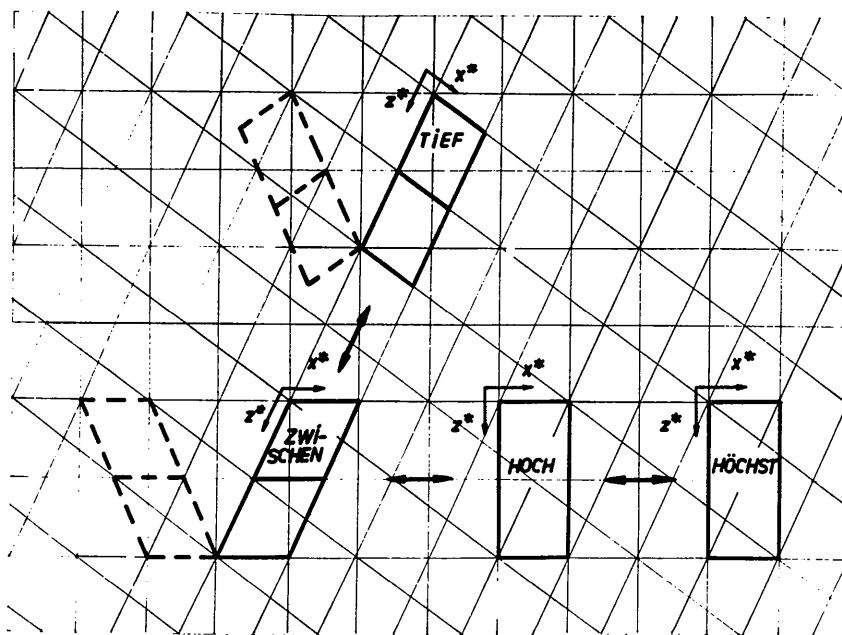


Fig. 1. Die Orientierungsbeziehungen der verschiedenen Modifikationen des $(KPO_3)_x$ im reziproken Gitter. Alle Zellabmessungen sind des besseren Vergleichs wegen bezüglich der thermischen Ausdehnung auf 660°C umgerechnet. Die *y**-Achsen verlaufen senkrecht zur Zeichenebene. Bei $KPO_3\text{-T}$ und -Z sind je zwei Zellen in beiden Zwillingsorientierungen eingezeichnet.

spiegelte Ketten enthält. Für den Fall der KPO_3-H -Struktur müssten die Domänen klein sein, da die Auslöschungsregel der B -Zentrierung streng befolgt wird.

Unter den Schwingungsellipsoiden der Atome im KPO_3-HT (Fig. 6) fällt vor allem das des Brückensauerstoffatoms auf. Es ist so geformt, wie man es erwarten sollte, wenn die thermischen Schwingungen eine solche Spiegelung der Ketten begünstigen, bei der die Phosphoratom – wie beobachtet – ihre Lagen beibehalten und die Brückensauerstoffatome sich aus der kettenparallelen Spiegelebene herausdrehen. Letzteres würde die Erhaltung des $(P-O-P)$ -Valenzwinkels während der Spiegelung ermöglichen. Vielleicht darf man aus der Begünstigung einer Spiegelung der Ketten

den Schluss ziehen, dass im KPO_3-HT ein dynamisches Gleichgewicht zwischen ungespiegelten und gespiegelten Ketten herrscht. Diese Deutung der Form der Schwingungsellipsoide ist allerdings auf Grund der grossen Fehler der thermischen Parameter (Tabelle 1) nicht sehr zuverlässig. Andererseits wäre aber nicht zu verstehen, warum diese Fehler gerade dem Ellipsoid des Brückenatoms diese ungewöhnliche Form verleihen sollten.

Die Intensitätsdaten des KPO_3-HT wurden bei Kristalltemperaturen dicht über dem Transformationspunkt gewonnen; die Ergebnisse der Strukturanalyse gelten folglich nur für diese Bedingungen. Es ist aber zu vermuten, dass auch weiter oberhalb des Transformations-

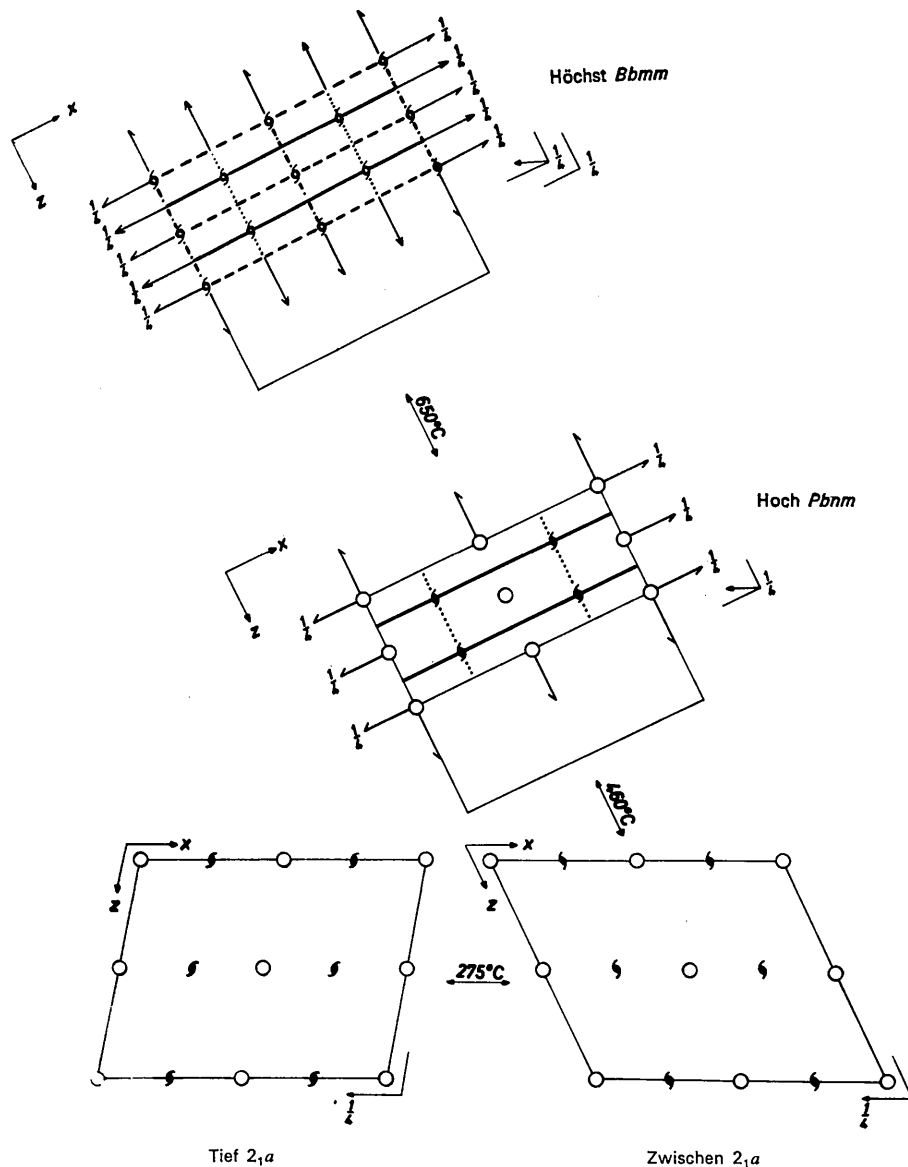


Fig. 2. Projektionen der Elementarzellen der $(KPO_3)_x$ -Modifikationen längs y in der beobachteten Relativorientierung. Im Falle des KPO_3-H und $-HT$ sind jeweils zwei Zellen gezeichnet.

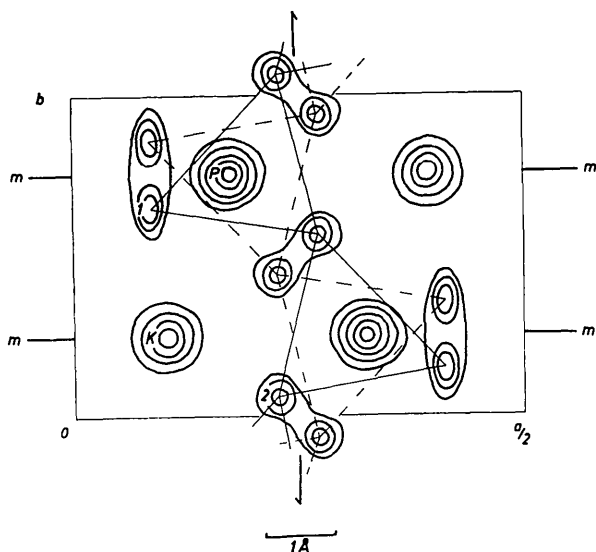


Fig. 3. Elektronendichte-Verteilung im $\text{KPO}_3\text{-HT}$, gezeichnet nach Teilprojektionen, die durch 0. und 1. Schicht angenähert sind. Die beiden überlagerten Anionenketten sind durch ihre PO_4 -Tetraeder angedeutet. Zugespitzt mit $B = -5,0$.

mationspunktes gespiegelte und ungespiegelte Ketten in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Im Falle einer Ordnung der Struktur in Domänen würde sich dieses Gleichgewicht wahrscheinlich in einer ständigen Verschiebung der Domänengrenzen äussern.

Tief \leftrightarrow Zwischen

Am problematischsten ist der Mechanismus der Tief \leftrightarrow Zwischen-Transformation. Wie Fig. 2 zeigt, vertauschen dabei die Hälfte der 2₁-Achsen und Symmetriezentren die Plätze, ein Vorgang, der sich auf der Weissenberg-Aufnahme einer Schicht ($h1l$) darin äussert, dass die Reflexe mit $h = \text{gerade}$ von ganzzahligem l auf halbzahliges l , d. h. $l = (2n + 1)/2$, springen. Für die Struktur bedeutet das, dass bei der Transformation die Hälfte der Ketten an $y = \frac{1}{4}$ gespiegelt wird. Obwohl bis auf die Brückensauerstoffatome in beiden Strukturen alle Atome nahe an $y = \frac{1}{4}$ liegen, bedeutet die Spiegelung eine tiefgreifende Veränderung der Struktur.

In Fig. 7 ist die Anordnung gespiegelter und ungespiegelter Ketten im $\text{KPO}_3\text{-T}$, -Z und -H dargestellt. Man sieht aus dieser Figur, dass die Struktur der Zwischen-Modifikation die der Hoch-Modifikation vorbereitet. Drei Mechanismen sind für die Transformation Tief \leftrightarrow Zwischen vorstellbar:

Der erste Mechanismus besteht darin, dass Schichten parallel $(001)_{\text{Tief}}$ in der Struktur um abwechselnd $\pm a/4(\text{Tief})$ gegeneinander gleiten. In Fig. 7 ist eine solche Schicht durch Schraffur hervorgehoben. Kalium-Sauerstoff-Bindungen würden beim Gleiten gelöst und neu geknüpft.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre, dass jeweils alle Phosphoratome einer Kette in Kettenrichtung durch eine Fläche des von ihnen besetzten Tetraeders in eine tetraedrische Lücke hineinschwingen (Fig. 8). Dabei würde die Hälfte aller P-O-Brückenbindungen gebrochen und neu geknüpft. Nach einem Start dieses Vorganges würde daher die zur Spaltung erforderliche Energie ständig wiedergewonnen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Taylor (1960) bereits für Festkörperreaktionen in Silicaten in Erwägung gezogen.

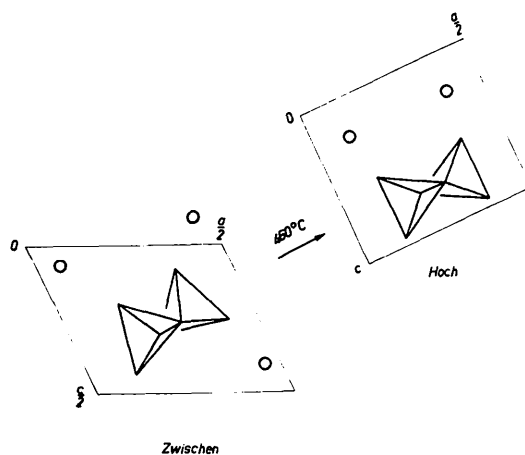


Fig. 4. Schema zur Transformation Zwischen \rightarrow Hoch, erläutert in der Projektion längs der Richtung der Anionenketten. \circ = Kalium.

Tabelle 5. Übersicht der Kristallstrukturanalysen der $(\text{KPO}_3)_x$ -Modifikationen

Modifikation Aufnahmetemperatur	Aufgenommene Schichten	Gesamtzahl	Erfasste Reflexe davon nicht beobachtet	Anteil am Cu-Bereich	Rechenverfahren therm. Parameter	R_{gesamt}	R_{beob}
$\text{KPO}_3\text{-T}$ 20°C	$h0l, h1l$	527	210	36%	full-matrix isotrop	10,7%	7,4%
$\text{KPO}_3\text{-Z}$ 400°C	$h0l, h1l$	485	201	32%	full-matrix isotrop	13,3%	10,5%
$\text{KPO}_3\text{-H}$ 510°C	$h0l, h1l$ $hk0, hk1$	195	53	40%	block-diagonal anisotrop	13,8%	11,4%
$\text{KPO}_3\text{-HT}$ 660°C	$h0l, h1l$ $hk0, hk1$	85	17	30%	block-diagonal anisotrop	10,1%	9,5%

Der dritte Mechanismus ist analog dem, der zum Übergang zwischen ungespiegelter und gespiegelter 'Hoch-Kette' im KPO_3-HT führt, d. h., die Tetraeder würden erhalten bleiben, sich jedoch um die Phosphor-Atome verdrehen.

Eine Entscheidung, welcher Mechanismus verwirklicht ist, lässt sich mit röntgenographischen Verfahren nicht treffen, auch nicht zwischen Mechanismus 2 und 3; denn Reihen von Weissenberg-Aufnahmen in $\pm 5^\circ$ und $\pm 15^\circ C$ -Abstand vom Transformationspunkt zeigen, dass die neu auftauchenden Reflexe sofort in voller Intensität da sind, ein Zeichen, dass die Umwandlung plötzlich erfolgt ohne vorbereitende Strukturänderungen.

Allgemeine Prinzipien

Falls der in Fig. 8 erläuterte Mechanismus der Tief \leftrightarrow Zwischen-Transformation verwirklicht sein sollte, würden demnach bei der jeweiligen Phasentransformation bei tiefer Temperatur, $275^\circ C$, die kleinen Atome, bei hoher Temperatur, $650^\circ C$, die grossen Atome die Plätze wechseln.

Durch den Platzwechsel der Phosphor-Atome würden in erster Linie die chemischen Bindungen in der Polyphosphatkette betroffen. Auf die Kalium-Sauerstoff-Bindungen wirkt sich die Spiegelung der Ketten dagegen kaum aus.

Die Sauerstoffpolyeder der Kalium-Atome werden im Laufe der Transformationen mit steigender Tem-

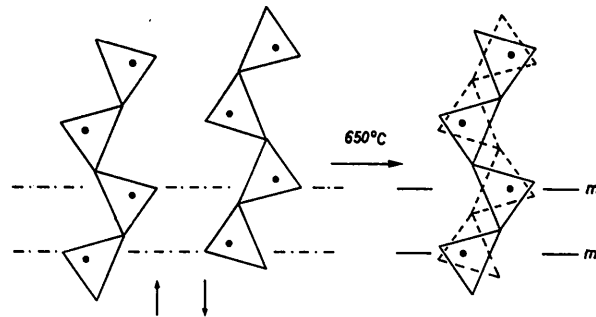


Fig. 5. Schema zur Bildung der Anionenketten im KPO_3-HT . Links die beiden zueinander spiegelbildlichen Anionenketten im KPO_3-H , rechts das Ergebnis von deren Überlagerung.

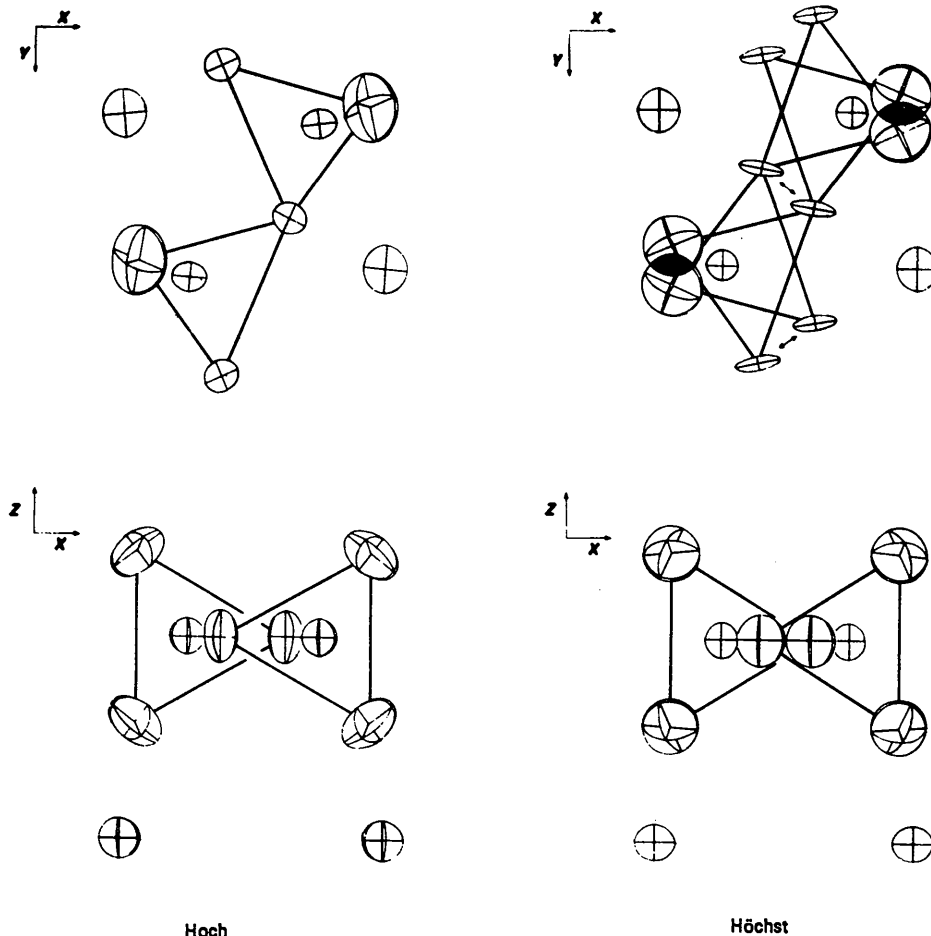


Fig. 6. Thermische Ellipsoide der Hoch- und Höchst-Modifikation des $(KPO_3)_x$ in zwei Projektionen. Die isolierten Ellipsoide gehören zum Kalium.

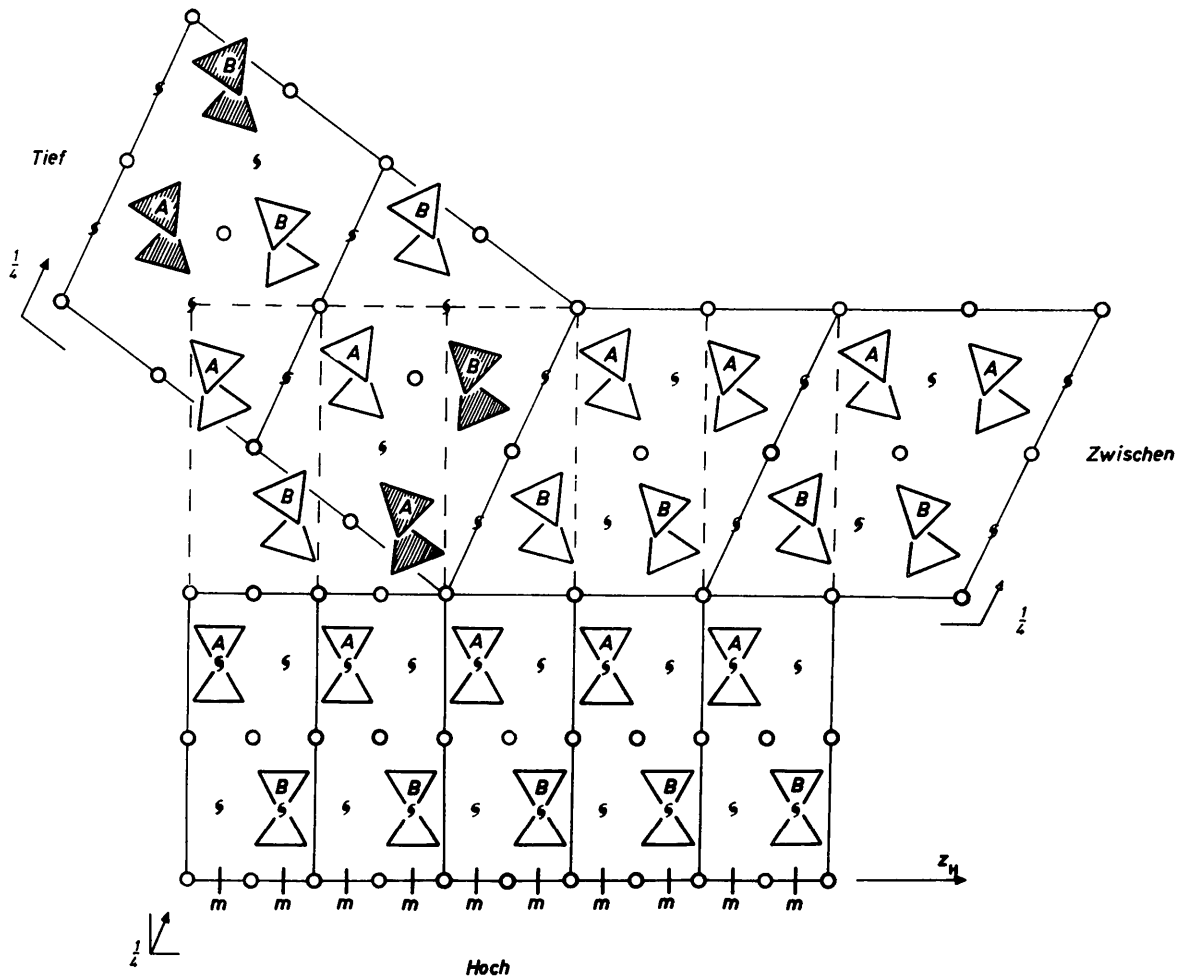


Fig. 7. Vergleich der Anordnung ungespiegelter und gespiegelter Anionenketten, *A* bzw. *B*. Schematische Darstellung, bei der die Orientierungsbeziehung der Strukturen beachtet ist. Kaliumatome sind nicht eingetragen. Die schraffierten Ketten bilden eine der im Text erwähnten 'Schichten', die beim Gleiten die Verteilung der *A*- und *B*-Ketten in $\text{KPO}_3\text{-}T$ und $\text{-}Z$ in Übereinstimmung bringen würden.

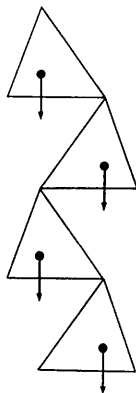


Fig. 8. Eine Möglichkeit der Spiegelung der Anionenkette bei der $\text{Tief} \leftrightarrow \text{Zwischen}$ -Transformation. Die Kette wird gespiegelt, wenn alle Phosphoratome einer Kette in Pfeilrichtung in eine benachbarte tetraedrische Lücke schwingen. Vereinfachte Darstellung der Anionenkette, die jedoch nicht wesentlich von der tatsächlichen Kette abweicht

peratur symmetrischer. Wenn man nur Nachbarn mit Abständen unter $3,26 \text{ \AA}$ berücksichtigt, wird aus einer unregelmässigen Achter- und Siebenerkoordination des Kaliums im $\text{KPO}_3\text{-}T$ und $\text{-}Z$ eine Sechserkoordination in Form eines näherungsweise trigonalen Prismas im $\text{KPO}_3\text{-}H$ und $\text{-}HT$ (Fig. 9).

Der Betrag der Coulombschen Wechselwirkungsenergie im Kalium-Sauerstoff-Polyeder nimmt mit steigender Temperatur ab, wie man am Verhalten der

$$\sum \frac{1}{r_{K-O}}$$

gebildet über die 10 nächsten Nachbarn jedes Kaliumatoms, sieht. Diese Summe (Mittelwert pro Kalium) ändert sich wie folgt:

$$3,24 (T); 3,20 (Z); 3,16 (H); 3,13 (HT).$$

Vielleicht darf man aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass das Streben der Kationen nach einer günstigeren elektrostatischen Wechselwirkung

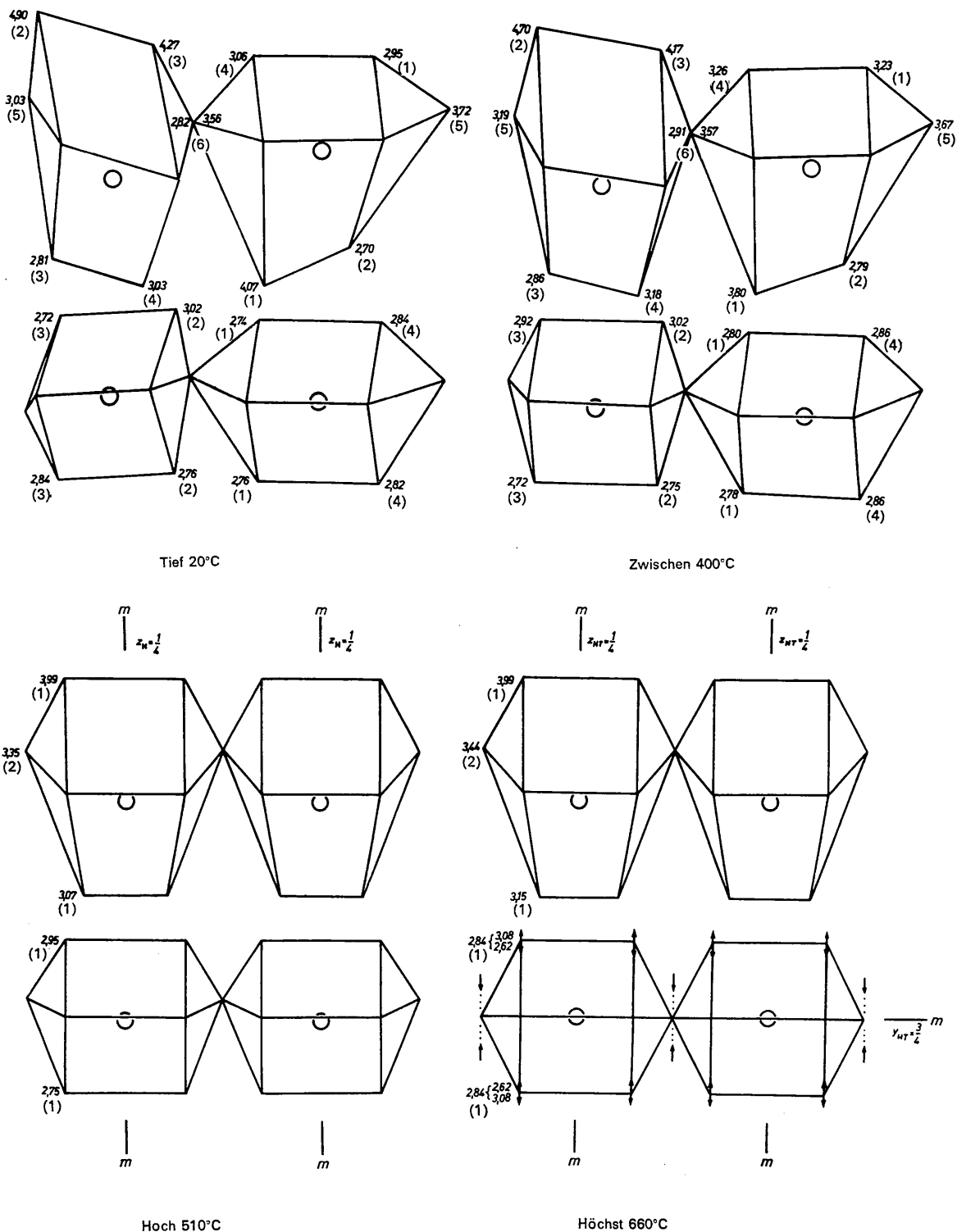


Fig. 9. Die Kalium-Sauerstoff-Polyeder in den verschiedenen Modifikationen des $(KPO_3)_x$. Oben: $(x, z)_{\text{Hoch}}$ -Projektion, die z_{Hoch} -Achse zeigt von rechts nach links, die x_{Hoch} -Achse von oben nach unten. Unten: die dazu gehörende $(y, z)_{\text{Hoch}}$ -Projektion. Die angeschriebenen Zahlen sind die Kalium-Sauerstoff-Abstände in Å und die Nummern der Atome, wobei gegenüber den Parametertabellen transformierte Lagen nicht besonders gekennzeichnet sind. Beim $KPO_3\text{-HT}$ markieren die Pfeilspitzen die beiden Grenzlagen der Sauerstoffatome. Die jeweils herausgezeichneten Gruppen von Polyedern liegen in der Struktur nicht isoliert, sie sind auch in anderen Richtungen mit Kalium-Sauerstoff-Polyedern verknüpft. Die Lagen der dargestellten Kaliumatome [links K(1), rechts K(2)] gehen aus den bei Jost & Schulze (1969) angegebenen Koordinaten des $KPO_3\text{-T}$ wie folgt hervor: K(1): $1+x, y, 1+z$; K(2): $1-x, 1-y, 1-z$.

mit ihrer Umgebung entscheidend für den Verlauf der Transformationen ist und dass sich das Anion diesem Streben nur anpasst, indem es während der Transformationen seine Form ändert.

Klassifizierung der Transformationen im $(\text{KPO}_3)_x$

Strukturelle Merkmale displaciver Transformationen sind nach Buerger (1951): (a) Änderungen der Struktur erfolgen nur in 2., nicht aber in 1. Koordination, wobei die Änderungen durch Deformation ohne Brechen von Bindungen vor sich gehen. (b) Die Symmetriebeziehung zwischen den Modifikationen ist derart, dass die Tief-temperaturmodifikation immer in einer Untergruppe der Raumgruppe der Hochtemperaturmodifikation kristallisiert.

Für die Zwischen \leftrightarrow Hoch-Transformation des $(\text{KPO}_3)_x$ gelten diese beiden Merkmale, bei der Hoch \leftrightarrow Höchst-Transformation sind sie ebenfalls erfüllt. Letztere lässt sich aber auch als Ordnungs-Unordnungs-Transformation vom Rotationstyp auffassen.

Im Falle der Tief \leftrightarrow Zwischen-Transformation des $(\text{KPO}_3)_x$ gelten die strukturellen Merkmale displaciver Transformationen nicht. Die Raumgruppen von $\text{KPO}_3\text{-T}$ und -Z sind zwar formal gleich, sie stehen jedoch trotzdem nicht in der Beziehung einer trivialen Unter- bzw. Übergruppe zueinander, da die Darstellung ihrer Gruppenelemente in einem einheitlichen Koordinatensystem verschieden ist. Da jedoch Einkristalle bei dieser Transformation erhalten bleiben, was nur bei enger Verwandtschaft der Strukturen möglich ist, wäre es zweckmässig, in solchen Fällen allein auf Grund der Erhaltung der Einkristalle ebenfalls von displaciven Transformationen zu sprechen.

Für die Strukturverfeinerungen sowie die Abstands- und Valenzwinkelberechnungen wurden die Programme NRC 2, 8, 10 und 12 von Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson (1967) und *ORFLS* von Busing, Martin & Levy (1962) benutzt, zur Hauptachsentransformation der Schwingungsellipsoide ein Programm von H. J. Schulze. Herrn Dipl. -Phys. H. Benens danken wir für seine Unterstützung bei den Rechnungen.

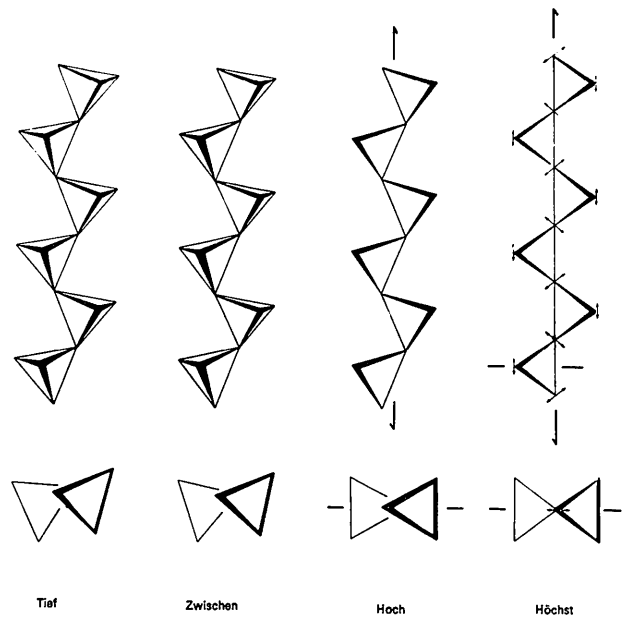


Fig. 10. Die Anionenketten der verschiedenen Modifikationen des $(\text{KPO}_3)_x$ in zwei Projektionen. Beim $\text{KPO}_3\text{-HT}$ befinden sich die beiden Grenzlagen der Sauerstoffatome an den Pfeilspitzen.

Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1967). NRC Crystallographic Programs for the IBM 360 System.
- BOULLÉ, A. & JARY, R. (1953). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **237**, 1707.
- BUERGER, M. J. (1951). In *Phase Transformations in Solids*, p. 183. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- JOST, K. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 623.
- JOST, K. H. & SCHULZE, H. J. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1110.
- LIEBAU, F. (1960). *Z. Naturforschg.* **15b**, 468.
- TAYLOR, H. F. W. (1960). *J. Appl. Chem.* **10**, 317.