

Received: April 7, 1986; accepted August 21, 1986

KRISTALLOGRAPHISCHE UND HOCHAUFLÖSENDE FESTKÖRPER-NMR-
UNTERSUCHUNGEN AN $K_3F(PO_3F)$

ARND-RÜDIGER GRIMMER, KARL-HEINZ JOST, DIRK MÜLLER und
JOCHEN NEELS

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für
anorganische Chemie, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee
(D.D.R.)

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion von Kalium-monofluorophosphat, K_2PO_3F , mit Kaliumfluorid, KF, bildet sich die neue Verbindung Kalium-fluorid-monofluorophosphat, $K_3F(PO_3F)$. Sie kristallisiert, ebenso wie Kalium-fluorid-sulfat, $K_3F(SO_4)$, tetragonal mit $a = 7,343 \text{ \AA}$, $c = 11,052 \text{ \AA}$ und $Z = 4$ (für $K_3F(SO_4)$): $a = 7,301 \text{ \AA}$, $c = 10,863 \text{ \AA}$ und $Z = 4$). Beim Erhitzen gehen beide Verbindungen oberhalb $550 \text{ }^\circ\text{C}$ reversibel in eine kubisch primitive Modifikation über (für $K_3F(SO_4)$ bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ist $a = 5,46 \text{ \AA}$ und $Z = 1$). Hochauflösende ^{19}F - und ^{31}P -Festkörper-NMR-Untersuchungen ergaben, daß die für P-F-Bindungen charakteristischen Werte für die Anisotropie der chemischen Verschiebung sowie die skalare Kopplung schon bei Raumtemperatur nicht mehr beobachtet werden. Das wird auf Ausmittlungsprozesse infolge von Bewegungen der P- und der F-Atome zurückgeführt.

SUMMARY

The reaction of potassium monofluorophosphate, K_2PO_3F , with potassium fluoride, KF, results in the new compound potassium fluoride fluorophosphate, $K_3F(PO_3F)$. It crystalli-

zes like $K_3F(SO_4)$ tetragonal with $a = 7,343 \text{ \AA}$, $c = 11,052 \text{ \AA}$ and $Z = 4$. Heating of $K_3F(SO_4)$ causes at $585 \text{ }^\circ\text{C}$ reversible transformation to a cubic primitive modification with $a = 5,46 \text{ \AA}$ ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) and $Z = 1$. By ^{19}F and ^{31}P high-resolution solid-state NMR investigations it has been shown that the chemical shift anisotropies and scalar coupling constants typical for P-F bonds are not observed. This fact is attributed to motions of the phosphorus and fluorine atoms even at room temperature.

EINLEITUNG

Schmilzt man Kalium-monofluorophosphat, K_2PO_3F , mit wasserfreiem Kalium-fluorid, KF, zusammen, so bildet sich ein Salz $K_3F(PO_3F)$ mit völlig neuen Röntgenpulverlinien. Lage und Intensität dieser Linien sind denen sehr ähnlich, die von der unter gleichen Bedingungen aus Kaliumsulfat und Kaliumfluorid entstehenden Verbindung $K_3F(SO_4)$ erhalten werden. Das $K_3F(SO_4)$ ist im Gegensatz zu den Angaben von Karandeev [1] ein auch bei Raumtemperatur noch beständiges Salz. Gegenstand der Untersuchung ist die Charakterisierung der neuen Verbindung $K_3F(PO_3F)$.

KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Aus Guinier-Aufnahmen der beiden Phasen $K_3F(PO_3F)$ und $K_3F(SO_4)$ wurden die in Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten bestimmt. Beide Phasen kristallisieren isotyp in tetragonalen Zellen. Die Indizierung aller Linien bis $\theta = 30^\circ$ ergab keinen Widerspruch dazu, daß die Zellen innenzentriert sind.

Aufnahmen in einer Guinier-Lenné-Kamera während des Heizens auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$ mit bewegtem Film, anschließender Aufnahme mit stillstehendem Film bei dieser Temperatur und - wieder mit bewegtem Film - während des Kühlens auf Raumtemperatur zeigten (Abb. 1), daß beim $K_3F(SO_4)$ eine reversible Phasentransformation abläuft.

Die Reversibilität der Transformation ist in Falle des Fluorid-Sulfats klar zu erkennen. Das Fluorid-Fluorophosphat zersetzt sich hydrolytisch beim Erhitzen auf 700°C , so daß die Reversibilität röntgenographisch nicht sicher zu erkennen ist.

Mittels DTA wurde gefunden, daß die Transformation des Fluorid-Sulfats bei 585°C erfolgt und daß sie reversibel ohne Hysterese ist. Beim Fluorid-Fluorophosphat erfolgt sie bei 555°C beim Aufheizen und 550°C beim Kühlen. Heiz- und Kühlrate lagen jeweils bei 10 Kmin^{-1} .

Da die Synthese-Temperatur sowohl des Fluorid-Sulfats wie auch des Fluorid-Fluorophosphats im Existenzgebiet der kubischen Modifikation liegt, sind die Kristallite der Proben bei Raumtemperatur polysynthetisch vielfach verzwillingt. Die Zwillingsorientierungen werden durch die Operationen der bei der Transformation verschwindenden 3zähligen Raumdiagonalen der kubischen Zelle zur Deckung gebracht. Alle weiteren Untersuchungen erfolgten an der tetragonalen Raumtemperatur-Modifikation des $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$.

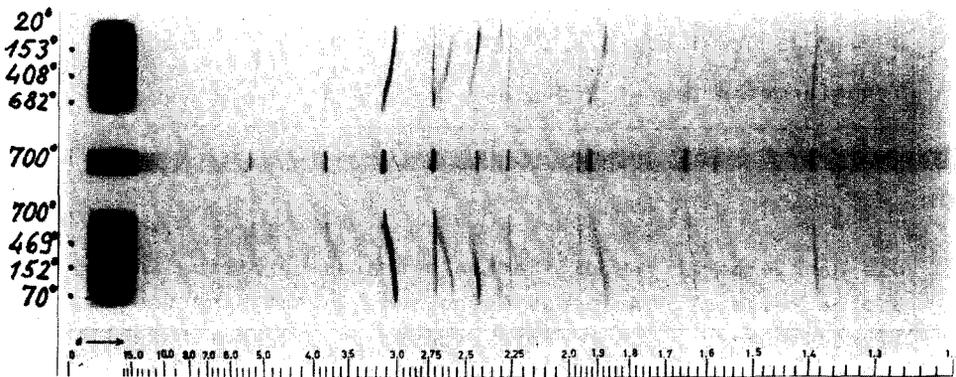


Abb. 1 Guinier-Lenné-Aufnahme von $\text{K}_3\text{F}(\text{SO}_4)$.
Oben: Heizen; unten: Kühlen, jeweils mit 4 K.min^{-1} ; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

TABELLE 2

Röntgenpulverdaten von $K_3F(PO_3F)$ und $K_3F(SO_4)$;
 d-Werte in Å und relative Intensitäten, gemessen
 auf Guinier-Aufnahmen mit CuK_{α} (Daten für K_2PO_3F
 siehe [14,15])

$K_3F(PO_3F)$		$K_3F(SO_4)$		hkl	$K_3F(SO_4)/700^{\circ}C$		hkl
$d_{gem.}$	$\frac{I \cdot 100}{I_{max.}}$	$d_{gem.}$	$\frac{I \cdot 100}{I_{max.}}$		$d_{gem.}$	$\frac{I \cdot 100}{I_{max.}}$	
		5,42	2	002	5,45	10	100
5,19	3	5,16	5	110	3,87	25	110
3,79	10	3,74	11	112	3,15	100	111
3,68	8	3,65	11	020	2,730	100	200
3,15	12	3,13	13	121	2,445	25	210
3,06	100	3,03	100	022	1,931	20	220
2,765	29	2,716	27	004	1,821	5	221/300
2,596	40	2,582	54	220	1,649	25	311
2,452	86	2,427	65	123	1,573	8	222
		2,404	2	114			
2,325	30	2,307	21	130			
		2,180	1	024			
		2,125	5	132			
		1,990	11	231			
1,893	40	1,872	27	224			
		1,824	2	040			
		1,810	5	006/125			
		1,768	1	233			
		1,759	3	134			
1,759	19	1,747	10	141			
		1,721	2	330			
		1,709	1	116			
		1,641	1	332			
		1,631	2	240			
1,647	15	1,622	8	026/035			
1,603	10	1,591	7	143			
1,573	8	1,564	5	242			
1,529	12	1,514	12	044			

Im Ergebnis der methodischen Entwicklung der letzten Jahre liefert die hochauflösende Festkörper-NMR [2] neuartige Informationen zur statischen und dynamischen Struktur kristalliner und nichtkristalliner Festkörper [3,4]. Mittels dieser Methode ist untersucht worden, ob sich die kristallografischen Unterschiede zwischen den Verbindungen $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ und KF einerseits und der neuen Verbindung $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ andererseits in den jeweiligen NMR-Spektren widerspiegeln und ob sich darüber hinaus aus diesen Spektren Vorstellungen über den Aufbau des $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ ableiten lassen.

Die NMR-Untersuchungen wurden mit einem Festkörper-Vielimpulsspektrometer FKS 178 durchgeführt, das mit einem resistiven Magnet (56 MHz für ^{19}F , ZIAC der AdW der DDR) bzw. einem supraleitenden Magnet (109 MHz für ^{31}P , Sektion Physik der FSU Jena) ausgerüstet war. Experimentelle Einzelheiten sind bei den jeweiligen Abbildungen angegeben.

Die für strukturbezogene Aussagen wichtigsten NMR-Parameter chemische Verschiebung und indirekte Spin-Spin-Kopplung müssen bei Festkörperuntersuchungen von zusätzlichen direkten dipolaren Wechselwirkungseffekten getrennt werden. Im Falle der ^{19}F -NMR geschah das durch das Vielimpulsverfahren WHH4. Damit wird die direkte intermolekulare F-F-Kopplung der Ligandenatome unterdrückt und die beiden Parameter $\delta^{19}\text{F}$ und J_{FF} können mittels einer Anpassungsprozedur aus dem Spektrum ermittelt werden. Im Falle der ^{31}P -NMR liegen die Verhältnisse günstiger. Hier kann die direkte intermolekulare P-P-Kopplung vernachlässigt werden, und bei hinreichend hohem Feld B_0 lassen sich auch ohne Anwendung spezieller Meßtechniken $\delta^{31}\text{P}$ und J_{PF} bestimmen. Für präzisere Messungen wurde die magic-angle-spinning (MAS-)Technik eingesetzt [5].

Im Gegensatz zu NMR-Messungen in (isotropen) flüssigen Phasen läßt sich aus Festkörper-Spektren neben den isotropen Werten $\bar{\delta}$ und \bar{J} auch die Anisotropie dieser beiden Parameter ermitteln.

Abbildung 2 zeigt die ^{19}F -WHA-Ruhe-Spektren von KF , $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ und $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$. Erwartungsgemäß besitzt das weitgehend ionische, hochsymmetrische KF das einfachste Spektrum. Es besteht aus einem symmetrischen Signal bei -70 ppm (Standard TFE). Wesentlich komplizierter ist das Spektrum des $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$. Es zeigt ein asymmetrisches Signal mit einem Maximum bei ca. -30 ppm und einem langgezogenen Ausläufer nach der Hochfeldseite hin. Diese Linienform ist typisch für ein Zwei-Spin-System mit einer ausgeprägten Anisotropie der chemischen Verschiebung [6]. Analoge Spektren wurden schon früher bei der Untersuchung des $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ erhalten [7,8]. Das Spektrum des $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ zeigt zwei deutlich getrennte Maxima bei -10 und -80 ppm und läßt sich nicht additiv aus den Spektren von KF und $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ zusammensetzen.

Abbildung 3 zeigt die ^{31}P -Ruhe-Spektren von $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ und $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$. Die Linienform des ^{31}P -Signale von $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ ist in erster Näherung spiegelbildlich zu der des ^{19}F -Signale der gleichen Verbindung (Maximum bei -10 ppm, Standard 85 %ige H_3PO_4) und weist wiederum auf das Vorliegen eines ausgeprägten Zwei-Spin-Systems hin [9]. Im Gegensatz dazu ergibt $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ ein relativ schmales Signal mit einem Maximum in der Nähe von ± 0 ppm. Die entsprechenden MAS-Spektren zeigt Abb. 4. Im Falle des $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ treten zusätzlich zu den beiden zentralen Signalen bei ± 0 noch zahlreiche Rotationsseitenbänder auf, deren Auswertung nach Herzfeld und Berger [10] neben den isotropen Werten auch die Anisotropie der NMR-Parameter ergibt. Das ^{31}P -MAS-Spektrum des $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ unterscheidet sich wiederum deutlich von dem des $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$. Es besteht im wesentlichen aus einem Signal bei $-2,2$ ppm. Einige wenige Rotationsseitenbänder sind nur noch andeutungsweise erkennbar.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Spektren sind in Tab. 3 zusammengestellt. Daraus folgt, daß im $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ ein relativ isoliertes 2-Spin-System vorliegt, das von den beiden Partnern der P-F-Bindung gebildet wird. Die isotropen Festkörperwerte $\bar{\sigma}$ und $\bar{\nu}$

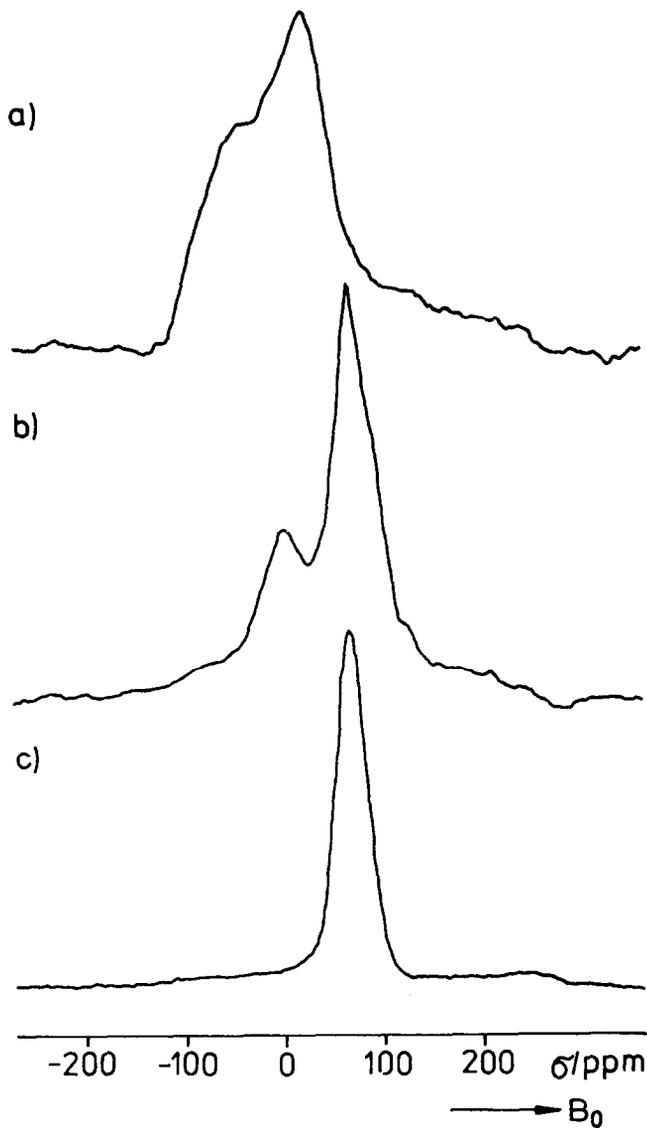


Abb. 2 ^{19}F -WHR4-Ruhspektren von a. $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$,
 b. $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ und c. KF bei 56 MHz, Zyklus-
 zeit 24,6 μs . Akkumulationsraten: 260 (a),
 116 (b) und 22 (c). Wiederholungszeit: 500 s.
 Standard: Trifluoressigsäure.

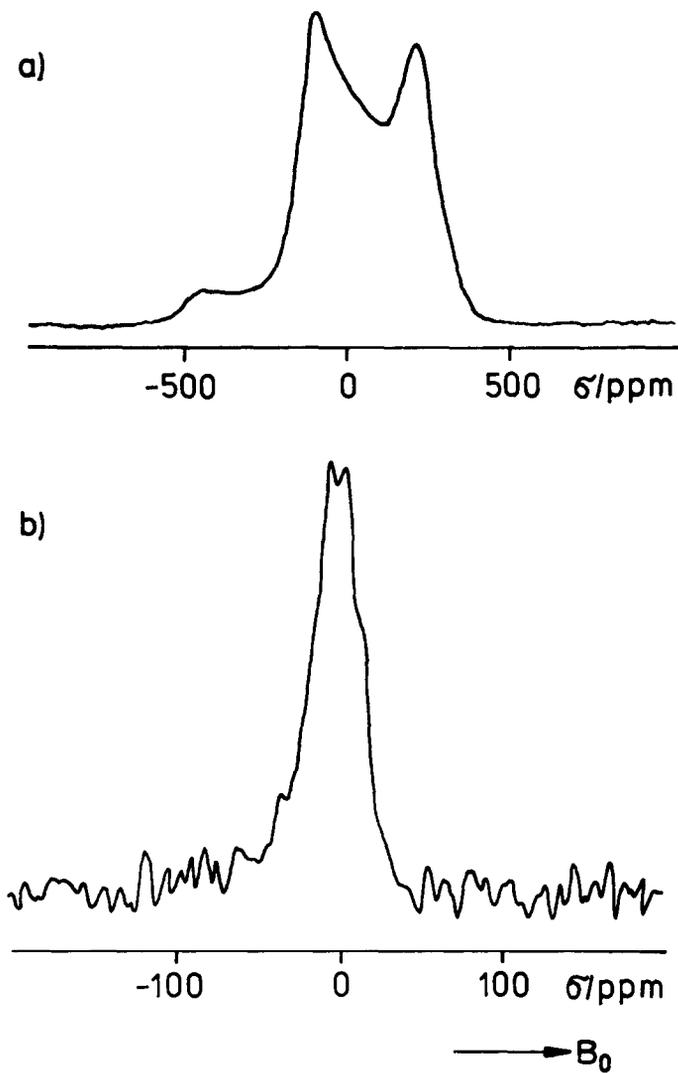


Abb. 3 ^{31}P -Ruhespektren von a. $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ und b. $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ bei 109 MHz. Akkumulationsraten 3719 (a) und 57 (b). Wiederholzeit 15 s (a) und 120 s (b).

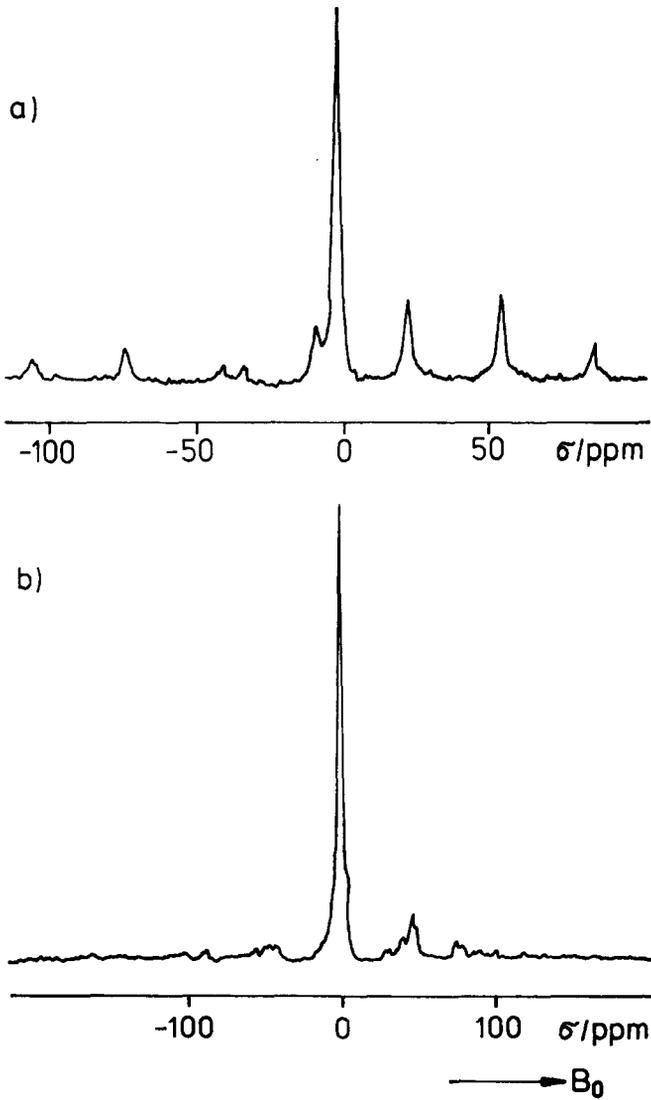


Abb. 4 ^{31}P -MAS-Spektren von a. $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ und b. $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ bei 109 MHz. Rotationsfrequenz 3,6 KHz. Akkumulationsrate: 42. Wiederholzeit 120 s.

TABELLE 3

Parameter der ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektren

	$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$	KF	$\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$	
^{19}F	$\bar{\sigma}$ /ppm	+ 14	- 70	- 2 - 72
	$\Delta\sigma$ /ppm	+ 156	0	< 10 < 10
	\bar{J}_{FP} /Hz	- 850	0	~ 0
	ΔJ_{FP} /Hz	+ 2130	0	~ 0
^{31}P	$\bar{\sigma}$ /ppm	+ 5.7	-	- 2.2
	$\Delta\sigma$ /ppm	- 14.0	-	< 10
	\bar{J}_{PF} /Hz	- 830	-	< 50
	ΔJ_{PF} /Hz	+ 2500	-	< 100

- $\bar{\sigma}$ isotroper Wert des chemischen Verschiebungstensors
 $\Delta\sigma$ Axialität des magnetischen Verschiebungstensors
 \bar{J} isotroper Wert des Tensors der indirekten Spin-Spin-Kopplung
 ΔJ Axialität des Tensors der indirekten Spin-Spin-Kopplung

repräsentieren die wahren chemischen Verschiebungen und J -Kopplungskonstanten. Die in 1 m wässriger Lösung gemessenen Werte $\bar{\sigma}(^{19}\text{F}) = + 6,1$ ppm und $^1J(\text{FP}) = 859$ Hz, $\bar{\sigma}(^{31}\text{P}) = + 1,6$ ppm und $^1J(\text{PF}) = 859$ Hz weichen deutlich davon ab und widerspiegeln den Einfluß des Lösungsmittels Wasser auf das PO_3F -Anion.

Die gemessene Richtungsabhängigkeit der ^{19}F - und ^{31}P -chemischen Verschiebung sowie der J-Kopplung korrespondiert mit der axialen Symmetrie des PO_3F -Anions. Aus den Vorzeichen der Axialität $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ geht hervor, daß die Abschirmung der Fluor-Atome in Richtung der P-F-Bindung größer ist als senkrecht dazu. Im Gegensatz dazu ist die Abschirmung der Phosphor-Atome in Richtung der P-F-Bindung kleiner als senkrecht dazu. Die sich daraus ergebenden Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse im PO_3F -Anion werden an anderer Stelle behandelt [11].

Beachtung verdient die Richtungsabhängigkeit der J-Kopplung. Sie zeigt ebenfalls eine axiale Symmetrie, und die Axialität ΔJ liegt in der Größenordnung von 2 kHz. Das positive Vorzeichen sagt aus, daß die Kopplung in Richtung der P-F-Bindung größer ist als senkrecht dazu [11].

Die für festes Kaliumfluorid gemessene isotrope ^{19}F chemische Verschiebung weicht gleichfalls vom entsprechenden Wert in 1 m wäßriger Lösung (- 40 ppm, Standard TFE) ab. Auch hier repräsentiert der Festkörper-Wert die wahre chemische Verschiebung des Fluorid-Anions im KF und stimmt mit den Werten anderer Autoren [12] gut überein. Das Fehlen jeglicher Anisotropie der ^{19}F -chemischen Verschiebung widerspiegelt die kubische Symmetrie und die damit verbundene Isotropie der Struktur.

Die isotrope chemische ^{31}P -Verschiebung des $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ liegt zwar in der Nähe des entsprechenden Wertes für $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$, weicht aber dennoch signifikant davon ab. Besonders auffällig ist, bezogen auf $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$, die starke Verringerung sowohl der Anisotropie der chemischen Verschiebung und der Kopplung als auch des isotropen Wertes der Kopplung. Es ist demnach beim Übergang von $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ zu $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ eine Entkopplung und "Isotropisierung" der P-F-Bindung eingetreten. Dieses überraschende Ergebnis wird durch die ^{19}F -Messungen bestätigt. Das ^{19}F -Spektrum des $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ wird - ausgehend von den ^{19}F -Spektren des $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ und KF - so gedeutet, daß das Signal bei -2 ppm dem PO_3F -Anion und das bei -72 ppm dem F-Anion zuzuordnen ist. Das Intensitätsverhältnis beider Signale beträgt in erster Näherung 1:1. Dabei muß berücksichtigt werden, daß WHH4-Spektren nur bei Einhaltung spezieller Meßbedingungen

eine quantitative Auswertung zulassen [13]. Auch hier wird eine deutliche Verringerung sowohl der Anisotropie als auch der Kopplung beobachtet.

Die naheliegendste Interpretation dieser Entkopplung und "Isotropisierung" wäre ein Zerfall des PO_3F -Anions unter Aufspaltung der P-F-Bindung und Bildung von fluorfreien PO_4 -Gruppen. Dagegen sprechen aber chemische Untersuchungen, nach denen im $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ nach wie vor P-F-Bindungen vorliegen.

Es wird daher angenommen, daß im $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$, bezogen auf die NMR-Zeitskala, rasche innere Bewegungsvorgänge ablaufen, die eine scheinbare Isotropisierung der NMR-Parameter verursachen. Genauere Aussagen über die Art dieser Bewegungsvorgänge können erst ^{19}F - und ^{31}P -Relaxationszeitmessungen erbringen. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen für eine gleichzeitige Bewegung von Fluor- und Phosphor-Atomen. Im Verlauf dieser dynamischen Prozesse kommt es möglicherweise zum Aufbrechen und Neuknüpfen von P-F-Bindungen. Nur so ist die beobachtete Verringerung des isotropen Wertes der J-Kopplung verständlich.

SCHLUSS:

Zusammenfassend wird festgestellt, daß die ungewöhnlichen Ergebnisse der hochauflösenden ^{19}F - und ^{31}P Festkörper-NMR-Messungen an $\text{K}_3\text{F}(\text{PO}_3\text{F})$ auf schon bei Raumtemperatur ablaufende dynamische Prozesse zurückgeführt werden. Es ist denkbar, daß bei zunehmender Temperatur diese Bewegungsvorgänge sich verstärken und schließlich zu der kristallografisch nachgewiesenen reversiblen Umwandlung in die kubische Phase führen.

ACKNOWLEDGEMENT

Dr. U. Haubenreißer und Dr. G. Scheler (FSU Jena) danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme der MAS-Spektren.

REFERENCES

- 1 B. Karandeev, C. Hin 1909, 728
- 2 M. Mehring, 'High Resolution NMR in Solids', Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 2nd ed. (1983)
- 3 A.-R. Grimmer, Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft der DDR, 31 (1984) 200
- 4 D. Müller, W. Geßner, G. Scheler, Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft der DDR, 31 (1984) 107
- 5 G. Scheler, U. Haubenreißer, H. Rosenberger, J. Mag. Res. 44 (1981) 134
- 6 D.L. Van der Hart, H.S. Gutowsky, T.C. Farrar, J. Chem. Physics 50 (1969) 1059
- 7 A.-R. Grimmer, D. Müller, J. Neels, 4th Specialized Colloqu. Ampere, Leipzig, 1979, 217
- 8 A.-R. Grimmer, D. Müller, J. Neels, Z. Chem. 23 (1983) 140
- 9 U. Haubenreißer, A.-R. Grimmer, U. Sternberg, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck)
- 10 J. Herzfeld, A.E. Berger, J. Chem. Physics 73 (1980) 6021
- 11 A.-R. Grimmer, J. Neels, D. Müller (in Vorbereitung)
- 12 S.P. Gabuda, Yu.V. Gagarinskij, S.A. Polyshchuk, NMR in Inorganic Fluorides; Atomisdat, Moskau, 1978, russ.
- 13 A.-R. Grimmer (in Vorbereitung)
- 14 Ferguson, Nielsen (1963), Powder Diffraction File Nr. 18-1015
- 15 J.-L. Payen, J. Durand, L.Cot, J.-L. Galigne, Can. J. Chem. 57 (1979) 896