

## Untersuchungen an Tetranatrium-cyclo-tetraphosphat(V) und seinen Hydraten<sup>1</sup>

Dietmar M. Wiench und Martin Jansen\*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover,  
 D-3000 Hannover 1, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 13. Dezember 1982. Angenommen 10. Januar 1983)

### *Investigations on Tetrasodium-cyclo-tetraphosphate(V) and Its Hydrates*

A reinvestigation of the system  $(\text{NaPO}_3)_4/\text{H}_2\text{O}$  has been carried out. Besides the already known tetra-hydrate and anhydrous form, a mono-hydrate in the temperature range 100–120 °C exists. Single crystals were obtained by crystallization from aqueous solutions containing higher alcohols (e.g. ethylene-glycol) at ~115 °C. The crystal structure was solved by X-ray methods (orthorhombic;  $P2_12_12_1$ ;  $a = 1365.4(2)$ ,  $b = 1347.5(3)$ ,  $c = 629.1(3)$  pm;  $Z = 4$ ; 2774 diffractometer data;  $R = 0.053$ ). The cyclic anions exhibit point symmetry  $D_{2d}$  with all terminal oxygens in eclipsed conformation. With respect to the  $(\text{NaPO}_3)_4$ -part of structure, mono-hydrate and anhydrous forms are isostructural; lattice parameters of the latter are  $a = 1380.8(2)$ ,  $b = 1363.3(2)$ ,  $c = 602.7(2)$  pm. The transition mono-hydrate to anhydrous form occurs topochemically and is reversible.

[*Keywords: Anhydrous sodium-cyclo-tetraphosphate(V); Crystal-structure; Sodium-cyclo-tetraphosphate(V)-monohydrate*]

### Einleitung

Catena-Phosphate(V)  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n-2)-}$  mit  $n > 3$  sind bisher nicht in präparativen Mengen darstellbar<sup>2,3</sup>. Für die cyclo-Phosphate(V) hingegen existieren Arbeitsvorschriften, nach denen sich diese mit Ringgrößen bis zu 6 Phosphoratomen in reiner Form gewinnen lassen<sup>2,4–6</sup>. Auch erleiden sie weniger leicht hydrolytische Spaltung bei der Aufarbeitung oder Reinigung.

Ein denkbarer Zugang zu catena-Phosphaten(V), die hydrolytische Ringöffnung von cyclo-Phosphaten, führt in homogenem Medium stets zu Gemengen von catena-Oligophosphaten<sup>2,3</sup>. Wir sahen in der Ring-

spaltung auf festkörperchemischem Wege eine Möglichkeit zur Reindarstellung von catena-Phosphaten in präparativem Maßstab, die nach unserer Literaturkenntnis noch nicht untersucht ist. Im Verlaufe der Erprobung dieses Konzeptes haben wir uns zunächst mit Tetranatrium-cyclo-tetraphosphat und dem Existenzbereich seiner Hydrate befaßt.

Beschrieben wurde bisher  $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , das in zwei Modifikationen, einer monoklinen bis  $54^\circ\text{C}$  und einer triklinen oberhalb  $54^\circ\text{C}$  bis zur Wasserabspaltung bei ca.  $100^\circ\text{C}$ , existieren soll<sup>4</sup>. Von beiden Formen liegen Kristallstrukturbestimmungen vor<sup>7,8</sup>. *Grunze* und *Thilo* berichten, daß zwischen  $75$  und  $200^\circ\text{C}$  das gesamte Kristallwasser abgegeben wird<sup>9</sup>, während nach *Ondik* die Wasserabspaltung bereits bei  $50^\circ\text{C}$  im Verlaufe von 12 Stunden vollständig ist. *Bell*, *Audrieth* und *Hill* schließlich stellen eine irreversible Phasentransformation bei  $54^\circ\text{C}$  und vollständige Entwässerung bei  $100^\circ\text{C}$  fest<sup>4</sup>.

Über die Struktur des wasserfreien Tetranatrium-cyclo-tetraphosphates ist nichts bekannt. Da darüber hinaus für unsere Vorhaben die Kenntnis des in der Literatur widersprüchlich angegebenen Existenzbereiches von  $(\text{NaPO}_3)_4$  wichtig ist, haben wir die Bildung dieses Phosphates erneut untersucht und eine strukturanalytische Charakterisierung vorgenommen.

## Experimentelles

### *Darstellung der Proben, Einkristallzüchtung*

$(\text{NaPO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurde nach <sup>4</sup> sowohl über Kupfer-cyclo-tetraphosphat als auch durch Neutralisation der freien cyclo-Tetraphosphorsäure dargestellt, durch Zugabe von Ethanol zu wäßrigen Lösungen oberhalb  $40^\circ\text{C}$  auskristallisiert und durch mehrmaliges Umkristallisieren von Diphosphat befreit. Es zeigte sich, daß bei der zweiten Darstellungsmethode weit weniger Diphosphat entsteht als bei der erstgenannten. Durch Trocknung bei  $120^\circ\text{C}$  im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wurde das wasserfreie Salz erhalten und im Trockenschrank oberhalb  $120^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Bei niedrigerer Temperatur, z. B.  $115^\circ\text{C}$ , entstand — wie sich erst im Verlaufe der Untersuchungen herausstellte — ein Monohydrat. Da eine Einkristallzüchtung durch Tempern von mikrokristallinem Pulver wegen der möglichen thermischen Ringaufspaltung mit Bildung von *Maddrellschem* Salz wenig sinnvoll schien und aus wäßrigen Lösungen bis  $100^\circ\text{C}$  naturgemäß kein wasserfreies Salz auskristallisiert, wurde zur Züchtung von Einkristallen der wasserfreien Verbindung eine neue Methode verwendet. Zur Siedepunkterhöhung gesättigter wäßriger Lösungen von  $(\text{NaPO}_3)_4$  wurden diesen höhersiedende Alkohole (z. B. Glycerin, Ethylenglykol) im Volumenverhältnis 2:1 zugesetzt. Beim Einengen einer solchen Lösung erfolgte bei einer Siedetemperatur von  $115^\circ\text{C}$  Kristallisation von farblosen, annähernd tetragonal-prismatischen Kristallen (bis 1 mm Größe), von welchen die überstehende Lösung dekantiert und die Kristalle mit trockenem Ethanol gewaschen wurden. Sie zeigten auch nach mehrmonatiger Lagerung bei Temperaturen zwischen  $100$  und  $120^\circ\text{C}$  keinerlei Veränderungen.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Formel	$(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NaPO}_3)_4$
Formelmass	425,855 g mol <sup>-1</sup>	407,840 g mol <sup>-1</sup>
Gitterkonstanten	$a = 1365,4$ (2) pm $b = 1347,5$ (3) pm $c = 629,1$ (3) pm	$a = 1380,8$ (2) pm $b = 1363,3$ (2) pm $c = 602,7$ (2) pm
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$	$P 2_1 2_1 2_1$
Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 4$
Reflexe	2774	(Pulverdaten)
$R$ -Wert	$R = 0,053$	
$F(000)$	824	
$\mu$ (Mo-K $_{\alpha}$ )	7,63 cm <sup>-1</sup>	
$d_x$	2,44 g ml <sup>-1</sup>	2,39 g ml <sup>-1</sup>

Tabelle 2.  $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *Ortsparameter und anisotrope (für Wasserstoff isotrope) Temperaturfaktoren  $\cdot 10^4$ ; Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stellen*

	x	y	z	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>23</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>12</sub>
P (1)	5822 (2)	1426 (1)	1379 (2)	147 (5)	105 (5)	196 (5)	-39 (5)	-27 (6)	40 (6)
O (1)	6409 (4)	1364 (3)	3363 (7)	229 (9)	155 (14)	302 (16)	43 (15)	-86 (19)	93 (18)
O (2)	5998 (4)	742 (4)	-400 (8)	268 (10)	216 (16)	323 (17)	-170 (16)	3 (18)	59 (17)
P (2)	5809 (2)	3599 (1)	1528 (2)	140 (5)	84 (5)	195 (5)	11 (5)	-33 (6)	-26 (6)
O (3)	6412 (4)	3635 (3)	3444 (7)	216 (9)	156 (14)	276 (15)	20 (15)	-104 (19)	-7 (17)
O (4)	5939 (5)	4343 (4)	-187 (8)	289 (11)	225 (16)	352 (18)	156 (16)	-53 (20)	-99 (18)
P (3)	3647 (1)	3597 (1)	1183 (2)	127 (5)	83 (4)	164 (4)	5 (4)	-2 (5)	14 (5)
O (5)	3616 (4)	4298 (3)	-615 (7)	202 (9)	104 (13)	300 (16)	95 (13)	-62 (19)	-33 (16)
O (6)	2909 (4)	3668 (4)	2921 (7)	258 (10)	248 (16)	271 (16)	-88 (16)	27 (18)	8 (19)
P (4)	3647 (1)	1400 (1)	943 (2)	127 (5)	73 (4)	183 (5)	13 (4)	-10 (6)	-17 (6)
O (7)	3624 (4)	742 (3)	-960 (7)	267 (10)	224 (16)	310 (17)	-143 (15)	-74 (20)	6 (19)
O (8)	2906 (4)	1255 (3)	2638 (7)	216 (9)	165 (15)	269 (16)	96 (14)	84 (18)	14 (17)
O (9)	4687 (4)	3605 (3)	2357 (3)	158 (8)	137 (13)	183 (13)	-24 (14)	-7 (16)	64 (17)
O (10)	4696 (4)	1374 (3)	2127 (6)	146 (8)	136 (13)	161 (13)	28 (13)	0 (15)	80 (17)
O (11)	3617 (3)	2519 (3)	67 (5)	131 (7)	86 (10)	174 (11)	-3 (13)	8 (14)	22 (20)
O (12)	5887 (3)	2526 (4)	384 (5)	166 (7)	149 (11)	180 (12)	-9 (16)	2 (13)	25 (19)
Na (1)	7758 (2)	4623 (2)	4102 (4)	185 (6)	160 (9)	209 (10)	-22 (8)	-21 (10)	-32 (11)
Na (2)	2778 (2)	4593 (2)	6090 (4)	200 (7)	169 (9)	228 (10)	-10 (8)	49 (11)	-69 (11)
Na (3)	6655 (2)	2541 (3)	6325 (4)	303 (6)	315 (10)	295 (10)	42 (13)	-82 (10)	-69 (15)
Na (4)	152 (3)	4489 (2)	3531 (5)	429 (8)	368 (12)	487 (14)	-230 (12)	126 (16)	-75 (14)
O (13)	4849 (5)	2412 (6)	6280 (7)	593 (13)	989 (26)	199 (16)	98 (25)	23 (20)	176 (29)
H (1)	4716 (31)	2648 (32)	5049 (34)	505 (35)					
H (2)	4635 (32)	2776 (31)	7372 (35)	507 (35)					

Die Temperaturfaktoren sind definiert als:  $T_{\text{anisotr.}} = \exp.[-2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2u_{23}k_1l b^* \cdot c^* + \dots)]$   
 $T_{\text{isotr.}} = \exp.(-8\pi^2 u^2 \sin^2 \theta / \lambda^2)$

### Röntgenographische Untersuchungen und Strukturbestimmung

Von einem so erhaltenen Einkristall mit pinakoidal-prismatischem Habitus (ca.  $0,5 \times 0,45 \times 0,24$  mm<sup>3</sup>) wurde ein vollständiger Filmsatz (Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen) angefertigt, der auf ein orthorhombisches (pseudotetragonales) Kristallsystem verwies. Die systematische Auslöschung von  $h00$ -,  $0k0$ - und  $00l$ -Reflexen mit  $h$  bzw.  $k$  bzw.  $l = 2n + 1$  legte die Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$  eindeutig fest.



Tabelle 4. (NaPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Bindungs- und Diederwinkel

Na(1)	O(3)	O(4)	O(7)	O(8)	P(1)	O(1)	O(10)	O(12)	P(2)	O(3)	O(9)	O(12)
O(8)	97,77	86,75	89,98	57,69	143,95	O(2)	121,02	110,55	105,90	O(4)	120,62	110,11
O(6)	86,22	93,96	125,20	88,00	O(12)	110,35	101,88	O(12)	O(12)	111,03	102,10	105,93
O(7)	80,97	96,76	146,71		O(10)	105,55		O(9)	O(9)	105,56		
O(7')	97,40	84,35										
O(4)	177,72											
Na(2)	O(5)	O(6')	O(1)	O(2)	O(5')	P(3)	O(5)	O(9)	P(4)	O(8)	O(10)	O(11)
O(6)	86,77	145,41	97,94	75,88	56,44	O(5)	120,10	111,99	104,14	O(7)	118,94	112,07
O(5')	141,81	90,68	78,08	93,70		O(11)	111,05	103,22	O(11)	O(11)	110,65	106,52
O(2)	85,91	98,12	171,62			O(9)	105,18		O(10)	105,75		
O(1)	95,53	83,72				O(9)			O(11)			
O(6')	127,24					P(2)	133,79	P(3)	P(3)	134,14	P(1)	135,40
												P(2)
												130,30
Na(3)	O(1)	O(2)	O(13)	O(6)	O(8)	Torsionswinkel:						
O(12)	129,84	131,36	68,34	94,77	91,37	O(1) - P(1) ... P(2) - O(3) :	1,83					
O(8)	136,30	83,52	136,28	84,33		O(1) - P(1) ... P(2) - O(4) :	137,88					
O(6)	79,03	132,36	131,51			O(2) - P(1) ... P(2) - O(3) :	-133,26					
O(13)	39,07	83,97				O(2) - P(1) ... P(2) - O(4) :	2,78					
O(3)	78,75					O(1) - P(1) ... P(4) - O(7) :	-137,61					
						O(1) - P(1) ... P(4) - O(8) :	-4,50					
						O(2) - P(1) ... P(4) - O(7) :	-2,38					
						O(2) - P(1) ... P(4) - O(8) :	131,74					
						O(3) - P(2) ... P(3) - O(5) :	137,45					
						O(3) - P(2) ... P(3) - O(6) :	2,35					
						O(4) - P(2) ... P(3) - O(5) :	2,54					
						O(4) - P(2) ... P(3) - O(6) :	-132,56					
						O(5) - P(3) ... P(4) - O(7) :	O,36					
						O(5) - P(3) ... P(4) - O(8) :	-134,65					
						O(6) - P(3) ... P(4) - O(7) :	135,44					
						O(6) - P(3) ... P(4) - O(8) :	O,43					
						O(1) - P(1) ... O(12) - P(2) :	-44,30					
						O(2) - P(1) ... O(12) - P(2) :	-176,87					
						O(3) - P(2) ... O(9) - P(3) :	178,95					
						O(4) - P(2) ... O(9) - P(3) :	47,20					
						O(5) - P(3) ... O(11) - P(4) :	178,56					
						O(6) - P(3) ... O(11) - P(4) :	-50,82					
						O(7) - P(4) ... O(10) - P(1) :	45,58					
						O(8) - P(4) ... O(10) - P(1) :	176,58					
						O(1) - P(1) ... O(10) - P(4) :	179,74					
						O(2) - P(1) ... O(10) - P(4) :	-47,77					
						O(3) - P(2) ... O(12) - P(1) :	46,56					
						O(4) - P(2) ... O(12) - P(1) :	179,06					
						O(5) - P(3) ... O(9) - P(2) :	-44,94					
						O(6) - P(3) ... O(9) - P(2) :	-176,94					
						O(7) - P(4) ... O(11) - P(3) :	-178,30					
						O(8) - P(4) ... O(11) - P(3) :	51,19					

Tabelle 5. Daten einer Guinier-Aufnahme von  $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (linke Hälfte) und  $(\text{NaPO}_3)_4$  (rechte Hälfte),  $d$ -Werte in pm;  $T$ -Quarz  $a = b = 491,30$ ;  $c = 540,66$  pm als interner Standard

$h\ k\ l$	$d_c$	$d_o$	$I_c \cdot K$	$I_o$	$d_c$	$d_o$	$I_c \cdot K$	$I_o$
1 1 0	958,8	-	-	-	970,0	-	-	-
2 0 0	682,0	684,6	0,6	0,5	690,3	-	-	-
0 2 0	674,0	-	-	-	681,7	-	-	-
2 1 0	608,6	-	-	-	615,8	-	0,3	-
1 2 0	604,3	606,3	0,5	0,5	611,2	-	0,3	-
1 0 1	570,3	571,3	{ 12,7 }	10	552,4	552,2	{ 10,8 }	10
0 1 1	569,1				{ 12,6 }			
1 1 1	525,2	526,7	1,6	1,5	511,9	512,8	1,1	1,5
2 2 0	479,4	480,5	2,2	3	485,0	486,3	0,3	1
2 0 1	461,9	462,8	1,7	2	454,0	454,4	1,2	2
0 2 1	459,4	-	-	-	451,5	-	0,3	-
2 1 1	437,0	436,7	{ 1,8 }	5	430,7	430,2	{ 2,5 }	6
1 2 1	435,4				{ 2,5 }			
2 2 1	381,0	382,3	1,7	2	378,5	377,9	1,7	2
3 2 0	376,9	375,6	{ 0,2 }	1	381,4	-	-	-
2 3 0	375,2				{ 0,6 }	379,6	379,9	0,6
3 0 1	368,2	369,4	1	1	365,8	-	0,3	-
0 0 1	365,4	366,3	1,8	2	362,9	363,3	0,6	0,5
3 1 1	355,2	356,0	2,1	3	353,3	353,6	1,1	2
1 3 1	352,9	353,3	1	1	350,9	351,5	0,8	1
4 0 0	341,0	341,6	3	4	345,1	345,5	2,9	3
0 4 0	337,0	337,6	4,2	5	340,8	341,2	3,9	4
4 1 0	330,6	330,9	2,2	2	334,6	334,7	2,0	2
1 4 0	327,2	-	-	-	330,9	-	0,2	-
3 2 1	323,2	-	-	-	322,3	-	-	-
2 3 1	322,1	322,4	1,2	2	321,2	321,8	0,3	0,5

Die Gitterkonstanten wurden aus Guinieraufnahmen (32 eindeutig indizierbare Reflexe, Tiefquarz als interner Standard) bestimmt:

$$a = 1365,4 (2); b = 1347,5 (3); c = 629,1 (3) \text{ pm}; Z = 4.$$

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Datensammlung mit einem halbautomatischen Zweikreisdiffraktometer (Stadi 2, Fa. Stoe, Darmstadt) lieferte nach Datenreduktion und Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe 2774 unabhängige Strukturaktoren mit  $F_{hkl,0} > 2\sigma(F_{hkl,0})$ .

Die Struktur wurde mittels direkter Methoden ( $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ -Teil) und Fourier-Synthesen ( $\text{Na}^+$ ) gelöst. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte nach Verfeinerung des  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ -Teils der Struktur noch ein deutliches Elektronendichtemaximum jeweils über den ringförmigen Anionen, das einem Wassermolekül zugeordnet wurde. Eine erneute Parameterverfeinerung mit anschließender Differenz-Fourier-Synthese lieferte alle Wasserstoffpositionen. Unter Einbeziehung von anisotropen Temperaturfaktoren (Wasserstoff isotrop) konvergierte der konventionelle  $R$ -Wert gegen  $R = 0,053$ . Die beobachteten und berechneten Strukturaktoren werden an anderer Stelle mitgeteilt<sup>1</sup>. Tabelle 2 gibt die endgültigen Atomparameter, Tabelle 3 und 4 interatomare Abstände und Winkel wieder.

## Ergebnisse

*Phasen im System  $(\text{NaPO}_3)_4/\text{H}_2\text{O}$* 

Nach Ausweis der oben beschriebenen Röntgenstrukturanalyse existiert im System  $(\text{NaPO}_3)_4/\text{H}_2\text{O}$  neben dem bereits bekannten Tetrahydrat und der — freilich noch nicht ausreichend charakterisierten — wasserfreien Form ein bisher unbekanntes Monohydrat. Zur Überprüfung, ob dieses neue Monohydrat eine Gleichgewichtsphase

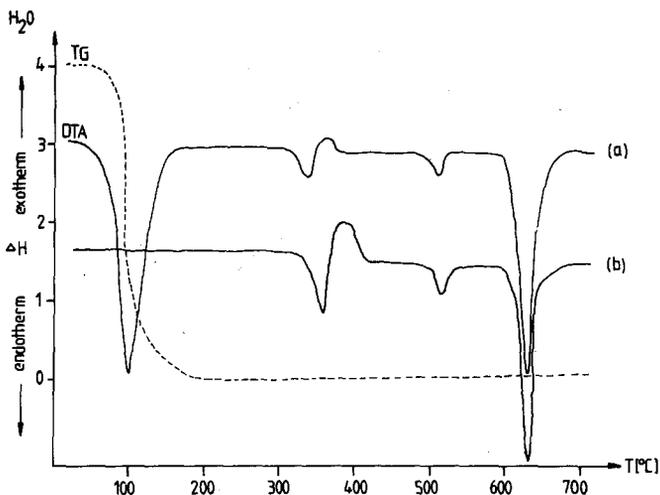


Abb. 1. DTA- und TGA-Kurve von a)  $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , b)  $(\text{NaPO}_3)_4$

darstellt, haben wir das Tetrahydrat des Natrium-cyclo-tetraphosphates isobar abgebaut und die Vorgänge mittels TGA und DTA verfolgt. Dabei wurde im Temperaturbereich  $80\text{--}120^\circ\text{C}$  (Mettler Thermoanalyser TA 1, Aufheizgeschwindigkeit  $1^\circ\text{min}^{-1}$ , Ar-Atmosphäre,  $P_{\text{Ar}} = 1 \text{ bar}$ ) ein Verlust von 4 mol Wasser pro mol  $(\text{NaPO}_3)_4$  festgestellt, was die Literaturangaben zunächst bestätigt (vgl. Abb. 1). Setzt man jedoch wasserfreies  $(\text{NaPO}_3)_4$  bei Zimmertemperatur kurzzeitig der Atmosphäre aus und heizt erneut auf, so wird ein Massenverlust registriert, der einem mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit  $(\text{NaPO}_3)_4$  entspricht. Dieser Übergang erfolgt bei  $120 \pm 2,5^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiger Atmosphäre reversibel und ungewöhnlich schnell.

Die röntgenographische Untersuchung dieser Vorgänge (Heizguinieraufnahmen, Guinier-Simon-Kammer, Fa. Enraf-Nonius, Delft; Aufheizgeschwindigkeit  $60^\circ/\text{h}$ ) weist dagegen einen Existenzbereich für

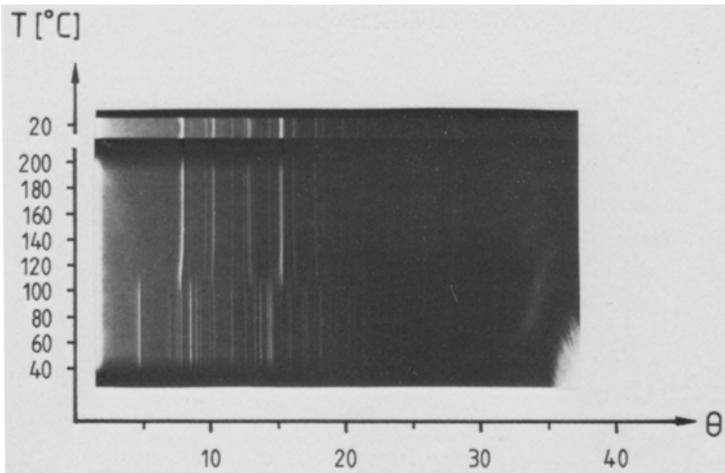


Abb. 2. Heizquinieraufnahme von  $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung

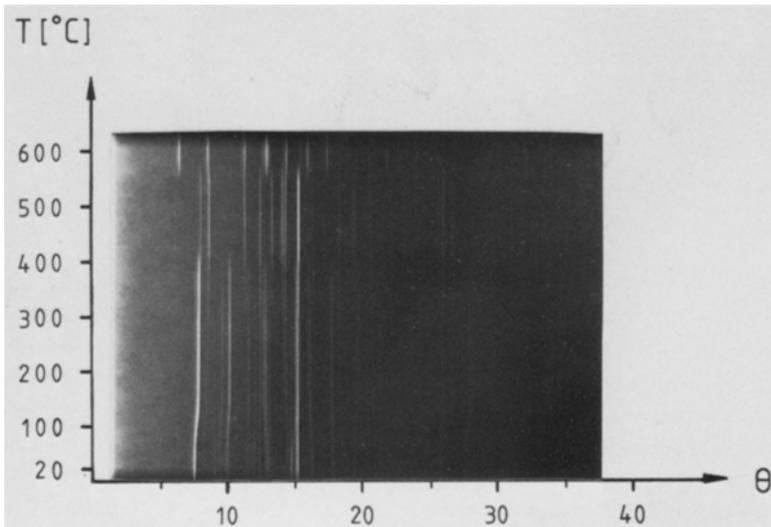


Abb. 3. Heizquinieraufnahme von  $(\text{NaPO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung

das Monohydrat ( $100\text{--}120^\circ\text{C}$ ) aus, der relativ schmal ist und wahrscheinlich aus dem Grunde bei den DTA- und TGA-Untersuchungen nicht aufgelöst wird. Ferner entnimmt man den Röntgenaufnahmen eine große strukturelle Ähnlichkeit des Monohydrates mit der wasserfreien Form (vgl. Abb. 2 und 3).

Auf der Grundlage des vorliegenden experimentellen Materials lassen sich alle Beobachtungen wie folgt plausibel erklären: Das Monohydrat existiert als Gleichgewichtsphase, der Übergang Monohydrat — wasserfreie Verbindung erfolgt topochemisch (nichtrekonstruktiv) und verläuft infolgedessen mit hoher Geschwindigkeit. Das wasserfreie ( $\text{NaPO}_3$ ) nimmt bei Zimmertemperatur augenblicklich 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  auf und kann in inerte Atmosphäre als Monohydrat unverändert aufbewahrt und untersucht werden. Erst bei längerer Lagerung an der Luft entsteht das Tetrahydrat.

Wir haben alle Literaturangaben zur Charakterisierung des „wasserfreien“ Natrium-cyclo-tetraphosphates (z. B.  $d$ -Werte) überprüft und festgestellt, daß diese sich ausnahmslos auf das Monohydrat beziehen.

Den Phasenübergang im Tetrahydrat bei  $54^\circ\text{C}$  haben wir weder mit röntgenographischen noch mit differentialthermoanalytischen Methoden beobachten können.

#### *Thermisches Verhalten*

Bezüglich des thermischen Verhaltens von wasserfreiem Natrium-cyclo-tetraphosphat sind unsere Beobachtungen (Umwandlung ins Maddrellsche Salz bzw. Bildung von Natrium-cyclo-triphosphat) grundsätzlich im Einklang mit Literaturangaben<sup>9</sup>, nur finden wir diese Übergänge bei höheren Temperaturen ( $330$  bzw.  $520^\circ\text{C}$ , statt  $250$  bzw.  $> 300^\circ\text{C}$ ). Da die Autoren keine Angaben zur Temperaturführung bei ihren Untersuchungen machen, steht eine plausible Erklärung dieser Diskrepanz noch aus.

#### *Kristallstruktur*

Die Kristallstruktur enthält ein kristallographisch unabhängiges  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ -Anion. Abstände ( $\bar{d}_{\text{term.}} = 147,8$ ,  $\bar{d}_{\text{verbr.}} = 161,1$  pm) und Winkel im Anion liegen im erwarteten Bereich. Bei allgemeiner kristallographischer Lagesymmetrie läßt sich das Anion näherungsweise der Punktgruppe  $D_{2d}$  zuordnen, die Abweichungen von der Idealsymmetrie betragen maximal 8 pm (vgl. Abb. 4).

Na(1) und Na(2) betätigen gegenüber Sauerstoff die Koordinationszahl  $4 + 2$  (vgl. Tabelle 3). Die Polyeder lassen sich stark vereinfachend als Oktaeder beschreiben. Die Sauerstoffumgebungen von Na(3) und Na(4) lassen sich von einer quadratischen Pyramide ableiten (vgl. Abb. 5), deren Spitze durch das Wassermolekül besetzt ist. Die cyclo-Phosphatanionen sind mit der durch die P-Atome definierten Ebene etwa parallel (0 0 1) und jeweils mit den POP-

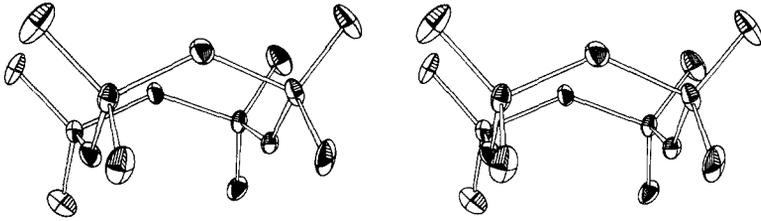


Abb. 4. Stereographische Darstellung der Konformation des  $P_4O_{12}^{4-}$ -Anions in  $(NaPO_3)_4 \cdot H_2O$  und  $(NaPO_3)_4$

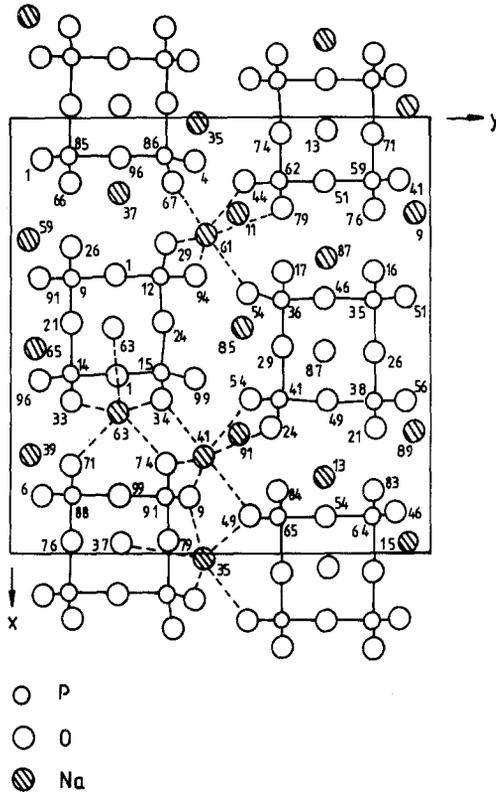


Abb. 5. Projektion der Kristallstruktur von  $(NaPO_3)_4 \cdot H_2O$  nach  $[0\ 0\ 1]$

Brücken parallel der  $a$  und  $b$ -Achse angeordnet. Sie sind über Natrium zu einem dreidimensionalen Kristallverband vernetzt.

Bemerkenswerterweise sind keinerlei strukturchemische Anzeichen für vom Koordinatenwasser ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden. Die kürzesten O(13)—O-Abstände liegen über 295 pm

und der kürzeste Abstand zwischen H und einem Akzeptoratom für eine Wasserstoffbrückenbindung (O) liegt bei 212 pm. Unschwer ist aus Abbildung 5 die tetragonale Pseudosymmetrie zu erkennen, die sich bereits metrisch durch die sehr ähnlichen Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  andeutet. Eine genauere Analyse führt auf die Raumgruppe  $I4_122$ , in der sich die gefundene Anordnung nach Ausführung kleiner idealisierender Verschiebungen beschreiben läßt. Dieser Sachverhalt beinhaltet zugleich die Möglichkeit, die kristallographischen Richtungen  $[1\ 0\ 0]$   $[0\ 1\ 0]$  durch Ausübung von mechanischem Zwang wechselseitig ineinander zu überführen. Damit wäre die Substanz nach ihren Struktureigenschaften in die Gruppe der Ferroelastika einzuordnen. Die idealisierte, höher symmetrische Form stellt den zugehörigen paraelastischen Prototyp dar, der in der Regel auch als Hochtemperaturform zu realisieren ist. Offensichtlich ist im Falle des Natrium-cyclo-tetraphosphates diese Form nicht zu beobachten, weil vorher eine rekonstruktive Phasenumwandlung unter Bildung des *Maddrells*chen Salzes eintritt.

Wegen der auffälligen Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen von wasserfreiem Natrium-cyclo-tetraphosphat und dem Monohydrat haben wir eine Analogindizierung und eine Intensitätsrechnung auf der Basis der für das Monohydrat bestimmten Ortskoordinaten ausgeführt. Die Rechnungen belegen eine hohe Übereinstimmung zwischen den  $(\text{NaPO}_3)_4$ -Teilstrukturen beider Verbindungen (vgl. Tabelle 5).

Als Gitterkonstanten für die wasserfreie Form wurden  $a = 1380,8$  (2)  $b = 1363,3$  (2);  $c = 602,7$  (2) pm bestimmt. Obige Überlegungen zur Pseudosymmetrie gelten damit auch für die wasserfreie Form des  $(\text{NaPO}_3)_4$ .

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für großzügige Unterstützung, Herrn Dr. R. *Wartchow* für die Ausföhrung der Datensammlung und die Anfertigung der Heizquimieraufnahmen, sowie Herrn Dipl.-Chem. G. *Reiner* für die thermoanalytischen Untersuchungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> Teil der Dissertation *Wiench D. M.*, Gießen 1983.
- <sup>2</sup> *Thilo E.*, *Angew. Chem.* **77**, 1056 (1965).
- <sup>3</sup> *Waki H.*, *Hatano M.*, *Polyhedron* **1**, 69 (1982).
- <sup>4</sup> *Bell R. N.*, *Audrieth L. F.*, *Hill O. F.*, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 568 (1952).
- <sup>5</sup> *Thilo E.*, *Schülke U.*, *Z. anorg. allg. Chem.* **341**, 293 (1965).
- <sup>6</sup> *Buxton R. L.*, *Inorg. Chem.* **4**, 549 (1965).
- <sup>7</sup> *Ondik H. M.*, *Acta Crystallogr.* **17**, 1139 (1964).
- <sup>8</sup> *Ondik H. M.*, *Block S.*, *MacGillavry C. H.*, *Acta Crystallogr.* **14**, 555 (1961).
- <sup>9</sup> *Grünze H.*, *Thilo E.*, *Z. anorg. allg. Chem.* **281**, 284 (1955).