

Kristallstruktur und thermisches Verhalten von Tetrakalium-cyclo-tetraphosphat(V)-Dihydrat, $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Dietmar M. Wiench und Martin Jansen*

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

(Eingegangen 11. April 1984. Angenommen 29. Mai 1984)

Crystal Structure and Thermal Behaviour of Tetrapotassium-cyclo-tetraphosphate(V)-dihydrate, $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

The crystal structure of $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ was solved by direct methods and Fourier-syntheses (triclinic; $P\bar{1}$; $a = 1114.9$ (2), $b = 821.9$ (2), $c = 815.7$ (3) pm; $\alpha = 88.88$ (2), $\beta = 84.51$ (2), $\gamma = 82.70$ (2) $^\circ$; $Z = 2$; 5910 unique reflections; $R = 0.052$). The cyclic anions exhibit point symmetry S_4 with four terminal oxygens in axial and four in equatorial position. Thermal investigations (DTA, TGA, X-Ray-methods) show that the dehydration occurs in two steps. The anhydrous form of $(\text{KPO}_3)_4$ is stable above 230°C and undergoes a second order phase transition which is complete at $515 \pm 5^\circ\text{C}$.

[Keywords: Potassium-cyclo-tetraphosphate(V)-dihydrate; Crystal structure; Dehydration]

Einleitung

Wegen ihrer technischen Bedeutung sind Natriumphosphate(V) intensiv untersucht. Dennoch sind die Kenntnisse über diese Stoffklasse, hauptsächlich bezüglich Reindarstellung und Existenzbereiche der einzelnen Spezies, lückenhaft geblieben. Noch ausgeprägter gilt dies für die entsprechenden Kaliumphosphate(V), die wir im Zusammenhang mit Versuchen zur gezielten Ringöffnung bei cyclo-Polyphosphaten auf festkörperchemischen Wege in unsere Untersuchungen einbezogen haben. Als Ausgangsverbindung interessierte uns hier Kalium-cyclo-tetraphosphat(V). Über das System $(\text{KPO}_3)_4/\text{H}_2\text{O}$ ist mit Ausnahme der Existenz eines Dihydrates bezüglich Zusammensetzung, Stabilitätsbereich oder gar Struktur der auftretenden Phasen nichts bekannt. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Untersuchungen zur Charakterisierung des Dihydrates.

Bereits 1849 hat wohl *Fleitmann* das Dihydrat in Händen gehabt und mit $K_2P_2O_6 \cdot H_2O$ die zutreffende empirische Bruttoformel bestimmt¹. *Tammann* untersuchte dieselbe Verbindung und formulierte als Bruttoformel $(KPO_3)_3$, wasserfrei². Erst *Warschauer* fand durch Leitfähigkeitsmessungen, daß Polyanionen der Zusammensetzung $[P_4O_{12}]^{4-}$ vorliegen³. Nach seinen Aussagen soll das Dihydrat bei 100 °C das gesamte Kristallwasser abgeben und bei Rotglut zu einem klaren Glase schmelzen, welches auch bei raschem Abkühlen kristallisiert.

Experimentelles

Darstellung der Proben und Einkristallzüchtung

Die von *Bell* und Mitarbeitern⁴ für die Darstellung von $(NaPO_3)_4 \cdot 4 H_2O$ angegebene Arbeitsvorschrift (kontrollierte Hydrolyse von P_4O_{10} bei $T < 15^\circ C$ und anschließende Neutralisation mit Natronlauge) wurde von uns modifiziert und erstmals auf die Darstellung von Kalium-cyclo-tetraphosphat(V) angewendet. Durch Zugabe von Ethanol zur wäßrigen $(KPO_3)_4$ -Lösung bei Raumtemperatur wurden kleine farblose Kristalle des Dihydrates „ausgefällt“. Nach Stehenlassen über Nacht wurde grobkristallines Dihydrat erhalten. Eine dünnschicht-chromatographische Untersuchung der dargestellten Substanz (Polygram Cel 400 Cellulose-Platten; Laufmittel: 60 ml Dioxan, 35 ml H_2O , 5 g Trichloressigsäure, 0,25 ml konz. NH_3 -Lösung⁵; Sprühreagens nach *Hanes/Isherwood* [Molybdänblau-Methode⁶]) ergab, daß es sich hierbei um reines cyclo-Tetraphosphat handelte.

Röntgenographische Untersuchung und Strukturbestimmung

Von einem ca. $0,2 \times 0,2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ großen Einkristall wurden Drehkristall- und *Weissenberg*aufnahmen angefertigt, die auf trikline Symmetrie und Metrik verwiesen.

Die Gitterkonstanten wurden aus geeichten *Guinier*daten bestimmt (26 eindeutig indizierbare Reflexe; T-Quarz als interner Standard, $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung, Quarz-Monochromator; vgl. Tab. 5). Tab. 1 enthält die kristallographischen Daten.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Formel	$(KPO_3)_4 \cdot 2 H_2O$
Formelmasse	$508,327 \text{ g mol}^{-1}$
Gitterkonstanten	$a = 1114,9 (2) \text{ pm}$ $b = 821,9 (2) \text{ pm}$ $c = 815,7 (3) \text{ pm}$ $\alpha = 88,88 (2)^\circ$ $\beta = 84,51 (2)^\circ$ $\gamma = 82,70 (2)^\circ$
Elementarzellvolumen	$737,98 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Raumgruppe	$P\bar{1} - C_1^1$
Reflexe	6449 [davon 5910 mit $F > 2\sigma(F)$]
R-Wert	0,052
$F(000)$	504
$\mu (\text{Mo-K}_{\alpha})$	$15,77 \text{ cm}^{-1}$
d_x	$2,288 \text{ Mg m}^{-3}$

Tabelle 2. $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ortsparameter $\cdot 10^4$ und anisotrope (für Wasserstoffisotope) Temperaturparameter (in pm^2); Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stellen

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	7824(1)	7860(1)	5178(1)	123(4)	123(4)	118(4)	-14(3)	-11(3)	-11(3)
P(2)	8021(1)	6392(1)	575(1)	159(4)	133(4)	122(4)	3(3)	-7(3)	-3(3)
P(3)	7040(1)	4963(1)	3724(1)	142(4)	114(4)	144(4)	3(3)	-8(3)	-29(3)
P(4)	7147(1)	9543(1)	2151(1)	140(4)	99(4)	154(4)	11(3)	-21(3)	-17(3)
O(1)	6853(3)	6681(4)	4739(4)	153(8)	134(8)	178(8)	-41(7)	13(8)	-41(7)
O(2)	8062(3)	5310(4)	2258(4)	208(9)	125(8)	131(8)	40(7)	28(8)	11(8)
O(3)	7014(3)	7919(4)	1132(4)	176(8)	117(8)	213(9)	-26(8)	-58(8)	7(7)
O(4)	8074(3)	8835(4)	3466(4)	169(8)	189(8)	146(8)	36(8)	-38(7)	-57(8)
O(11)	7169(3)	9015(4)	6448(4)	221(9)	180(9)	181(9)	-71(8)	19(8)	-11(8)
O(12)	9000(3)	6906(4)	5491(4)	139(8)	222(9)	181(9)	18(8)	-37(8)	18(8)
O(21)	7488(3)	5513(4)	9309(4)	281(9)	187(9)	169(9)	-42(8)	-50(8)	-7(8)
O(22)	9241(3)	6905(4)	227(4)	206(9)	265(9)	250(9)	71(9)	20(8)	-39(8)
O(31)	7632(3)	3626(4)	4724(4)	245(9)	135(8)	209(9)	61(8)	-23(8)	-16(8)
O(32)	5855(3)	4833(4)	3109(5)	182(9)	274(9)	318(9)	-88(9)	-51(8)	-61(8)
O(41)	5933(3)	125(4)	2965(4)	178(9)	159(8)	275(9)	-28(8)	5(8)	20(8)
O(42)	7785(3)	697(4)	1080(4)	257(9)	174(8)	204(9)	56(8)	-36(8)	-88(8)
K(1)	741(1)	6197(1)	2867(1)	244(4)	221(4)	188(4)	5(3)	0(3)	0(3)
K(2)	9484(1)	2050(1)	2461(1)	192(4)	239(4)	244(4)	-34(3)	-31(3)	-37(3)
K(3)	4295(1)	7994(1)	3921(1)	221(4)	192(4)	290(4)	11(3)	3(4)	-49(3)
K(4)	4524(1)	2775(1)	1788(1)	198(4)	248(4)	274(4)	27(4)	-37(3)	-23(3)
W(1)	1163(4)	9351(5)	2150(5)	310(10)	278(9)	318(10)	-45(9)	9(9)	-61(9)
W(2)	3734(4)	7192(5)	802(5)	346(10)	297(10)	347(10)	24(9)	-61(9)	9(9)
H(11)	1873(11)	161(11)	2402(11)	504(11)					
H(12)	1272(11)	9454(11)	1047(11)	491(11)					
H(21)	4506(11)	6811(11)	1095(11)	500(11)					
H(22)	3241(11)	8150(11)	276(11)	514(11)					

Die Temperaturfaktoren sind definiert als: $T_{\text{anisotr.}} = \exp. [-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$

$T_{\text{isotr.}} = \exp. (-8\pi^2 \bar{u}^2 \sin^2 \theta / \lambda^2)$

Die Datensammlung erfolgte mit einem vollautomatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator) und lieferte nach Datenreduktion und Mittelung über *Friedel*-inverse Reflexe 6449 unabhängige Strukturparameter, von denen 5910 mit $F_{hkl,0} > 2\sigma(F_{hkl,0})$ in die Rechnungen zur Strukturanalyse eingingen.

Die *E*-Wert-Statistik deutete auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Struktur hin. Tatsächlich konnte in der Raumgruppe $P\bar{1}$ durch Anwendung direkter Methoden die gesamte Anionenteilstruktur ermittelt werden. Mehrmalige Verfeinerung der Atomparameter und daran anschließend ausgeführte Differenz-*Fourier*-Synthesen lieferten die Kationen- und Hydratpositionen. Der konventionelle *R*-Wert konvergierte bei der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (für Wasserstoff individuelle isotrope) gegen $R = 0,052$. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann bei den Autoren (*M. J.*) angefordert werden. Tab. 2 gibt die endgültigen Atomparameter, Tab. 3 interatomare Abstände und Tab. 4 Bindungswinkel wieder.

Tabelle 3. (KPO $_3$) $_4 \cdot 2H_2O$, interatomare Abstände (in pm) bis 300 pm

P (1) - O (12) 148,1	P (2) - O (22) 147,5	O (41) - O (3) 248,6	O (42) - H (22) 183,2
- O (11) 149,2	- O (21) 148,2	- O (42) 254,2	- H (12) 193,8
- O (1) 161,0	- O (3) 161,5	- O (4) 255,3	- O (4) 247,2
- O (4) 161,5	- O (2) 162,2		- O (3) 253,8
- P (4) 292,2	- P (4) 292,5	W (1) - H (11) 99,0	W (2) - H (21) 92,9
- P (3) 294,6	- P (3) 297,4	- H (12) 113,2	- H (22) 101,4
P (3) - O (32) 147,4	P (4) - O (41) 147,6	K (1) - W (1) 273,5	K (2) - O (42) 266,2
- O (31) 148,1	- O (42) 147,9	- O (12) 276,7	- O (22) 268,4
- O (2) 161,8	- O (4) 161,0	- O (21) 278,3	- O (12) 271,1
- O (1) 163,1	- O (3) 161,6	- O (31) 281,7	- W (1) 271,4
O (11) - O (1) 247,3	O (12) - O (4) 247,3	- O (12') 285,2	- O (31) 283,4
- O (4) 254,2	- O (1) 255,7	- O (22) 285,8	- O (2) 294,5
- O (12) 257,5			
- W (1) 277,0		K (3) - O (41) 273,8	K (4) - O (32) 269,1
O (21) - O (3) 247,0	O (22) - O (2) 247,5	- W (2) 278,8	- O (21) 271,0
- O (2) 254,5	- O (3) 256,0	- O (31) 279,7	- W (2) 273,2
- O (22) 256,3		- O (11) 280,1	- O (41) 273,3
- W (2) 275,8		- O (41') 297,3	- O (11) 281,1
		- O (32) 298,5	
O (31) - O (2) 246,3	O (32) - O (1) 247,1		
- O (1) 255,0	- O (2) 256,9		
- O (32) 256,8			

Ergebnisse und Diskussion

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur enthält ein kristallographisch unabhängiges $[P_4O_{12}]^{4-}$ -Anion. Die Bindungsabstände von Phosphor zu den terminalen und verbrückenden Sauerstoffteilchen unterscheiden sich mit $\bar{d} = 148,0$ bzw. $161,8$ pm erwartungsgemäß stark. Sie stimmen jeweils gut mit Mittelwerten entsprechender Abstände in früher an Polyphosphaten bestimmten Kristallstrukturen überein. Dies gilt entsprechend auch für die Bindungswinkel an Phosphor, wobei sich die Winkel $O_{\text{term.}} - P - O_{\text{term.}}$ ($119,9^\circ$) und $O_{\text{verbr.}} - P - O_{\text{verbr.}}$ ($102,1^\circ$) ebenfalls deutlich unterscheiden, die restlichen Winkel liegen zwischen diesen beiden Extremwerten. Es läge nahe, die starken Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel auf

Tabelle 4. $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Bindungs- und Diederwinkel

K(1)	W(1)	O(12)	O(21)	O(31)	O(12')	P(1)	O(1)	O(4)	O(11)	P(2)	O(2)	O(3)	O(22)
O(22)	80,9	123,0	89,5	164,3	98,9	O(12)	111,5	105,9	120,0	O(21)	110,0	105,7	120,2
O(12')	97,2	81,3	161,5	83,3		O(11)	105,7	109,8		O(22)	106,0	111,8	
O(31)	84,3	72,6	92,9			O(4)	102,6			O(3)	101,7		
O(21)	100,4	80,3											
O(12)	156,9												
K(2)	O(2)	O(31)	O(42)	O(12)	O(4)	P(3)	O(1)	O(2)	O(31)	P(4)	O(3)	O(4)	O(41)
O(22)	83,4	133,1	100,6	92,5	136,2	O(32)	105,3	112,3	120,7	O(42)	110,1	106,2	118,6
W(1)	166,8	141,5	95,0	84,2	72,5	O(31)	110,0	105,2		O(41)	107,0	111,6	
O(4)	119,5	82,3	47,6	120,2		O(2)	101,9			O(4)	102,2		
O(12)	93,2	84,0	166,7			O(1)	P(3)	O(2)	P(3)	O(3)	P(4)	O(4)	P(4)
O(42)	90,5	88,6				P(1)	130,7	P(2)	133,2	P(2)	129,8	P(1)	129,9
O(31)	50,4												
K(3)	O(11)	O(32)	W(2)	O(31)	O(41')								
O(41)	68,0	99,2	98,1	168,0	82,3		O(11)	- P(1)	... P(3)	- O(31)	-	97,8	
O(41')	86,6	127,7	156,9	87,7			O(11)	- P(1)	... P(4)	- O(41)	-	45,7	
O(31)	118,1	92,2	88,5				O(12)	- P(1)	... P(3)	- O(42)	-	94,1	
W(2)	115,1	75,2					O(12)	- P(1)	... P(4)	- O(31)	-	33,6	
O(31)	48,3						O(12)	- P(1)	... P(4)	- O(32)	-	177,1	
							O(21)	- P(2)	... P(3)	- O(41)	-	178,6	
							O(21)	- P(2)	... P(4)	- O(42)	-	49,3	
							O(22)	- P(2)	... P(3)	- O(32)	-	36,6	
							O(22)	- P(2)	... P(4)	- O(31)	-	47,2	
							O(21)	- P(2)	... P(3)	- O(32)	-	179,1	
							O(21)	- P(2)	... P(4)	- O(41)	-	51,0	
							O(22)	- P(2)	... P(3)	- O(42)	-	92,7	
							O(22)	- P(2)	... P(4)	- O(41)	-	178,0	
										- O(42)	-	38,4	

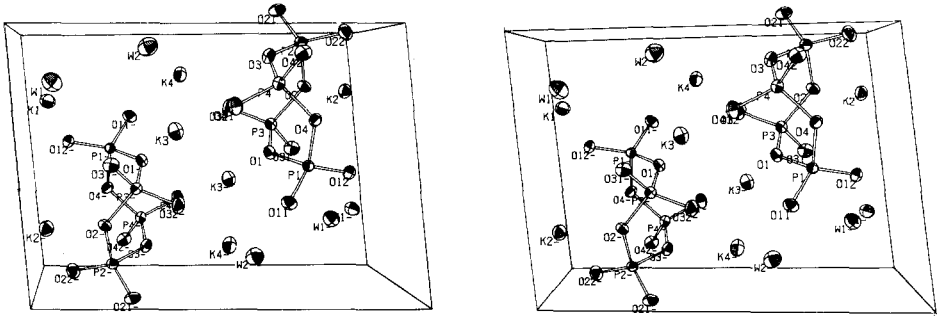


Abb. 1. Stereographische Darstellung der Struktur von $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Blick in Richtung der b -Achse; die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

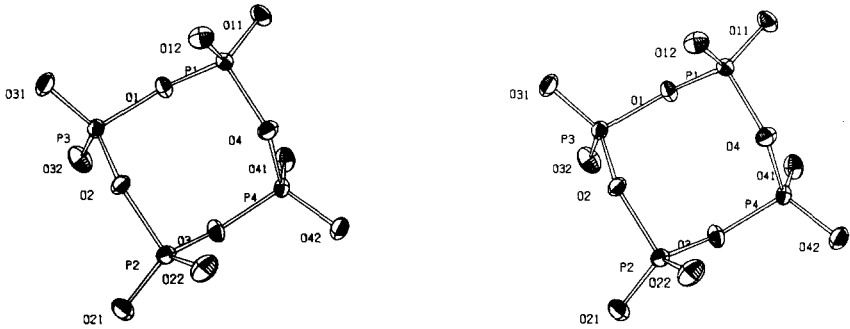


Abb. 2. Stereographische Darstellung der Konformation des $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ -Anions in $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Einflüsse der Ringspannung zurückzuführen. Diese Ansicht läßt sich jedoch in Anbetracht der Tatsache, daß die mittleren P-Atome in offenkettigen Phosphaten auch bei unterschiedlichen Gegenkationen diese erste Koordinationssphäre aufweisen, nicht halten. Offensichtlich handelt es um eine intrinsische Eigenschaft von nach zwei Seiten verbrückenden PO_4 -Tetraedern, die unabhängig von Kristallfeld- und Packungseinflüssen in catena- wie cyclo-Polyphosphaten zum Tragen kommt. Wir führen diese Erscheinung auf das Bestreben nach Ausgleich der O—O-Wechselwirkungen bei unterschiedlichen (durch die Funktion des jeweiligen Sauerstoffteilchens bedingt) P—O-Abständen zurück. Die nach dieser Vorstellung zu erwartende Proportionalität zwischen $1/d$ und $\sin \alpha$ (d = Abstand P—O; α = halber Bindungswinkel O—P—O) ist gut erfüllt.

Nach einer geometrischen Analyse besitzt das $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ -Anion in $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei allgemeiner Lagesymmetrie angenähert die Punkt-

Tabelle 5. $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Auswertung einer Guinier-Aufnahme, 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
1	0	0	1101,0	-	-	-
0	1	0	815,2	816,1	1,6	2
1	1	0	698,5	699,4	9	10
1	0	1	684,9	685,2	8,2	9
2	0	0	550,5	551,5	4,9	6
0	2	0	407,6	405,9	0,9	1
2	-1	-1	370,6	372,4	1,6	2
0	1	2	364,5	364,4	$\begin{Bmatrix} 1,3 \\ 2,1 \end{Bmatrix}$	3
1	2	1	364,1			
1	2	-1	352,3	352,7	$\begin{Bmatrix} 2 \\ 3,1 \end{Bmatrix}$	5
3	1	0	351,6			
1	-1	2	347,1	347,1	1	1
1	1	-2	341,3	341,7	5,7	6
1	-2	1	337,9	338,5	1,8	2
1	-2	-1	331,7	332,03	6,6	6
2	2	1	328,8	328,6	1,4	1
2	1	2	325,7	326,1	8,5	9
3	0	-1	323,2	323,6	1,4	1,5
3	-1	0	319,9	320,1	2,2	2,5
2	2	-1	313,4	313,7	4,4	4
2	-2	0	309,9	309,7	2,4	2
2	-1	2	306,6	307,0	3,3	3
2	1	-2	298,8	299,0	1,5	1
2	-2	1	293,8	294,0	4,5	4
2	-1	-2	286,0	286,3	3,3	2

symmetrie S_4 . Im Gegensatz zu dem früher untersuchten Natrium-cyclo-tetraphosphat⁷ stehen die terminalen O gestaffelt (vgl. Abb. 1 und 2 und Tab. 4). An den Torsionswinkeln $O_{\text{term.}} - \text{P} \cdots \text{P} - O_{\text{term.}}$ ablesbar, stehen je vier Sauerstoffteilchen axial und vier andere äquatorial.

Die Umgebung von Kalium durch Sauerstoff ist uncharakteristisch, die Koordinationszahlen liegen zwischen fünf [K(3) und K(4)] und sechs [K(1) und K(2)]. Das Kristallwasser ergänzt jeweils die Kalium-Koordination [W(1) verknüpft K(1) und K(2), W(2) verknüpft K(3) und K(4) miteinander] und ist zugleich Donor für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen W(1) und O(11) und O(42) einerseits bzw. W(2) und O(42) andererseits.

Thermisches Verhalten

Die Abbaureaktionen des unter Standardbedingungen stabilen Dihydrates wurden mittels Differentialthermoanalyse und simultaner Thermogravimetrie, sowie mit Röntgenpulvermethoden (Guinier-Simon-Technik) verfolgt.

Danach wird das Kristallwasser in zwei Stufen abgegeben, ein Äquivalent im Bereich $70 - 116 \pm 5^\circ\text{C}$, das zweite im Bereich $155 - 230 \pm 5^\circ\text{C}$. Die erste Stufe macht sich auf den Röntgenpulveraufnahmen nicht bemerkbar.

Im Verlauf des Übergangs zum wasserfreien $(\text{KPO}_3)_4$ tritt nach Ausweis der *Guinier*-Aufnahmen vollständige Rekonstruktion der Kristallstruktur des Monohydrates ein (Abb. 3). $(\text{KPO}_3)_4$ durchläuft eine displazive Phasenumwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation, die bei 515°C abgeschlossen ist.

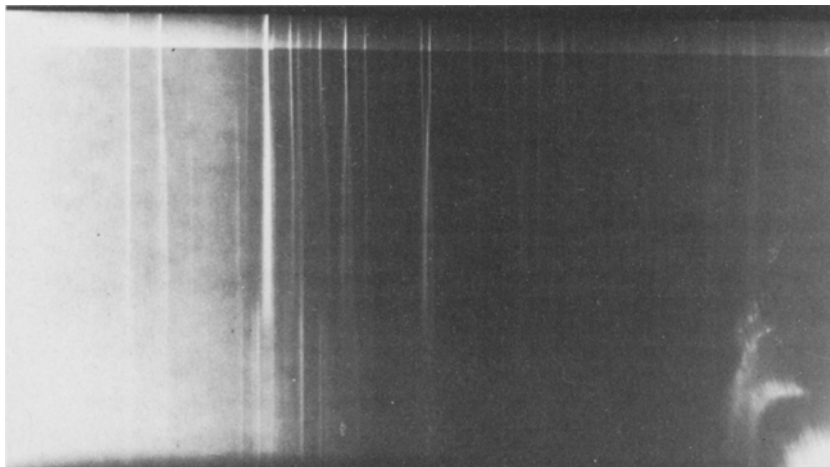


Abb. 3. Heizguinieraufnahme von $(\text{KPO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuK_{α_1} -Strahlung

Eine endgültige Identifizierung der neu auftretenden Phasen soll strukturanalytischen Untersuchungen an Einkristallen vorbehalten bleiben.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung mit Sachmitteln, Herrn Dr. *L. Keller*, Universität Kiel, für die Messung der Reflexintensitäten.

Literatur

- ¹ *Fleitmann Th.*, Pogg. Ann. **78**, 250 (1849).
- ² *Tammann G.*, Z. phys. Chem. **6**, 124 (1890).
- ³ *Warschauer F.*, Z. anorg. Chem. **36**, 174 (1903).
- ⁴ *Bell R. N., Audrieth L. F., Hill O. F.*, Ind. Eng. Chem. **44**, 568 (1952).
- ⁵ *Kolloff R. H.*, Anal. Chem. **33**, 373 (1961).
- ⁶ *Hanes C. S., Isherwood F. A.*, Nature **164**, 1107 (1949).
- ⁷ *Wiench D. M., Jansen M.*, Monatsh. Chem. **114**, 699 (1983).