

# Zur Kristallchemie intermediärer Phasen der Systeme $M_2O/MO/M_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Insan Boy

aus Tanjung Balai - Asahan, Indonesien

Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Kniep
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	08. Oktober 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	22. November 1999

Darmstadt 1999

D17

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep im Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie II der Technischen Universität Darmstadt von Juni 1996 bis Oktober 1999 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danke ich für diese interessante Aufgabenstellung sowie für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. B. Eisenmann für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse, ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft und ihr reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Dr. G. Cordier möchte ich für die Einführung in die Röntgenstrukturanalyse und die Unterstützung bei vielen Einkristall-Messungen danken.

Frau Dr. C. Hauf danke ich für ihre Hilfsbereitschaft, Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Bei Herrn Dr. J. Wacker, Firma Cerdec AG Frankfurt/Main möchte ich mich für die lichtmikroskopischen Untersuchungen bedanken.

Herrn Dr. J. Ensling danke ich für die Durchführung der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messungen am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes-Gutenberg Universität Mainz sowie für fruchtbare Diskussion.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-F. Klein danke ich für die Möglichkeit zur Nutzung des IR-Spektrometers.

Den Kollegen der Abteilung ACII sowie allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Meinem Vetter Kuwong Boy gilt mein Dank für seine Unterstützung und Verständnis in vieler Hinsicht.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie für Ihr Verständnis sowie Ihre Geduld und Unterstützung bei dem langen Aufenthalt in Deutschland während der gesamten Studien- und Promotionszeit bedanken.

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. R. KNIEP, H. G. WILL, I. BOY, C. RÖHR  
6<sub>1</sub>-Helices aus Tetraederbändern [BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]<sup>3-</sup>: Isotype Borophosphate M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]·H<sub>2</sub>O und Ihre Dehydratisierung zu Mikroporösen Phasen M<sup>I</sup>M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]  
*Angew. Chem.* 1997, 109, 1052-1054  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 1013-1014.
2. I. BOY, G. CORDIER, B. EISENMANN, C. HAUF, R. KNIEP  
Anionic Partial Structures with Finite Tetrahedral Groups (NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>], K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>]) and Tetrahedral Frameworks (M[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(OH)], M = Rb, Cs), *Book of Abstracts Vol. II, Beitrag PB 67*  
6<sup>th</sup> Europ. Conf. on Solid State Chem. 17-20. September 1997, Zürich (Schweiz).
3. I. BOY, G. CORDIER, R. KNIEP  
Crystal Structure of Tetrasodium Tricopper(II) (diboro-diphosphate-bis (monohydrogenphosphate)) bis (monohydrogenphosphate), Na<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>[B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>2</sub>]·(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
*Z. Kristallogr. NCS* 1998, 213, 29-30.
4. I. BOY, G. CORDIER, B. EISENMANN, R. KNIEP  
Oligomere Tetraeder-Anionen in Borophosphaten : Darstellung und Kristallstrukturen von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] und K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>]  
*Z. Naturforsch.* 1998, 53b, 165-170.
5. I. BOY, C. HAUF, R. KNIEP  
Fe[B<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>5</sub>]: Ein Neues Borophosphat mit unverzweigten Vierer-Einfach Tetraederketten  
*Z. Naturforsch.* 1998, 53b, 631-633.
6. I. BOY, G. CORDIER, R. KNIEP  
Oligomere Tetraeder-Anionen in Borophosphaten: Sechseringe mit Offenen und Zyklischen Phosphat-Verzweigungen in der Kristall-Struktur von K<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>P<sub>8</sub>O<sub>28</sub>(OH)<sub>6</sub>]  
*Z. Naturforsch.* 1998, 53b, 1440-1444.

7. I. BOY, H. ENGELHARDT, C. HAUF, R. KNIEP, G. SCHÄFER  
Borophosphate: Neue Verbindungen in den Systemen  $M_xO_y-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$   
*Book of Abstracts, Beitrag A18*  
9. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie:  
*Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie*  
23-25. September 1998, Saarbrücken.
8. I. BOY, R. KNIEP  
 $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ : Ein Borophosphat mit gestreckten Bändern aus  
Tetraeder-Vierer-Ringen und offen-zyklischen Verzweigungen über  
Planare  $B_2O_3(OH)_2$ -Gruppen  
*Z. Naturforsch.* 1999, 54b, 895-898.
9. I. BOY, H. ENGELHARDT, R. KNIEP, G. SCHÄFER  
Zincoborophosphates :  $K[ZnBP_2O_8]$  and  $A[ZnBP_2O_8]$  ( $A = NH_4^+, Rb^+, Cs^+$ )  
A New Class of Microporous Compounds with Framework Topology  
*Book of Abstracts Vol. I, Beitrag P115*  
7<sup>th</sup> Europ. Conf. on Solid State Chem. 15-18. September 1999,  
Madrid (Spanien).
10. R. KNIEP, G. SCHÄFER, H. ENGELHARDT, I. BOY  
 $K[ZnBP_2O_8]$  und  $A[ZnBP_2O_8]$  ( $A = NH_4^+, Rb^+, Cs^+$ ): Zinkoborophosphate als  
Neue Klasse von Verbindungen mit Tetraeder-Gerüststrukturen  
*Angew. Chem.* 1999, 111, 3857-3861  
*Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3642-3644.

---

# Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	3
3	EXPERIMENTELLER TEIL	13
3.1	Synthese und Handhabung der Reaktionsprodukte	13
3.2	Charakterisierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte	16
3.3	Röntgenographische Untersuchungen	16
3.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	16
3.3.2	Einkristall-Diffraktometrie	17
3.3.3	Rietveld-Verfeinerung	19
3.3.4	Rasterelektronmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	21
3.4	Atomabsorptionsspektrometrie	22
3.5	Mößbauerspektroskopische Untersuchungen	22
3.6	Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)	24
3.7	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	24
4	ERGEBNISSE	24
4.1	$\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$	25
4.1.1	Darstellung	25
4.1.2	Kristallstrukturbestimmung	27
4.1.3	Kristallstrukturbeschreibung	30
4.1.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	35
4.1.5	Mößbauerspektroskopische Untersuchung	37
4.1.6	Thermischer Abbau	39
4.2	$\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$	41
4.2.1	Darstellung	41
4.2.2	Kristallstrukturbestimmung	42
4.2.3	Kristallstrukturbeschreibung	45
4.2.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	51

---

4.2.5	Mößbauerspektroskopische Untersuchung	52
4.2.6	Thermischer Abbau	55
4.3	$\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$	57
4.3.1	Darstellung	57
4.3.2	Kristallstrukturbestimmung	58
4.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	64
4.3.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	70
4.3.5	Thermischer Abbau	72
4.4	$\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_6]$	75
4.4.1	Darstellung	75
4.4.2	Kristallstrukturbestimmung	75
4.4.3	Kristallstrukturbeschreibung	76
4.4.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	89
4.4.5	Thermischer Abbau	91
4.5	$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$	93
4.5.1	Darstellung	93
4.5.2	Kristallstrukturbestimmung	98
4.5.2.1	Einkristall-Strukturbestimmung	100
4.5.2.2	Rietveld-Verfeinerung	104
4.5.3	Kristallstrukturbeschreibung	105
4.5.3.1	Anionenteilstruktur	105
4.5.3.2	$\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	110
4.5.3.3	$\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	115
4.5.3.4	$\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Fe, Ni, Zn)	121
4.5.3.5	$\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	128
4.5.4	Mößbauerspektroskopische Untersuchungen	135
4.5.5	Infrarotspektroskopische Untersuchung	137
4.5.6	Thermischer Abbau	139
4.6	$\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$	152
4.6.1	Darstellung	152
4.6.2	Kristallstrukturbestimmung	153
4.6.3	Kristallstrukturbeschreibung	157
4.6.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	161

---

4.6.5	Mößbauerspektroskopische Untersuchung	163
4.6.6	Thermischer Abbau	165
4.7	$K[B_6PO_{10}(OH)_4]$	167
4.7.1	Darstellung	167
4.7.2	Kristallstrukturbestimmung	168
4.7.3	Kristallstrukturbeschreibung	172
4.7.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	176
4.7.5	Thermischer Abbau	178
4.8	$K[ZnBP_2O_8]$	181
4.8.1	Darstellung	181
4.8.2	Kristallstrukturbestimmung	181
4.8.3	Kristallstrukturbeschreibung	183
4.8.4	Infrarotspektroskopische Untersuchung	192
4.8.5	Thermischer Abbau	193
5	DISKUSSION	195
5.1	Strukturchemische Aufbauprinzipien mit fortschreitender Dimensionalität	198
5.1.1	Oligomere Einheiten	198
5.1.2	Ketten und Bänder	201
5.1.2.1	Ketten und Bänder aus Tetraedereinheiten mit $B:P \leq 1$	201
5.1.2.2	Ketten und Bänder mit $B:P \geq 1$ aus trigonal-planaren und tetraedriscen Baueinheiten	205
5.1.2.3	Die Vernetzung helicaler Tetraeder-Bänder: Kationen- und $H_2O$ - Teilstrukturen in $M^I M^{II}(H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot yH_2O$	208
5.1.3	Dreidimensionale Gerüste aus tetraedriscen Einheiten	215
5.2	Struktursystematische Betrachtungen	220
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	223
7	LITERATURVERZEICHNIS	228

---

8	ANHANG	249
8.1	Kristallographische Daten, Lage-, Auslenkungsparameter, Bindungslängen und -winkel	249
8.1.1	NaNi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O; Tieftemperatur-Messung	250
8.1.2	NaFe(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O	253
8.1.3	NaZn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O	256
8.2	Atomkoordinaten der Verbindungen aus Rietveldverfeinerungen	259
8.2.1	LiNi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O	259
8.2.2	LiCo(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O	260
8.2.3	LiFe(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O	261
8.2.4	LiMn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] · H <sub>2</sub> O	262
8.3	F <sub>O</sub> -F <sub>C</sub> -Tabellen	263



# 1 Einleitung und Problemstellung

Mikroporöse Materialien auf Basis von Alumosilicaten (Zeolithen) werden hinsichtlich ihres Anwendungspotentials als Katalysatoren, Molekursesiebe und Ionentauscher schon seit geraumer Zeit auf breiter Basis untersucht [1]. In den letzten Jahren konzentriert sich das Interesse an mikroporösen bzw. zeolithanalogen Systemen verstärkt auf Aluminiumphosphate [2]-[4] und substituierte Varianten [5]-[6], sowie auf Zinko- [7]-[15], Beryll- [16] Gallium/Gallo- [17]-[19] und Zinkogallophosphate [20]-[21]. Auch ein mikroporöses Zinkborat [22] ist bekannt. Borophosphate werden dagegen erst in jüngster Zeit systematisch untersucht [23]. Dies ist erstaunlich und bemerkenswert zugleich, da die technologische Auswirkung der Substitution von Aluminium und/oder Silicium durch Bor in zeolithischen Molekularsieben, wie z. B. in Bor/MFI-Zeolith, bereits seit längerem bekannt ist [24]-[28].

Im Vergleich zu den höheren Homologen wie Aluminium-/Alumo- und Gallium-/Gallophosphaten sind Unterschiede im Aufbau der Anionenteilverbände in den Kristallstrukturen von Borophosphaten zu erwarten, da Bor tetraedrisch und trigonal planar von Sauerstoffatomen umgeben sein kann. In Alumophosphaten werden  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen tetraedrisch und oktaedrisch, im Falle von Gallophosphaten  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen vier-, fünf- und sechsfach von Sauerstoff [29] koordiniert. Aus der Isosterie-Beziehung des Borphosphats  $\text{BPO}_4$  zu  $\text{SiO}_2$  [30]-[32] ist die Existenz von Borophosphaten mit silicatanalogen Verbänden denkbar.

Borophosphate kommen in der Natur in Form der Minerale Lüneburgit  $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$  [33] und Seamanit  $\text{Mn}_3(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_4][\text{PO}_4]$  [34] vor. Die ersten Untersuchungen an Borophosphaten führte van Klooster [35] bereits im Jahre 1911 durch und berichtete über die Existenz von  $\text{M}^I_2\text{BPO}_5$  ( $\text{M}^I = \text{Na}, \text{K}$ ) aus der Beobachtung des Schmelzverhaltens definierter Mischungen von Alkalimetaboraten und -metaphosphaten. 1961 gaben Tien et al. Hinweise auf die Existenz einer ternären Verbindung im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  [36]. 1969 führten Bergman et al. ebenfalls thermische Untersuchungen in Systemen der Alkalimetall-Borophosphate durch und beschrieben die Verbindungsbildung zwischen Boraten und Phosphaten des Lithiums [37], des Natriums [38] und des Kaliums [39].

Röntgenographische Untersuchungen wurden erst 1965 von Bauer im System  $M^{II}O-B_2O_3-P_2O_5$  ( $M^{II}= Ca, Sr$  [40],  $Ba$  [41]) durchgeführt. Ramamoorthy et al. (1974) bestätigten bei den Untersuchungen zu Phasengleichgewichten im System  $CaO-B_2O_3-P_2O_5$  bei 900 °C die Existenz von  $CaBPO_5$  [42]. Das Vorliegen einer weiteren isotypen Verbindung  $PbBPO_5$  wurde 1982 von Tarte et al. beschrieben [43]. Erste Hinweise zur Strukturaufklärung dieser isotypen Verbindungen wurden zunächst von Rulmont und Tarte [44] 1988 gegeben. Sie vermuteten, daß die isotypen Verbindungen  $M^{II}BPO_5$  im Stillwellit-Typ [45] kristallisieren. Die vollständige Strukturbestimmung gelang schließlich Kniep et al. 1994 anhand von Rietveld-Verfeinerungen aus Röntgenpulverdaten; gleichzeitig wurde auch  $Ba_3[BP_3O_{12}]$  charakterisiert [23]. Die von Bauer beschriebene Verbindung  $BaBPO_5$  wurde 1998 von Y. Shi et al. strukturell anhand von Röntgenpulverdaten abgesichert [46].

Über Existenz isotyper Borophosphate  $Mg_3[BPO_7]$  und  $Zn_3[BPO_7]$ , die jeweils in einer Hoch- und einer Tieftemperaturmodifikation vorliegen, berichteten 1982 Liebertz und Stähr [47]. Die Strukturlösung von  $\alpha-Zn_3[BPO_7]$  [48] gelang schließlich Bluhm et al. Die Kristallstruktur von  $\alpha-Zn_3[BPO_7]$  enthält isolierte, trigonal planare  $BO_3$ - und tetraedrische Phosphat-Einheiten, so daß tatsächlich ein Borat-Phosphat vorliegt. Eine solche Anionenteilstruktur tritt auch in den isotypen Seltenerdmetall-Borat-Phosphaten  $Ln_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Dy$ ) [49]-[51] auf.

Ausführliche Untersuchungen in den ternären Systemen  $M^I_2O-B_2O_3-P_2O_5-(H_2O)$  ( $M^I$ : Alkalimetallkationen und  $NH_4^+$ ) wurden von Hauf [52] durchgeführt. Hier wurden Borophosphate hauptsächlich durch Hydrothermalsynthese erhalten. In Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten - ausgehend von bekannten isotypen Verbindungen  $M^IM^{II}(H_2O)_x[BP_2O_8] \cdot yH_2O$  ( $M^I$ : Na, K;  $M^{II}$ : Mg, Mn, Co) [53] - Borophosphate der quaternären Systeme  $M^I_2O-M^{II}O/M^{III}_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-(H_2O)$  ( $M^I= Li, Na, K$ ;  $M^{II}= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M^{III}= Fe$ ) synthetisiert und strukturell vollständig charakterisiert werden, um auf diesem Wege ein tieferes Verständnis für die Kristallchemie von Borophosphaten zu erhalten.

## 2 Literaturübersicht

In diesem Kapitel werden die strukturell charakterisierten Borophosphate der Systeme  $M^I_2O/M^{II}O/M^{III}_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$  bezüglich des Kondensationsgrades der Anionenteilstrukturen zusammengefaßt. Dabei werden Verbindungen, die aus Untersuchungen verschiedener Forschungsgruppen sowohl vor Beginn als auch parallel zu der vorliegenden Arbeit entstanden sind, berücksichtigt. Die strukturelle Klassifikation der Anionenverbände in Borophosphaten wird hier zunächst in Anlehnung an die Strukturchemie der Silicate nach Liebau [54] systematisch behandelt. Insgesamt lassen sich die Borophosphate in vier Untergruppen klassifizieren: Borophosphate mit isolierten oligomeren Einheiten, Ketten- bzw. Bänder-, Schicht- und Gerüststrukturen. Die Strukturchemie der Borate bzw. der Phosphate wird in Kap. 4 bzw. 5, soweit ein mit den Borophosphaten vergleichbarer struktureller Aufbau gegeben ist, mit in Betracht gezogen. Ausführliche Abhandlungen zur Strukturchemie der Borate finden sich in Übersichtsartikeln von J. B. Farmer [55] und Heller [56], zu der der Phosphate in einem Aufsatz von D. E. Corbridge [57] sowie in der Monographie "Crystal Chemistry of Condensed Phosphates" von A. Durif [58].

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war das Mineral Lüneburgit  $Mg_3(H_2O)_6 [B_2(OH)_6(PO_4)_2]$  das einzige strukturell geklärte Borophosphat mit oligomeren Anioneinheiten. In der Kristallstruktur von Lüneburgit, die von Sen Gupta et al. [33] 1991 bestimmt worden war, (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a= 634.8$ ,  $b= 980.3$ ,  $c= 629.8$  pm,  $\alpha= 84.46$ ,  $\beta= 106.4$ ,  $\gamma= 96.4^\circ$ ) liegen Tetraederpaar-Anionen aus  $BO(OH)_3^-$  und  $PO_4^-$ -Einheiten vor, die aus der Verknüpfung über ein gemeinsames Sauerstoffatom resultieren.

Über ein weiteres Borophosphat mit oligomeren Einheiten berichteten 1996 Sevov et al., denen die Synthese von  $Co_5BP_3O_{14}$  [59] über Flux-Methoden aus  $B_2O_3$ ,  $H_3PO_4$  und  $CoCO_3 \cdot xH_2O$  bei  $950^\circ C$  gelang. Die Kristallstruktur (monoklin, Raumgruppe  $P 2_1/c$ ,  $a= 640.5$ ,  $b= 823.8$ ,  $c= 1895.5$  pm,  $\beta= 96.93^\circ$ ) enthält zweikernige Einheiten  $[BPO_6]^{4-}$ , die durch Eckverknüpfung einer trigonal-planaren  $BO_3^{3-}$ -Baugruppe mit einem Phosphat-Tetraeder gebildet werden. Zusätzlich enthält die Anionenteilstruktur noch zwei isolierte Phosphat-Tetraeder, so daß die Summenformel  $Co_5[PO_4]_2[BPO_6]$  resultiert.

Haushalter et al. erhielten 1997 durch Einsatz von Templaten die Verbindungen  $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_3)]_2[(\text{VO})_5(\text{H}_2\text{O})\{\text{O}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [60] (orthorhombisch, Raumgruppe  $Fdd2$ ,  $a = 1420.6$ ,  $b = 3330.8$ ,  $c = 1158.7$  pm). Die Struktur dieses Borophosphats ist durch isolierte dreikernige Einheiten charakterisiert, die durch Eckverknüpfung eines Borat-Tetraeders mit zwei Phosphat-Tetraedern entstehen. Derartige oligomere Einheiten liegen ebenfalls in den Kristallstrukturen der templathaltigen Verbindungen  $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Na}(\text{VO})_{10}\{\text{HO}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\text{H}\}_5] \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}$  [61] (monoklin, Raumgruppe  $P 2_1/c$ ,  $a = 1560.5$ ,  $b = 2051.4$ ,  $c = 3060.1$  pm,  $\beta = 100.84^\circ$ ),  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_6[(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}]_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{14}[\text{Na}\{(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}\}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{A}_{17}[\text{A}\{(\text{VO})_2\text{BP}_2\text{O}_{10}\}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 6, 14$ ;  $\text{A} = \text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) [62] sowie der templatfreien Verbindung  $\text{Mg}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  [63] (triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 645.2$ ,  $b = 645.5$ ,  $c = 836.0$  pm,  $\alpha = 82.5$ ,  $\beta = 82.56$ ,  $\gamma = 80.98^\circ$ ) vor. Vor kurzem veröffentlichten Jacobson et al. ein weiteres templat-haltiges Borophosphat  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}]_2\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [64]. In der Kristallstruktur liegen isolierte siebenkernige Anionen  $[(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})]^{6-}$  vor, die durch Verknüpfung zweier solcher dreikerniger Basis-Einheiten untereinander über gemeinsame Ecken der Borat-Tetraeder gebildet werden, wobei die randständigen Sauerstoffatome der Borat-Baugruppen zusätzlich mit einer planaren  $(\text{BO}_{2/2}(\text{OH}))$ -Einheit überbrückt werden (Abb. 2.1).

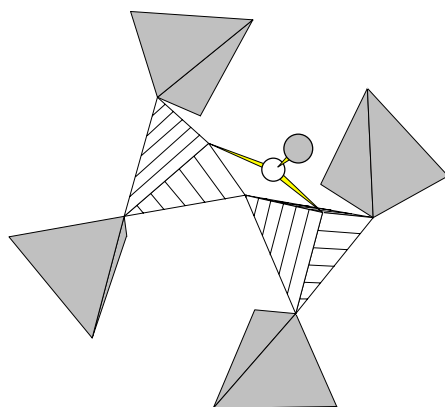
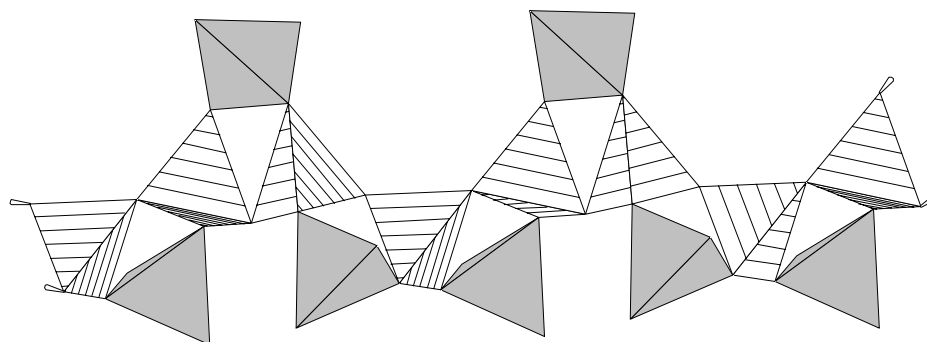


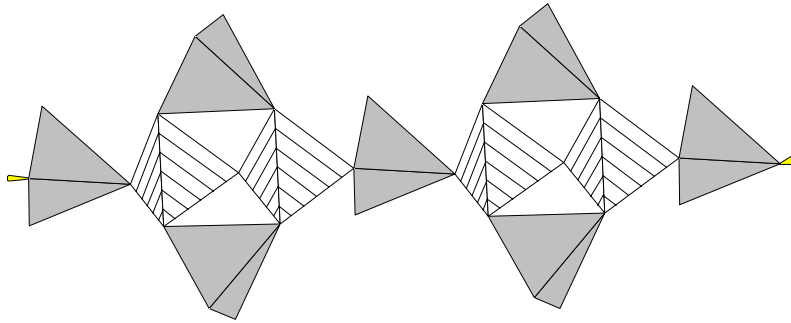
Abb. 2.1: Oligomere Einheit  $[(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})]^{6-}$  in der Kristallstruktur von  $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}]_2\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  resultierend aus Eckverknüpfung zweier dreikernigen Basis-Einheiten untereinander und zusätzliche Verknüpfung der Borat-Tetraeder mit einer planaren  $(\text{BO}_{2/2}(\text{OH}))$ -Einheit. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; heller Kreis: Bor; grauer Kreis: OH-Gruppe.

1994 gelangen Kniep et al. die strukturelle Aufklärung der isotypen Verbindungen  $M^{II}[BPO_5]$  ( $M^{II} = Ca, Sr$ ; trigonal, Raumgruppe  $P3_121$ ,  $a = 667.99/684.88$ ,  $c = 661.21/681.59$  pm) [23] anhand von Pulverdaten. Die Strukturlösung zeigte, daß der Stillwellit-Typ  $Ce[BSiO_5]$  [45] ausgebildet wird. In der Kristallstruktur von  $M^{II}[BPO_5]$  ( $M^{II} = Ca, Sr$ ) liegt ein eindimensional unendlicher Anionenverband aus eckenverknüpften Borat- und Phosphat-Tetraedern vor, in der zentrale Dreier-Einfachketten aus Borat-Tetraedern über  $PO_4$ -Tetraeder zu zyklisch verzweigten Dreier-Einfachketten vervollständigt werden (Abb. 2.2). Die gleiche Anionenteilstruktur weist die 1998 von Y. Shi et al. [46] anhand von Pulverdaten charakterisierte Kristallstruktur des höheren Homologen  $Ba[BPO_3]$  auf.



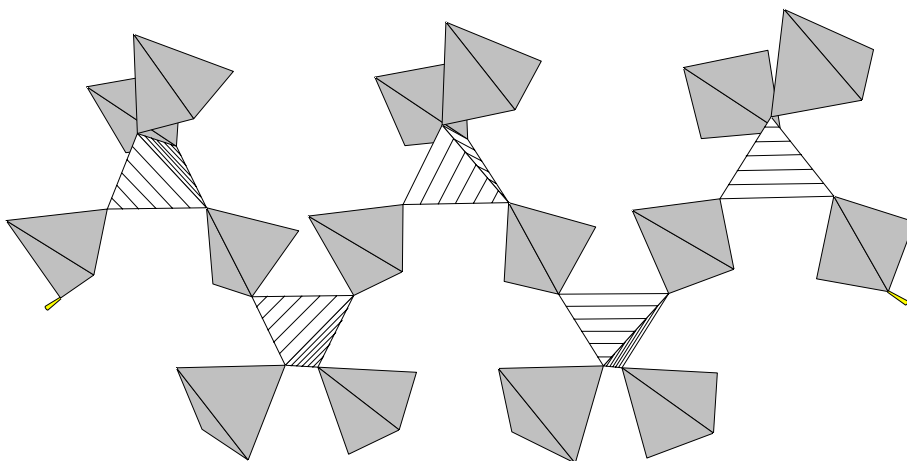
**Abb. 2.2:** *Eindimensional unendlicher Anionenverband aus eckenverknüpften Borat- und Phosphat-Tetraeder in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen  $M^{II}[BPO_5]$  ( $M^{II} = Ca, Sr, Ba$ ). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.*

In der Kristallstruktur der durch Hochtemperatur-, Mikrowellen- und Hydrothermalsynthese zu erhaltenden Verbindung  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  (monoklin, Raumgruppe  $P 2_1$ ,  $a = 671.1$ ,  $b = 1161.8$ ,  $c = 768.6$  pm,  $\beta = 115.2^\circ$ ) treten ebenfalls eindimensional unendliche Anionenverbände auf, die aus  $BO_4$ - und  $PO_4$ -Tetraedern durch Eckverknüpfung gebildet werden [65] [66]. In der zentralen Kette folgt hier jedoch auf jeweils zwei Borat-Tetraeder ein Phosphat-Tetraeder. Die verbleibenden Ecken der Borat-Tetraeder sind auf beiden Seiten der Kette mit Phosphat-Tetraedern überbrückt, so daß  ${}^1_\infty [(BO_{4/2})_2(PO_2O_{2/2})_3]^{5-}$ -Anionen resultieren (Abb.2.3) .



**Abb.2.3:** *Eindimensional unendlicher Anionenverband in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder, grau: Phosphat-Tetraeder. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.*

Eindimensional unendliche Anionen aus Borat- und Phosphat-Tetraedern, die alternierend über gemeinsame Ecken verknüpft werden, charakterisieren die Kristallstrukturen von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  [23] (orthorhombisch, Raumgruppe *Ibca*,  $a=2221.1$ ,  $b=1429.6$ ,  $c=710.2$  pm) und  $\text{Pb}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  [67] (orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*,  $a=694.6$ ,  $b=1419.9$ ,  $c=2111.6$  pm). An die beiden freien Ecken der Borat-Tetraeder dieser Ketten werden zusätzliche Phosphat-Tetraeder gebunden, so daß eine zweifach offen-verzweigte Vierer-Einfachkette resultiert (Abb. 2.4). Obwohl die eng miteinander verwandten Kristallstrukturen von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  und  $\text{Pb}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  den gleichen Aufbau der Anionenteilstruktur zeigen, unterscheiden sie sich doch in den Koordinationsverhältnissen der Kationen.



**Abb. 2.4:** *Zweifach offen verzweigte Vierer-Einfachkette in den Kristallstrukturen von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  und  $\text{Pb}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.*

Die Kristallstruktur von  $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [68] (monoklin,  $P 2_1/c$ ,  $a = 935.8$ ,  $b = 833.9$ ,  $c = 965.6$  pm,  $\beta = 101.69^\circ$ ) zeigt eine weitere Variante solcher Borophosphat-Ketten, in denen alternierende eckverknüpfte Borat- und Phosphat-Tetraeder die zentrale „Rippe“ bilden. Im Gegensatz zu den Ketten von  $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  und  $\text{Pb}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$  wird hier an die Borat-Tetraeder zusätzlich nur jeweils eine terminale Phosphat-Einheit gebunden, so daß eine einfach offenverzweigte Vierer-Einfachkette resultiert (Abb. 2.5); an den Borat-Tetraedern verbleibt eine terminale OH-Funktion.

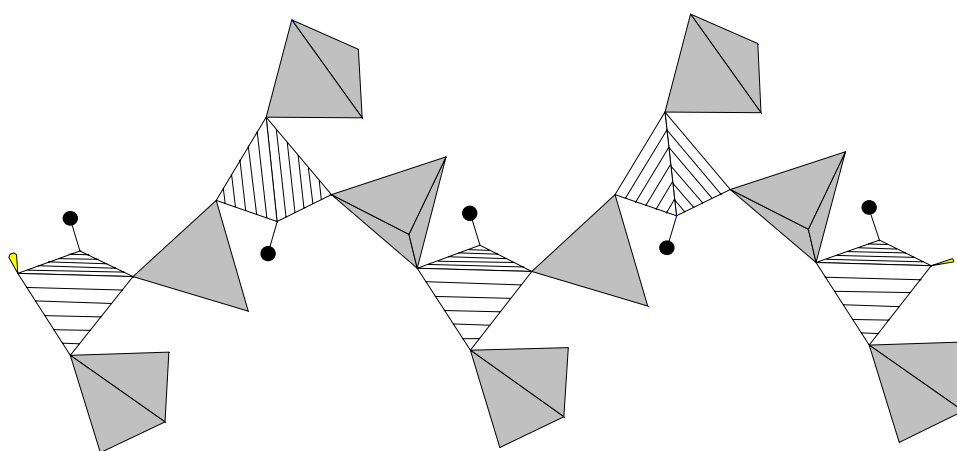
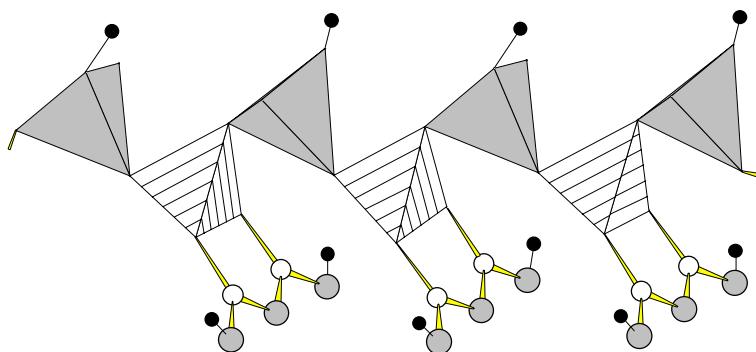


Abb. 2.5: Einfach offen-verzweigte Vierer-Einfach-Tetraederkette in der Kristallstruktur von  $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ . Schraffiert:  $\text{BO}_3(\text{OH})$ -Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; Schwarze Kreise: Wasserstoff. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.

Mit  $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [69],  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$  [70] und  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  [71] liegen weitere Borophosphate mit eindimensional unendlichen Polyanionen vor, die nun aber durch Eckenverknüpfung von drei unterschiedlichen Baugruppen, nämlich  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{BO}_4^-$  und  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten gebildet werden. Die Kristallstruktur von  $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  (orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbcn$ ,  $a = 1148.5$ ,  $b = 871.9$ ,  $c = 1387.1$  pm) enthält eindimensional unendliche Anionen der Summenformel  ${}^\infty_1[\text{BO}_{4/2}(\text{BO}_{2/2}\text{OH})_2(\text{PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH}))^-]$ . In der zentralen Kette folgen alternierend  $\text{PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH})^-$ - und  $\text{BO}_{4/2}^-$ -Tetraeder aufeinander. Die beiden nicht zur Verknüpfung der Kette beitragenden Sauerstoffatome der Borat-Tetraeder bilden zusammen mit trigonal-planaren Einheiten  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$  Sechsringe aus drei Bor- und drei Sauerstoffatomen (Abb. 2.6).

In der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$  (monoklin, Raumgruppe  $P 2_1/c$ ,  $a = 442.6$ ,  $b = 1277.2$ ,  $c = 1608.2$  pm) liegen vergleichbare Ketten der Zusammensetzung  $\frac{1}{\infty} [\text{BO}_{4/2}(\text{BO}_{2/2}\text{OH})_2(\text{PO}_{2/2}\text{O}_2)]^{2-}$  vor. Der Aufbau dieser eindimensional unendliche Polyanionen unterscheidet sich von den Ketten in  $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  nur bezüglich der Anzahl OH-Funktion, hier liegen nur  $\text{PO}_{2/2}\text{O}_2^-$  Baugruppen vor.



**Abb. 2.6:** *Eindimensional unendliches Polyanion aus  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{BO}_4^-$  und  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten in der Kristallstruktur von  $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; graue Kreise: Sauerstoff; kleine schwarze Kreise: Wasserstoff. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.*

Die zentrale Kette in der Kristallstruktur von  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  (monoklin, Raumgruppe  $P 2/c$ ,  $a = 710.8$ ,  $b = 668.2$ ,  $c = 1127.6$  pm,  $\beta = 95.7^\circ$ ) besteht ausschließlich aus eckenverknüpften Borat-Tetraedern. Sauerstoffatome der Borat-Tetraeder, die nicht zur Verknüpfung der Kette beitragen, sind alternierend über trigonal planare  $\text{BO}_{2/2}(\text{OH})$ -Einheiten und  $\text{PO}_3(\text{OH})$ -Tetraeder verbunden (Abb. 2.7). Die Anionenteilstruktur ist damit eine Variante der Anionenketten in den Kristallstrukturen von  $\text{M}^{\text{II}}[\text{BPO}_5]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), in der die zyklischen Verknüpfungen ausschließlich über  $\text{PO}_4^-$ -Tetraeder erfolgen (vgl. auch Abb. 2.2).

Eine zweidimensional vernetzte Anionenteilstruktur wurden in den Kristallstrukturen der templathaltigen isotypen Borophosphate  $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$  [72], orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 935.01$ ,  $b = 1224.26$ ,  $c = 2088.0$  pm;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  [73]) beobachtet. Die Schichtstruktur ist aus tetraedrischen Borat-, Phosphat- und Hydrogenphosphat-Baugruppen auf-



gebaut. Charakteristische Bauelemente sind Dreier-Ringe aus zwei Borat- und einem Phosphat-Tetraeder und Neuner-Ringe aus fünf Borat- und vier Phosphat-Tetraedern (Abb. 2.8). Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt ausschließlich über Ecken. Von den Sauerstoff-Funktionen der Borat-Gruppen wirken innerhalb der Schicht vier bzw. drei verknüpfend, bei den  $\text{PO}_4$ -Gruppen sind es drei bzw. zwei. Die Hydrogenphosphat-Gruppen werden an die verbleibenden freien O-Funktionen der Borat-Tetraeder gebunden.

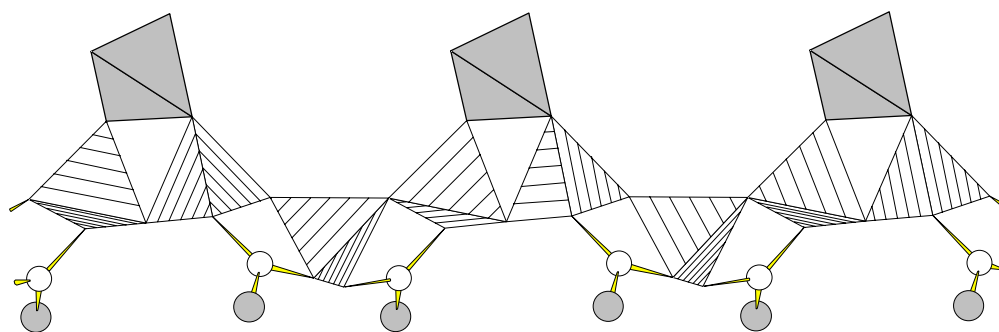
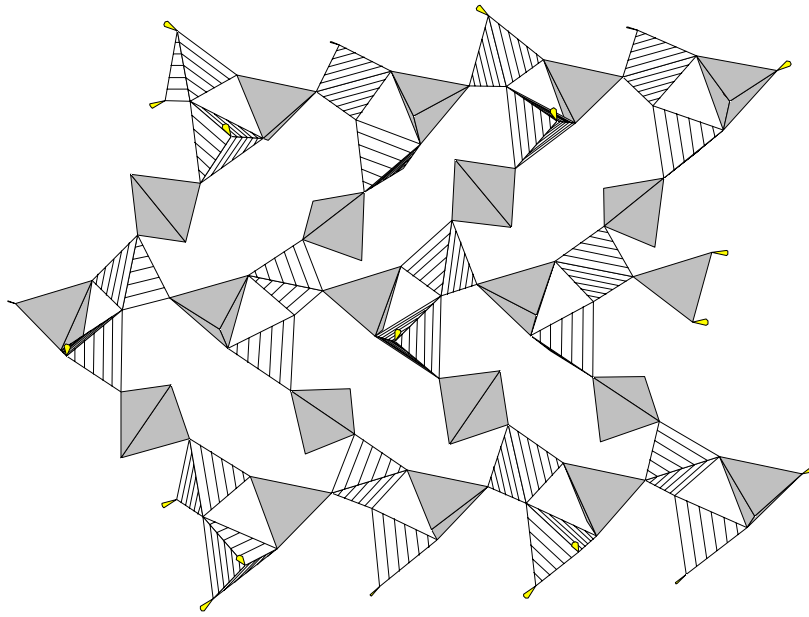
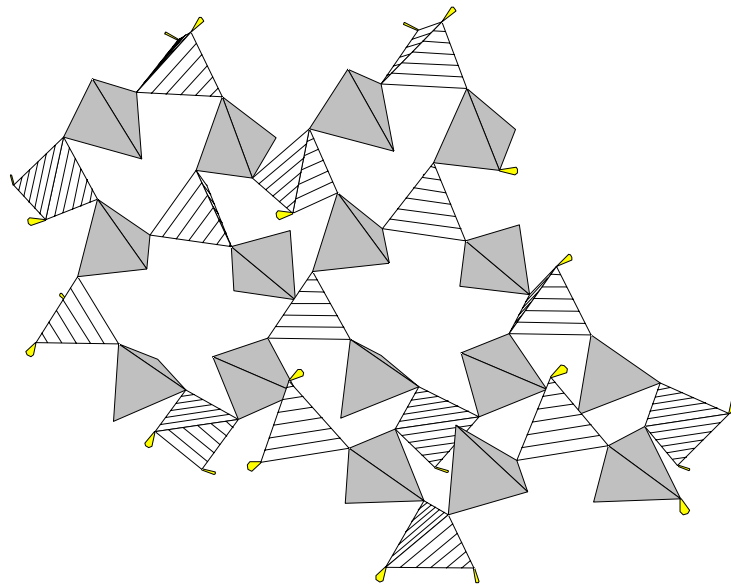


Abb. 2.7: Eindimensional unendliches Polyanion aus  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{BO}_4^-$  und  $\text{PO}_4^-$ -Einheiten in der Kristallstruktur von  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; graue Kreise: OH-Gruppe. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet

1998 gelangen Kniep et al. [74] die Synthese der isotypen Schicht-Borophosphate  $\text{Na}_{1.89}\text{Ag}_{0.11}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  und  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  (orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 683.98/682.36$ ,  $b = 2086.5/2079.11$ ,  $c = 1318.9/1314.46$  pm) ohne die dirigierende Wirkung eines Templates. Die Kristallstrukturen enthalten einen zweidimensional vernetzten Anionenteilverband, aus Borat-, Phosphat- und Hydrogenphosphat-Tetraedern. Als charakteristische Strukturelemente treten hier Sechser- und Achterringer auf. Die Verknüpfung der Borat- und (Hydrogen)-Phosphat-Tetraeder erfolgt alternierend über gemeinsame Ecken. Dabei wirken alle Sauerstoffatome der  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen ausschließlich verbrückend. Die Hydrogen-Phosphat-Tetraeder sind mit einer, die Phosphat-Gruppen mit zwei oder drei Sauerstoff-Funktionen am Aufbau der Schichten beteiligt (Abb. 2.9).



**Abb. 2.8:** Ausschnitt aus einer Tetraederschicht in den Kristallstrukturen von  $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$  ( $M^{II} = Co, Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$ ) mit Blick entlang  $[001]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.



**Abb. 2.9:** Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von  $Na_{1.89}Ag_{0.11}[BP_2O_7(OH)]$  und  $Na_2[BP_2O_7(OH)]$ : Zweidimensional vernetzter Anionenteilverband aus Sechser- und Achter-Ringen. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Die weitere Verknüpfung ist durch abgebrochene Bindungen gekennzeichnet.

Ein dreidimensionales Borophosphat-Gerüst wurde bislang nur in den isotypen Verbindungen  $M^I[B_2P_2O_8(OH)]$  [75] ( $M^I$ : Rb, Cs; monoklin, Raumgruppe  $P 2_1/c$ , Nr. 14,  $a = 676.2/682.7$ ,  $b = 1217.3/1236.8$ ,  $c = 885.0/900.6$  pm,  $\beta = 97.3/98.1^\circ$ ) realisiert. In den Kristallstrukturen von  $M^I[B_2P_2O_8(OH)]$  ( $M^I$ : Rb, Cs) bilden jeweils vier  $BO_4$ -Tetraeder, die über alle vier Sauerstoffatome verbrückt sind, und zwei  $PO_3(OH)$ -Tetraeder, die jeweils drei verbrückende Sauerstoff-Positionen aufweisen, Sechser-Ringe aus. Diese Ringe sind untereinander dergestalt verknüpft, daß sich zwischen ihnen Tetraeder-Vierer-Ringe aus jeweils zwei Borat- und Phosphat-Tetraedern ergeben. Es resultieren schließlich Bänder aus Vierer- und Sechser-Ringen. Zwei benachbarte Borat-Tetraeder jedes Sechser-Ringes bilden dabei zusätzlich mit weiteren Phosphat-Tetraedern Dreier-Ringe aus. Durch Verknüpfung der Bänder über B-O-P-Brücken zwischen den Dreier-Ringen resultiert die dreidimensionale Gerüststruktur. Die Kondensation von jeweils vier benachbarten Tetraeder-Bändern erzeugt parallel [100] verlaufende, weite Kanäle aus Zwölfer-Ringen (Abb. 2.10). Senkrecht [100] werden durch die Verknüpfung gleichzeitig Neuner-Ringe generiert. Insgesamt also liegt ein komplexes Strukturgerüst aus Dreier-, Vierer-, Sechser-, Neuner- und Zwölfer-Ringen vor.

Neben den oben beschriebenen Borophosphaten existieren noch drei weitere strukturell charakterisierte Verbindungen, deren Anionenteilstrukturen isolierte Borat- und Phosphat-Baugruppen aufweisen, in denen unmittelbare Verknüpfungen zwischen Borat- und Phosphat-Gruppen fehlen. Diese Verbindungen sind als Borat-Phosphate zu bezeichnen.

Hierzu gehört das Mineral Seamanit  $Mn_3(OH)_2[B(OH)_4][PO_4]$  [34], in dessen Kristallstruktur (orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbnm$ ,  $a = 781.1$ ,  $b = 1511.4$ ,  $c = 669.1$  pm) isolierte  $PO_4^{3-}$ - und  $[B(OH)_4]^-$ -Tetraeder vorliegen. Die von Bluhm et al. 1997 aufgeklärte Kristallstruktur von  $\alpha$ - $Zn_3(BO_3)(PO_4)$  [48] (monoklin, Raumgruppe  $Cm$ ,  $a = 972.5$ ,  $b = 1272.0$ ,  $c = 487.4$  pm,  $\beta = 119.8^\circ$ ) enthält isolierte trigonal-planare  $BO_3^{3-}$ -Baugruppen und  $PO_4^{3-}$ -Tetraeder. Eine solche Anionenteilstruktur wurde auch in den isotypen Seltenerdmetall-Borat-Phosphaten  $Ln_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Dy$  (Raumgruppe  $P 2_1/n$ ,  $a = 683.8$ ,  $b = 1751.3$ ,  $c = 1232.7$  pm,  $\beta = 97.19^\circ$ ) gefunden [49]-[51].



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Synthese und Handhabung der Reaktionsprodukte

Die Synthese der intermediären Phasen der Systeme  $M^I_2O-M^{II}O/M^{III}_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-(H_2O)$  ( $M^I= Li, Na, K$ ;  $M^{II}= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M^{III}= Fe$ ) wurden unter milden hydrothermalen Bedingungen bei 120 - 170 °C durchgeführt. Hierzu wurden die Edukte in Form von Oxiden, Boraten, Phosphaten bzw. Chloriden eingesetzt. Als Reaktionsgefäße wurden Teflonautoklaven (Fa. Roth, Innenvolumina 20 ml) und Glasampullen (Volumina 10 ml) verwendet.

Da zur Existenz quaternärer Verbindungen in den Systemen  $M^I_2O-M^{II}O/M^{III}_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-(H_2O)$  ( $M^I= Li, Na, K$ ;  $M^{II}= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M^{III}= Fe$ ) noch keine detaillierten Untersuchungen vorlagen, bestanden die wesentlichen Probleme bei der Synthese solcher Borophosphate nicht nur in der Auffindung der optimalen Reaktionsbedingungen, sondern zunächst vor allem in der Bestimmung der Existenzbereiche und der Auswahl der geeigneten Edukte. Daher wurden in den ersten Schritten die Gemenge der Ausgangsstoffe so gewählt, daß sich die Abhängigkeiten der molaren Zusammensetzung in einem Dreiecksdiagramm darstellen ließen. In den nächsten Schritten wurden systematisch die Parameter Konzentration, pH-Wert, Füllungsgrad, Reaktionstemperatur und -dauer untersucht. Abb. 3.1 zeigt ein solches Dreiecksdiagramm für die Edukte  $M^{II}Cl_2/M^{III}Cl_3 - M^I_2B_4O_7 - M^I_2HPO_4/M^IH_2PO_4$ . Für  $M^I= Na$  und  $M^{II}= Fe$  wurden die Zusammensetzungen (Punkte 1-30) des Systems mit einer Gesamtstoffmenge von 7.7 mmol, bei 120 °C und einer Reaktionsdauer von zwei Wochen in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Die Auswertung dieser systematischen Untersuchungen ergab, daß sich Borophosphate im Bereich hohen Phosphatanteils (Punkte 13-18) im sauren Medium (pH= 0 - 1.5) erhalten ließen. Außerhalb dieser Zusammensetzungen wurde in den meisten Fällen klare gelbbraune Lösungen erhalten, aus denen bei der Abkühlung teilweise Borsäure ausfiel. Basierend auf dieser Beobachtung wurden anschließend weitere Synthesen von Borophosphaten anderer Systeme im Bereich hohen Phosphatanteils unter Einsatz von verschiedenen Gesamtstoffmengen durchgeführt.

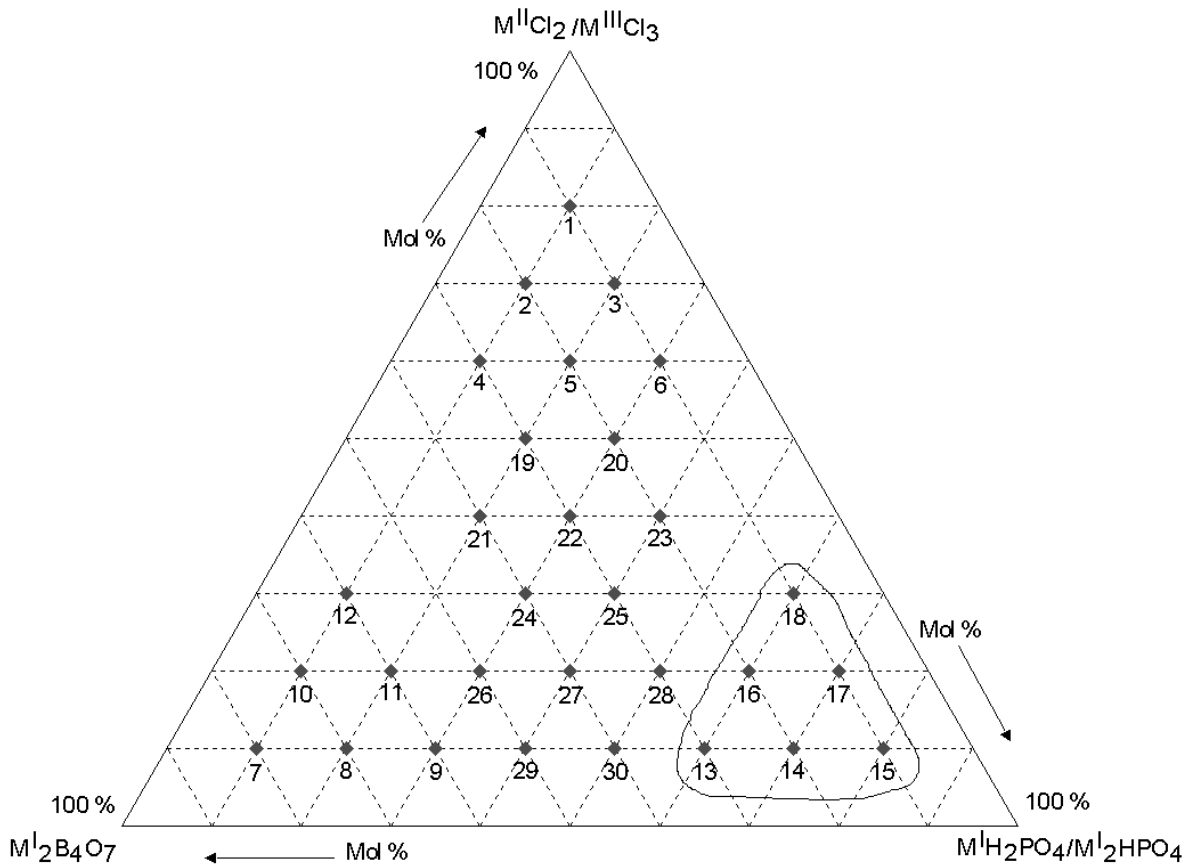


Abb. 3.1: Dreiecksdiagramm der Systeme  $M^{II}Cl_2/M^{III}Cl_3 - M^{II}_2B_4O_7 - M^{II}H_2PO_4/M^{II}H_2PO_4$ . Die Syntheseveruche sind durchnummeriert. Reaktionstemperatur: 120-170 °C, -dauer: mehrere Tage - zwei Wochen, Gesamtstoffmengen 3.85 - 77 mmol.

Bei der Synthese unter Verwendung von Glasampullen (Volumina 10 ml) wurden die Edukte direkt eingewogen (bezüglich der Reinheit der verwendeten Edukte siehe Tab. 3.1). Die eingesetzten Gesamtstoffmengen betragen 3.85 - 7.70 mmol. Nach der Einwaage der Feststoffe wurden 18% HCl und gegebenenfalls zur Einstellung des pH-Wertes demineralisiertes Wasser zugegeben. In meisten Fällen waren die Bestandteile nicht vollständig aufgelöst. Der Füllungsgrad lag zwischen 30 bis 60%. Die Glasampullen wurden auf 150 - 200 mbar bei Raumtemperatur evakuiert, zugeschmolzen und anschließend im Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 120 - 180 °C bis zu zwei Wochen behandelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Ampullen geöffnet und die wasserlöslichen

Bestandteile wie  $\text{H}_3\text{BO}_3$  durch Auswaschen mit warmem, demineralisiertem Wasser entfernt. Die erhaltenen Feststoffe wurden abfiltriert und bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

Tab. 3.1: Verwendete Ausgangssubstanzen (mit Hersteller und Reinheitsgrad).

Verbindungen	Hersteller	Reinheitsgrad
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 98 %
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
$\text{CoCl}_2$	Fluka	> 98 %
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 98 %
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 98 %
$\text{ZnCl}_2$	Merck	> 98 %
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99 %
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Fluka	> 98 %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99.5 %
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$	Aldrich	> 99 %
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 98 %
$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99.5 %
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	Fluka	> 98 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	Merck	p. A.
$\text{CuO}$	Merck	> 99 %
37-prozentige HCl	Janssen Chimica	
85-prozentige $\text{H}_3\text{PO}_4$	Acros	

Bei der Darstellung der Verbindungen in Teflonautoklaven wurden die Edukte zunächst in Bechergläser (Volumina 50 ml) mit einer Gesamtstoffmenge von 38.5 bis 77 mmol eingewogen und mit 10 - 20 ml demineralisiertem Wasser versetzt. Anschließend wurde unter Erhitzen und Rühren 18-prozentige HCl zugetropft,

bis alle Bestandteile vollständig gelöst waren. Die klare Lösung wurde dann auf ca. 10 - 15 ml eingengt, in meisten Fällen wurde ein hochviskoses Gel erhalten. Der pH-Wert des jeweiligen Gels lag - je nach untersuchtem System - zwischen 0 bis 2. Das hochviskose Gel wurde in Teflonautoklaven mit einem Füllungsgrad von 40 - 70 % überführt und bei 120 - 170 °C in Trockenschrank maximal zwei Wochen wärmebehandelt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden am Vakuum abfiltriert, mit warmem, demineralisiertem Wasser ausgewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Die erhaltenen Feststoffe wurden anschließend unter dem Stereomikroskop (Binokular, maximale Vergrößerung 40fach) nach Habitus bzw. Morphologie charakterisiert. Einkristalle wurden für die Röntgenbeugungsuntersuchungen separiert. Die Phasenidentifizierung und Reinheitsprüfung erfolgten in allen Fällen über Röntgenpulverdiffraktogramme.

## 3.2 Charakterisierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

### 3.3 Röntgenographische Untersuchungen

#### 3.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Identifizierung der kristallinen Reaktionsprodukte wurden Röntgenpulveruntersuchungen mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer (STADI P2 STOE-POWDER-DIFFRACTION SYSTEM,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Germanium (111)-Monochromator) durchgeführt. Zur Verfügung stand ein Diffraktometer mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor (5°-Meßbereich) sowie ein Diffraktometer mit einem gekrümmten PSD (Position Sensitive Detector, 35°-Meßbereich). Die Messungen der Röntgenpulverdiagramme wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  durchgeführt. Hierfür wurden die kristallinen Reaktionsprodukte in einer Achatreibschale gemörsert und in Lindemann-Kapillaren (Außendurchmesser 0.1 - 0.5 mm, Wanddicke 0.01 mm) gefüllt. Zur Auswertung der Meßdaten wurde das Programm Visual X-Pow der Fa. STOE verwendet [P1]. Die erhaltenen Röntgenpulverdiagramme wurden mit



Strichdiagrammen, die aus bekannten Strukturdaten berechnet wurden, verglichen.

### 3.3.2 Einkristall-Diffraktometrie

Geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung wurden unter einer Stereomikroskop ausgewählt und mit Schellack auf die Spitze eines Glasfadens geklebt bzw. in Glaskapillaren (Durchmesser 0.1 mm, Wandstärke 0.01 mm) überführt und in diesen verklemmt. Über Drehkristall-, Weissenberg- ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) und Präzessionsaufnahmen ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) wurden Gitterkonstanten, Bravaisgitter-Typ und Auslöschungsbedingungen bestimmt.

Messungen der Röntgenbeugungsintensitäten erfolgten bei Raumtemperatur an Vierkreisdiffraktometern (PHILIPS PW 1100 oder SIEMENS P4) mit monochromatisierter (Graphit)  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Die Gitterkonstanten der untersuchten Kristalle wurden aus den Winkelwerten von mindestens 25 Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Anschließend wurden die Reflexintensitäten von einem oder mehreren symmetrieunabhängigen Segmenten der Ewaldkugel im Winkelbereich  $5^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$  mit  $\omega/2\Theta$ - (PHILIPS PW 1100) bzw.  $\omega$ -Abtastung (SIEMENS P4) vermessen. Die Absorption wurde mit Hilfe von Psi-Scans korrigiert, die üblichen geometrischen Korrekturen durchgeführt und über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt. Zur Lösung der Kristallstrukturen wurden Direkte Methoden [P2] zusammen mit Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen eingesetzt [P3]. Die Atomformfaktoren wurden *den International Tables for Crystallography* [76] entnommen, die berechneten Strukturformfaktoren ( $F_c$ ) durch phasengerechte Summation aller Streubeiträge der Atome in der Elementarzelle ermittelt. Lage- und Auslenkungsparameter wurden nach dem Least-Squares-Verfahren (Full-Matrix) optimiert.

Der isotrope Auslenkungsparameter ist definiert als:

$$f_{T,iso} = \exp(-8\pi^2 U (\sin^2\Theta/\lambda^2)),$$

der anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  als :

$$f_{T,aniso} = \exp\{-2\pi^2(U_{11}\cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22}\cdot k^2 \cdot b^{*2} + U_{33}\cdot l^2 \cdot c^{*2} + 2U_{12}\cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* + 2U_{13}\cdot h \cdot l \cdot a^* \cdot c^* + 2U_{23}\cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)\}.$$

Der äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{\text{äqui}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j)$$

Als Kriterium für die Güte des ermittelten Strukturmodells gelten die Richtigkeitsfaktoren,  $R$ -Werte (*residuals*), die den Grad der Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Strukturamplituden beschreiben.

Der Richtigkeitsfaktor  $R1$  ist definiert als:

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

mit  $F_o$  = gemessene Strukturamplitude;  $F_c$  = berechnete Strukturamplitude.

Der gewichtete Richtigkeitsfaktor  $wR2$  bezieht sich auf die  $F^2$ -Werte unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe. Gewichtet wird hierbei bezüglich der Standardabweichung  $\sigma$  der  $F_o$ -Werte. Der Wichtungsfaktor berechnet sich aus  $w = 1/\sigma^2$ .

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( F_o^2 - F_c^2 \right)^2}{\sum_{hkl} w \left( F_o^2 \right)}}$$

'Goodness of Fit' (GooF) ist ein weiteres Kriterium für die Qualität einer Strukturbestimmung. Bei der Berechnung werden die Anzahl der verfeinerten Parameter ( $p$ ) und die Anzahl der gemessenen Reflexe ( $n$ ) berücksichtigt:

$$GooF = \frac{\sum_{hkl} w (F_o - F_c)}{n - p}$$

Die Strukturen wurden generell mit dem Programm TIDY standardisiert [P6], für die Abbildungen wurde das Programm DIAMOND [P9] verwendet.

### 3.3.3 Rietveld-Verfeinerung

In einigen Fällen wurden zur Prüfung der Phasenreinheit eines Reaktionsprodukts, des Strukturmodells sowie zur Verfeinerung der Strukturparameter die Röntgenpulverdiffraktogramme der Verbindungen nach der Rietveld-Methode [77]-[80] verfeinert. Als Strukturmodell wurden dabei die Daten aus der Einkristall-Strukturbestimmung einer isotypen Verbindung herangezogen.

Die Röntgenpulveraufnahme eines polykristallinen Materials kann als Überlagerung individueller Reflexprofile betrachtet werden. Die integrierte Fläche jedes Reflexes ist proportional der *Bragg-Intensität*  $I_K$ , wobei K für die Millerschen Indizes h, k und l steht. Gemessen werden bei einer Röntgenpulveraufnahme Intensitätswerte  $y_{oi}$  (observed counts) an Punkten i, die sich zu Bragg-Intensitäten  $I_K$  summieren. Bei Röntgenpulverdiagrammen sind die individuellen Reflexe in der Regel nicht aufgelöst, sondern überlappen teilweise bis vollständig, d.h., es tragen mehrere Reflexe zur gemessenen Intensität  $y_{oi}$  an einem beliebig gewählten Punkt i der Beugungsaufnahme bei. Bei einer Rietveld-Verfeinerung wird versucht, die berechneten Intensitäten  $y_{ci}$  den beobachteten Intensitäten  $y_{oi}$  am Meßpunkt i nach der Methode kleinster Fehlerquadrate anzupassen. Die berechneten Intensitäten  $y_{ci}$  für jeden Meßpunkt werden aus dem Strukturmodell durch Aufsummieren der Beiträge innerhalb eines bestimmten Bereiches benachbarter Reflexe und des Untergrunds nach folgender Gleichung berechnet:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi}$$

K : Millersche Indizes h, k, l eines Bragg-Reflexes

S : Skalierungsfaktor

$L_K$  : enthält Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor

$F_K$  : Strukturfaktor für einen Bragg-Reflex

$\Phi$  : gewählte Funktion für das Profil

$P_K$  : Faktor für bevorzugte Orientierung

A : Absorptionsfaktor

$S_r$  : Faktor für Oberflächenrauhigkeit

E : Extinktionskoeffizient

$y_{bi}$  : Untergrund-Intensität am i-ten Meßpunkt (verfeinert über die verfeinerbare Untergrund-Funktion :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \cdot \left[ \left( \frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m$$

mit *BKPOS*, dem Ursprung der Untergrundfunktion (zu Beginn der Verfeinerung abgeschätzt) und  $B_m$ , den  $m$  verfeinerbaren Polynomgliedern).

Im *Least-Squares-Verfeinerungsprozeß* wird dabei die Größe  $S_y$  minimiert:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2$$

mit  $w_i$  Gewichtungsfaktor  $i/y_{oi}$   
 $y_{oi}$  gemessene Intensität am  $i$ -ten Meßpunkt  
 $y_{ci}$  berechnete Intensität am  $i$ -ten Meßpunkt  
 summiert über alle Datenpunkte.

Im Verlauf der Rietveld-Verfeinerung werden die verfeinerbaren Parameter verändert, bis die Funktion  $S_y$  ein Minimum erreicht. Die für die Rietveld-Verfeinerung relevanten Übereinstimmungskriterien sind:

- Profilübereinstimmungsindex  $R_p$  (Pattern-R-Factor);

Ohne Untergrundkorrektur ( $i$ : Meßpunkte;  $w_i$ : Gewichtung der Meßpunkte  $i/y_{oi}$ )

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi}|} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}}$$

- Strukturfaktor  $R_F$ -Wert (vergleichbar mit  $R_1$  bei Einkristall-Diffraktometrie)

$$R_F = \frac{\sum_K ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum_K |F_{obs}|}$$

basierend auf den beobachteten und berechneten Strukturamplituden

- Bragg R-Wert  $R(I, hkl)$ , für Bragg-Intensitäten (vergleichbar mit  $wR2$  bei Einkristall-Diffraktometrie)

$$R - Bragg = \frac{\sum_K |I_K(obs) - I_K(calc)|}{\sum_K I_K(obs)}$$

- Erwartungswert, theoretisch minimaler Wert für  $R_{wp}$  (N: Anzahl der Meßpunkte; P: Parameter; C: angewendete constraints)

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_{ci})^2}}$$

- Gütekriterium "S", (goodnes-of-fit index, GooF)

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P + C}}$$

- Durbin-Watson-Statistik 'd', statistisch fundierter Übereinstimmungsfaktor (idealer Wert : 2.0)

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N \frac{(\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\Delta \left( \prod_{i=1}^N y_i \right)^2}}{\Delta \left( \prod_{i=1}^N y_i \right)^2} \quad \Delta y_i = (y_{oi} - y_{ci})$$

Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden die benötigten Röntgenpulverdiagramme an dem unter Kap. 3.3.1 beschriebenen Röntgenpulverdiffraktometer STADI P2 mit linearem ortsempfindlichen Detektor im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  und einer Aufnahmedauer von 15 sec./Schritt aufgenommen.

### 3.3.4 Rasterelektronmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Rasterelektronmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Gerät JEOL JSM 6400 mit integriertem System zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX-Einheit) durchgeführt. Hierfür wurden die Proben mit Hilfe elektrisch leitender Kohlenstoff-Pads auf Aluminium-Träger aufgebracht und diese in die Apparatur eingeschleust. Die Beschleunigungsspannung für die Messungen betrug 15 bzw. 20 kV für Proben mit schweren Elementen, die Meßzeit 100 Sekunden. Als Detektor diente ein in flüssigem Stickstoff gekühlter, Lithium-dotierter Silicium-Einkristall. Die quantitativen Bestimmungen der einzelnen Elemente (Übergangsmetalle, Phosphor, Natrium und Kalium) erfolgten durch Auswertung der Intensität der  $K_\alpha$ - und  $K_\beta$ -Linien im Vergleich mit internen

Standards. Bor kann mit dieser Methode nicht erfaßt werden. Um Sekundär-Elektronen-Bilder mit möglichst guter Auflösung zu erhalten, wurden die Proben zuvor mit Gold bedampft, so daß Aufladungen der Probenoberfläche verhindert werden.

### 3.4 Atomabsorptionsspektrometrie

Quantitative Analysen der Bor-, Übergangsmetall- und Alkalimetall-Gehalte der Reaktionsprodukte wurden atomabsorptionsspektrometrisch durchgeführt, Phosphor ist auf diesem Wege nicht zu bestimmen. Die Messungen erfolgten mit einem Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer AS 4000 (Einelement-Hohlkathodenlampen, Flammtechnik mit Luft/Acetylen- bzw. Lachgas/Acetylen-Gasgemisch). Hierzu wurden mindestens 100 mg einer entsprechenden Probe in verdünnter HCl gelöst und auf 25 ml aufgefüllt. Die Meßwerte wurden anhand von Kalibrierungskurven ausgewertet. Aus den Ergebnissen der EDX und AAS-Analysen wurde das molare Gesamtverhältnis Bor : Phosphor : Übergangsmetall : Alkalimetall ermittelt.

### 3.5 Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Unter dem Mößbauer-Effekt wird die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlung im Festkörper verstanden. Der Effekt wurde von R. Mößbauer entdeckt [81] [82] und stellt die Grundlage für die Mößbauerspektroskopie oder NGR-Spektroskopie (Nuclear Gamma Resonance) [83]-[86] dar.

Angeregte bzw. radioaktive Kerne (Quelle) zerfallen in ihren Grundzustand unter Emission charakteristischer  $\gamma$ -Strahlung, die von einem in der Probe (Absorber) enthaltenen gleichartigen Atom absorbiert wird. Die Energieniveaus eines Kerns sind jedoch in Abhängigkeit von seiner chemischen (und elektronischen) Umgebung leicht verschieden, wodurch ein entsprechender Unterschied in den Energiedifferenzen zwischen den angeregten und dem Grundzustand ein und desselben Atoms in verschiedenen Verbindungen (Quelle/Absorber) existiert. Diese gestörte Resonanzbedingung kann durch eine gezielte Energieänderung der durch die Quelle emittierten  $\gamma$ -Quanten wiederhergestellt werden. Dies geschieht durch die Bewegung der Quelle relativ zum Absorber, wobei sich die Energie der

$\gamma$ -Strahlung aufgrund des Doppler-Effektes ändert. Die Auftragung der hinter dem Absorber (Transmissionstechnik) gemessenen Strahlungsintensität als Funktion der Geschwindigkeit wird als Mößbauer-Spektrum bezeichnet.

Die Charakteristika eines Mößbauer-Spektrums sind Anzahl, Form, Relative Intensität und Lage der Resonanzlinien bezüglich der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber. Diese werden durch Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und elektrischen bzw. magnetischen Feldern, die von den Valenzelektronen hervorgerufen werden, am Kernort bestimmt. Die Kenngrößen des Mößbauerspektrums - Isomerieverschiebung ( $\delta$ ), elektrische Quadrupol-Aufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) und magnetische Aufspaltung ( $\Delta E_M$ ) - sind der Elektronendichte am Kernort, dem elektrischen Feldgradienten und dem effektiven Magnetfeld am Kernort proportional. So lassen sich aus der Isomerieverschiebung ( $\delta$ ) unterschiedliche Oxidationszustände identifizieren, aus der elektronischen Quadrupol-Aufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) Aussagen über die Molekülsymmetrie machen und aus der Größe der magnetischen Aufspaltung die effektive Magnetfeldstärke am Kernort berechnen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messungen erfolgten an der Universität Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Gütlich. Als Quelle wurden in Rhodium eingebettete  $^{57}\text{Co}$ -Kerne verwendet, diese war auf einem Vibrator (Kankeleit-Geschwindigkeitsgeber) angebracht. Als Detektor diente ein Proportionalzählrohr mit Einkanalanalysator und zur Auflösung der Spektren ein Vielkanalanalysator. Die Kanal- und Geschwindigkeitseichung wurde mit einer 25  $\mu\text{m}$  dicken  $\alpha$ -Eisen-Folie bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden ausschließlich pulverförmige Proben vermessen. Für Raumtemperatur-Messungen wurde die Substanz zwischen zwei Polyethylenfolien befestigt, für Tieftemperatur-Untersuchungen in einem Absorber-Topf aus Polymethylmethacrylat eingepreßt. Die Absorberfläche betrug jeweils 2  $\text{cm}^2$ , die Fe-Konzentration in den Substanzen ca. 3  $\text{mg Fe/cm}^2$ . Bei der Durchführung der Tieftemperatur-Messungen befand sich der Absorber in einem Helium-Durchfluß-/Bad-Kryostat (CryoVac, Troisdorf). Die Auswertung der Raumtemperatur-Messungen erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren (Programm MOSFUN [10]).

### 3.6 Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens der dargestellten Borophosphate wurden DTA-TG-Diagramme (Netzsch STA 409 EP) aufgenommen. Die Messungen erfolgten in offenen Korund-Tiegeln ohne Schutzgas-Atmosphäre. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 5 K/Min. auf maximal 1100 °C aufgeheizt (Pt-Pt/Rh-Thermoelement). Die Abkühlungskurven wurden ebenfalls aufgenommen. Als Referenzsubstanz diente Kaolin. Die Auswertung der Diagramme erfolgte mit der sog. "Onset-Methode", nach der die Temperatur für den Beginn eines Effektes ermittelt wird. Weiterhin wurden in den Kurven vorhandenen Maxima bzw. Minima ermittelt.

### 3.7 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren wurden von den zu untersuchenden Verbindungen Preßlinge (0.5 - 1 mg Substanz, 100 mg KBr) hergestellt. Für die Aufnahme der FT-IR-Spektren stand ein Spektrometer der Fa. Bruker (Typ IFS 550 mit Applikationssoftware Opus/IR Version 2.0) zur Verfügung. Der erfaßte Meßbereich betrug 4000 - 360  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Auswertung wurden die in Transmission gemessenen Spektren mit Literaturdaten von Verbindungen mit gleichen oder vergleichbaren Baugruppen wie Boraten, Phosphaten und Borophosphaten verglichen.

## 4 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden Synthesen, Kristallstrukturen und weitere Charakteristika der dargestellten Verbindungen vorgestellt. Die Reihenfolge der Abhandlung der einzelnen Verbindungen erfolgt nach dem Kondensationsgrad ihrer Borophosphat-Anionenteilstrukturen. Die Strukturbeziehungen werden in Kap. 5 ausführlich diskutiert.



## 4.1 NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>]

### 4.1.1 Darstellung

Die Synthese von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 0.93 g FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 0.59 g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, 1.92 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (molares Verhältnis 2 : 1 : 7) und 3 ml 18% HCl in Glasampullen eingewogen. Dabei lag der pH-Wert der Lösung bei 0.5 - 1. Die eingesetzten Edukte lösten sich nur partiell. Der Füllungsgrad betrug 55%. Die Glasampullen wurden zunächst auf ca. 200 mbar evakuiert und am Vakuum abgeschmolzen. Anschließend wurden die Glasampullen bei 150 °C zwei Wochen gehalten. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet, sie waren röntgenographisch phasenrein (s. u.). Unter dem Lichtmikroskop konnten schwach gelbe Kristalle von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] in Form schiefwinkliger Prismen (Kantenlänge bis 0.5 mm) isoliert werden (Abb. 4.1). Synthesen, in denen, ausgehend von den gleichen Edukten, die molare Verhältnisse (1 : 1 : 8 und 1 : 2 : 7) variiert wurden (Gesamtstoffmenge von 15.4 mmol), lieferten ebenfalls NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] als einphasiges Reaktionsprodukt.

Die Phasenreinheit der dargestellten Verbindungen wurde röntgenographisch (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung, Ge-Monochromator) bestätigt. Abb. 4.2 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] und das aus den Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm. Die analytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse, Anregungsspannung 20 kV) und der Atomabsorptionsspektrometrie. Die Untersuchungen ergaben als molares Verhältnis von Natrium : Eisen : Bor : Phosphor 1 : 1 : 1 : 2.

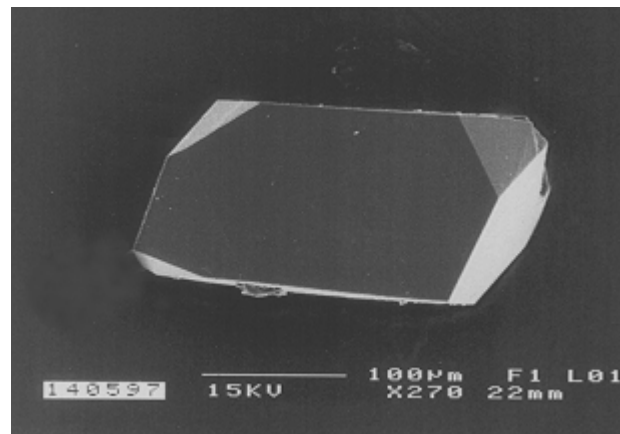


Abb. 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ : Darstellung durch Hydrothermalsynthese bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$ .

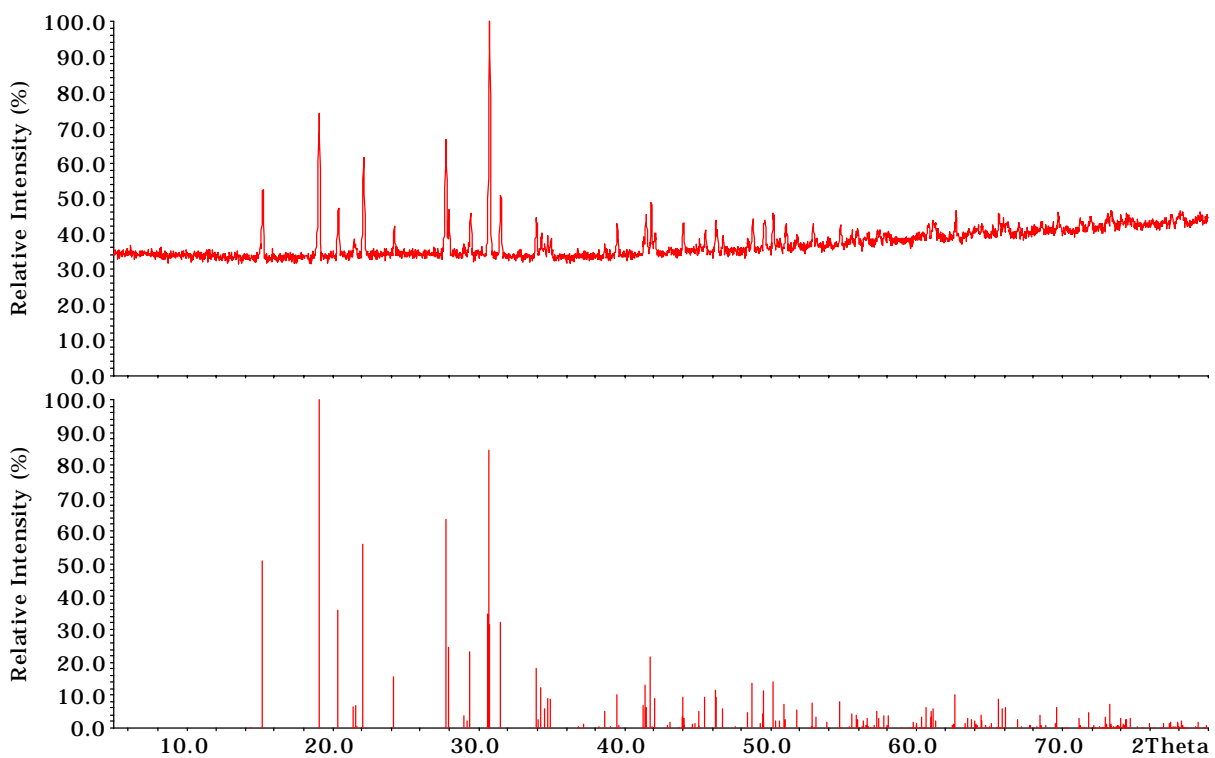


Abb. 4.2: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm (unten);  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

### 4.1.2 Kristallstrukturbestimmung

Über Drehkristall-, Weissenberg- ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) und Präzessionsaufnahmen ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) wurden zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle ausgewählt. Die Filmaufnahmen zeigten das Muster eines basiszentrierten monoklinen Gitters mit der zusätzlichen Auslöschungsbedingung Reflexe ( $h0l$ ) nur vorhanden für  $l=2n$ . Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4) aus 42 zentrierten Reflexen nach dem Least-Squares-Verfahren bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten der Reflexe zweier symmetrieunabhängiger Segmente der Ewaldkugel im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen. Nähere Angaben zur Datensammlung finden sich in Tab. 4.1. Durch Direkte Methoden [P2] gelang die Lösung der Kristallstruktur von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  in der Raumgruppe  $C 2/c$ . Diese ergaben zunächst die Positionen der Eisen-, Natrium- und Phosphor- sowie einiger Sauerstoffatome. Differenz-Fourier-Synthesen führten zu den Lagen der restlichen Sauerstoff- und der Boratome [P3]. Nach der Verfeinerung der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter über mehrere Least-Squares-Zyklen (Full-Matrix-Verfeinerung) zur Konvergenz konnten aus den Differenz-Fourier-Synthesen in Übereinstimmung mit geometrischen Kriterien auch die Positionen der Wasserstoffatome abgeleitet werden. Die Position des Atoms H2 in der Kristallstruktur in der speziellen Lage  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  ist dabei allerdings als symmetriebedingt anzusehen. Die Verfeinerung der Kristallstruktur lieferte einen R-Wert von 2.6%. Die anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen waren konturlos. Die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter der Kristallstruktur sind in Tab. 4.2 und Tab. 4.3 wiedergegeben. Tab. 4.4 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

Tab. 4.1: Kristallographische Daten von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter [pm, °]	$a = 1042.0(2)$ $b = 821.5(1)$ $c = 921.7(1)$ $\beta = 116.60(1)$
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	705.5(2)
Formeleinheiten pro EZ	4
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.962
Kristallfarbe	gelblich
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.15 x 0.15
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.539
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $1 \leq k \leq 11$ $-12 \leq l \leq 11$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	2390
Zahl der unabhängigen Reflexe	1032
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	918
$R_{\text{int}}$	0.029
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P3]
Zahl der freien Parameter	76
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.259
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0263$ , $wR2=0.0640$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0319$ , $wR2=0.0718$
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.447 / -0.529

Tab. 4.2: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}/U_{\text{iso(H)}}$
Na	4e	0	0.1332(2)	$\frac{1}{4}$	0.0237(3)
Fe	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0105(1)
B	4e	0	0.5265(4)	$\frac{1}{4}$	0.0113(6)
P	8f	0.2781(1)	0.4317(1)	0.3231(1)	0.0103(1)
O1	8f	0.1116(2)	0.4177(2)	0.2507(2)	0.0134(3)
O2	8f	0.1598(2)	0.1990(2)	0.5429(2)	0.0158(3)
O3	8f	0.1729(2)	0.1024(2)	0.1095(2)	0.0137(3)
O4	8f	0.3251(2)	0.4008(2)	0.1916(2)	0.0139(3)
O5	8f	0.4406(2)	0.1263(2)	0.1014(2)	0.0130(3)
H1	8f	0.493(4)	0.162(5)	0.086(5)	0.035(1)
H2	4d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.07(2)

Tab. 4.3: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	0.0200(7)	0.0218(7)	0.0268(8)	0	0.0082(6)	0
Fe	0.0112(2)	0.0096(2)	0.0104(2)	0.0008(2)	0.0045(2)	0.0006(2)
B	0.0088(1)	0.0098(1)	0.0132(1)	0	0.0032(1)	0
P	0.0092(2)	0.0106(2)	0.0112(3)	-0.0006(2)	0.0046(2)	0.0000(2)
O1	0.0092(6)	0.0125(7)	0.0171(7)	-0.0016(6)	0.0047(6)	0.0006(6)
O2	0.0150(7)	0.0162(8)	0.0151(8)	0.0051(6)	0.0057(6)	0.0013(6)
O3	0.0144(7)	0.0124(7)	0.0158(7)	0.0034(6)	0.0083(6)	0.0021(6)
O4	0.0145(7)	0.0163(8)	0.0128(7)	-0.0031(6)	0.0078(6)	-0.002(1)
O5	0.0108(7)	0.0149(8)	0.0129(7)	0.0031(6)	0.0049(6)	0.0016(6)

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>]. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B - O1	146.5(3) 2x	O1 - B - O1	104.8(3)	H1 - O5	69(5)
- O5 <sub>H1</sub>	147.4(3) 2x	O1 - B - O5	110.2(1) 2x	H1 ... O2	225(5)
		O1 - B - O5	109.5(1) 2x	O5 ... O2	294(5)
		O5 - B - O5	112.4(3)	O5 - H1 ... O2	174(5)
P - O1	155.9(2)	O1 - P - O2	106.2(1)	O2 - H2	124.4
- O2 <sub>H2</sub>	154.3(2)	O1 - P - O3	110.3(1)	O2 ... O2	248.8
- O3 <sub>term.</sub>	152.6(2)	O1 - P - O4	109.9(1)	O2 - H2 ... O2	180
- O4 <sub>term.</sub>	151.8(2)	O2 - P - O3	111.7(1)		
		O2 - P - O4	110.7(1)		
		O3 - P - O4	108.1(1)		
Fe - O3	196.5(2) 2x	O3 - Fe - O3	180	Na - O1	260.9(2)
- O4	200.7(2) 2x	O3 - Fe - O4	89.0(1) 2x	Na - O2 <sub>H2</sub>	251.6(2)
- O5 <sub>H1</sub>	204.6(2) 2x	O3 - Fe - O4	91.0(1) 2x	Na - O3 <sub>term.</sub>	266.0(2)
		O3 - Fe - O5	89.7(1) 2x	Na - O4 <sub>term.</sub>	252.6(2)
		O3 - Fe - O5	90.3(1) 2x		
B - O1 - P	133.3(2)	O4 - Fe - O4	180		
		O4 - Fe - O5	89.3(1) 2x		
		O4 - Fe - O5	90.7(1) 2x		
		O5 - Fe - O5	180		

#### 4.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] ist durch oligomere Borophosphatgruppen charakterisiert, in denen sowohl Bor als auch Phosphor tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert sind. Die Tetraederbaugruppen der isolierten dreikernigen Anionen [BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> sind eckenverknüpft gemäß PO<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>(OH<sub>0.5</sub>)-BO<sub>2/2</sub>(OH)<sub>2</sub>-PO<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>(OH<sub>0.5</sub>) (Abb. 4.3), die Schwerpunkte liegen etwa in den Positionen (0, 1/2, 1/4), (0, 1/2, 3/4), (1/2, 0, 1/4), (1/2, 0, 3/4). Die Bindungslängen in den BO<sub>4</sub>-Baugruppen sind mit 146.5 - 147.4 pm vergleichbar mit den entsprechenden Werten in Borax [88] von 143.9 - 150.0 pm und Na<sub>5</sub>[B<sub>2</sub>P<sub>3</sub>O<sub>13</sub>] [65] von 141.4 - 151.6 pm. Die Bindungswinkel liegen mit 104.8 - 112.4° in

einem engen Bereich um den idealen Tetraederwinkel. Vergleichbare Bindungswinkel wurden in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  gemessen. Wie in der Strukturchemie der Borate vielfach beobachtet, wird auch hier die Ausbildung terminaler Sauerstoff-Funktion an Borat-Tetraedern vermieden; diese werden durch Protonen ( $\text{O5} - \text{H1} = 69 \text{ pm}$ ) abgesättigt.

Die P-O-Bindungslängen in  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  stimmen mit entsprechenden Werten in Phosphaten [89] [58] und auch  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  überein. So entsprechen die Werte der terminalen Funktionen P-O3 und P-O4 mit 152.6 und 151.8 pm denen von 149.0 - 151.2 pm in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ . Der verbrückende Abstand P-O1 von 155.9 pm korrespondiert mit den Werten von 161 pm in  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  [89] und 156 - 159 pm in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ . Der Bindungswinkel B-O-P am verbrückenden Sauerstoffatom beträgt  $133.3^\circ$  und ist damit mit den bekannten Werten in Borophosphaten ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]  $122.2 - 143.5^\circ$ ) konsistent.

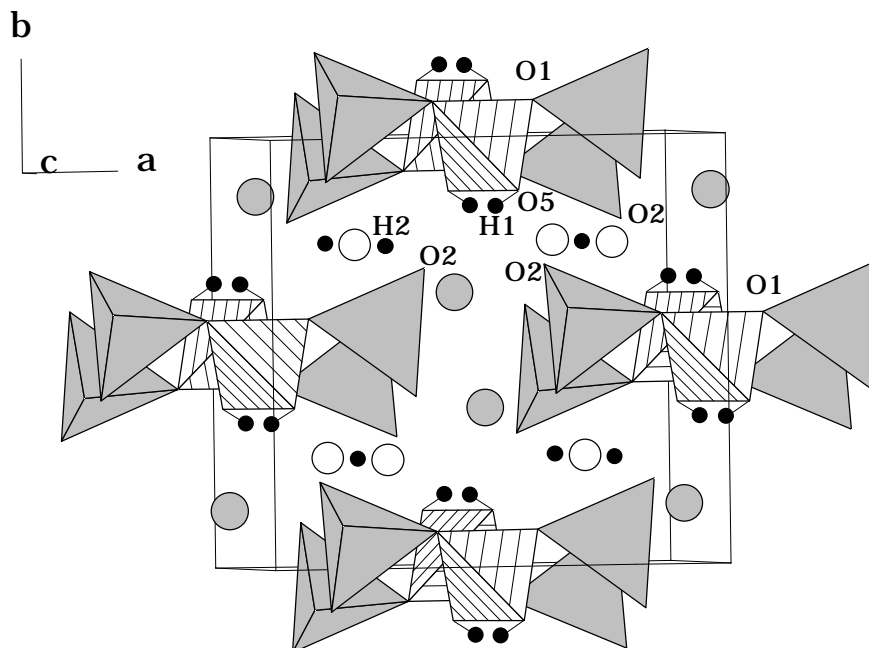


Abb. 4.3:  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blickrichtung etwa entlang  $[001]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große graue Kreise:  $\text{Na}^+$ ; große helle Kreise:  $\text{Fe}^{3+}$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

In den Phosphat-Tetraedern werden je zwei terminale Sauerstoffatome O2 durch ein gemeinsames Proton O2 - H2 - O2 abgesättigt (Abb. 4.4). Die Position der H-Atome liegt hierbei, - gegeben durch die Raumgruppensymmetrie - im Zentrum zwischen den O2-Funktionen. Daraus resultieren kurze symmetrische intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (O2 - O2 = 248.8 pm). Diese vernetzen zusammen mit H-Brücken zwischen den Borat- und Phosphat-Tetraedern O5 - H1 ... O2 (O5 ... O2 = 294.5 pm) die Dreiereinheiten zu einem dreidimensionalen anionischen Gerüst. Die kurzen symmetrischen H-Brücken entsprechen mit 248.8 pm bekannten Literaturwerten (vgl. hierzu  $\text{Si}(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}$  [90]: 244 pm; [91]: 240 - 247 pm).

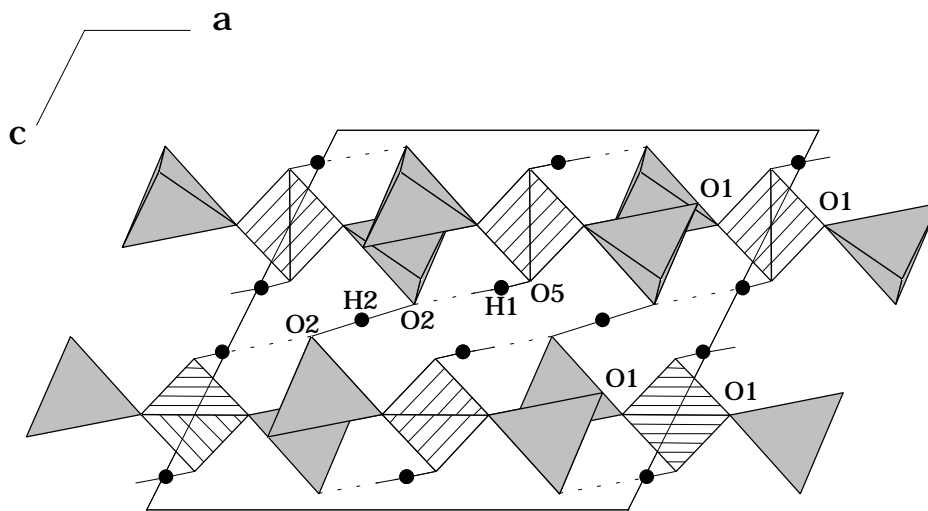


Abb. 4.4:  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blickrichtung entlang  $[010]$ . H-Brücken vernetzen die oligomeren Einheiten zu einem dreidimensionalen Strukturverband. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

Die Fe(III) Kationen werden verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen aus vier benachbarten Basis-Einheiten umgeben (Fe(III) - O = 196.5 - 204.6 pm), die Verzerrung betrifft dabei im wesentlichen die Bindungslängen (Abb. 4.5). Die Fe-O-Bindungslängen von 196.5 bis 200.7 pm bzw. Fe-OH von 204.6 pm (Abstand zur OH-Gruppe der Borat-Tetraeder) sind den Werten aus Phosphaten bzw. anderen Eisen(III)-Borophosphaten vergleichbar ( $\text{Fe}_7(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5$  [92]: 194.1 - 209.4 pm; Metastrengit  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [93]: 194 - 214 pm;  $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [68]: 193.8 - 214.6 pm). Die Verknüpfung der oktaedrischen  $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ -Einheiten mit



den Tetraeder-Baugruppen der Anionen über gemeinsame Ecken führt insgesamt zu einem dreidimensionalen Raumnetz mit elliptischen Kanälen, die entlang der kristallographischen c-Achse verlaufen (Abb. 4.6). Die Kanäle enthalten die Natrium-Kationen, die achtfach von Sauerstoffatomen ( $\text{Na} - \text{O} = 251.6 - 266.0$  pm) in Form verzerrter Würfel koordiniert sind (Abb. 4.7). Eine vergleichbare Koordination von  $\text{Na}^+$  wird auch in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] beobachtet.

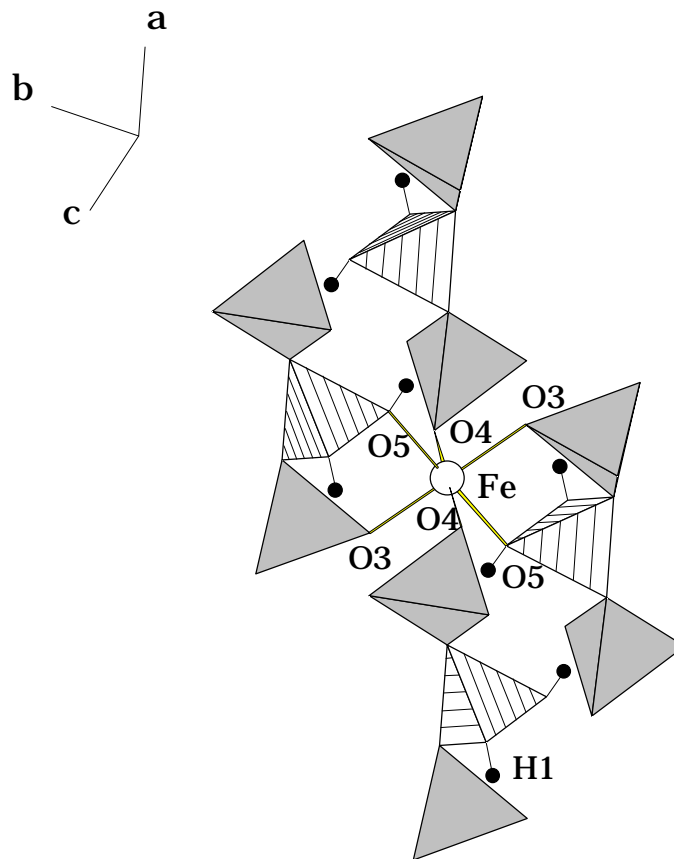


Abb. 4.5:  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ : Oktaedrisch von Sauerstoff koordinierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große helle Kreise:  $\text{Fe}^{3+}$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

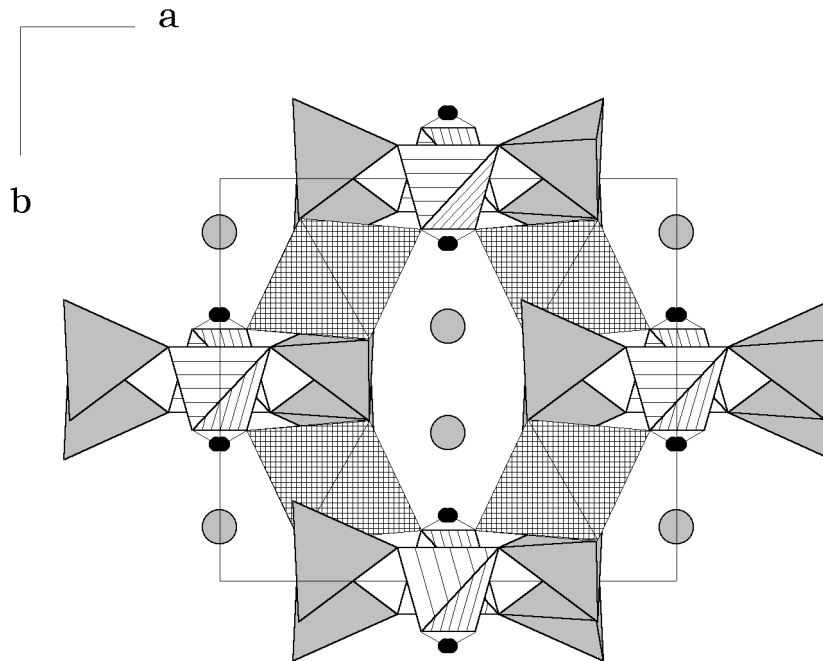


Abb. 4.6:  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ : Dreidimensionale Verknüpfung der dreikernigen Basis-Einheiten mit den  $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ -Oktaedern (Projektion entlang  $c^*$ ). Natrium-Kationen sitzen in den elliptischen Kanälen. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kariert: Fe-Koordinationsoktaeder; große graue Kreise:  $\text{Na}^+$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

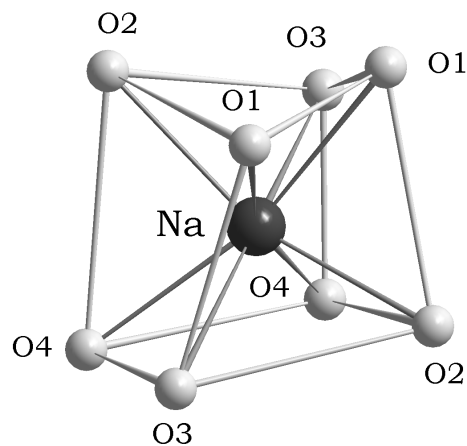


Abb. 4.7: Koordination des Natriums durch Sauerstoffatome in der Kristallstruktur von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  (verzerrter Würfel).

#### 4.1.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings (1 mg Substanz : 100 mg KBr) der Verbindung  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wurde im Bereich von  $3600$  bis  $360\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auswertung anhand der Transmissionsdaten erfolgte vor allem im Fingerprint-Bereich von  $1600 - 400\text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit Literaturdaten zur Infrarot-Spektroskopie bekannter Borate, Phosphate und Borphosphate und auf Basis der Daten zur Einkristallstrukturlösung. Abb. 4.8 zeigt das gemessene FT-IR-Spektrum von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ . Tab. 4.5 enthält die Zuordnung der im gemessenen Spektrum vorhandenen Bandenlagen anhand von Literaturdaten.

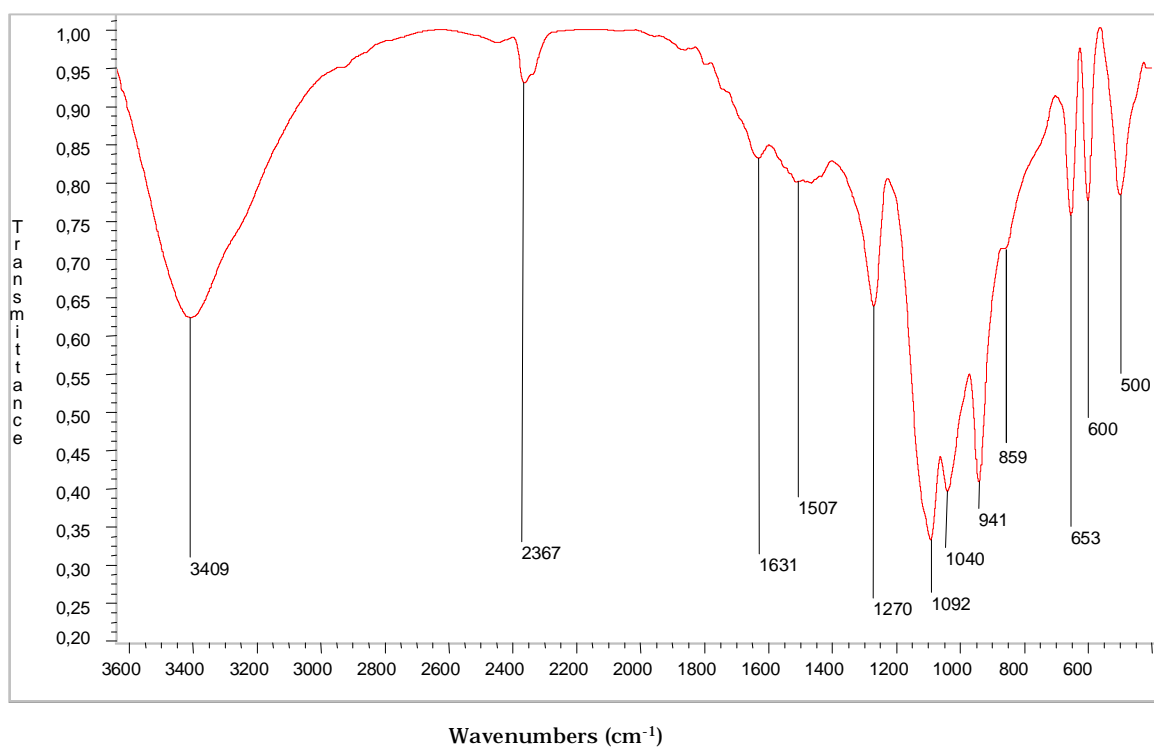


Abb. 4.8: Infrarot-Spektrum von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ; KBr-Preßling.

Die Anwesenheit der Hydrogenphosphat-Baugruppen in der Kristallstruktur von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wird durch eine P=O-Schwingung bei  $1270\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $1217\text{ cm}^{-1}$ ; Literatur [94]:  $1240 - 1180\text{ cm}^{-1}$ ) und anhand einer Normalschwingung  $\nu_4(\text{PO}_4)$  bei  $600\text{ cm}^{-1}$  (Phosphate [95]:  $600 - 520\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $592\text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt. Die terminale OH-Gruppe der Phosphat-Tetraeder ist durch  $\nu_2(\text{P-OH})$  bei  $859\text{ cm}^{-1}$  (Literatur [96]:  $870 - 850\text{ cm}^{-1}$ ) erkennbar.

Die breite Bande bei  $3409\text{ cm}^{-1}$  weist auf starke H-Brücken in der Kristallstruktur (Literatur [94]:  $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ ) hin. Das Vorliegen von Borat-Tetraedern wird durch die Normalschwingungen  $\nu_3(\text{BO}_4)$  bei  $941\text{ cm}^{-1}$  (Literatur [44]:  $1040 - 900\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $939\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(\text{BO}_4)$  bei  $653\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $611\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  [97]:  $630\text{ cm}^{-1}$ ) charakterisiert. Der Verknüpfung der Borat- und Phosphat-Tetraeder über gemeinsame Ecken entspricht die  $\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}-\text{O}-\text{P})$ -Schwingung bei  $1040\text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1060 - 1015\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1060\text{ cm}^{-1}$ ). Die Bande bei  $2367\text{ cm}^{-1}$  ist auf eine Adsorption durch  $\text{CO}_2$  der Luft zurückzuführen (Literatur [94]:  $2349\text{ cm}^{-1}$ ).

Tab. 4.5: Zuordnung der Banden des Infrarotspektrums von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Referenz	Referenzsubstanz
3409	-O-H in H-Brücke	3600 - 3200	Literatur [94]
1270	$\nu(\text{P}=\text{O})$	1240 - 1180 1217	Literatur [94] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
1040	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}-\text{O}-\text{P})$ - Schwingung	1060 - 1015 1060	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
941	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900 939	Literatur [44] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
859	$\nu_2(\text{P}-\text{OH})$	870 - 850	Literatur [96]
653	$\nu_4(\text{BO}_4)$	611 630	$\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87] $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97]
600	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 592	Phosphate [95] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]

#### 4.1.5 Mößbauerspektroskopische Untersuchung

Das Vorliegen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies in der Kristallstruktur von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wurde durch mößbauerspektroskopische Untersuchungen bestätigt. Das bei 293 K aufgenommene Mößbauerspektrums (Abb. 4.9) zeigte eine Isomeriever-schiebung ( $\delta$ ) von 0.41 mm/s (relativ zu  $\alpha$ -Eisen), die für  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in High-Spin-Zustand charakteristisch ist (Literatur [99]: ( $\delta$ )= 0.36 mm/s). Die elektrische Quadrupol-Aufspaltung ( $\Delta E_{\text{Q}}$ )= 0.687 mm/s bestätigt die verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgebene  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies in der Kristallstruktur (Literatur [99]: ( $\Delta E_{\text{Q}}$ )= 0.87 mm/s)). In Tab. 4.6 sind die Parameter des bei 293 K erhaltenen Mößbauer-Spektrums zusammengestellt, die Auswertung erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren.

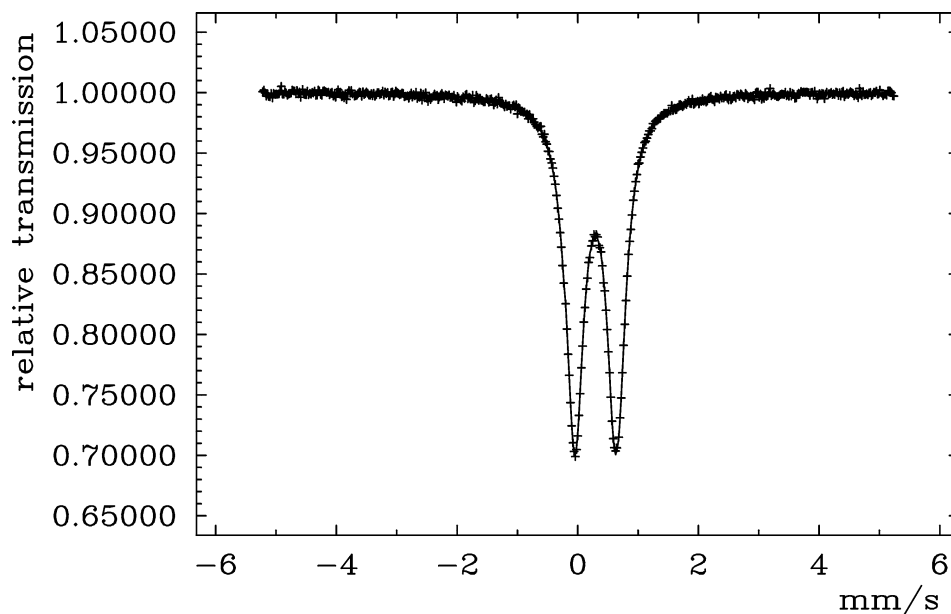


Abb. 4.9:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerspektrum von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ; 293 K.

Tab. 4.6:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerparameter von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ; 293 K.

Spezies	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_{\text{Q}}$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
Fe(III)	0.41	0.687	0.209

$\Gamma$ : Halbwertsbreite

Tieftemperatur-Mößbauer-Messungen zeigen, daß das Mößbauerspektrum von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  unterhalb 32 K innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls eine magnetische Hyperfein-Aufspaltung aufweist (Abb. 4.10). Diese Beobachtung ist mit magnetischer Ordnung unterhalb 32 K konsistent. Die Form der Mößbauer-Spektren im Übergangsbereich (28 - 20 K) ist auf Magnetfeldfluktuationen zurückzuführen.

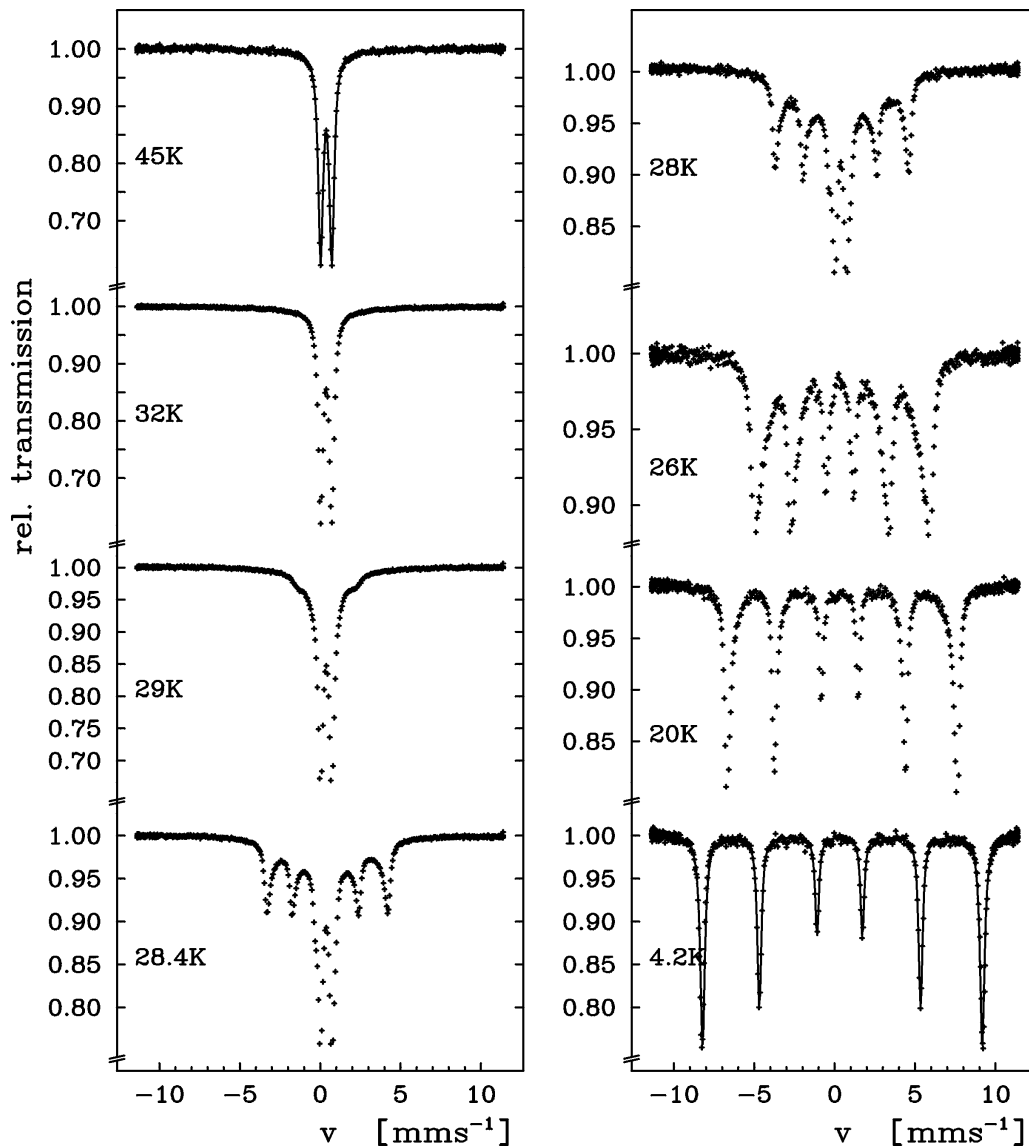


Abb. 4.10:  $^{57}\text{Fe}$  Tieftemperatur-Mößbauerspektren von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ .

#### 4.1.6 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Hierzu wurden 156.6 mg Substanz eingesetzt. Als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzsubstanz Kaolin. Die maximale Temperatur betrug  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , die Aufheiz- und Abkühlrate  $5\text{ K/min}$ . Abb. 4.11 zeigt die DTA und TG-Kurven während des Aufheizens. In der DTA-Kurve sind vier endotherme Effekte und ein exothermer Effekt zu erkennen; der erste endotherme Effekt liegt mit seinem Maximum bei  $455.3\text{ }^\circ\text{C}$  (Onset  $406.9\text{ }^\circ\text{C}$ ) und der zweite mit seinem Maximum bei  $497.4\text{ }^\circ\text{C}$ .

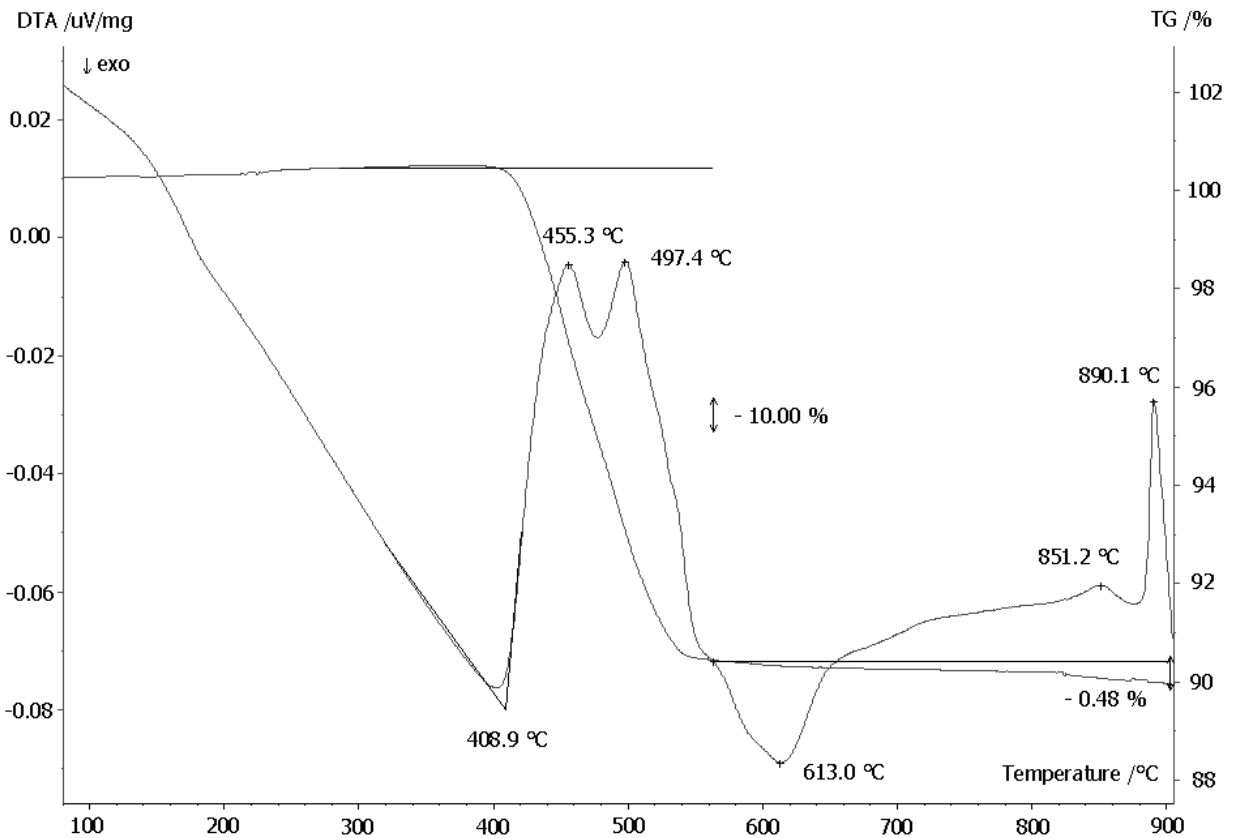


Abb. 4.11: DTA-TG-Diagramm von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ ; Aufheizkurve bis  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Weitere Angaben im Text.

Diese beiden endothermen Effekte sind insgesamt mit einem Gewichtsverlust von 10.0% verbunden und entsprechen der Zersetzung der Verbindung  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  unter Abgabe von 1.5 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  pro Formeleinheit (theoretischer Gewichtsverlust 8.6%). Die Wasserabgabe erfolgte in einem relativ breiten Temperaturbereich zwischen 400 und 541 °C .

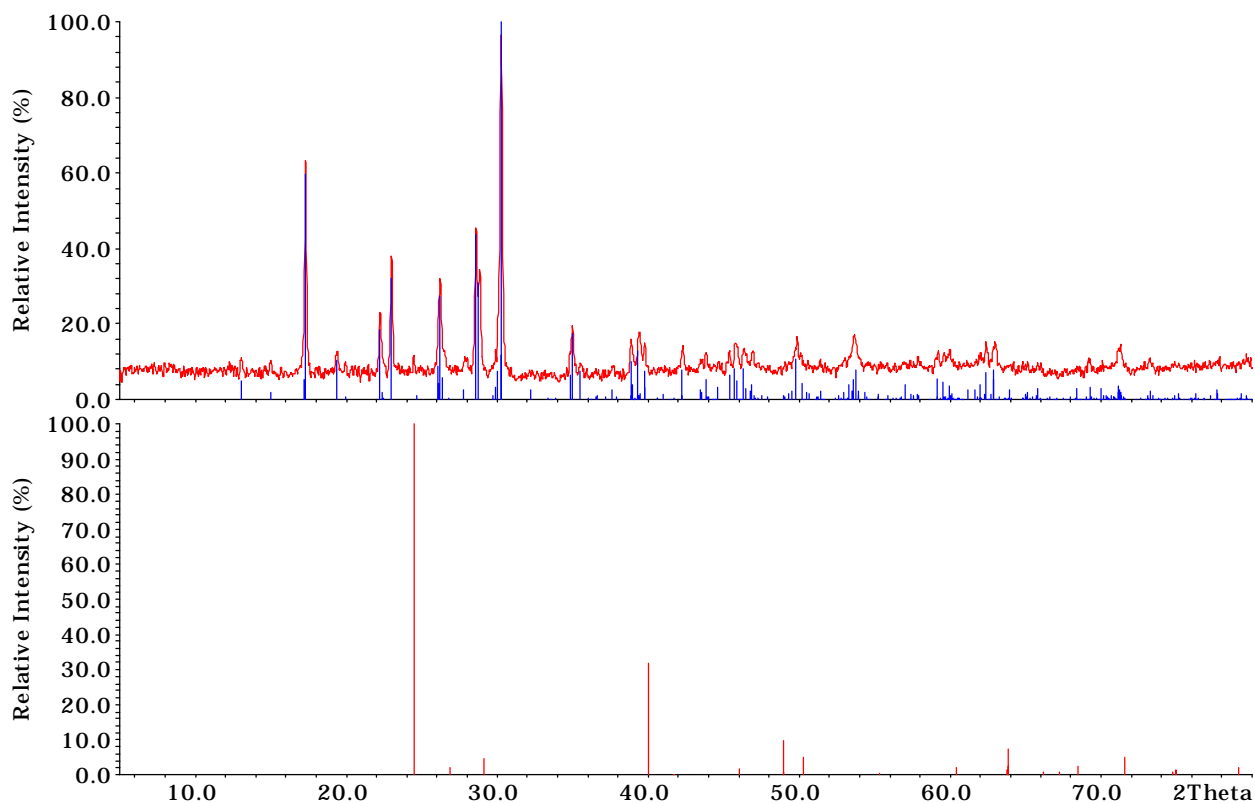


Abb. 4.12: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  nach Aufheizen auf 700 °C (oben). Phasengemisch aus  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  und  $\text{BPO}_4$ . Die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme von  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  (oben) und  $\text{BPO}_4$  (unten) sind ebenfalls wiedergegeben;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.



Die Freisetzung des Konstitutionswassers ist etwa bei 540 °C abgeschlossen und wird gefolgt von einem exothermen Effekt mit Maximum bei 613 °C. Nach Abschluss des exothermen Effekts liegt nach Röntgenpulveruntersuchungen ein Phasengemisch aus  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  [100] (Hauptprodukt) und  $\text{BPO}_4$  [30] (Nebenprodukt) (Abb. 4.12). Bei weiteren Aufheizen bis 900 °C reagieren diese Intermediate offensichtlich weiter, um schließlich zu schmelzen (dritter und vierter endothermer Effekt bei 851.2 bzw. 890.1 °C). Das danach abgekühlte Produkt ist glasartig und röntgenamorph.

## 4.2 $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$

### 4.2.1 Darstellung

$\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen synthetisiert. Hierzu wurden jeweils 4.16 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.53 g  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 9.38 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (molares Verhältnis 2 : 1 : 7) in 15 ml Wasser auf 80 °C erwärmt, unter Zutropfen von 20 ml 18% HCl gelöst und auf ca. 10 ml eingengt. Das erhaltene hochviskose Gel (pH= 0 - 0.5) wurde anschließend in Teflon-Autoklaven mit einem Füllungsgrad von 50% zwei Wochen auf 150 °C erhitzt. Die erhaltenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Produkte waren röntgenographisch phasenrein (s. u.). Unter dem Lichtmikroskop konnten rosafarbene  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ -Kristalle mit schiefwinklig prismatischem Habitus (Kantenlänge bis 0.5 mm) isoliert werden (Abb. 4.13). Weitere Syntheseveruche mit molaren Verhältnissen von 1 : 1 : 8 und 1 : 2 : 7 der o.g. Edukte bei einer Gesamtstoffmenge von 77 mmol lieferten ebenfalls einphasige Reaktionsprodukte.  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  wurde auch mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Edukt-Komponente ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{HPO}_4 = 2 : 1 : 7$ ; Gesamteinwaage von 15.0 g; pH = 0 - 0.5) erhalten.

Die Phasenreinheit der dargestellten Verbindungen wurde röntgenographisch ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge-Monochromator) bestätigt. Abb. 4.14 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  und das aus den Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm. Die analytische Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse, Anregungsspannung 20 kV) und Atomabsorptionsspektrometrie. Nach den Untersuchungen ergibt sich ein molares Verhältnis von Kalium : Eisen : Bor : Phosphor 1 : 1 : 1 : 2.

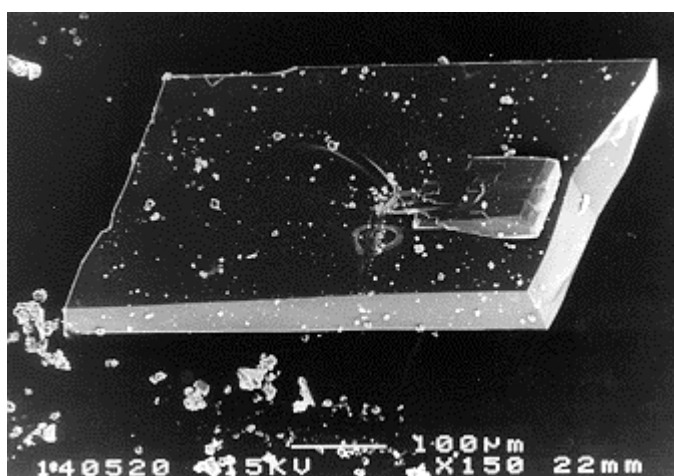


Abb. 4.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ : Darstellung durch Hydrothermalsynthese bei 150 °C.

#### 4.2.2 Kristallstrukturbestimmung

Über Drehkristall-, Weissenbergaufnahmen ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung) wurden zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle ausgewählt. Die Filmaufnahmen zeigten das Reflexmuster eines triklinen Gitters. Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4) aus 64 zentrierten Reflexen nach dem Least-Squares-Verfahren bestimmt und die Intensitäten der Reflexe der halben Ewaldkugel im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen. Nähere Angaben zur Datensammlung finden sich in Tab. 4.7. Durch Direkte Methoden [P2] gelang die Lösung der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Daraus ließen sich zunächst die Positionen der Eisen-, Kalium- und Phosphor- sowie einiger Sauerstoffatome ableiten. Differenz-Fourier-Synthesen führten zu den Lagen der restlichen

Sauerstoff- und der Boratome [P3]. Nach den Verfeinerungen der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter über mehrere Least-Squares-Zyklen (Full-Matrix-Verfeinerung) zur Konvergenz konnte aus den Differenz-Fourier-Synthesen nach allgemeinen gültigen Bindungskriterien auch die Position des Wasserstoffatoms bestimmt werden. Die Verfeinerung der Kristallstruktur konvergierte bei einem R-Wert von 3.8%. Die anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen waren konturlos. Die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter der Kristallstruktur sind in Tab. 4.8 bzw. Tab. 4.9 wiedergegeben. Tab. 4.10 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

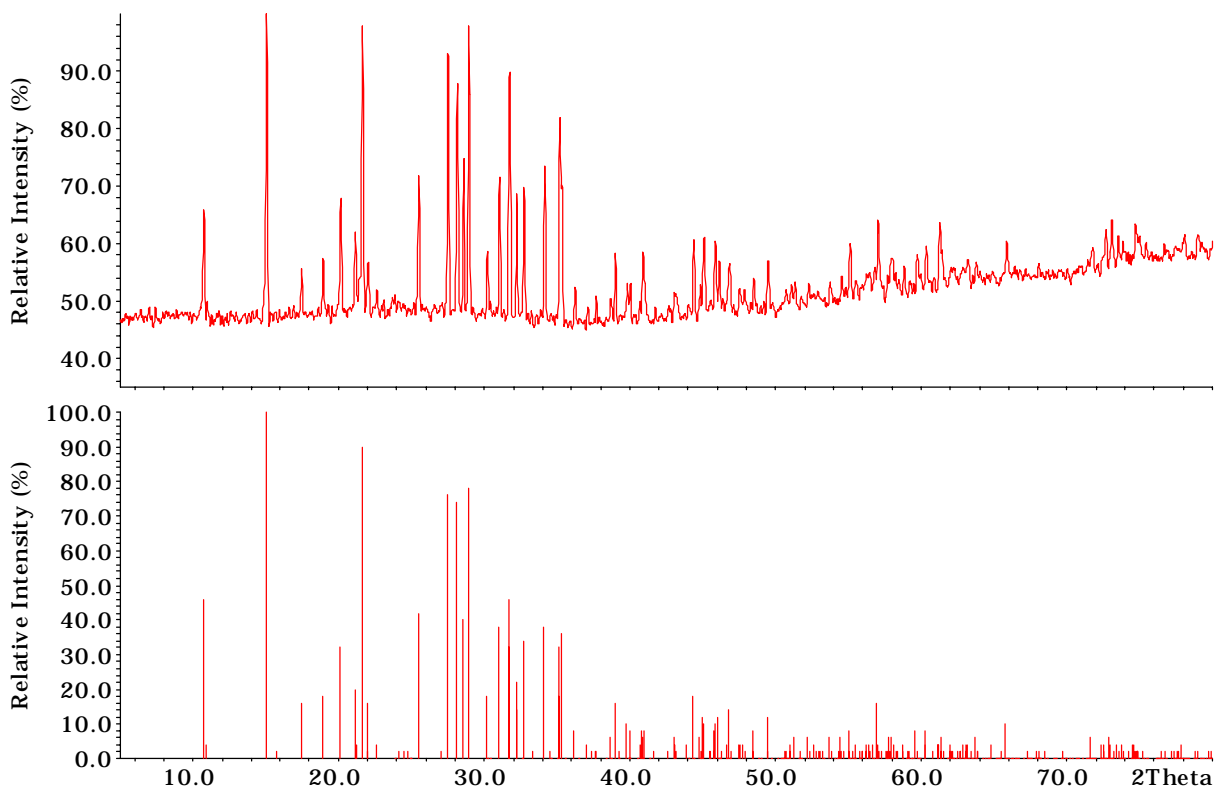


Abb. 4.14: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm (unten);  $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tab. 4.7: Kristallographische Daten von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter [pm, °]	a = 516.70(9) b = 808.9(1) c = 834.0(1) $\alpha$ = 87.056(7) $\beta$ = 80.21(1) $\gamma$ = 86.59(1)
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	342.59(8)
Formeleinheiten pro EZ	1
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3.031
Kristallfarbe	rosa durchscheinend
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.12 x 0.08
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.126
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-1 \leq h \leq 7$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	2608
Zahl der unabhängigen Reflexe	1995
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1714
$R_{\text{int}}$	0.057
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P3]
Zahl der freien Parameter	131
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.074
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0379$ , $wR2=0.0891$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0441$ , $wR2=0.1035$
Restelektrondichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.731 / -1.048

Tab. 4.8: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}/U_{\text{iso(H)}}$
K	2i	0.7227(1)	0.32522(9)	0.11606(9)	0.0207(2)
Fe	2i	0.2678(1)	0.19656(5)	0.80979(5)	0.0112(1)
B	2i	0.1222(6)	0.2635(4)	0.4469(4)	0.0122(6)
P1	2i	0.2003(1)	0.57970(9)	0.30229(9)	0.0105(2)
P2	2i	0.2182(1)	0.06098(9)	0.18669(9)	0.0107(2)
O1	2i	0.0283(4)	0.4074(3)	0.7914(3)	0.0138(4)
O2	2i	0.0534(4)	0.1420(3)	0.3398(3)	0.0144(4)
O3	2i	0.0631(4)	0.9181(3)	0.1501(3)	0.0149(4)
O4	2i	0.1306(4)	0.6743(3)	0.4624(3)	0.0149(4)
O5	2i	0.2475(4)	0.1952(3)	0.0487(3)	0.0147(4)
O6	2i	0.2691(4)	0.3953(3)	0.3482(3)	0.0143(4)
O7	2i	0.2907(5)	0.1891(3)	0.5590(3)	0.0177(4)
O8	2i	0.4507(4)	0.6424(3)	0.2021(3)	0.0136(4)
O9	2i	0.4910(4)	0.0045(3)	0.2228(3)	0.0164(4)
H	2i	0.43(2)	0.18(1)	0.519(9)	0.09(3)

### 4.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  ist durch isolierte  $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{4-}$ -Anionen charakterisiert, die sich als Dimere zweier dreikerniger Basis-Einheiten  $\text{PO}_{1/2}\text{O}_3\text{-BO}_{3/2}(\text{OH})\text{-PO}_{2/2}\text{O}_2$  auffassen lassen. Solche dreikernigen Basis-Einheiten liegen als isolierte Anionen auch in der Kristallstruktur von  $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  (Kap. 4.1.3) vor. Durch die Kondensation zweier Einheiten entsteht ein Ring aus vier Tetraedern, deren Zentren alternierend von Bor und Phosphor besetzt sind. An die Borat-Tetraeder ist über eine gemeinsame Ecke exo-ständig jeweils ein weiteres Phosphat-Tetraeder gebunden. Das verbleibende terminale Sauerstoffatom des Borat-Tetraeders wird - wie in den Strukturen von vielen Boraten - durch ein Proton abgesättigt (O7 - H = 74 pm) (Abb. 4.15).

Tab. 4.9: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ .  
(Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	0.0166(3)	0.0211(3)	0.0240(4)	-0.0035(3)	-0.0022(3)	0.0001(2)
Fe	0.0111(2)	0.0120(2)	0.0106(2)	-0.001(1)	-0.0024(1)	-0.0001(1)
B	0.014(1)	0.010(1)	0.012(1)	-0.003(1)	-0.002(1)	0.003(1)
P1	0.0106(3)	0.0106(3)	0.0103(3)	-0.0013(2)	-0.0013(2)	0.0003(2)
P2	0.0108(3)	0.0110(3)	0.0105(3)	-0.0015(2)	-0.0021(2)	0.0003(2)
O1	0.0138(9)	0.0140(9)	0.015(1)	-0.0028(8)	-0.0050(8)	-0.0005(8)
O2	0.015(1)	0.016(1)	0.0123(9)	-0.0046(8)	-0.0004(8)	-0.0009(8)
O3	0.014(1)	0.0136(9)	0.018(1)	-0.0027(8)	-0.0041(8)	-0.0018(8)
O4	0.014(1)	0.017(1)	0.0129(9)	-0.0055(8)	-0.0006(8)	0.0008(8)
O5	0.018(1)	0.0152(9)	0.0110(9)	0.0013(7)	-0.0040(8)	-0.0027(8)
O6	0.013(1)	0.0121(9)	0.016(1)	0.0007(8)	-0.0002(8)	0.0008(7)
O7	0.018(1)	0.023(1)	0.011(1)	-0.0002(8)	-0.0021(8)	0.0054(9)
O8	0.0123(9)	0.016(1)	0.0127(9)	-0.0004(8)	-0.0012(7)	-0.0020(7)
O9	0.0118(9)	0.015(1)	0.024(1)	-0.0034(8)	0.0063(8)	0.0024(8)

Die Bindungslängen B-O sind mit 146.0 - 147.7 pm in  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  vergleichbar mit entsprechenden Werten in  $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [101]: 145.3 - 148.8 pm. Die Tetraederwinkel weichen mit 104.8 bis 112.7° nur wenig vom Idealwert ab; ähnliche Spannbreiten werden in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] (104.7 - 112.7°) und  $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [101] (108.1 - 110.5°) gefunden. Die Werte für die Abstände terminaler Sauerstoffatome zu Phosphor entsprechen mit 151.5 - 151.9 pm bzw. 151.7 - 153.5 pm denen in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65]: 149.1 - 151.2 pm und in Phosphaten [58]: 148.5 - 149.5 pm. Auch die Bindungsabstände zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen und Phosphor sind mit 155.1 - 156.1 pm den Werten in Borophosphaten  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] (156.4 - 159.2) vergleichbar. Die Winkel O-P-O betragen 105.1 - 112.4° bzw. 106.0 - 112.7°.

Tab. 4.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O2	146.0(4)	O2 - B - O4	104.8(2)	P2	- O2	156.1(2)
	- O4	146.9(4)	O2 - B - O6	109.5(2)		- O3 <sub>term.</sub>	151.7(2)
	- O6	147.7(4)	O2 - B - O7	111.9(2)		- O5 <sub>term.</sub>	153.5(2)
	- O7 <sub>H</sub>	146.7(4)	O4 - B - O6	112.7(2)		- O9 <sub>term.</sub>	153.0(2)
			O4 - B - O7	110.5(2)			
			O6 - B - O7	107.4(2)			
P1	- O1 <sub>term.</sub>	151.9(2)	O1 - P1 - O4	110.8(1)	O2 - P2 - O3		106.0(1)
	- O4	155.1(2)	O1 - P1 - O6	110.5(1)	O2 - P2 - O5		107.1(1)
	- O6	155.7(2)	O1 - P1 - O8	112.4(1)	O2 - P2 - O9		109.5(1)
	- O8 <sub>term.</sub>	151.5(2)	O4 - P1 - O6	107.9(1)	O3 - P2 - O5		112.4(1)
			O4 - P1 - O8	109.9(1)	O3 - P2 - O9		112.7(1)
			O6 - P1 - O8	105.1(1)	O5 - P2 - O9		109.0(1)
Fe	- O1	206.1(2)	O1 - Fe - O3	84.5(1)	K	- O1	278.7(2)
	- O3	196.4(2)	O1 - Fe - O5	96.3(1)		- O1	295.8(2)
	- O5	197.7(2)	O1 - Fe - O7	85.4(1)		- O2	301.6(2)
	- O7 <sub>H</sub>	207.8(2)	O1 - Fe - O8	83.7(1)		- O3	306.2(2)
	- O8	199.6(2)	O1 - Fe - O9	168.1(1)		- O5	282.5(2)
	- O9	199.0(2)	O3 - Fe - O5	87.3(1)		- O5	287.9(2)
			O3 - Fe - O7	91.9(1)		- O6	282.4(2)
			O3 - Fe - O8	165.9(1)		- O8	291.4(2)
			O3 - Fe - O9	97.1(1)		- O8	293.6(2)
B1 - O4 - P1		131.7(2)	O5 - Fe - O7	178.0(1)		- O9	295.4(2)
B1 - O6 - P1		133.9(2)	O5 - Fe - O8	86.3(1)			
B1 - O2 - P2		130.8(2)	O5 - Fe - O8	95.6(1)			
			O7 - Fe - O8	94.9(1)	O7	- H	74(8)
			O7 - Fe - O9	82.7(1)			
			O8 - Fe - O9	96.1(1)			

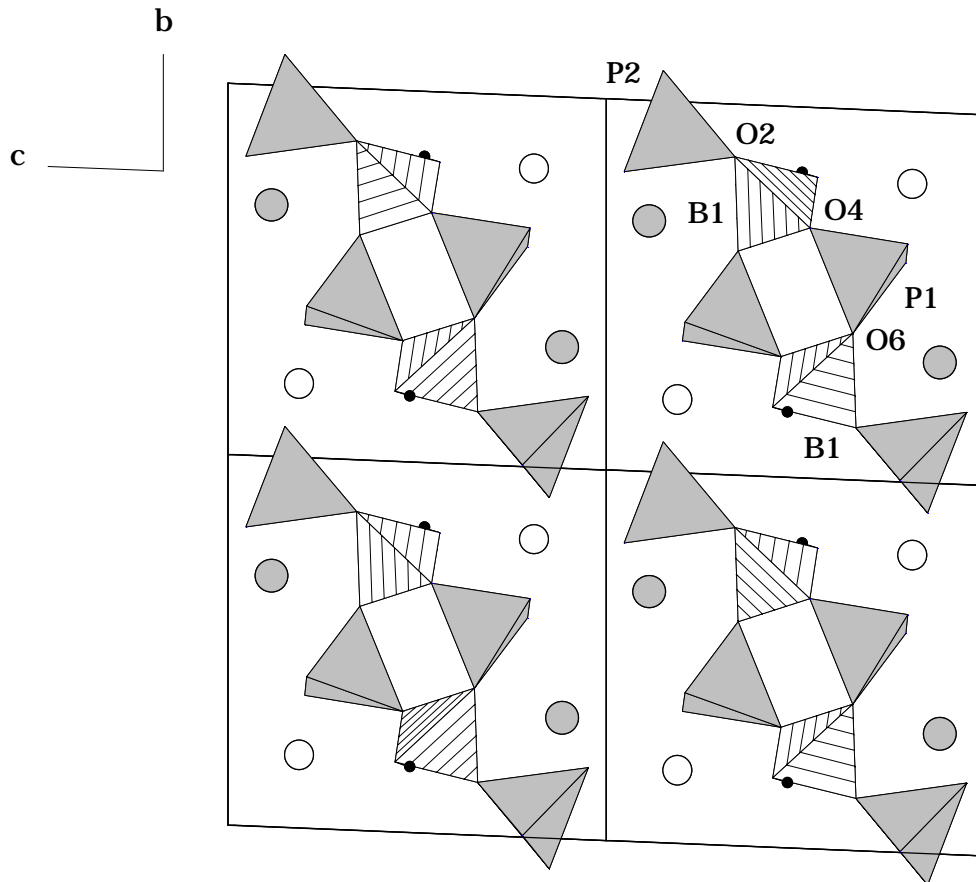


Abb. 4.15:  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ : Projektion auf die Kristallstruktur mit Blick entlang  $a^*$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große graue Kreise:  $K^+$ ; große helle Kreise:  $Fe^{3+}$ ; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ .

Die stärkste Aufweitung der Winkel O-P-O auf  $112.7^\circ$  wird wie in  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [65] stets zwischen terminalen, die stärkste Einengung auf  $105.1^\circ$  zwischen verbrückenden und terminalen Sauerstoffatomen beobachtet. Die Bindungswinkel B-O-P an den verbrückenden Sauerstoffatomen sind mit  $130.8 - 133.95^\circ$  den Werten in  $Na_2[BP_2O_7(OH)]$  [87] von  $122.2$  bis  $143.5^\circ$  sehr ähnlich.

Die  $Fe(III)$ -Kationen werden oktaedrisch von Sauerstoff-Spezies aus fünf benachbarten sechskernigen Einheiten umgeben (Abb. 4.16). Die Eisen-Sauerstoff-Oktaeder sind dabei bezüglich der Bindungsabstände und -winkel verzerrt. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und Eisen liegen mit  $199.0 - 207.8$  pm im Bereich der bekannten Werte sowohl in Eisenphosphaten, wie z.B.  $Fe_7(HPO_4)(PO_4)_5$  [92] ( $194.1 - 209.4$  pm), wie auch in Borophosphaten



$\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$  (Kap. 4.1.3; 196.5 - 204.6 pm). Der lange Abstand Fe(III)-O7 von 207.8 pm wird zur OH-Funktion des Borat-Tetraeders ausgebildet.

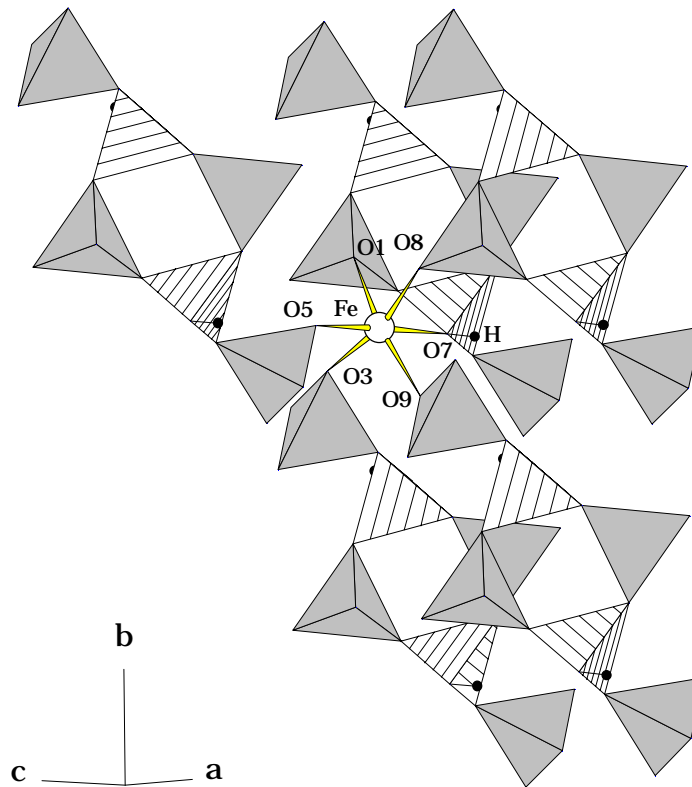


Abb. 4.16:  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ : Oktaedrische Koordination von  $\text{Fe}^{3+}$  durch Sauerstoffatome aus fünf benachbarten oligomeren Einheiten. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große graue Kreise:  $\text{K}^+$ ; große helle Kreise:  $\text{Fe}^{3+}$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

Die isolierten sechskernigen Einheiten bilden mit den oktaedrischen Baugruppen  $\text{FeO}_5(\text{OH})$  durch Verknüpfung über gemeinsame Ecken einen dreidimensionalen Verband mit elliptischen Kanälen (Abb. 4.17). Die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufenden Hohlräume nehmen die Kalium-Ionen auf, die jeweils zehnfach von Sauerstoffatomen in Form eines unregelmäßigen Polyeders koordiniert sind (Abb. 4.18). Die K-O-Bindungslängen liegen zwischen 278.7 - 306.2 pm und damit im Bereich der Werte im Borophosphat ( $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  [71] (276.8 - 302.0 pm; Koordinationszahl 10).

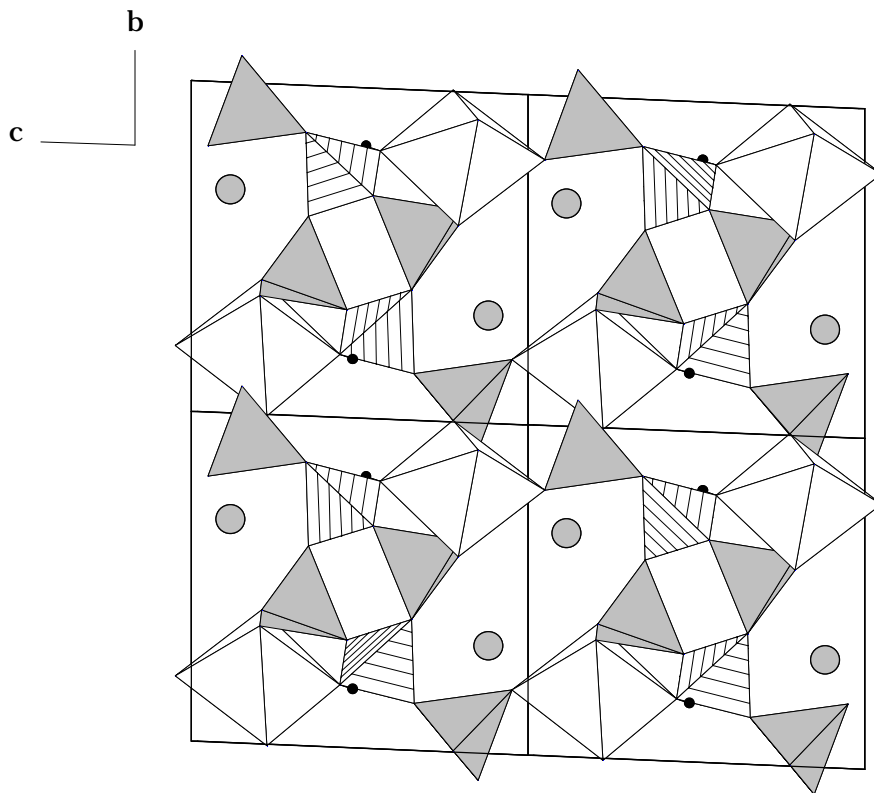


Abb. 4.17:  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ : Dreidimensionale Verknüpfung der sechskernigen Basis-Einheiten mit  $FeO_5(OH)$ -Oktaedern (Projektion entlang  $a^*$ ). Die Kalium-Ionen befinden sich in den elliptischen Kanälen. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; hell: Fe-kordiniertes Oktaeder; große graue Kreise:  $K^+$ ; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ .

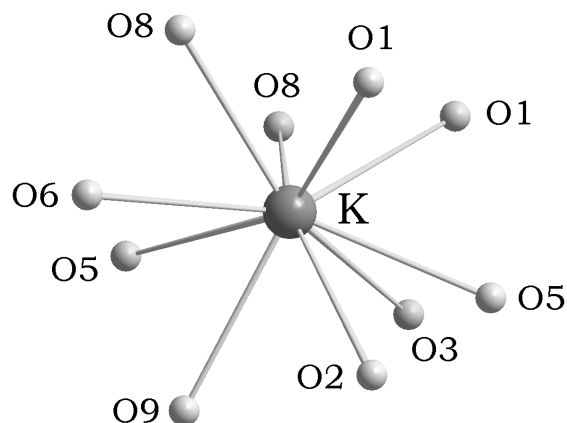


Abb. 4.18: Koordination des Kaliums durch Sauerstoff in der Kristallstruktur von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ ; Koordinationszahl 10.

#### 4.2.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings (1 mg Substanz : 100 mg KBr) mit  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  wurde im Bereich von 4000 bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auswertung erfolgte im Fingerprint-Bereich von  $1600 - 400\text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit Literaturdaten über bekannte Borate, Phosphate und Borophosphate und auf Basis der Daten zur Einkristallstrukturbestimmung. Abb. 4.19 zeigt das gemessene FT-IR-Spektrum von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ . Tab. 4.11 stellt die gemessenen Daten entsprechenden Werten gleicher bzw. vergleichbarer Baugruppen gegenüber.

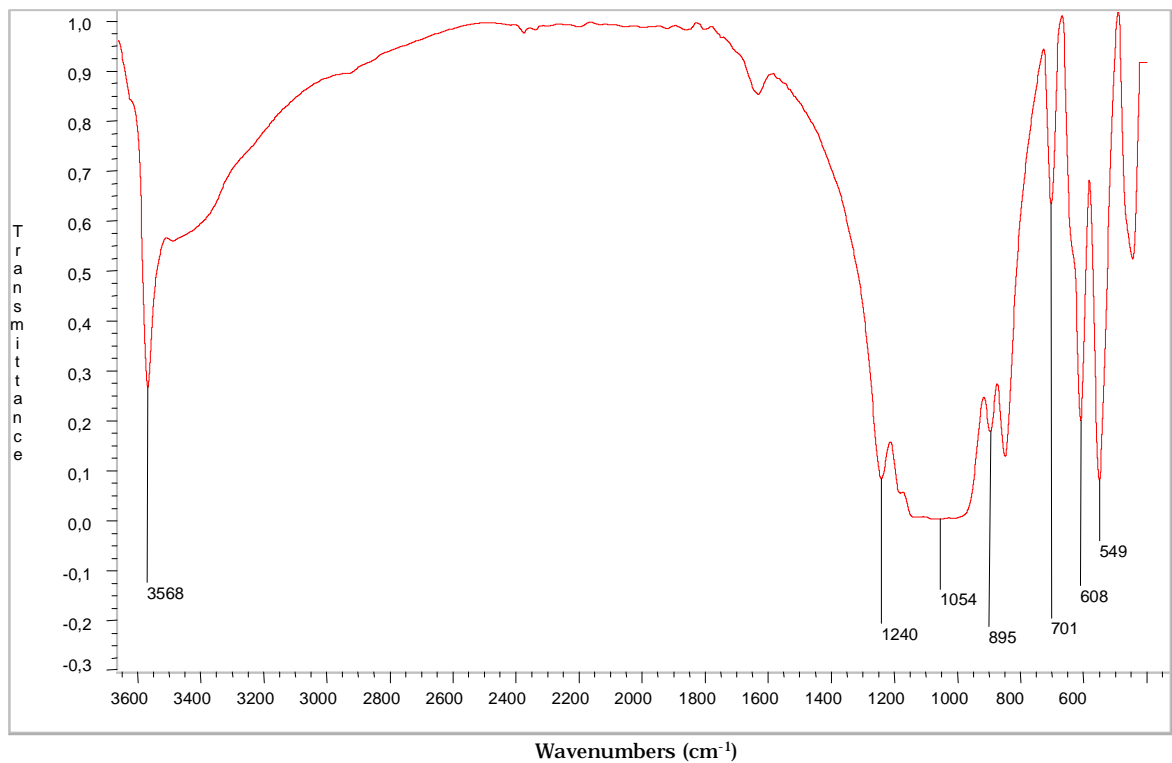


Abb. 4.19: Infrarot-Spektrum von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ ; KBr-Preßling

Das Vorliegen von Phosphat-Tetraedern in der Kristallstruktur von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  wird anhand der Normalschwingung  $\nu_4(PO_4)$  bei  $549\text{ cm}^{-1}$  (Phosphate [95]:  $600 - 520\text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_2[BP_2O_7(OH)]$  [87]:  $592\text{ cm}^{-1}$ ) und der P=O-Schwingung bei  $1240\text{ cm}^{-1}$  ( $Na_2[BP_2O_7(OH)]$  [87]:  $1217\text{ cm}^{-1}$ ; Literatur [94]:  $1240 - 1180\text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt. Der Verknüpfung der Borat- und Phosphat-Tetraeder über gemeinsame Ecken entspricht die  $\nu_{3,as}(B_{\text{tetr.}}-O-P)$ -Schwingung bei  $1054\text{ cm}^{-1}$

(Literatur [98]: 1060 - 1015  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]: 1060  $\text{cm}^{-1}$ ). Die scharfe Bande bei 3568  $\text{cm}^{-1}$  entspricht einer (O-H)-Valenzschwingung (Literatur [94]: 3600 - 3590  $\text{cm}^{-1}$ ; vgl. auch  $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  [68]: 3599  $\text{cm}^{-1}$ ) und ist konsistent mit der freien OH-Funktion der Borat-Tetraeder in der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ . Das Vorliegen von Borat-Tetraedern wird durch die Normalschwingung  $\nu_3(\text{BO}_4)$  bei 895  $\text{cm}^{-1}$  (Literatur [44]: 1040 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(\text{BO}_4)$  bei 608  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]: 611  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  [97]: 630  $\text{cm}^{-1}$ ) bestätigt.

Tab. 4.11: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Referenz	Referenzsubstanz
3568	(O-H)-Valenzschwingung	3600 - 3590 3599	Literatur [94] $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ [68]
1240	$\nu(\text{P}=\text{O})$	1240 - 1180 1217	Literatur [94] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
1054	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$ - Schwingung	1060 - 1015 1060	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
895	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900	Literatur [44]
608	$\nu_4(\text{BO}_4)$	611 630	$\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87] $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97]
549	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 592	Phosphate [95] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]

#### 4.2.5 Mößbauerspektroskopische Untersuchung

Die Anwesenheit von Fe(III)-Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  wurde durch mößbauerspektroskopische Untersuchungen bestätigt. Die Auswertung des bei 293 K aufgenommenen Mößbauerspektrums erfolgte nach

dem Least-Squares-Verfahren (Abb. 4.20). Die Isomerieverschiebung ( $\delta$ ) liegt bei 0.44 mm/s (relativ zu  $\alpha$ -Eisen) und ist für Fe(III) in High-Spin-Zustand charakteristisch (Literatur [102]: ( $\delta$ )= 0.33-35 mm/s; vgl. auch NaFe[BP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>3</sub>] Kap. 4.1.5: ( $\delta$ )= 0.41 mm/s). Die elektrische Quadrupol-Aufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) bei 0.34 mm/s wird durch die verzerrt oktaedrische Koordination von Fe(III) durch Sauerstoff hervorgerufen. In Tab. 4.12 sind die Parameter des bei 293 K erhaltenen Mößbauer-Spektrums zusammengestellt.

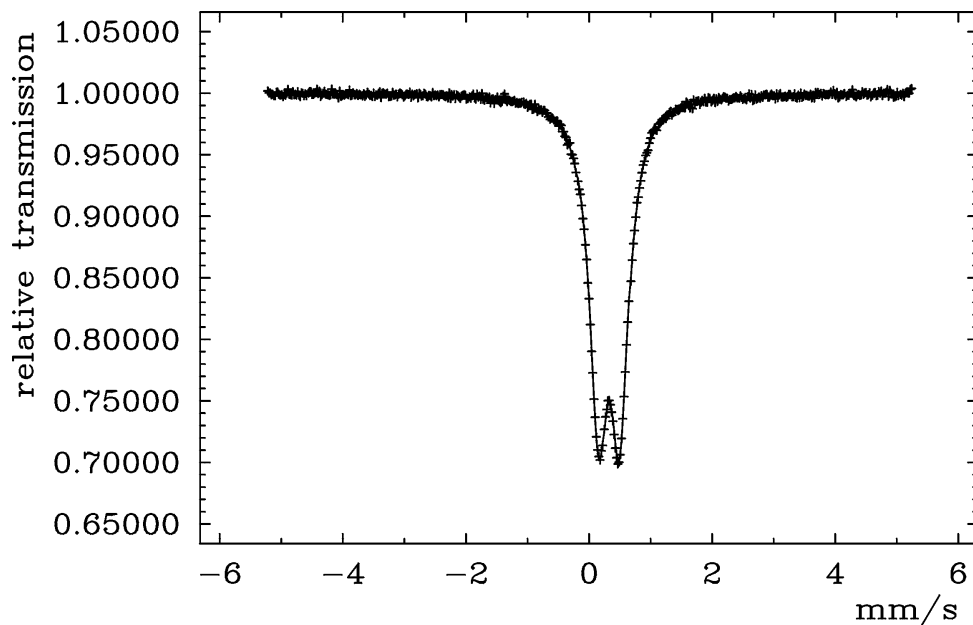


Abb. 4.20: <sup>57</sup>Fe Mößbauerspektrum von K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>]; 293 K.

Tab. 4.12: <sup>57</sup>Fe Mößbauerparameter von K<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>[B<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>]; 293 K.

Spezies	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
Fe(III)	0.44	0.34	0.212

$\Gamma$ : Halbwertsbreite

Tieftemperatur-Mößbauer-Messungen wurden bis unterhalb 4 K durchgeführt. Die magnetische Hyperfein-Aufspaltung des Mößbauerspektrums von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  tritt erst unterhalb von 4 K innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 0.5 K (4 bis 3.5 K) ein (Abb. 4.21). Diese Beobachtung weist auf eine magnetische Ordnung bei Temperaturen unterhalb 4 K. Die Form der Mößbauer-Spektren im Übergangsbereich (3.9 - 3.5 K) ist auf die Magnetfeldfluktuationen zurückzuführen.

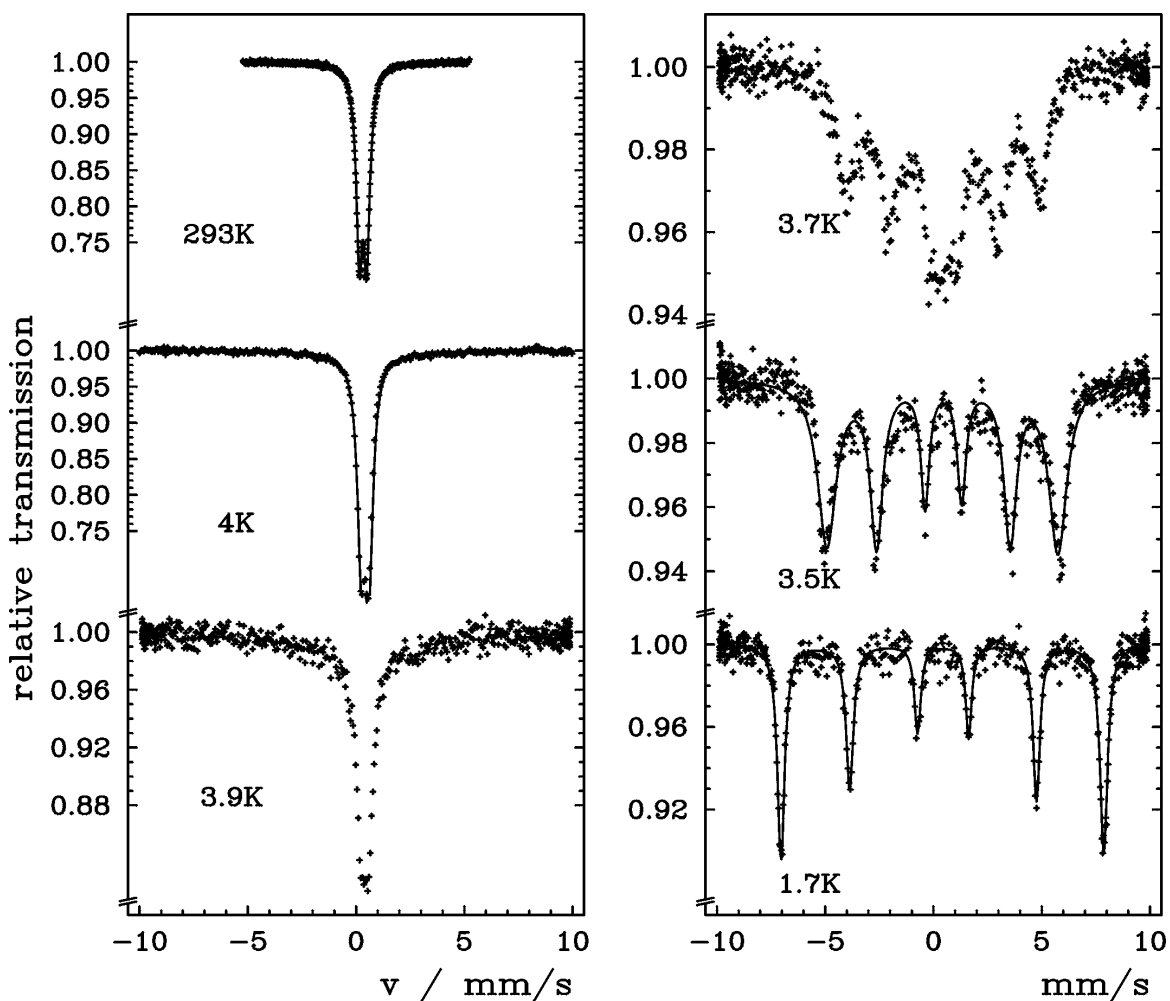


Abb. 4.21:  $^{57}Fe$  Mößbauerspektren von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ .

#### 4.2.6 Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Dabei wurden 92.2 mg Substanz eingesetzt. Als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzsubstanz Kaolin. Die maximale Temperatur betrug 1000 °C, Aufheiz- und Abkühlrate 5 K/min. Abb. 4.22 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs. In der DTA-Kurve sind drei endotherme Effekte und ein exothermer Effekt zu erkennen; der erste schwach endotherme Effekt liegt mit seinem Maximum bei 421.1 °C (Onset 399.1 °C), der zweite mit einem Maximum bei 558.3 °C. Die beiden endothermen Effekte gehen mit einem Gewichtsverlust von insgesamt 3.85% einher und werden der Zersetzung von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  unter Abgabe von einem Molekül Wasser pro Formeleinheit zugeordnet (berechneter Gewichtsverlust: 2.90%). Die Freisetzung des Konstitutionswassers erfolgte in einem relativ breiten Temperaturbereich von ca. 260 °C.

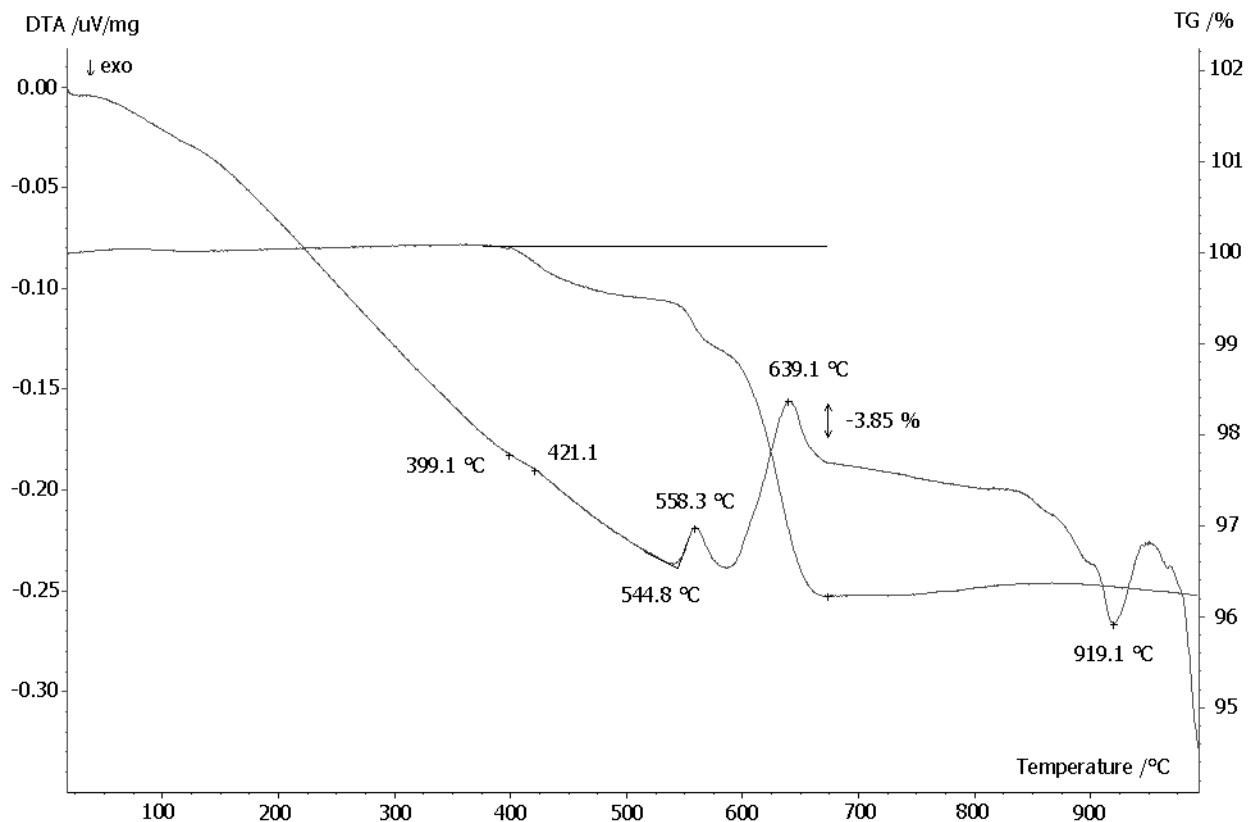


Abb. 4.22: DTA-TG-Diagramm von  $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C. Weitere Erläuterungen im Text.

Der Unterschied von 0.95% zwischen berechnetem und gemessenem Gewichtsverlust ist auf den dritten endothermen Effekt mit Maximum bei 639 °C zurückzuführen, wobei sich die Substanz unter Schmelzen zersetzt. Der Gewichtsverlust konnte jedoch im Rahmen dieser Untersuchungen nicht aufgeklärt werden.

Nach Ablauf der DTA-TG-Messung ( $T_{\max} = 1000$  °C) wurde von dem braunen Tiegelinhalt ein Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 4.23) angefertigt. Dieses zeigte die Anwesenheit von  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$  [103] und  $\text{AlPO}_4$  (Tridymit-Modifikation) [109]. Beide Phasen werden wohl im exothermen Bereich zwischen 875 - 940 °C gebildet. Die Bildung von  $\text{AlPO}_4$  ist auf eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial zurückzuführen.

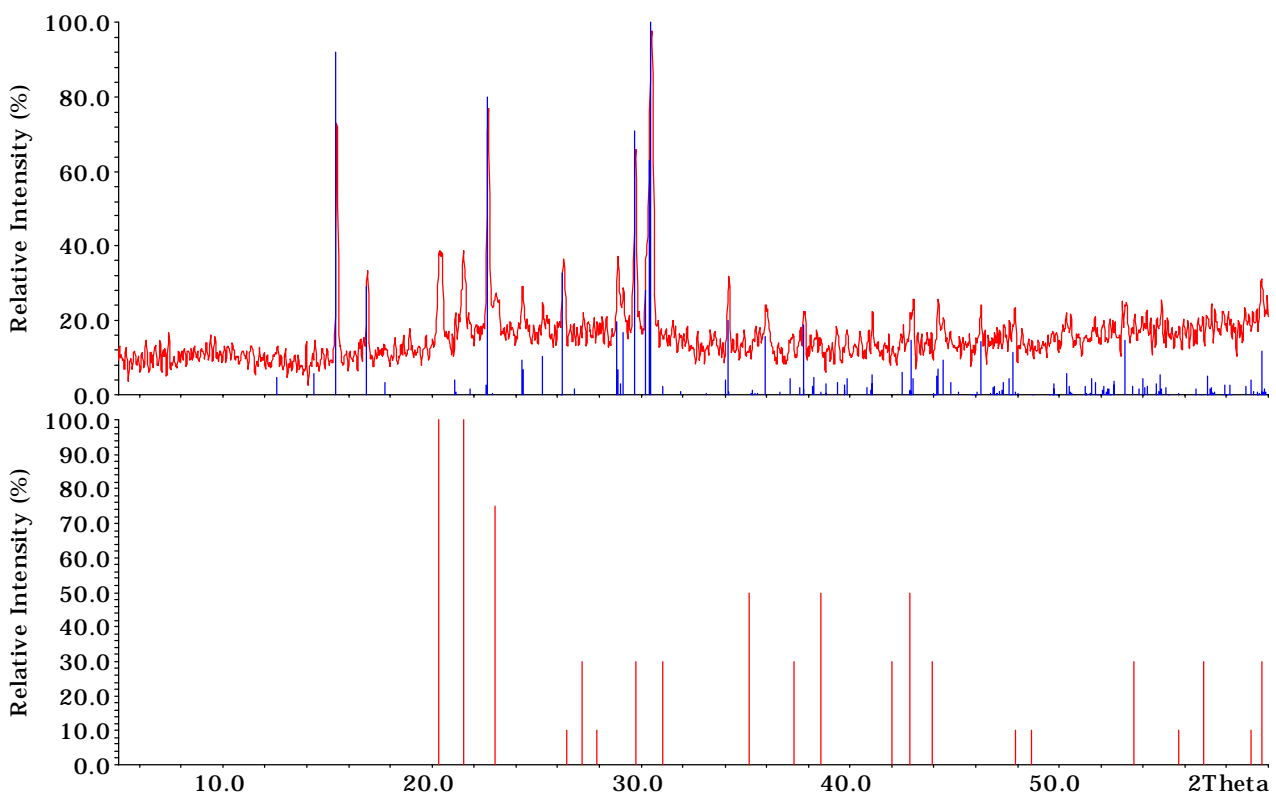


Abb. 4.23: Röntgenpulverdiffraktogramm von „ $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ “ nach Abkühlung von 1000 °C (DTA-Messung, siehe Abb. 4.22). Aus Einkristalldaten berechnete Strichdiagramme von  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$  (oben) und  $\text{AlPO}_4$  (unten) sind unterlegt;  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.



### 4.3 $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$

#### 4.3.1 Darstellung

Die Synthese von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  gelang unter milden hydrothermalen Bedingungen in Glasampullen aus Mischungen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit molaren Verhältnissen von 1 : 1 : 8, 1 : 2 : 7 und 2 : 1 : 7. Die Gesamtstoffmenge betrug jeweils 7.7 mmol und entsprach einer Gesamteinwaage von 1.52 bis 1.68 g. Zu den Mischungen wurden jeweils 1.5 g 18-prozentige HCl in die Glasampullen eingewogen. Die Edukte lösten sich teilweise, der pH-Wert der Lösung lag bei 1 - 1.5. Der Füllungsgrad betrug zwischen 30 und 40%. Die Glasampullen wurden anschließend auf ca. 200 mbar evakuiert und am Vakuum abgeschmolzen. Nach zwei Wochen Behandlung bei 120 °C waren türkis-farbene plattige Kristalle mit Kantenlängen bis zu 0.8 mm gewachsen (Abb. 4.24), deren Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 4.25) keiner bisher bekannten Verbindung des untersuchten Systems zugeordnet werden konnte. Die analytische Charakterisierung des in HCl aufgelösten Reaktionsprodukts (Atomabsorptionsspektrometrie) lieferte ein molares Verhältnis von Natrium : Kupfer : Bor = 4 : 3 : 2, die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (Anregungsspannung 15 - 20 kV) zeigte Natrium, Kupfer und Phosphor im molaren Verhältnis von 4 : 3 : 6, so daß insgesamt ein molares Verhältnis von Natrium : Kupfer : Phosphor : Bor 4 : 3 : 6 : 2 bestimmt wurde.

### 4.3.2 Kristallstrukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  wurden geeignete Einkristalle zunächst mit Drehkristall- und Weissenberg-Technik ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) untersucht. Die Filmaufnahmen zeigten das Muster eines basiszentrierten monoklinen Beugungsgitters mit der zusätzlichen Auslöschungsbedingung Reflexe  $(h0l)$  nur vorhanden für  $l=2n$ . Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4) aus 49 zentrierten Reflexen nach dem Least-Squares-Verfahren bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten der Reflexe eines symmetrieunabhängigen Segments der Ewald-Kugel im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen. Durch Direkte Methoden [P2] gelang die Lösung der Kristallstruktur in der Raumgruppe  $C 2/c$ . Daraus ließen sich zunächst die Positionen der Kupfer-, Natrium- und Phosphoratome sowie einiger Sauerstoffatome ableiten. Differenz-Fourier-Synthesen [P3] führten zu den Lagen der restlichen Sauerstoff- und der Boratome. Nach den Verfeinerungen der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter über mehrere Least-Squares-Zyklen (Full-Matrix-Verfeinerung) bis zur Konvergenz konnten aus der Differenz-Fourier-Synthese in Übereinstimmung mit geometrischen Kriterien auch die Positionen der Wasserstoffatome abgeleitet werden. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese war konturlos. Tab. 4.13 enthält Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ . Atom- und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tab. 4.14 und Tab. 4.15 aufgeführt. Tab. 4.16 enthält ausgewählte Bindungsabstände und-winkel.



Abb. 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristall-Aggregats von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ ; Darstellung durch hydrothermale Synthese bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

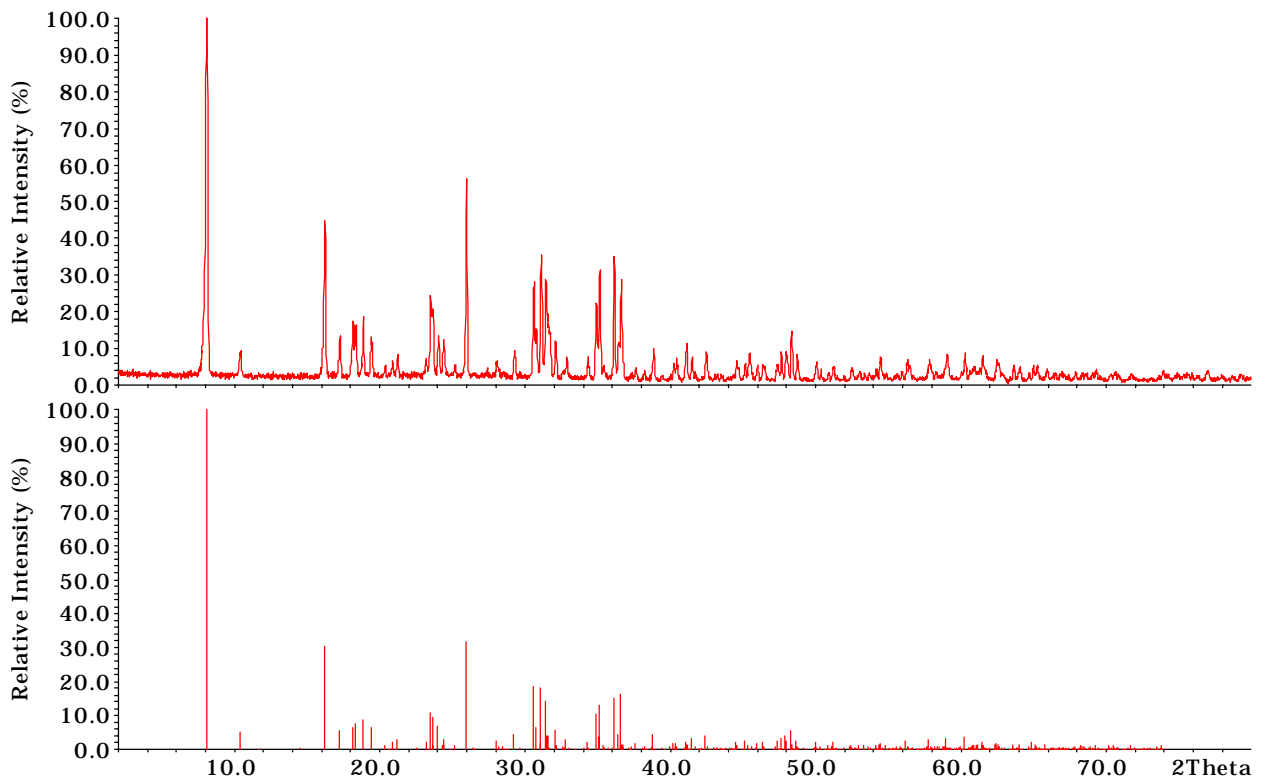


Abb. 4.25: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm (unten);  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tab. 4.13: Kristallographische Daten von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter [pm, °]	$a = 1747.7(4)$ $b = 510.1(1)$ $c = 2243.7(4)$ $\beta = 102.69(8)$
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1951.5(8)
Formeleinheiten pro EZ	4
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3.043
Kristallfarbe	türkis
Kristallabmessungen [mm]	0.35 x 0.15 x 0.07
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.954
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-1 \leq h \leq 24$ $-1 \leq k \leq 7$ $-31 \leq l \leq 30$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4159
Zahl der unabhängigen Reflexe	2851
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	2482
$R_{\text{int}}$	0.041
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P3]
Zahl der freien Parameter	191
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.106
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0388$ , $wR2=0.0943$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0454$ , $wR2=0.0985$
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.791 / -0.996

Tab. 4.14: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}} / U_{\text{iso(H)}}$
Na1	8f	0.19387(9)	0.4608(3)	0.17245(7)	0.0256(4)
Na2	8f	0.36735(9)	0.4608(3)	0.08208(7)	0.0211(3)
Cu1	8f	0.14683(2)	0.46230(8)	0.02016(2)	0.0128(1)
Cu2	4a	0.0000	0.0000	0.0000	0.0150(1)
B	8f	0.0060(2)	0.3616(8)	0.3054(2)	0.0121(6)
P1	8f	0.00402(5)	0.4788(2)	0.08060(3)	0.0102(2)
P2	8f	0.11824(5)	0.1071(2)	0.26078(4)	0.0130(2)
P3	8f	0.23785(5)	0.0656(2)	0.57087(4)	0.0119(2)
O1	8f	0.0264(1)	0.2037(5)	0.4371(1)	0.0136(4)
O2	8f	0.0668(1)	0.2053(5)	0.1995(1)	0.0188(5)
O3	8f	0.0741(1)	0.1745(5)	0.3120(1)	0.0175(5)
O4	8f	0.0917(1)	0.5116(5)	0.0862(1)	0.0149(5)
O5	8f	0.1637(1)	0.0379(5)	0.0301(1)	0.0158(5)
O6	8f	0.1992(1)	0.2167(5)	0.2715(1)	0.0191(5)
O7	8f	0.2394(2)	0.0499(5)	0.1372(1)	0.0186(5)
O8	8f	0.2620(1)	0.1335(5)	0.4246(1)	0.0155(5)
O9	8f	0.3132(1)	0.0296(5)	0.0542(1)	0.0184(5)
O10	8f	0.3755(2)	0.3039(5)	0.2419(1)	0.0200(5)
O11	8f	0.4574(1)	0.1801(5)	0.0355(1)	0.0128(4)
O12	8f	0.4837(1)	0.0399(5)	0.1438(1)	0.0124(4)
O13	8f	0.0000	0.5173(6)	0.2500	0.0121(6)
H1	8f	0.421(3)	0.239(1)	0.240(2)	0.04(2)
H2	8f	0.259(4)	-0.03(1)	0.167(3)	0.08(2)

Tab. 4.15: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na1	0.0240(8)	0.0300(9)	0.0217(7)	0.0018(6)	0.0024(6)	-0.0042(7)
Na2	0.0189(7)	0.0235(8)	0.0225(7)	-0.0045(6)	0.0081(6)	-0.0024(6)
Cu1	0.0131(2)	0.0139(2)	0.0121(2)	-0.0008(2)	0.0042(1)	-0.0014(2)
Cu2	0.0252(3)	0.0098(3)	0.0128(3)	-0.0010(2)	0.0099(2)	-0.0016(2)
B	0.013(1)	0.013(2)	0.011(1)	0.002(1)	0.004(1)	0.001(1)
P1	0.0124(4)	0.0101(4)	0.0085(3)	-0.0006(3)	0.0035(3)	0.0000(3)
P2	0.0143(4)	0.0121(4)	0.0129(3)	-0.0001(3)	0.0038(3)	0.0016(3)
P3	0.0134(4)	0.0116(4)	0.0111(3)	-0.0002(3)	0.0037(3)	-0.0001(3)
O1	0.020(1)	0.009(1)	0.014(1)	0.0015(8)	0.0071(8)	0.0021(9)
O2	0.019(1)	0.024(1)	0.013(1)	0.002(1)	0.0042(9)	0.009(1)
O3	0.021(1)	0.020(1)	0.013(1)	0.0034(9)	0.0066(9)	0.009(1)
O4	0.013(1)	0.02(1)	0.012(1)	-0.0006(9)	0.0029(8)	0.000(1)
O5	0.016(1)	0.015(1)	0.015(1)	0.0025(9)	0.0009(9)	0.0023(9)
O6	0.016(1)	0.021(1)	0.020(1)	-0.001(1)	0.0046(9)	-0.003(1)
O7	0.027(1)	0.018(1)	0.012(1)	-0.0012(9)	0.005(1)	0.004(1)
O8	0.013(1)	0.015(1)	0.019(1)	-0.0007(9)	0.0020(9)	0.0013(9)
O9	0.018(1)	0.021(1)	0.019(1)	-0.001(1)	0.009(1)	-0.005(1)
O10	0.019(1)	0.013(1)	0.029(1)	-0.000(1)	0.008(1)	0.001(1)
O11	0.017(1)	0.011(1)	0.011(1)	0.0019(8)	0.0040(8)	0.0002(9)
O12	0.017(1)	0.011(1)	0.009(1)	-0.0003(8)	0.0041(8)	0.0025(9)
O13	0.016(1)	0.012(2)	0.008(1)	0.000	0.003(1)	0.000

Tab. 4.16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O2	148.5(4)	O2 - B - O3	108.3(3)	H1 - O10	87(5)
	- O3	150.7(4)	O2 - B - O12	110.7(3)	H1 ... O13	176(5)
	- O12	143.9(4)	O2 - B - O13	109.3(3)	O10 ... O13	259(4)
	- O13	145.9(4)	O3 - B - O12	111.3(3)	O10 - H1 ... O13	160(6)
			O3 - B - O13	109.7(3)		
			O12 - B - O13	107.7(3)		
P1	- O1 <sub>term</sub>	152.1(3)	O1 - P1 - O4	114.3(2)	H2 - O7	79(7)
	- O4 <sub>term.</sub>	151.9(3)	O1 - P1 - O11	109.8(2)	H2 ... O6	192(7)
	- O11 <sub>term.</sub>	154.3(3)	O1 - P1 - O12	106.5(2)	O7 ... O6	270(3)
	- O12	156.6(3)	O4 - P1 - O11	111.1(2)	O7 - H2 ... O6	166(7)
			O4 - P1 - O12	109.1(2)		
			O11 - P1 - O12	105.6(2)		
P2	- O2	155.1(2)	O2 - P2 - O3	107.3(2)	Na1 - O2	275.5(3)
	- O3	155.9(2)	O2 - P2 - O6	111.5(2)	- O4	234.2(3)
	- O6 <sub>term.</sub>	149.1(3)	O2 - P2 - O10	108.6(2)	- O6	239.7(3)
	- O10 <sub>H</sub>	155.5(3)	O3 - P2 - O6	113.9(2)	- O6	253.1(3)
			O3 - P2 - O10	107.3(2)	- O7	243.5(3)
			O6 - P2 - O10	108.1(2)	- O8	261.7(3)
P3	- O5 <sub>term</sub>	150.7(3)	O5 - P3 - O7	106.0(2)	Na2 - O1	235.0(3)
	- O7 <sub>H</sub>	159.8(3)	O5 - P3 - O8	112.2(2)	- O3	261.0(3)
	- O8 <sub>term</sub>	153.9(3)	O5 - P3 - O9	114.4(2)	- O5	245.6(3)
	- O9 <sub>term</sub>	152.4(3)	O7 - P3 - O8	107.7(2)	- O8	240.1(3)
			O7 - P3 - O9	105.8(2)	- O9	242.2(3)
			O8 - P3 - O9	110.2(2)	- O11	251.8(3)
Cu1	- O4	195.3(2)	O4 - Cu1 - O5	97.3(1)	Cu2 - O1	188.9(2) 2x
	- O5	219.0(2)	O4 - Cu1 - O8	86.1(1)	Cu2 - O11	202.8(2) 2x
	- O8	199.2(2)	O4 - Cu1 - O9	167.9(1)		
	- O9	194.6(2)	O4 - Cu1 - O11	89.3(1)	O1-Cu2-O1	180(1)
	- O11	209.9(2)	O5 - Cu1 - O8	107.4(1)	O1-Cu2-O11	91.3(1) 2x
			O5 - Cu1 - O9	92.5(1)	O1-Cu2-O11	88.7(1) 2x
B - O13 - B		114.1(2)	O5 - Cu1 - O11	78.4(1)	O11-Cu2-O11	180(1)
B - O2 - P1		124.0(2)	O8 - Cu1 - O9	97.8(1)		
B - O3 - P2		125.2(2)	O8 - Cu1 - O11	173.0(1)		
B - O12 - P2		125.3(2)	O9 - Cu1 - O11	85.7(1)		

## 4.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  liegen zwei unterschiedliche isolierte Anionen vor:  $[(\text{OH})\text{PO}_3]^{2-}$  und  $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2]^{6-}$ . Die zentrale Einheit der  $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2]^{6-}$ -Anionen wird aus zwei eckverknüpften  $\text{BO}_4$ -Tetraedern gebildet, die mit je zwei Phosphat-Tetraedern über Eckenverknüpfung vierkernige  $\text{PO}_3\text{O}_{1/2}\text{-B}_2\text{O}_5\text{O}_{2/2}\text{-PO}_3\text{O}_{1/2}$ -Fragmente generieren. Die zentrale  $\text{B}_2\text{O}_5\text{O}_{2/2}$ -Einheit der Kette ist zusätzlich mit zwei weiteren  $\text{PO}_3(\text{OH})$ -Tetraedern über Ecken verbunden, so daß auf jeder Seite eine zyklische Verzweigung resultiert (Abb. 4.26). Alle O-Atome des zentralen Diborat-Kerns sind damit in brückende Funktionen zu Phosphatgruppen eingebunden.

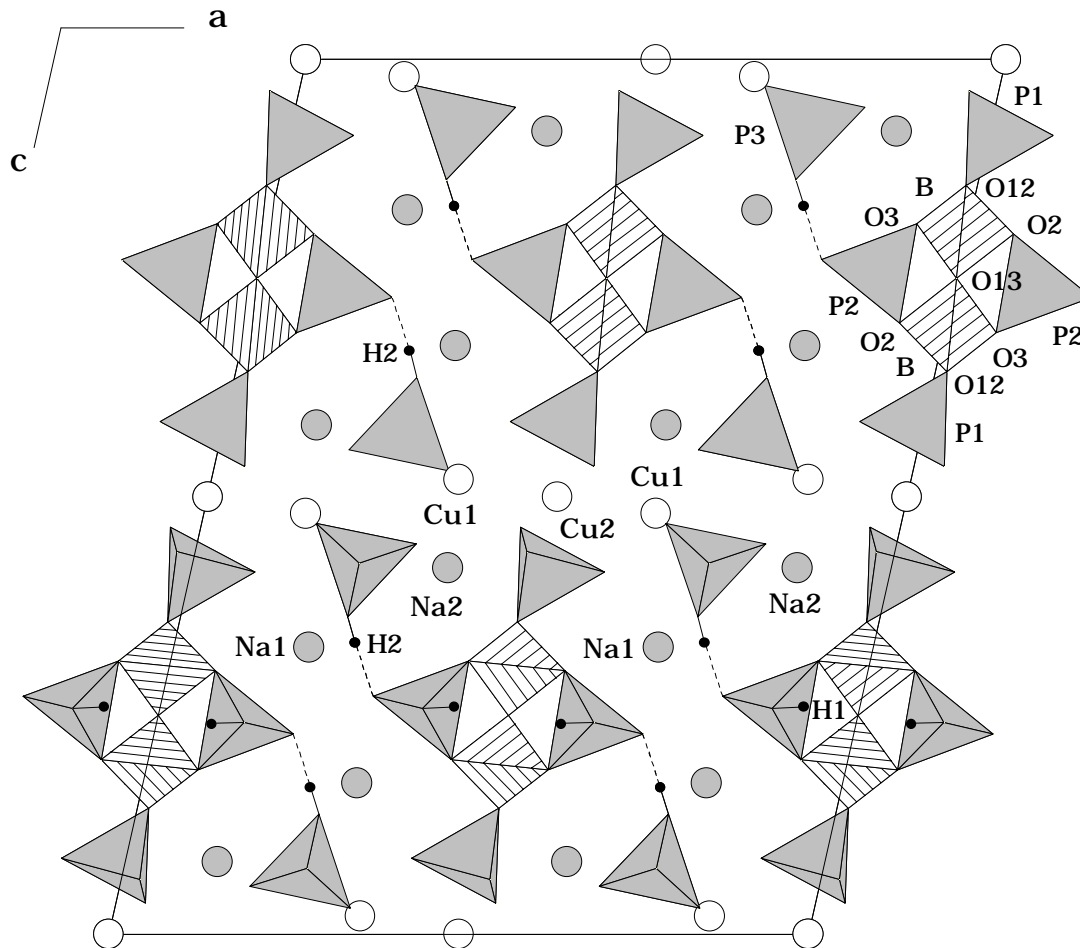


Abb. 4.26:  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur, Projektion entlang  $[010]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle große Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; große graue Kreise:  $\text{Na}^+$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .



Die isolierten  $[(OH)PO_3]^{2-}$ - und  $[B_2P_4O_{15}(OH)_2]^{6-}$ -Ionen werden über starke H-Brücken  $O7 - H2 \cdots O6$  ( $O7 \cdots O6 = 270(3)$  pm) miteinander verknüpft [90]. Zusätzliche starke Wasserstoffbrückenbindungen  $O10 - H1 \cdots O13$  ( $O10 \cdots O13 = 259(4)$  pm) zwischen den Borat- und Phosphat-Tetraedern verbrücken die benachbarten  $[B_2P_4O_{15}(OH)_2]^{6-}$ -Anionen in der Weise, daß eine Stapelung der oligomeren Borophosphat-Anionen und Hydrogenphosphat-Einheiten entlang [010] resultiert (Abb. 4.27 und Abb. 4.28).

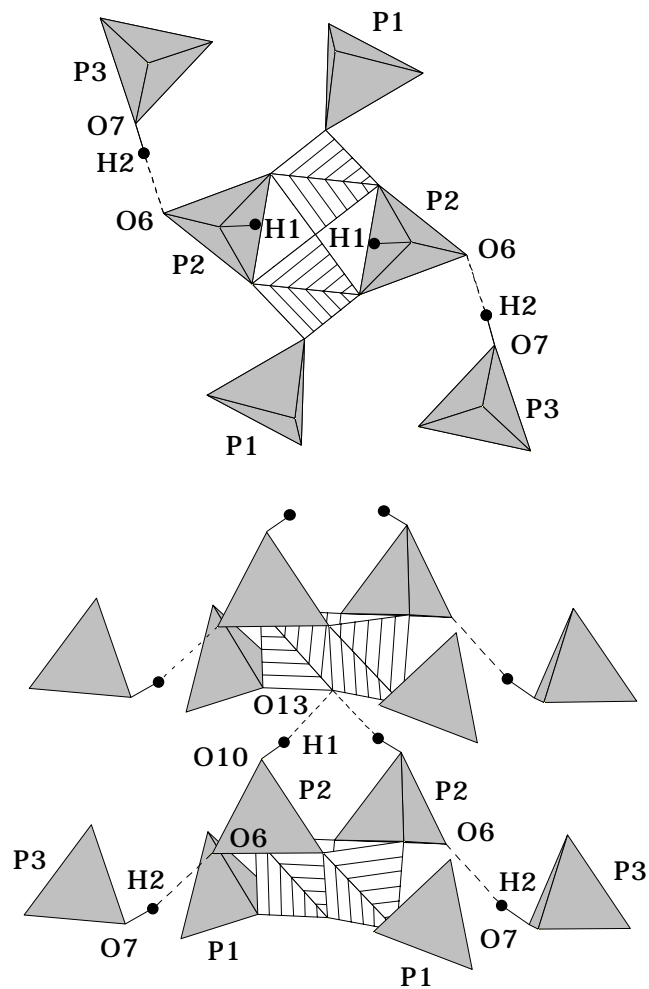
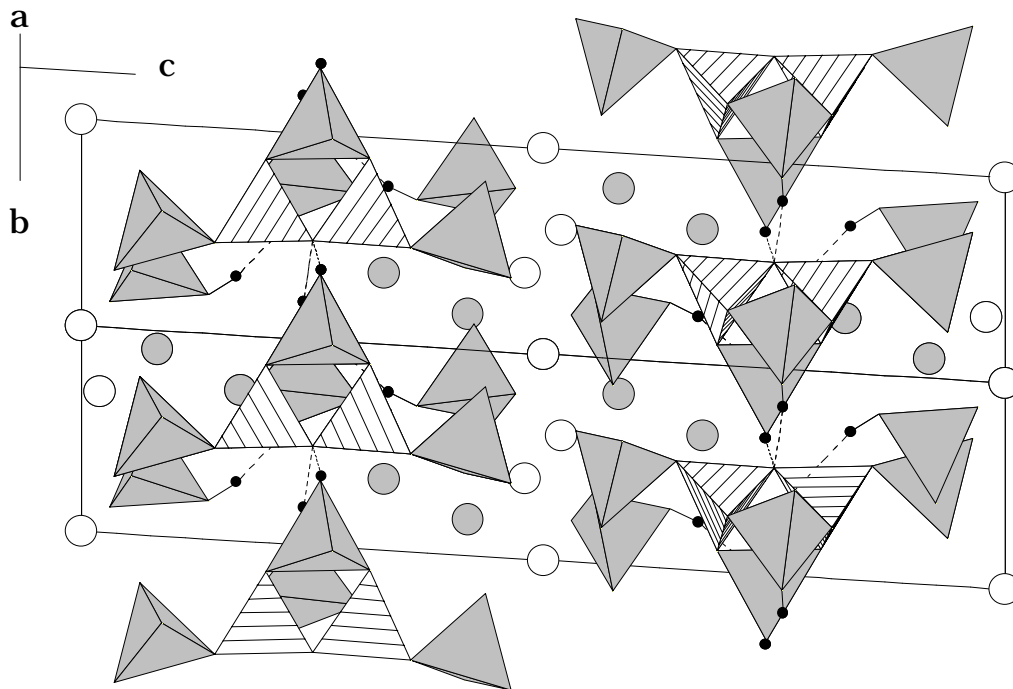


Abb. 4.27:  $Na_4Cu_3[B_2P_4O_{15}(OH)_2] \cdot (HPO_4)_2$ : Starke Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die isolierten  $[B_2P_4O_{15}(OH)_2]^{6-}$ -Einheiten untereinander sowie mit den  $[(OH)PO_3]^{2-}$ -Tetraedern (Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten)). Kleine schwarze Kreise:  $H^+$ ; Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; gestrichelte Linien: H-Brücken.



*Abb. 4.28:  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ : Projektion auf die Kristallstruktur mit Blick entlang  $[110]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle große Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; große graue Kreise:  $\text{Na}^+$ ; Kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ ; gestrichelte Linien: H-Brücken.*

Die Baueinheit, die sich aus der Verknüpfung der beiden Borat-Tetraeder mit den Phosphat- bzw. Hydrogenphosphat-Einheiten ergibt, entspricht einem Kettenfragment aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65]. Die Bindungsabstände und -winkel in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  stimmen mit entsprechenden Werten aus Boraten, Phosphaten und Borophosphaten überein. Die B-O-Abstände von 143.9 - 150.7 pm in  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  sind mit beobachteten Bindungslängen in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] von 141.1 - 151.5 pm bzw. Borax [88] von 143.9 - 150.0 pm vergleichbar. Die Tetraederwinkel weichen mit 107.7 - 111.3° geringfügig vom idealen Wert ab. Der B-O-B-Winkel zwischen den beiden Borat-Tetraedern beträgt 114.1° und ist damit etwa von gleicher Grösse wie in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] (114.4°).

Die terminalen Bindungslängen P-O sind mit 149.1 pm, 151.9 - 154.3 pm und 150.7 - 153.9 pm denen in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] (149.0 - 151.2 pm) vergleichbar, gleiches gilt für die Abstände der verbrückenden Sauerstoffatome zu Phosphor mit 156.6 pm bzw. 155.1 - 155.8 pm ( $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65]: 156 - 159 pm). Der lange Abstand von 159.8 pm in der Hydrogenphosphat-Gruppe wird auch im Alkalimetallhydrogenphosphat  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{HPO}_4)$  [104] beobachtet (161.8 pm). Die Bindungswinkel B-O-P an den verbrückenden Sauerstoffatomen weisen Werte von 125.3 (B-O12-P1), 124.0 (B-O2-P2) und 125.2° (B-O3-P2) auf, Vergleichswerte in Borophosphaten betragen 130.8 - 133.95° ( $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  (Kap. 4.2.3) und 122.2 - 143.5 ° ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]).

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Cu(II)-Spezies werden quadratisch-planar (Cu(2)-Lage) und verzerrt quadratisch-pyramidal (Cu(1)-Lage) von Sauerstoffatomen umgeben. Dabei entstammen die der Koordinationssphäre um Cu(2) zuzuordnenden Sauerstoffatome ausschließlich aus Phosphat-Tetraedern der oligomeren Borophosphat-Anionen. Im Falle der Cu(1)-Lagen koordinieren sowohl Sauerstoff-Funktionen der Borophosphat-Einheiten, als auch das Hydrogenphosphat-Tetraeder dergestalt die Cu-Zentren, daß letztlich eine quadratisch pyramidale Koordination resultiert (Abb. 4.29). Die Cu(1)-O-Abstände in der verzerrt quadratisch pyramidalen Umgebung (194.6 - 219.0 pm) stimmen mit bekannten Werten in  $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$  [105] von 193.7 - 218.3 pm überein. Die Cu(1)-Positionen liegen leicht oberhalb der  $[\text{Cu}(1)\text{O}_4]$ -Basis der verzerrten quadratischen Pyramide in Richtung der Sauerstoff-Funktionen O(5). Die O5-Cu(1)-O-Bindungswinkel zwischen Spitze und  $[\text{Cu}(1)\text{O}_4]$ -Basis betragen 78.4 - 107.4° (vgl. auch  $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$  [105]: 84.4 - 100.5°). Die Bindungslängen zwischen den Cu(2)-Spezies und den Sauerstoffatomen in der quadratisch planaren Umgebung entsprechen mit 188.9 - 202.8 pm den üblichen Werten in  $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$  [105] von 193.3 - 203.1 pm. Die O-Cu(2)-O-Bindungswinkel von 88.7, 91.3 und 180° weichen leicht von den idealen Werten ab [106]. Die Cu(II)-Koordinationspolyeder werden über gemeinsame Ecken zu einer dreikernigen Baugruppe verknüpft (Abb. 4.30), die auch in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$  [105] vorliegt.

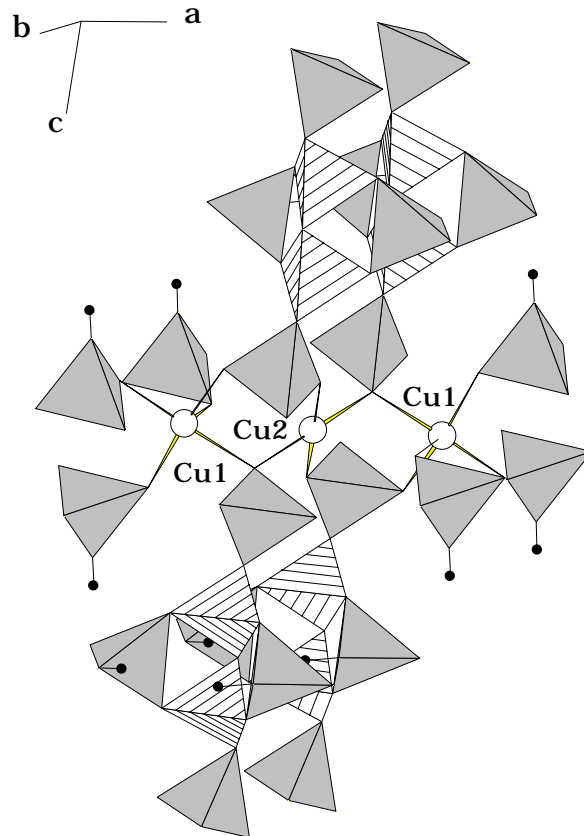


Abb. 4.29:  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Verknüpfung von Borophosphat-Anionen und Hydrogenphosphat-Einheiten über  $\text{Cu}(\text{II})$ -Koordinationspolyeder. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle große Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; Kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

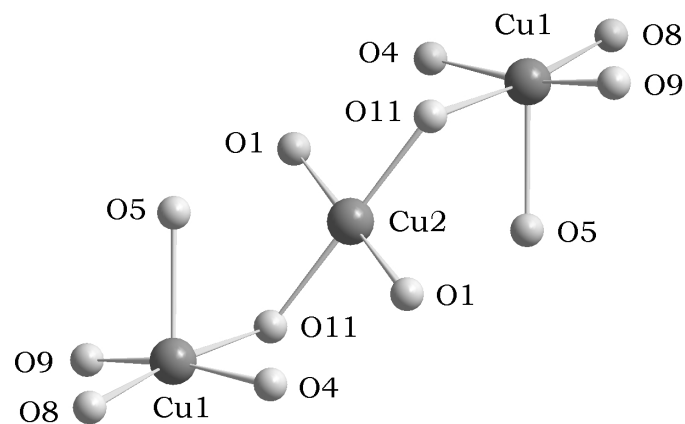


Abb. 4.30: Dreikernige Baugruppen der  $\text{Cu}(\text{II})$ -Koordinationspolyedern in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ .

Die Borophosphat-Anionen und Hydrogenphosphat-Einheiten werden über gemeinsame Ecken mit den dreikernigen Baugruppen der Cu(II)-Polyeder insgesamt zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft (Abb. 4.31). Dabei resultieren Hohlräume entlang der kristallographischen b-Achse, in denen die Natrium-Kationen Platz finden und sechsfach von Sauerstoffatomen in Form eines verzerrten Oktaeders bzw. eines unregelmäßigen Polyeders koordiniert sind (Abb. 4.32). Die Natrium-Sauerstoff-Abstände mit Na(1)-O : 234.2 - 275.5 pm bzw. Na(2)-O : 235.0 - 261.0 pm sind entsprechenden Abständen in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] : 227.1 - 251.8 pm vergleichbar.

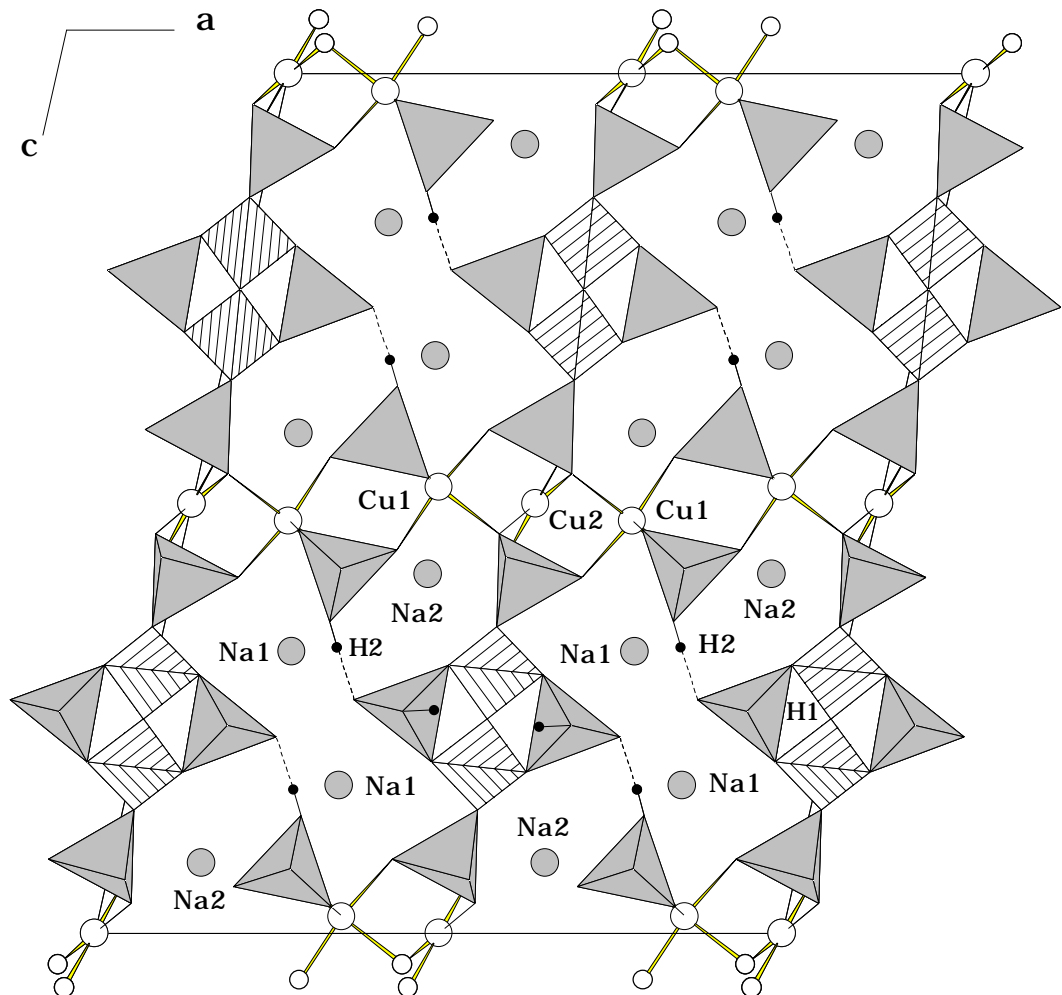


Abb. 4.31:  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ : Dreidimensionale Verknüpfung der Cu(II)-Koordinationspolyeder mit  $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2]^{6-}$ -Anionen und isolierten  $[(\text{OH})\text{PO}_3]^{2-}$ -Einheiten. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle große Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; große graue Kreise:  $\text{Na}^+$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ ; gestrichelte Linien: H-Brücken.

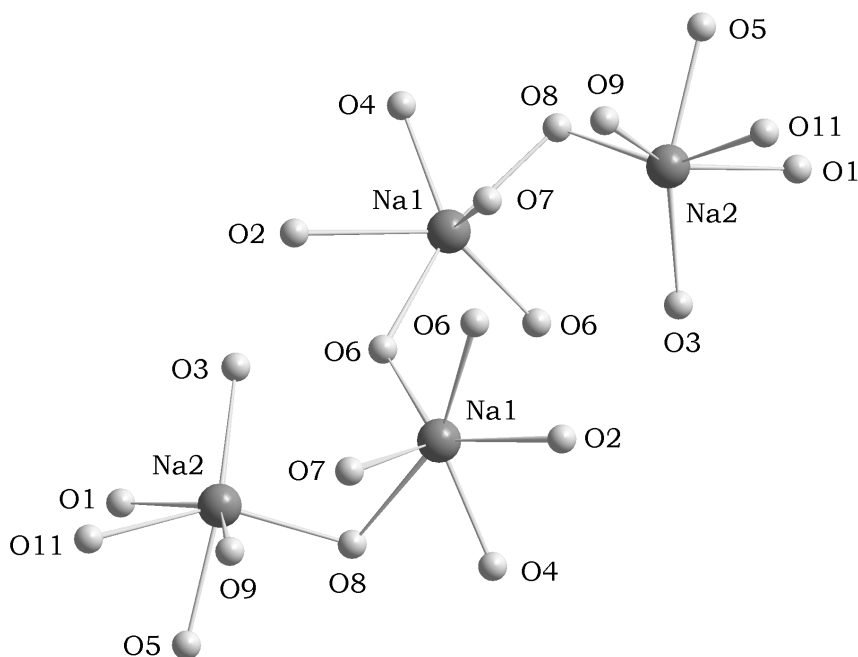


Abb. 4.32: Na-Koordination durch Sauerstoff in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ .

#### 4.3.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Von einem KBr-Preßling (1 mg Substanz : 100 mg KBr) mit  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  wurde ein Infrarot-Spektrum im Bereich von 3600 bis  $360 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Das Spektrum wurde zwischen  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit Literaturdaten bekannter Phosphate und Borophosphate und auf Basis der Einkristallstrukturbestimmung ausgewertet. Abb. 4.33 zeigt das FT-IR-Spektrum von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ , Tab. 4.17 enthält die im gemessenen Spektrum beobachteten Banden sowie die in der Literatur angegebenen Bandenlagen.

Die Anwesenheit von Hydrogenphosphat-Einheiten in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  wird mit der  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Bande bei  $1191 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [94]:  $1240 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1170 \text{ cm}^{-1}$ ), der Normalschwingung  $\nu_3(\text{PO}_4)$  bei  $1109 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1103 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\nu_4(\text{PO}_4)$  bei  $556 \text{ cm}^{-1}$  (Phosphate [95]:  $600-520 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [52]:  $548 \text{ cm}^{-1}$ ) belegt. Die terminale OH-Gruppe der Phosphat-Tetraeder ist durch  $\nu_2(\text{P}-\text{OH})$ -Schwingung bei  $870 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [96]:  $870 - 850$

$\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [52]:  $883 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt. Die Bande bei  $1058 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der Schwingung einer B-O-P-Verknüpfung (Literatur [98]:  $1060 - 1015 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ) zwischen Borat- und Phosphat-Tetraedern.

Der Gegenwart von Borat-Gruppen entsprechen die Banden der Normalschwingungen  $\nu_3(\text{BO}_4)$  bei  $919 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [44] :  $1040 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $939 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(\text{BO}_4)$  bei  $604 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  [97]:  $630 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  [52]:  $611 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tab. 4.17: Zuordnung der Banden des Infrarotspektrums von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ .

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Referenz	Referenzsubstanz
1191	$\nu(\text{P}=\text{O})$	1240 - 1180 1170	Literatur [94] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1109	$\nu_3(\text{PO}_4)$	1080 1103	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1058	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}-\text{O}-\text{P})$ - Schwingung	1060 - 1015 1060	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
919	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900 939	Literatur [44] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
870	$\nu_2(\text{P}-\text{OH})$	870 - 850 883	Literatur [96] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]
604	$\nu_4(\text{BO}_4)$	630 611	$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97] $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [52]
556	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 548	Phosphate [95] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]

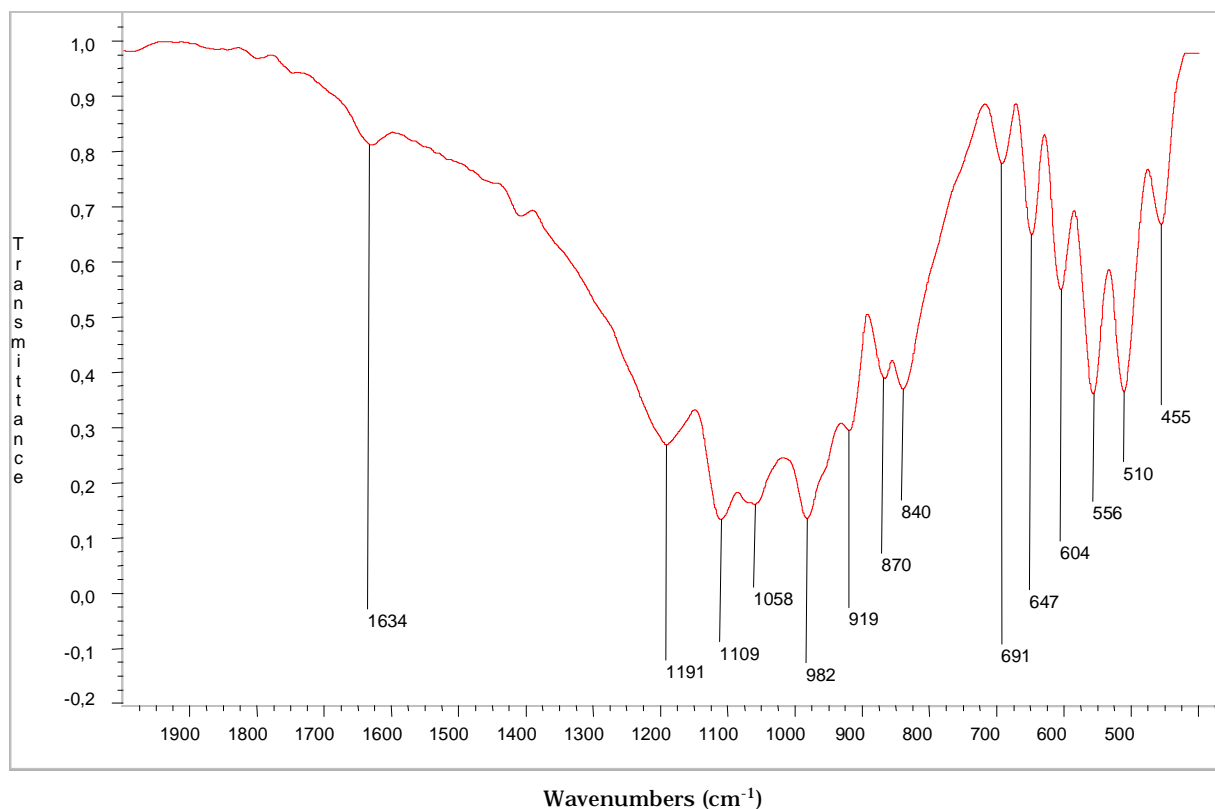


Abb. 4.33: Infrarot-Spektrum von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ ; KBr-Preßling

#### 4.3.5 Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Es wurden 112.0 mg Substanz eingesetzt. Die maximale Temperatur betrug 1000 °C, die Aufheiz- und Abkühlrate 5 K/min. Als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzsubstanz Kaolin. Abb. 4.34 zeigt die Messung des Aufheizvorgangs. Der endotherme Effekt bei 484.1 °C (Onset 457.3 °C), der mit einem Gewichtsverlust von 3.9% verbunden ist, weist auf die Abgabe von zwei Molekülen Wasser (berechnet: 4.0%) pro Formeleinheit hin. Ferner werden zwei exotherme Effekte werden bei 602.1 und 964 °C beobachtet.



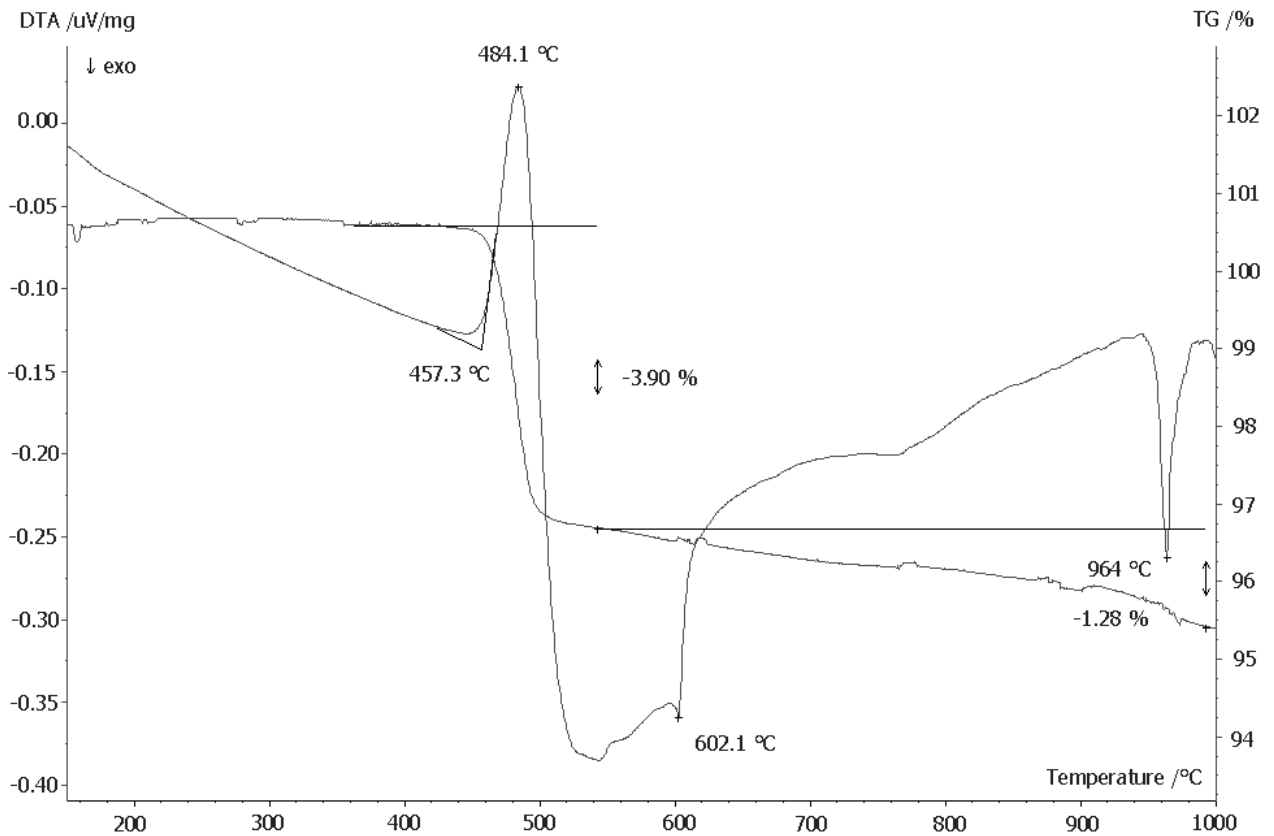


Abb. 4.34: DTA-TG-Diagramm von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C. Weitere Erläuterungen im Text.

Um die beiden exothermen Effekte aufzuklären, wurden weitere DTA-Messungen jeweils bis 530, 700 und 1000 °C durchgeführt. Von den Produkten nach jeder DTA-Messung wurden jeweils Röntgenpulverdiffraktogramme angefertigt. Das Pulverdiffraktogramm der bei 530 °C abgebrochenen Messung zeigte, daß die Verbindung  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  sich nach Abgabe von zwei Molekülen Wasser unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [107] [108] und einer röntgenographisch nicht zuzuordnenden Phase (Gesamtzusammensetzung:  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$  - kristallin) zersetzt. Das Pulverdiffraktogramm der bei 700 °C abgekühlten Probe zeigte ausschließlich  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Der über einen breiten Temperaturbereich von fast 100 °C verlaufende exotherme Vorgang läßt sich damit durch eine zunehmende Zersetzung der röntgenographisch nicht zuzuordnenden Phase unter Bildung von kristallinen  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  erklären. Die Interpretation des Massenverlustes von 1.28% bei höheren Temperaturen (ca. 540 - 1000 °C) bleibt noch ungeklärt. Der exotherme Effekt bei 964 °C könnte der Bildung von  $\text{AlPO}_4$

[109] entsprechen, das durch die Reaktion des Tiegelmaterials (Korund) mit der Schmelze entstanden ist, denn im Pulverdiffraktogramm des Rückstands der DTA-Messung bis 1000 °C finden sich ausschließlich Reflexe von  $\text{AlPO}_4$  [124]. Abb. 4.35 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Verbindung  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  bei Raumtemperatur und der abgekühlten Proben nach jeweiliger DTA-Messung bis 530, 700 und 1000 °C. Die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme sind jeweils unterlegt.

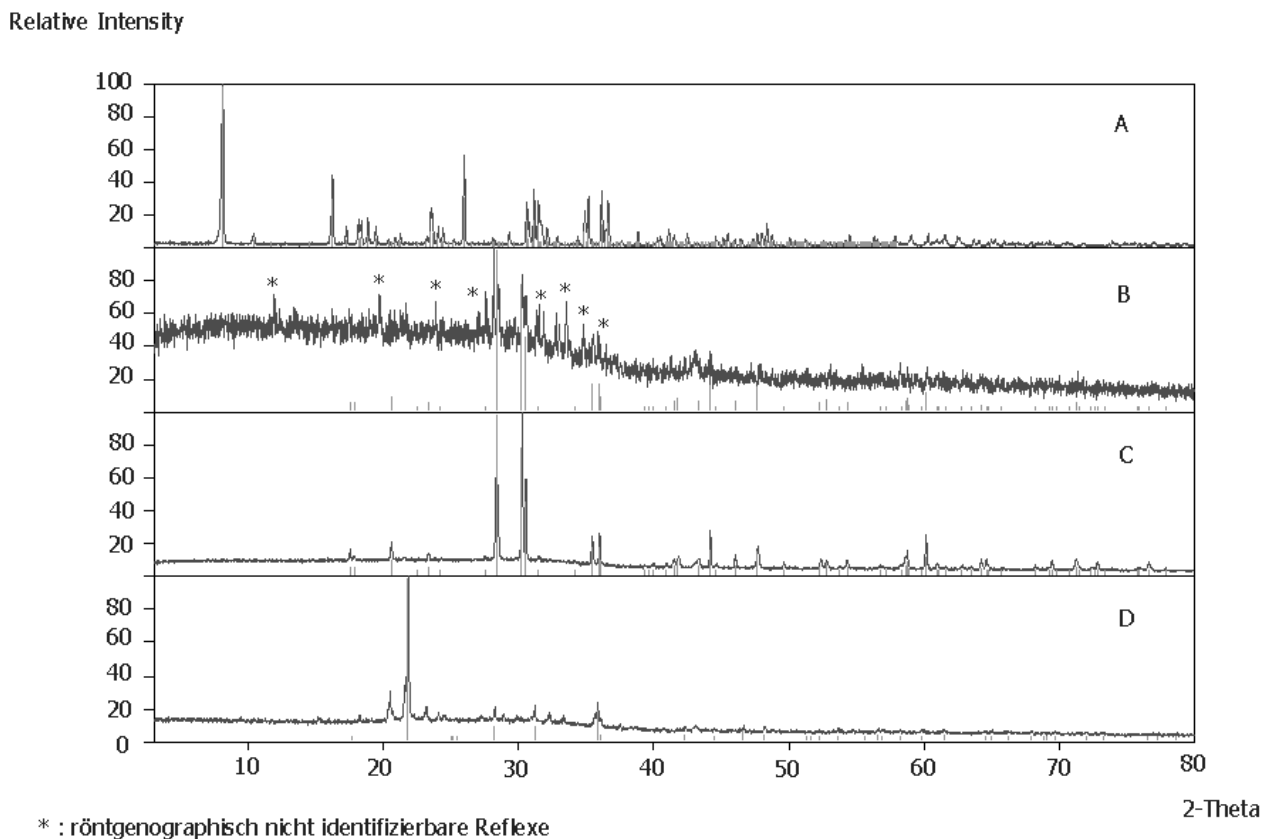


Abb. 4.35: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$  bei Raumtemperatur (A); der abgekühlten Proben nach jeweiliger DTA-Untersuchung bis 530 (B), 700 (C) und 1000 °C (D). Die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme von  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (B, C) [107] [108] und  $\text{AlPO}_4$  (D) [124] sind jeweils unterlegt.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

## 4.4 $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_6]$

### 4.4.1 Darstellung

Die Synthese von  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$  wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden 1.31 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2.35 g  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und 8.38 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (molare Verhältnisse 1 : 1 : 8) in 20 ml Wasser auf 80 °C erwärmt, unter Zutropfen von 4.5 ml 18% HCl gelöst und danach auf ein Volumen von 10 ml eingengt. Das erhaltene hochviskose Gel (pH=1.5) wurde in Teflon-Autoklaven mit einem Füllungsgrad von 50% eine Woche bei 160 °C behandelt. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$  wird unter diesen Bedingungen in Form von türkis-farbenen schiefwinkligen Prismen mit Kantenlängen bis zu 1 mm erhalten (Abb. 4.36).

Die Phasenreinheit der Proben wurde röntgenographisch ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Ge-Monochromator) bestätigt. Abb. 4.37 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm und das aus den Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm von  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ . Die energiedispersive Röntgenanalyse eines Kristalls (Anregungsspannung 20 kV) zeigte Atomverhältnisse von Kalium : Kupfer : Phosphor von 6 : 2 : 8. Zur atomabsorptionsspektrometrischen Analyse wurden 100 mg der Probe in verdünnter HCl gelöst. Die Untersuchung lieferte ein molares Verhältnis von Kalium : Kupfer : Bor 6 : 2 : 4.

### 4.4.2 Kristallstrukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung von  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$  wurden geeignete Einkristalle zunächst mit Drehkristall- und Weissenberg-Technik ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung) untersucht. Die Filmaufnahmen zeigten ein monoklines Gitter mit den Auslöschungsbedingungen Reflexe  $(h0l)$  nur vorhanden für  $l=2n$  und  $(0k0)$  nur vorhanden für  $k=2n$  und führten damit zur Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4) aus 72 zentrierten Reflexen nach dem Least-Squares-Verfahren bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten der Reflexe eines symmetrie-

unabhängigen Segments der Ewald-Kugel im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen. Kristallographische Daten und nähere Angaben zur Datensammlung finden sich in Tab. 4.18. Die Anwendung Direkter Methoden [P2] lieferte zunächst die Positionen der Kupfer-, Phosphor-, Kalium- und aller Sauerstoffatome. Differenz-Fourier-Synthesen führten zu den Lagen der Boratome [P4]. Nach der Verfeinerung der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter konnten aus den Differenz-Fourier-Synthesen in Übereinstimmung mit geometrischen Kriterien auch die Wasserstofflagen abgeleitet werden. Atompositionen und anisotrope Auslenkungsparameter der Kristallstruktur sind in Tab. 4.19 und Tab. 4.20 aufgeführt. Tab. 4.21 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

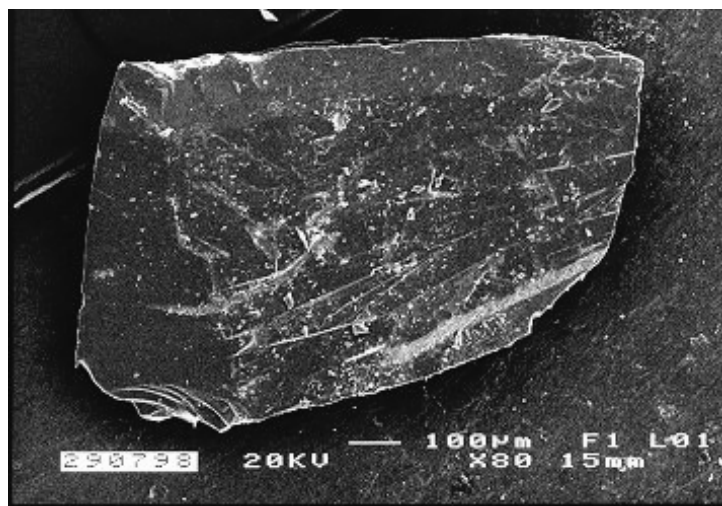


Abb. 4.36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ . Darstellung durch hydrothermale Synthese bei  $160^\circ C$ .

#### 4.4.3 Kristallstrukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  sind vier  $BO_4^-$ - und zwei  $PO_4^-$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken zu Sechseringen  $\{B_4P_2O_{18}\}$  verknüpft, die zusätzliche Verzweigungen mit Hydrogenphosphat-Gruppen aufweisen (Abb. 4.38). Dabei werden die freien Ecken der im Ring jeweils benachbarten Borat-Tetraeder von je einer Hydrogenphosphat-Gruppe zur zyklischen Überbrückung genutzt, je zwei weitere Hydrogenphosphat-Gruppen führen zu offenen Verzweigungen. Insgesamt resultieren komplexe oligomere Anionen der Summenformel  $[B_4P_8O_{28}(OH)_6]^{10-}$ .

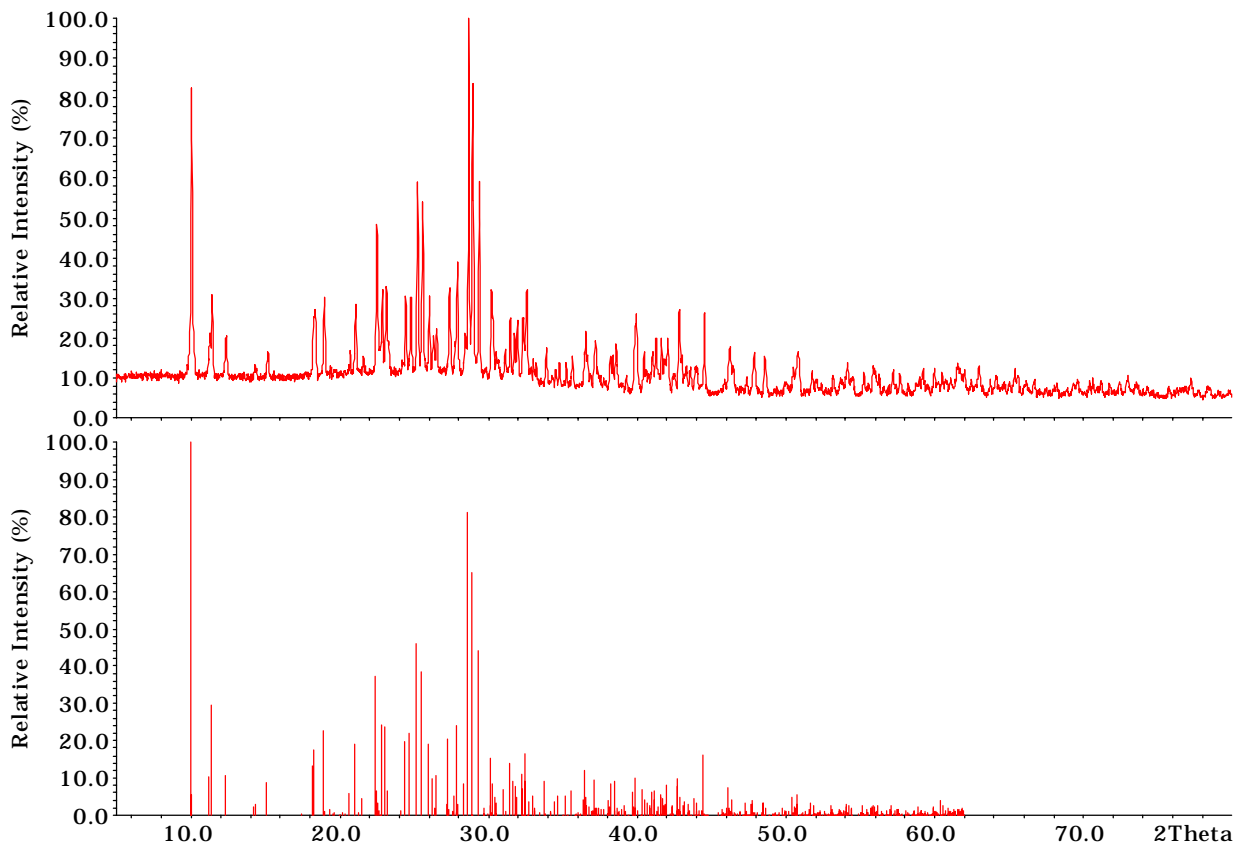


Abb. 4.37: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm (unten).  $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Alle Sauerstoffatome der  $BO_4$ -Tetraeder haben verbrückende Funktionen. Die Bindungslängen B-O liegen mit 146.0 - 148.6 pm in  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  im Bereich der entsprechenden Werte in Boraten wie z.B.  $KB_3O_5 \cdot 3H_2O$  [101] von 145.3 - 148.8 pm. Die Tetraederwinkel schwanken im Bereich von 105.9 bis 113.0° bzw. 106.3 - 113.7° um den idealen Wert und sind mit den Werten in den Kristallstrukturen von  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [65] von 104.7 - 112.7° und  $KB_3O_5 \cdot 3H_2O$  [101] von 108.1 - 110.5° vergleichbar. Der B-O-B-Winkel zwischen den beiden Borat-Tetraedern beträgt 124.9° und ist damit größer als die entsprechenden Winkel sowohl im Natrium-Tetraborat [88] mit 120.5° als auch in den Borophosphaten ( $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [65]: 114.4°; oder  $Na_4Cu_3[B_2P_4O_{15}(OH)_2] \cdot 2HPO_4$  (Kap. 4.3.3): 114.1°).

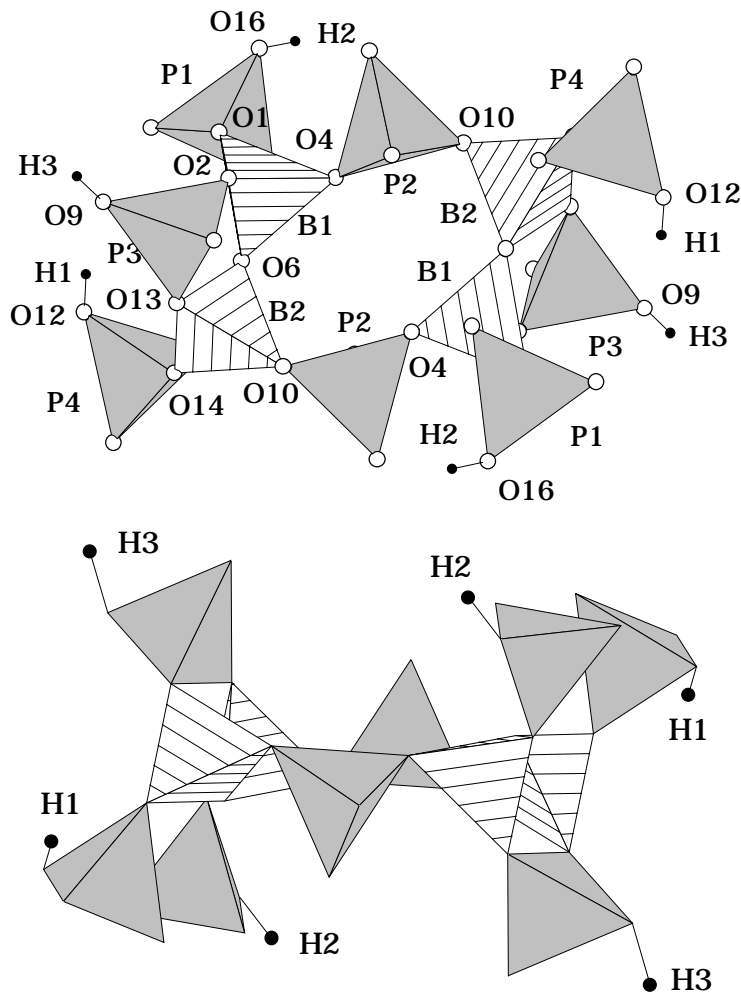


Abb. 4.38: Oligomere Tetraederanionen in der Kristallstruktur von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ : Offen- und zyklisch-verzweigter Sechser-Ring in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Sauerstoff; schwarze Kreise:  $H^+$ .

Die Werte für die Abstände terminaler Sauerstoffatome zu Phosphor stimmen mit 148.4, 151.0 und 149.8 - 151.7 pm mit den entsprechenden Werten in  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [65] von 149.1 - 151.2 pm und in Phosphaten [58] von 148.5 - 149.5 pm gut überein. Die Bindungslängen zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen und Phosphor (154.8 - 156.2 pm) sind den Werten in  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [65]: 156.4 - 159.2 vergleichbar. Die Winkel O-P-O in den Phosphat-Tetraedern haben eine Spannweite von 103.1 - 114.3°, die maximale Aufweitung auf 114.3° betrifft den Winkel zwischen einer verbrückenden und einer terminalen Sauerstoffposition des Phosphat-Tetraeders in der zyklischen

Verzweigung; ein vergleichbarer Wert von  $115^\circ$  wird auch in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] beobachtet. Die Einengung des Winkels O-P-O auf  $101.1^\circ$  zwischen den Sauerstoffatomen, die verbrückende Funktionen zu Borat-Gruppen einnehmen, korrespondiert mit den Daten aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] ( $101 - 103^\circ$ ). Die Bindungswinkel B-O-P sind mit  $125.4 - 132.0^\circ$  den üblichen Werten in Borophosphaten (z.B.  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $122.2 - 143.5^\circ$ ) vergleichbar.

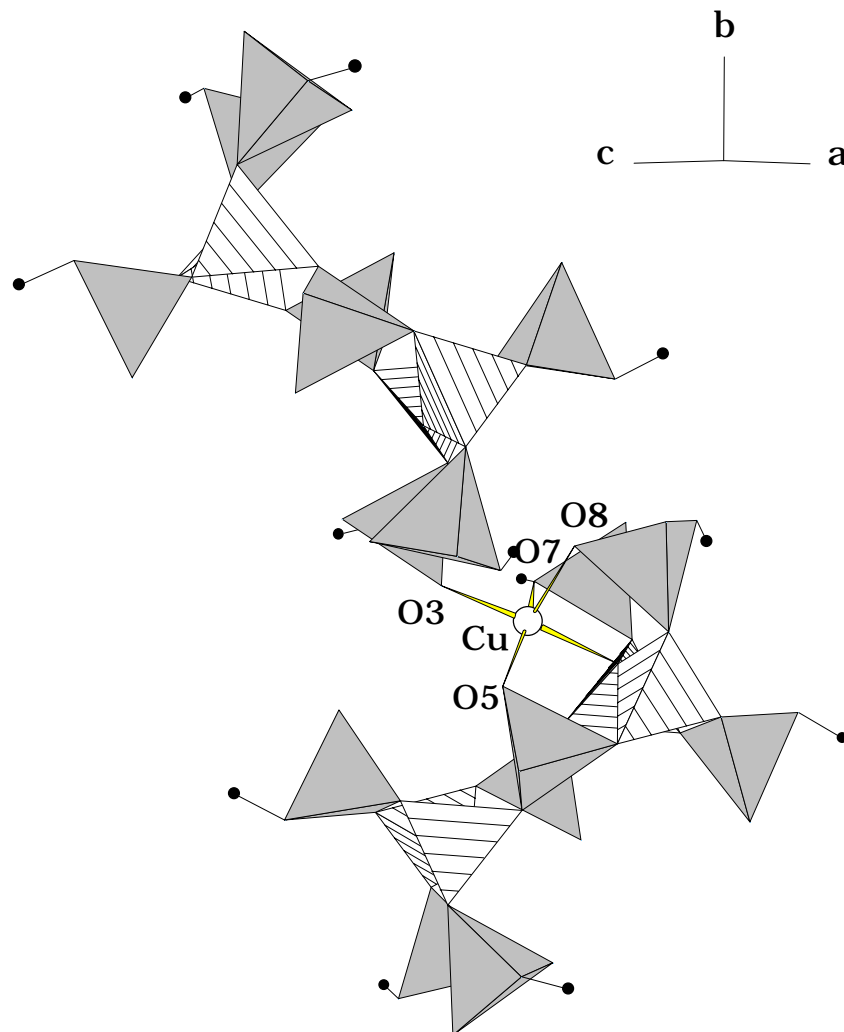


Abb. 4.39:  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur (Projektion entlang  $[010]$ ). Verknüpfung von benachbarten Borophosphat-Sechser-Ringen über  $\text{Cu}(\text{II})$ -Koordinationspolyeder (verzerrte tetragonale Pyramide). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große helle Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

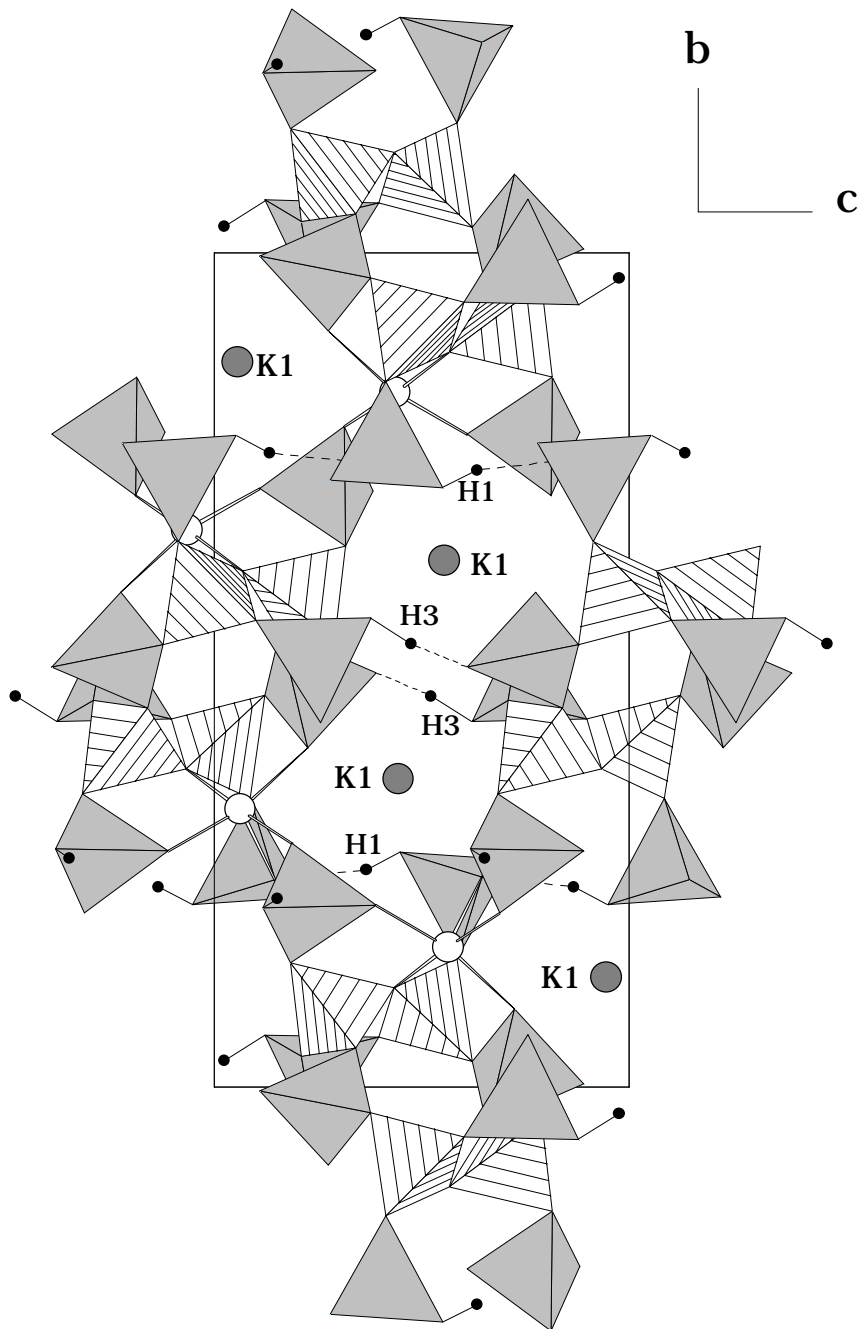


Abb. 4.40:  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur (Projektion entlang  $a^*$ ). Zweidimensionale Verknüpfung der Borophosphat-Sechser-Ringe mit Cu(II)-Koordinationspolyedern (verzernte tetragonale Pyramiden). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große helle Kreise:  $Cu^{2+}$ ; große graue Kreise:  $K(1)^+$ ; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ . Gestrichelte Linien: H-Brücken innerhalb der Schicht.



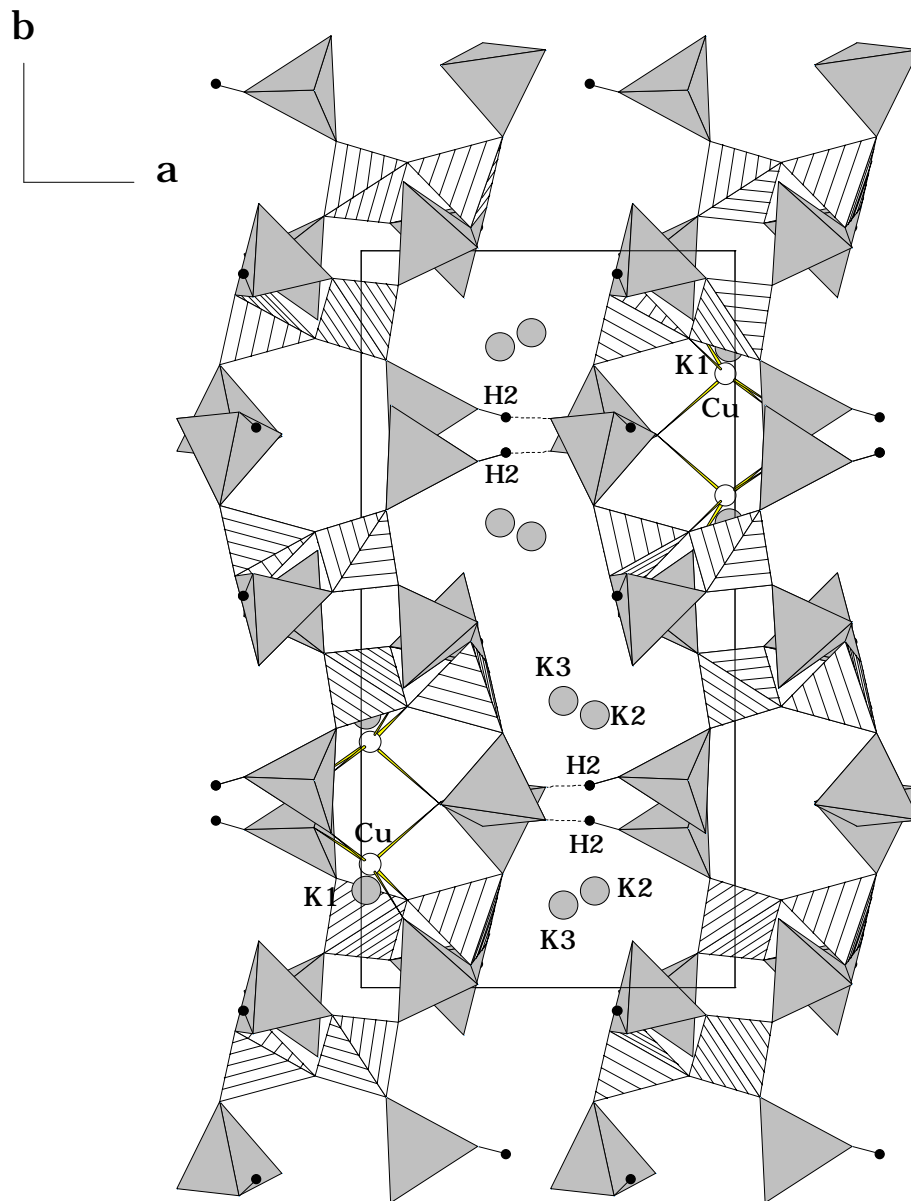


Abb. 4.41:  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blickrichtung entlang  $c^*$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große helle Kreise:  $Cu^{2+}$ ; große graue Kreise:  $K(2)^+$ ,  $K(3)^+$ ; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ . Gestrichelte Linien: H-Brücken zwischen den Schichten.

Tab. 4.18: Kristallographische Daten von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterparameter [pm, °]	a = 961.8(1) b = 1755.0(1) c = 942.0(1) $\beta = 112.29(2)$
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1471.2(2)
Formeleinheiten pro EZ	2
röntgenogr. Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	2.715
Kristallfarbe	türkis
Kristallabmessungen [mm]	0.80 x 0.4 x 0.25
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.865
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-12 \leq h \leq 13$ $-24 \leq k \leq 1$ $-13 \leq l \leq 1$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	5292
Zahl der unabhängigen Reflexe	4288
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	4064
$R_{\text{int}}$	0.022
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL97 [P4]
Zahl der freien Parameter	256
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.132
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	R1=0.0324, wR2=0.0879
R-Werte (für alle Daten)	R1=0.0339, wR2=0.0889
Restelektrondichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	1.236 / -0.953

Tab. 4.19: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}} / U_{\text{iso(H)}}$
K1	4e	0.01456(7)	0.36887(3)	0.44438(6)	0.0246(1)
K2	4e	0.37227(8)	0.63058(4)	0.03614(8)	0.0328(1)
K3	4e	0.54362(7)	0.38845(4)	0.40393(7)	0.0291(1)
Cu	4e	0.02391(3)	0.33228(2)	0.06429(3)	0.0144(1)
B1	4e	0.0110(3)	0.08724(1)	0.2931(3)	0.0150(4)
B2	4e	0.2766(3)	0.40879(2)	0.0077(3)	0.0157(4)
P1	4e	0.1434(1)	0.71958(3)	0.27663(6)	0.0133(1)
P2	4e	0.20284(7)	0.47780(3)	0.22954(7)	0.0145(1)
P3	4e	0.24559(7)	0.01941(4)	0.24389(7)	0.0204(1)
P4	4e	0.34686(7)	0.25912(3)	0.10324(7)	0.0155(1)
O1	4e	0.0670(2)	0.64862(1)	0.3155(2)	0.0202(3)
O2	4e	0.0768(2)	0.03707(1)	0.2096(2)	0.0184(3)
O3	4e	0.0789(3)	0.79143(1)	0.3121(2)	0.0254(4)
O4	4e	0.0981(2)	0.54652(1)	0.1591(2)	0.0213(4)
O5	4e	0.1143(2)	0.4062(1)	0.2249(2)	0.0212(4)
O6	4e	0.1231(2)	0.1192(1)	0.4327(2)	0.0167(3)
O7	4e	0.1271(2)	0.7175(1)	0.1101(2)	0.0189(3)
O8	4e	0.2127(2)	0.2483(1)	0.1458(2)	0.0215(4)
O9	4e	0.2885(3)	0.0626(1)	0.1226(2)	0.0305(4)
O10	4e	0.2930(2)	0.4695(1)	0.1228(2)	0.0209(3)
O11	4e	0.3118(2)	0.4950(1)	0.3900(2)	0.0236(4)
O12	4e	0.3247(3)	0.2816(1)	0.4482(2)	0.0296(4)
O13	4e	0.3362(2)	0.0594(1)	0.3978(2)	0.0232(4)
O14	4e	0.3780(2)	0.3456(1)	0.0860(2)	0.0212(4)
O15	4e	0.4913(2)	0.2278(1)	0.2205(2)	0.0233(4)
O16	4e	0.6884(2)	0.2148(1)	0.1179(2)	0.0264(4)
O17	4e	0.7267(3)	0.4362(1)	0.2566(3)	0.0302(4)
H1	4e	0.278(4)	0.260(2)	0.366(5)	0.025(9)
H2	4e	0.613(6)	0.226(3)	0.153(6)	0.08(2)
H3	4e	0.313(6)	0.031(3)	0.024(7)	0.09(2)

Tab. 4.20: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$   
(Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K1	0.0303(3)	0.0271(3)	0.0186(2)	-0.0049(2)	0.0117(2)	-0.007(2)
K2	0.0303(3)	0.0350(3)	0.0320(3)	-0.0073(2)	0.0103(2)	-0.002(1)
K3	0.0278(3)	0.0281(3)	0.0272(3)	0.0032(2)	0.0056(2)	-0.0034(2)
Cu	0.01440(1)	0.01631(1)	0.0132(1)	-0.00044(9)	0.0061(1)	-0.002(1)
B1	0.014(1)	0.016(1)	0.015(1)	-0.002(8)	0.0051(8)	0.0005(8)
B2	0.015(1)	0.017(10)	0.016(1)	0.0000(8)	0.0064(9)	-0.0004(8)
P1	0.0123(2)	0.0157(2)	0.0122(2)	-0.0006(2)	0.0049(2)	0.0002(2)
P2	0.0147(2)	0.0143(2)	0.0147(2)	-0.0009(2)	0.0058(2)	-0.009(2)
P3	0.0210(3)	0.0218(3)	0.0197(3)	0.0001(2)	0.0087(2)	0.0021(2)
P4	0.0129(2)	0.0176(2)	0.0161(2)	0.0003(2)	0.0054(2)	0.0019(2)
O1	0.0242(8)	0.0231(8)	0.0140(7)	-0.0021(6)	0.0080(6)	-0.008(1)
O2	0.0167(7)	0.0206(8)	0.0177(7)	-0.0035(6)	0.0065(6)	0.0035(6)
O3	0.039(1)	0.0204(8)	0.0239(9)	0.0043(7)	0.0198(8)	0.0114(7)
O4	0.0238(8)	0.0217(8)	0.0219(8)	0.0052(6)	0.0124(7)	0.0072(7)
O5	0.0274(9)	0.0182(8)	0.0203(8)	-0.0042(6)	0.0117(7)	-0.0078(7)
O6	0.0123(7)	0.0223(8)	0.0147(7)	-0.0034(6)	0.0043(6)	0.0023(6)
O7	0.0211(8)	0.0241(8)	0.0130(7)	-0.0028(6)	0.0080(6)	-0.0061(6)
O8	0.0160(7)	0.0241(8)	0.0268(9)	0.0042(7)	0.0109(7)	0.0023(6)
O9	0.038(1)	0.032(1)	0.028(1)	0.0021(8)	0.0188(9)	0.0004(9)
O10	0.0202(8)	0.0209(8)	0.0264(9)	-0.0071(6)	0.0143(7)	-0.0048(6)
O11	0.0222(8)	0.0288(9)	0.0166(8)	-0.0014(7)	0.0036(7)	-0.0050(7)
O12	0.040(1)	0.0272(9)	0.0199(9)	0.0023(7)	0.0094(8)	-0.0080(8)
O13	0.0169(8)	0.0347(10)	0.0182(8)	-0.0052(7)	0.0070(6)	0.0034(7)
O14	0.0130(7)	0.0189(8)	0.0282(9)	0.0027(7)	0.0039(7)	0.0006(6)
O15	0.0161(8)	0.0315(9)	0.0219(8)	0.0064(7)	0.0068(7)	0.0066(7)
O16	0.0129(8)	0.044(1)	0.0196(8)	-0.0073(8)	0.0035(7)	0.0008(7)
O17	0.0318(10)	0.0247(9)	0.035(1)	-0.0016(8)	0.0140(9)	-0.0058(8)

Tab. 4.21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B1 - O1	148.0(3)	O1 - B1 - O2	105.9(2)	H1 - O12	82(1)
- O2	147.4(3)	O1 - B1 - O4	109.3(2)	O12 ... O8	269.9(1)
- O4	147.4(3)	O1 - B1 - O6	110.6(2)	O12 - H1 ... O8	154(1)
- O6	146.0(3)	O2 - B1 - O4	111.9(2)		
		O2 - B1 - O6	113.0(2)		
		O4 - B1 - O6	106.2(2)		
B2 - O6	146.0(3)	O6 - B2 - O10	113.7(2)	H2 - O16	92(1)
- O10	148.6(3)	O6 - B2 - O13	112.4(2)	O16 ... O15	244.3(1)
- O13	147.0(3)	O6 - B2 - O14	110.1(2)	O16 - H2 ... O15	169(1)
- O14	147.6(3)	O10 - B2 - O13	106.3(2)		
		O10 - B2 - O14	107.9(2)		
		O13 - B2 - O14	106.1(2)		
P1 - O1	155.9(2)	O1 - P1 - O3	110.4(1)	H3 - O9	118(1)
- O3 <sub>term</sub>	149.8(2)	O1 - P1 - O7	110.6(1)	O9 ... O11	250.7(1)
- O7 <sub>term</sub>	151.7(2)	O1 - P1 - O16	106.1(1)	O9 - H3 ... O11	167(1)
- O16 <sub>H</sub>	154.6(2)	O3 - P1 - O7	111.2(1)		
		O3 - P1 - O16	109.9(1)		
		O7 - P1 - O16	109.7(1)	B1 - O6 - B2	124.9(1)
P2 - O4	155.0(2)	O4 - P2 - O5	111.6(1)	B1 - O1 - P1	125.4(1)
- O5 <sub>term</sub>	151.0(2)	O4 - P2 - O10	103.1(1)	B1 - O2 - P3	129.1(1)
- O10	156.4(2)	O4 - P2 - O11	110.8(1)	B1 - O4 - P2	132.0(1)
- O11 <sub>term</sub>	151.1(2)	O5 - P2 - O10	110.3(1)	B2 - O10 - P2	127.2(1)
		O5 - P2 - O11	112.0(1)	B2 - O13 - P3	126.9(1)
		O10 - P2 - O11	108.6(1)	B2 - O14 - P4	131.6(1)
P3 - O2	156.2(2)	O2 - P3 - O9	107.3(1)	K1 - O1	267.8(2)
- O9 <sub>H</sub>	155.2(2)	O2 - P3 - O13	106.0(1)	- O2	286.2(2)
- O13	154.8(2)	O2 - P3 - O17	111.6(1)	- O2	325.9(2)
- O17 <sub>term</sub>	148.4(2)	O9 - P3 - O13	104.8(1)	- O3	261.6(2)
		O9 - P3 - O17	112.4(1)	- O5	267.0(2)
		O13 - P3 - O17	114.3(1)	- O7	294.0(2)
				- O8	295.3(2)
				- O9	280.2(2)
				- O17	291.1(2)

P4 - O8 <sub>term</sub>	150.2(2)	O8 - P4 - O12	111.4(1)	K2 - O3	312.6(2)
- O12 <sub>H</sub>	156.6(2)	O8 - P4 - O14	111.5(1)	- O7	310.2(2)
- O14	156.7(2)	O8 - P4 - O15	113.8(1)	- O10	311.6(2)
- O15 <sub>term</sub>	151.3(2)	O12 - P4 - O14	108.0(1)	- O13	291.3(2)
		O12 - P4 - O15	106.1(1)	- O14	306.1(2)
		O14 - P4 - O15	105.6(1)	- O15	275.7(2)
				- O16	302.8(2)
				- O17	281.0(2)
Cu - O3	192.9(2)	O3 - Cu - O5	87.6(1)	K3 - O10	316.3(2)
- O5	193.1(2)	O3 - Cu - O6	176.4(1)	- O11	278.7(2)
- O6	201.7(2)	O3 - Cu - O7	87.3(1)	- O11	288.6(2)
- O7	193.9(1)	O3 - Cu - O8	94.8(1)	- O12	296.5(2)
- O8	223.6(2)	O5 - Cu - O6	91.2(1)	- O14	290.7(2)
		O5 - Cu - O7	159.5(1)	- O15	324.5(2)
		O5 - Cu - O8	96.2(1)	- O16	267.5(2)
		O6 - Cu - O7	92.7(1)	- O17	275.4(2)
		O6 - Cu - O8	88.7(1)		
		O7 - Cu - O8	104.1(1)		

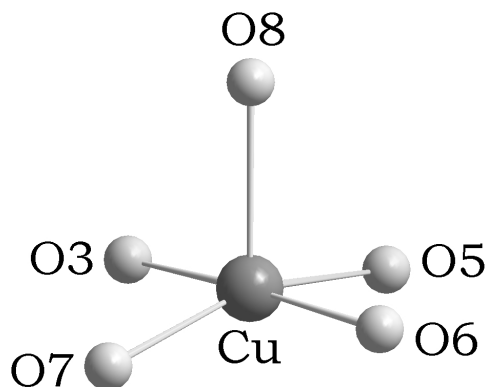


Abb. 4.42: Koordination des Kupfers durch Sauerstoff in Form einer verzerrten tetragonalen Pyramide in der Kristallstruktur von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ .

$\text{Cu}^{2+}$  ist von Sauerstoffatomen zweier entlang [010] aufeinanderfolgender Oligomere in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide ( $\text{CuO}_5$ ) umgeben (Abb. 4.39), wobei jeweils vier O-Atome zu einem und eines zu dem benachbarten Oligomeren gehören. Die Abstände Cu-O (192.9 - 223.6 pm) stimmen mit den bekannten Werten für verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationspolyeder ( $\text{CuO}_5$ ) in Phosphaten wie z.B.  $\text{KCuPO}_4$  [110] (191.5 - 215.4 pm) und  $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{HPO}_4$  (Kap. 4.3.3) von 194.6 - 219.0 pm überein. Die Position des Kations ist aus der  $[\text{CuO}_4]$ -Basis der verzerrten quadratischen Pyramide in Richtung des axialen Sauerstoffs O(8) verschoben (Abb. 4.42). Die O(8)-Cu-O-Bindungswinkel zwischen Spitze und  $[\text{CuO}_4]$ -Basis liegen mit  $88.7 - 104.1^\circ$  im Bereich der üblichen Werte ( $\text{KCuPO}_4$  [110]:  $88.7 - 114.5^\circ$ ).

Die Verknüpfung der ( $\text{CuO}_5$ )-Koordinationspolyeder mit den verzweigten Tetraeder-Sechseringen der Anionen über gemeinsame Ecken führt zu senkrecht [100] verlaufenden Schichtverbänden (Abb. 4.40). Innerhalb der Schichten wirken starke Wasserstoffbrücken O12 - H1  $\cdots$  O8 (O12  $\cdots$  O8 = 269.9 pm) und O9 - H3  $\cdots$  O11 (O9  $\cdots$  O11 = 250.7 pm) [90]; die verbleibenden größeren Lücken innerhalb der Schichten sind mit K(1)-Ionen besetzt, die neunfach von Sauerstoffatomen der Tetraederanionen umgeben werden (K(1)-O: 261.6 - 325.9 pm). Vergleichbare Abstände liegen in  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  [52] mit 271.9 - 322.9 pm vor. Die leicht gewellten Polyederschichten ( $\text{K}^{[9]}\{\text{Cu}^{[5]}\}[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]^{4-}$ ) sind entlang [100] gestapelt (Abb. 4.41). Elektroneutralität wird durch weitere Kalium-Ionen der Lagen (K(2) und K(3)) erreicht, welche zwischen den Schichten eingelagert und unregelmäßig von acht Sauerstoffatomen umgeben sind (Abb. 4.43). Die Bindungsabstände zwischen den Sauerstoff und Kaliumionen (K(2) und K(3)) liegen im Bereich von 267.5 bis 324.5 pm (Tab. 4.21) (vgl. auch  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  [52]: 271.9 - 322.9 pm). Eine zusätzliche Verknüpfung der Schichten erfolgt über starke Wasserstoffbrücken O16 - H2  $\cdots$  O15 (O16  $\cdots$  O15 = 244.3 pm) (Abb. 4.41).

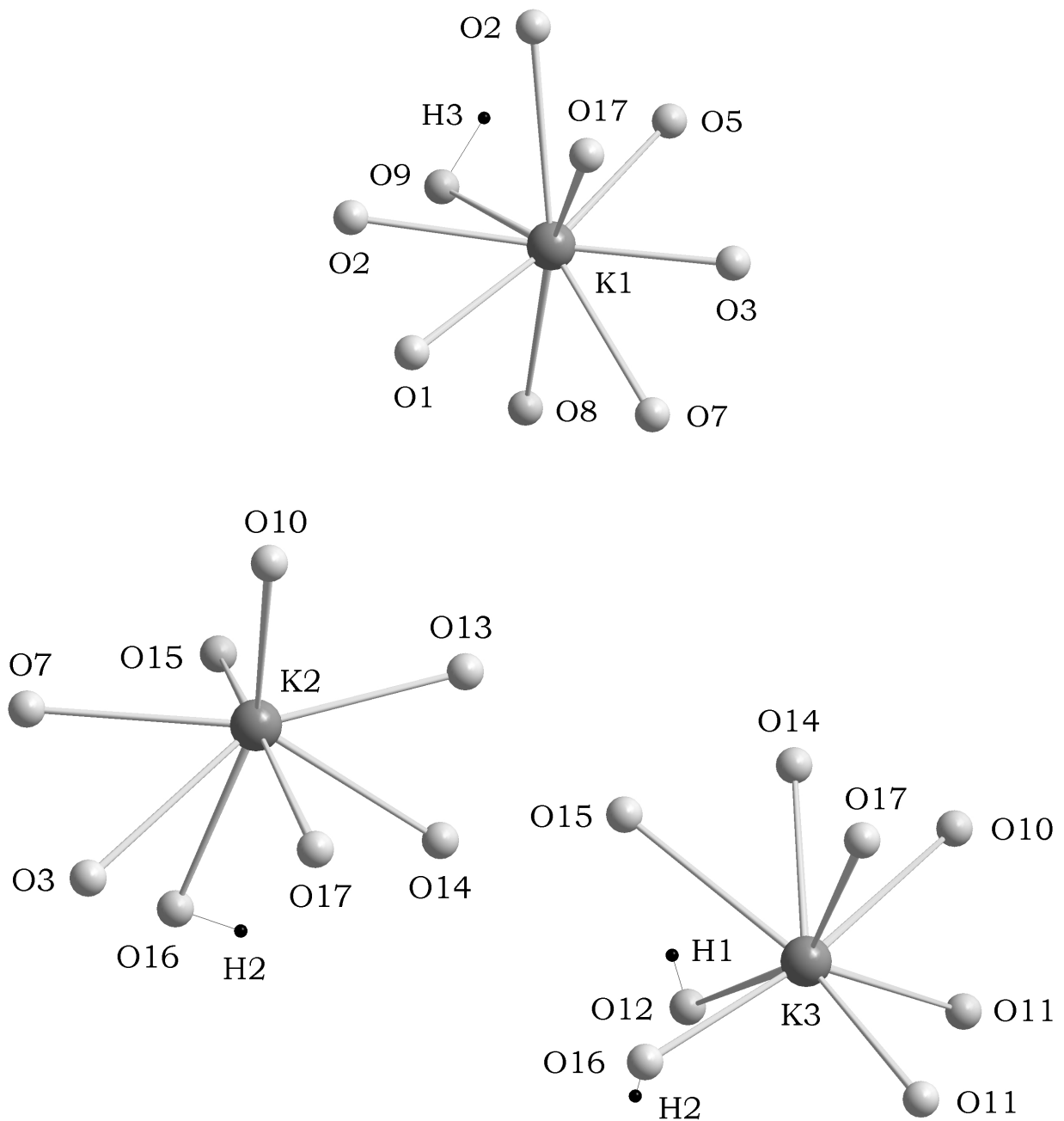


Abb. 4.43: Umgebung der Kaliumatome durch Sauerstoff- bzw. OH-Funktionen in der Kristallstruktur von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ .



#### 4.4.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  (100 mg KBr; 1 mg Substanz) wurde im Bereich von  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auswertung erfolgte im Bereich  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit Literaturdaten aus den Reihen der Borate, Phosphate und Borophosphate. Abb. 4.44 zeigt das gemessene FT-IR-Spektrum, Tab. 4.22 enthält die im gemessenen Spektrum vorhandenen Bandenlagen im Vergleich mit in der Literatur angegebenen Werten.

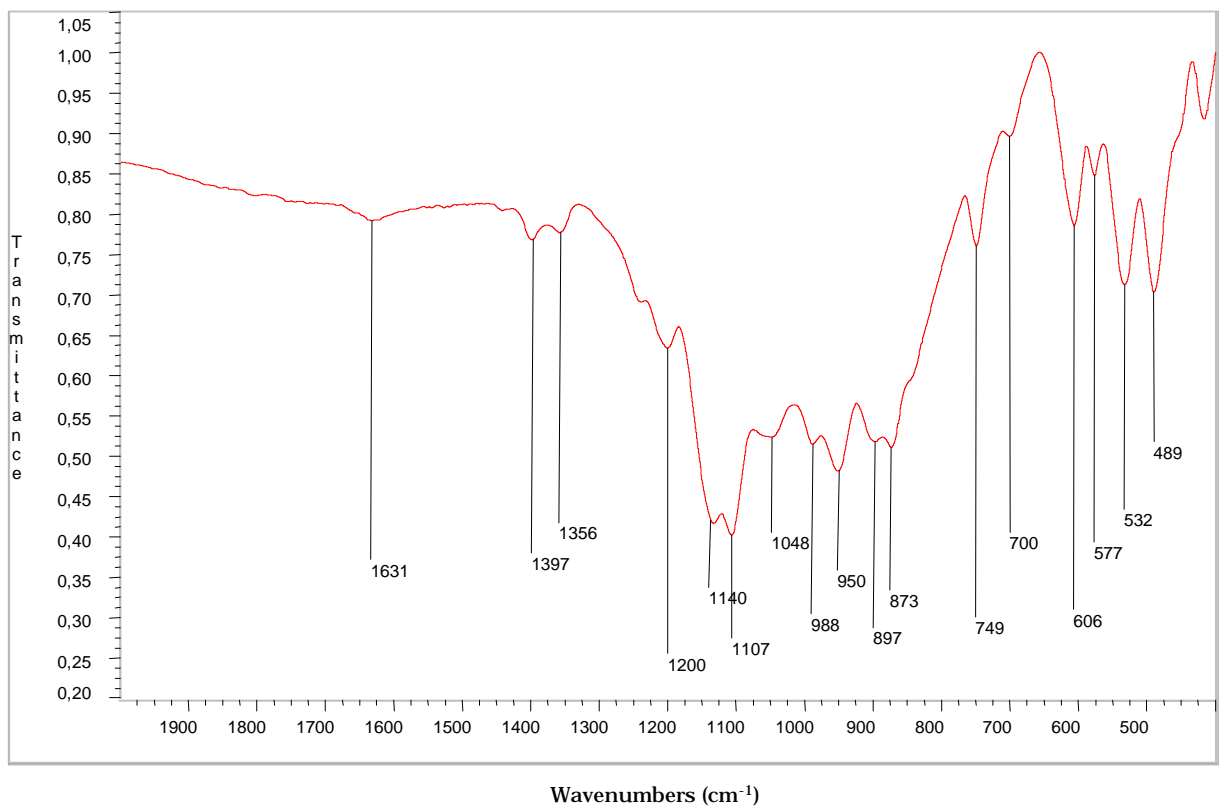


Abb. 4.44: Infrarot-Spektrum von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ ; KBr-Preßling

Die in der Kristallstruktur von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  enthaltenen Hydrogenphosphat-Baugruppen werden durch eine  $\nu(P=O)$ -Schwingung bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [94]:  $1240 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_2[BP_2O_7(OH)]$  [87]:  $1217 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine  $\nu_2(P-OH)$ -Schwingung bei  $873 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [96]:  $870 - 850 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Li_3[B_3PO_6(OH)_3]$  [52]:  $883 \text{ cm}^{-1}$ ) belegt. Weitere Normalschwingungen der Phosphat-Tetraeder  $\nu_3(PO_4)$  bei  $1107 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [52]:  $1103 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(PO_4)$  bei  $532 \text{ cm}^{-1}$  (Phosphate [95]:  $600-520 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Li_3[B_3PO_6(OH)_3]$  [52]:

548  $\text{cm}^{-1}$ ) sind ebenfalls im Infrarot-Spektrum zu erkennen. Die Verknüpfung der Borat- und Phosphat-Tetraeder, die über gemeinsame Tetraederecken erfolgt, wird durch die Bande  $\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$  bei 1048  $\text{cm}^{-1}$  (Literatur [98]: 1060 - 1015  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]: 1060  $\text{cm}^{-1}$ ) bestätigt. Die Gegenwart von Borat-Gruppen ist durch die Normalschwingung  $\nu_3(\text{BO}_4)$  bei 950  $\text{cm}^{-1}$  (Literatur [44] : 1040 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]: 939  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(\text{BO}_4)$  bei 606  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  [97]: 630  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$  [52]: 611  $\text{cm}^{-1}$ ) charakterisiert.

Tab. 4.22: Zuordnung der Banden des Infrarotspektrums von  $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ .

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Referenz	Referenzsubstanz
1200	$\nu(\text{P=O})$	1240 - 1180 1217	Literatur [94] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
1107	$\nu_3(\text{PO}_4)$	1080 1103	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1048	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$ - Schwingung	1060 - 1015 1060	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
950	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900 939	Literatur [44] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
873	$\nu_2(\text{P-OH})$	870 - 850 883	Literatur [96] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]
606	$\nu_4(\text{BO}_4)$	630 611	$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97] $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [52]
532	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 548	Phosphate [95] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]

#### 4.4.5 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Hierzu wurden 32.8 mg Substanz eingesetzt. Die maximale Temperatur betrug 1100 °C, die Aufheiz- und Abkühlrate jeweils 5 K/min. Als Probengefäße dienen offene Korund-Tiegel, als Referenzsubstanz Kaolin. Abb. 4.45 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs. Der erste endotherme Effekt bei 416.8 °C (Onset 392.6 °C) und der zweite endotherme Effekt bei 501 °C sind mit einem Gewichtsverlust von 4.53% verbunden und entsprechen der Zersetzung von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  unter Abgabe von drei Molekülen Wasser pro Formeleinheit (berechneter Gewichtsverlust: 4.49%).

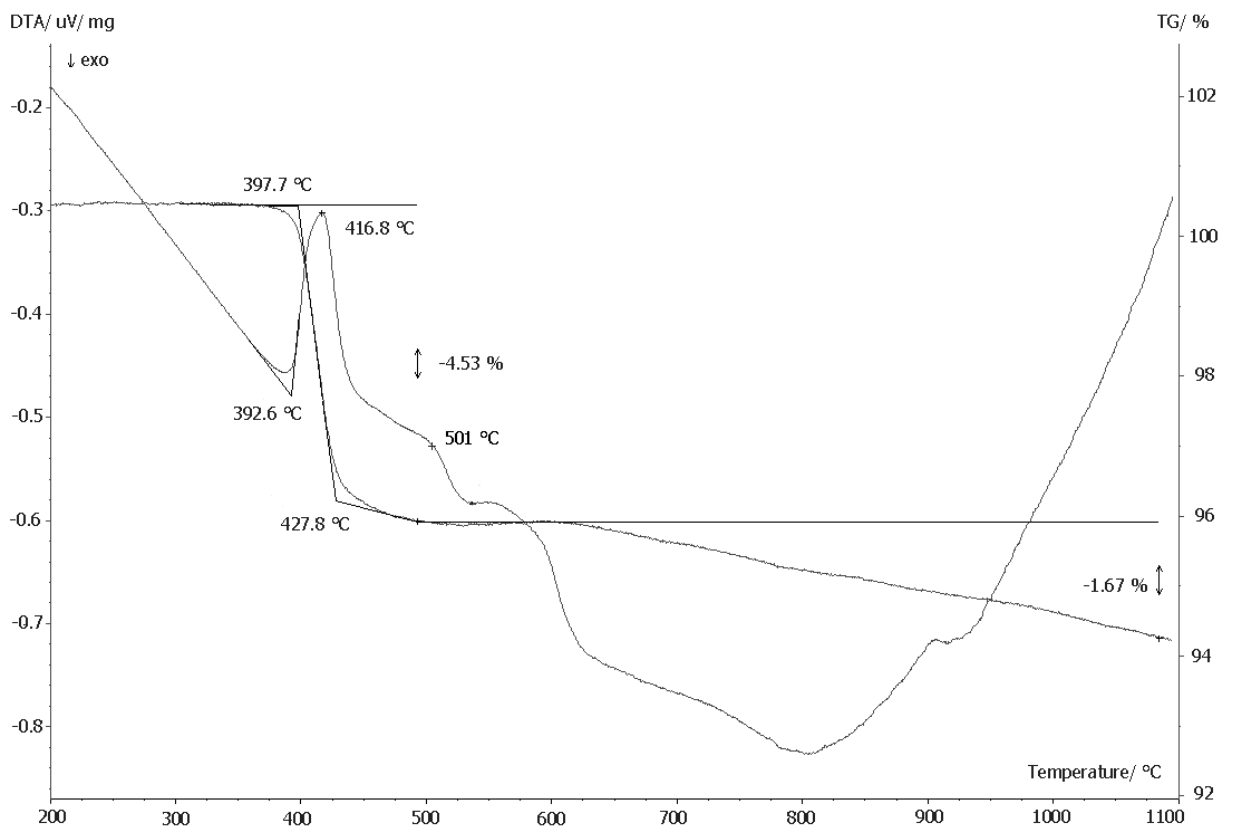


Abb. 4.45: DTA-TG-Diagramm von  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$ ; Aufheizkurve bis 1100 °C. Weitere Erläuterungen im Text.

Nach Abschluß der DTA-Messung wurde von dem blauen, glasartig aussehenden Tiegelinhalt ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Dieses zeigte jedoch keine diskreten Reflexe. Das Röntgenpulverdiagramm der abgekühlten Probe nach einer zusätzlichen DTA-Messung bis 550 °C zeigte nur ein breites Maximum mit Schwerpunkt bei etwa 30° (2 $\theta$ ) und wies darauf hin, daß  $K_6Cu_2[B_4P_8O_{28}(OH)_6]$  nach Freisetzung der Wassermoleküle die kristalline Fernordnung verliert (Abb. 4.46). Der Massenverlust von 1.67% im Temperaturbereich (620 - 1100 °C) bleibt noch ungeklärt (vgl. auch Kap. 4.3.5).

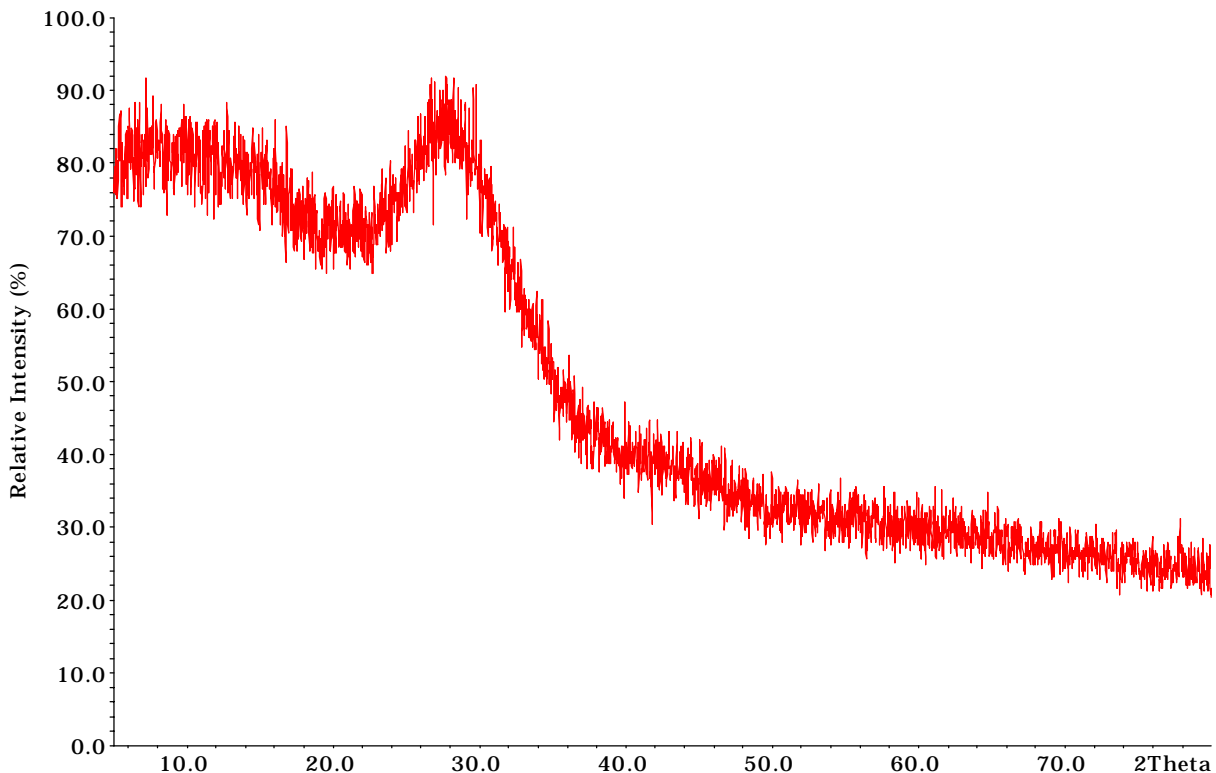


Abb. 4.46: Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach DTA-Untersuchung bis 550 °C zeigt das Vorliegen von amorpher Substanz.  $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

## 4.5 $M^I M^{II} (H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot yH_2O$

Verbindungen der Summenformel  $M^I M^{II} (H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot yH_2O$  ( $M^I$ : Li, Na, K;  $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2) konnten für ein breites Spektrum von Übergangsmetallkationen mit unterschiedlichen Alkalimetallkationen erhalten werden. Sie sind strukturell durch ein gemeinsames Borophosphat-Teilgerüst charakterisiert, können aber Unterschiede in der Kationenkoordination und damit einhergehend im Koordinations- und Kristallwassergehalt (Parameter  $x$  und  $y$ ) aufweisen, so daß nicht alle Vertreter im strengen Sinne isotyp zueinander sind (siehe Kristallstrukturbeschreibung Kap. 4.5.3).

### 4.5.1 Darstellung

Die Synthesen von  $M^I M^{II} (H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot yH_2O$  ( $M^I$ : Li, Na, K;  $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2) wurden unter milden hydrothermalen Bedingungen sowohl in Glasampullen als auch in Teflonautoklaven durchgeführt. Die Synthesetemperaturen lagen zwischen 120 und 170 °C, die Reaktionszeiten betragen ca. 2 Wochen. In Tab. 4.23 sind die Einwaagen der Edukte und die Bedingungen der Synthesen aufgeführt. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Bei den meisten Synthesen wurden röntgenographisch phasenreine Produkte erhalten (siehe Abb. 4.48, Abb. 4.49, Abb. 4.51). Bei den Synthesen der zueinander isotypen Verbindungen  $LiM^{II}(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  ( $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni) trat  $BPO_4$  jedoch als Nebenprodukt auf.

$LiZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  (farblos) und  $LiCu(H_2O)[BP_2O_8] \cdot 2H_2O$  (türkis) wurden unter den angegebenen Synthesebedingungen phasenrein in Form farbloser verzerrter hexagonaler Trapezoeder mit Kantenlängen bis zu 0.6 mm erhalten (z.B. Abb. 4.47),  $NaFe(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  (hellgrau-violett),  $NaNi(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  (gelbgrün),  $NaZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  (farblos) und  $KFe(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$  (hellgrau-violett) bilden hexagonale Bipyramiden mit Kantenlängen bis zu 0.5 mm aus (Abb. 4.50). Die Synthesen von  $NaNi(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  mit Edukt-Verhältnissen von 1 : 1 : 8 und 1 : 2 : 7 (Gesamtstoffmenge 7.7 mmol) in Glasampullen führten zu phasenreinen Reaktionsprodukten in Form abgestumpfter hexagonaler Bipyramiden (Abb. 4.52).

Tab. 4.23: Eingesetzte Edukte und Bedingungen zur Synthese der Verbindungen  $M^I M^{II}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $M^I$ : Li, Na, K;  $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2).

Verbindung	Einwaage [g]			Synthesebedingungen *
	Molares Verhältnis			
	ZnO	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
LiZn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]·H <sub>2</sub> O	0.63 1	13.22 1	14.29 8	FG 60%, 5.5 - 6 ml 85%-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , pH 1- 1.5 Teflonautoklaven, 170 °C
	M <sup>II</sup> Cl <sub>2</sub> ·zH <sub>2</sub> O <sup>#</sup>	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	LiH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
LiMn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]·H <sub>2</sub> O	2.5 2	1.3 1	5.6 7	FG 50%, 6 ml 18%-HCl, pH 1.5, Teflon- autoklaven, 170 °C
LiFe(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3.06 2	1.3 1	5.6 7	FG 50%, 6 ml 18%-HCl, pH 1.5, Teflon- autoklaven, 170 °C
LiCo(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]·H <sub>2</sub> O	2.0 2	1.3 1	5.6 7	FG 50%, 6 ml 18%-HCl, pH 1.5, Teflon- autoklaven, 170 °C
LiNi(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> [BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3.66 2	1.3 1	5.6 7	FG 40%, 5.5 ml 18%- HCl, pH 1.5, Teflon- autoklaven, 170 °C
LiCu(H <sub>2</sub> O)[BP <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1.31 1	1.3 1	6.4 8	FG 50%, 2-2.5 ml 37%- HCl, pH 1-1.5, Teflon- autoklaven, 160 °C

\* FG: Füllungsgrad

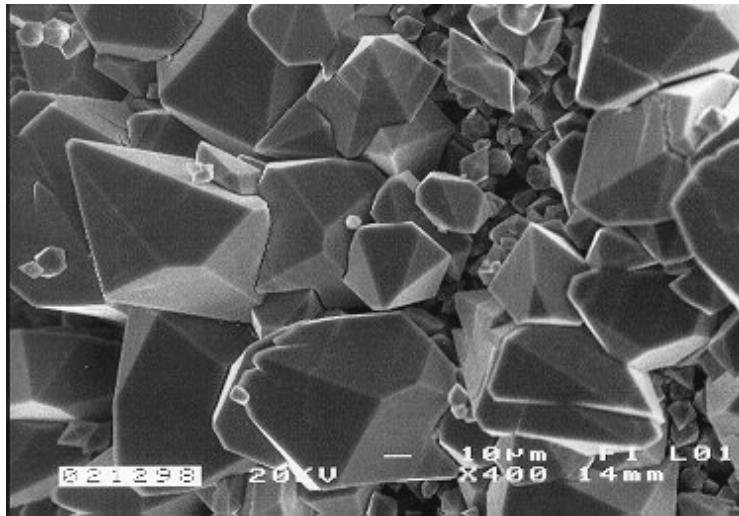
<sup>#</sup> Eingesetzte Edukte : MnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O

Fortsetzung Tab. 4.23: Eingesetzte Edukte und Bedingungen zur Synthese der Verbindungen  $M^I M^{II} (H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot y H_2O$  ( $M^I$ : Li, Na, K;  $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2).

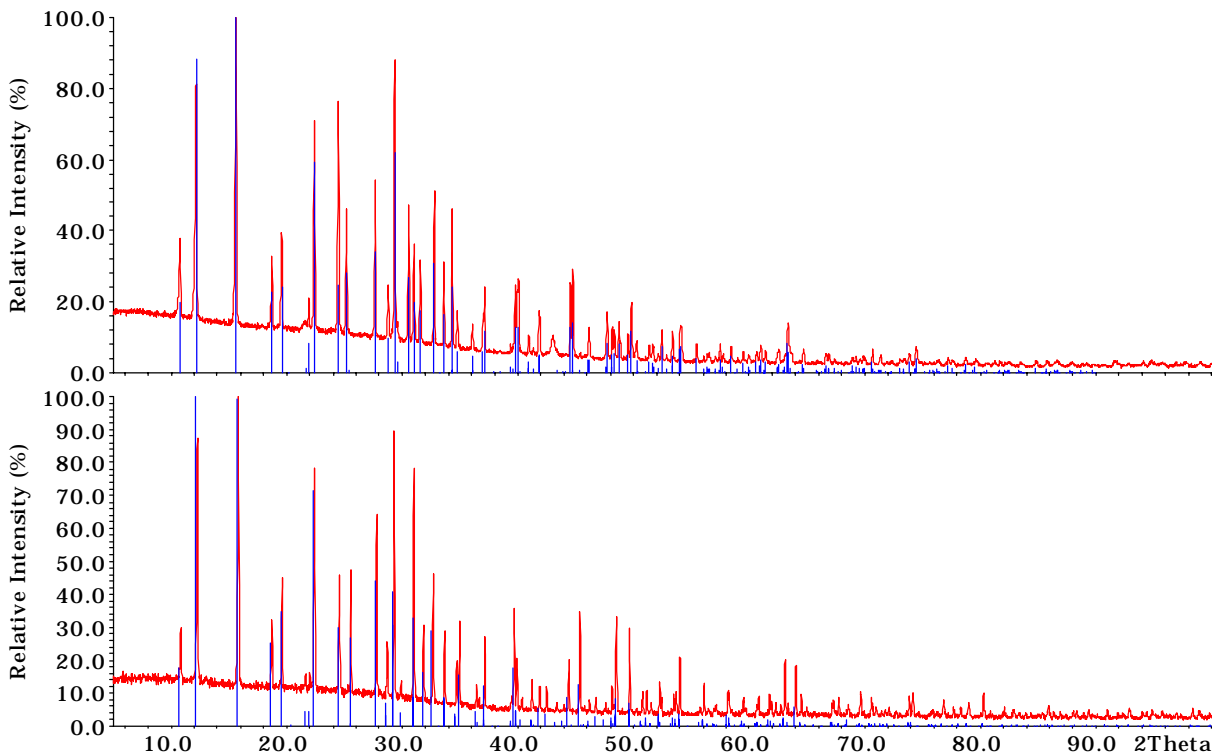
Verbindung	Einwaage [g]			Synthesebedingungen *
	Molares Verhältnis			
	$M^{II}Cl_2 \cdot zH_2O^\#$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	
$NaFe(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$	0.31	0.29	0.96	FG 50%, 18%-HCl
	2	1	7	1.5 ml, pH 1, Glasampullen, 120 °C
$NaNi(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$	0.37	0.29	0.96	FG 50%, 18%-HCl
	2	1	7	1.5 ml, pH 1, Glasampullen, 120 °C
$NaZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$	1.05	1.46	4.83	FG 50%, 37%-HCl
	2	1	7	5 ml, pH 1, Teflonautoklaven, 120 °C
	$M^{II}Cl_2 \cdot zH_2O^\#$	$K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	$K_2HPO_4$	
$KFe(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$	0.15	0.12	0.47	FG 25%, 1.5 ml 9%-HCl,
Molares Verhältnis	2	1	7	pH 0.5 - 1, Glasampullen, 120 °C

\* FG: Füllungsgrad

# Eingesetzte Edukte :  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnCl_2$



**Abb. 4.47:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Darstellung durch Hydrothermal-Synthese bei 170 °C; zu erkennen ist der verzerrt hexagonal-trapezoedrische Habitus der Kristalle.



**Abb. 4.48:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (oben) und  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (unten) verglichen mit den aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagrammen.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.



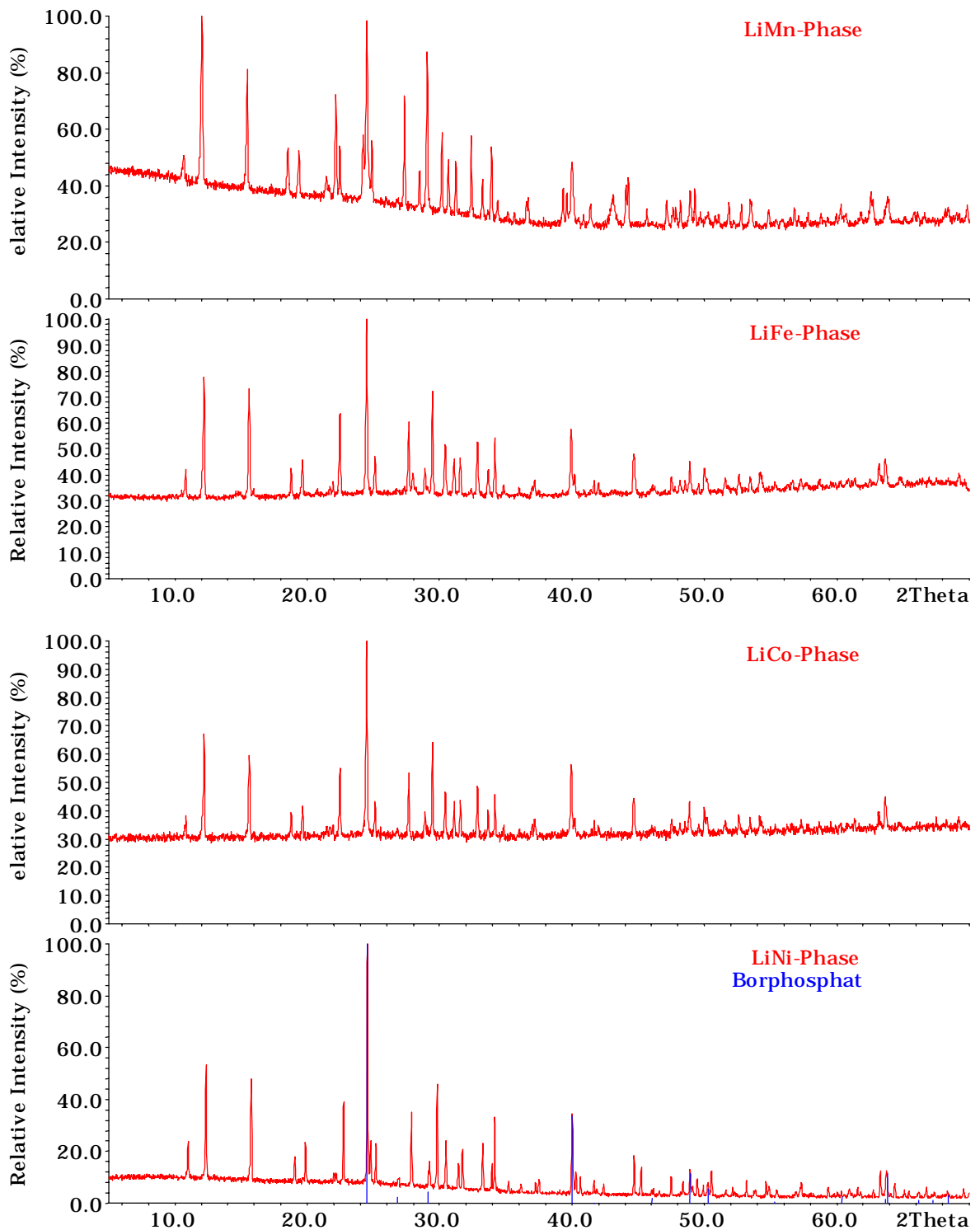


Abb. 4.49: Die Röntgenpulverdiffraktogramme der isotypen Verbindungen  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni). Das aus Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm von  $\text{BPO}_4$  ist dem Diffraktogramm der Ni-Verbindung unterlegt.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

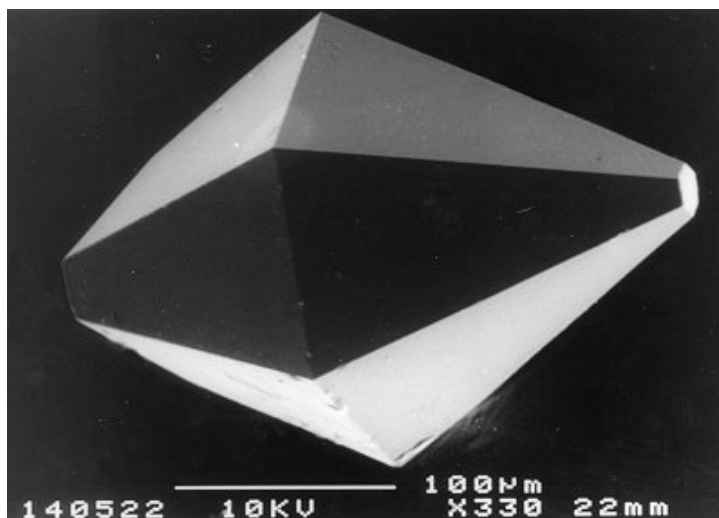


Abb. 4.50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Darstellung durch hydrothermale Synthese in Glasampullen bei  $120^\circ\text{C}$ ; zu erkennen ist der abgestumpft hexagonal-bipyramidale Habitus.

Alle Reaktionsprodukte wurden analytisch mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse, Anregungsspannung 15 - 20 kV) und der Atomabsorptionsspektrometrie charakterisiert. Die Untersuchungen führten zu molaren Verhältnissen von Alkalimetall : Übergangsmetall : Bor : Phosphor = 1 : 1 : 1 : 2.

#### 4.5.2 Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstrukturen von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  wurden anhand von Einkristalldaten bestimmt. Zur strukturellen Charakterisierung von  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni) wurden Rietveld-Verfeinerungen von Pulverdaten herangezogen.

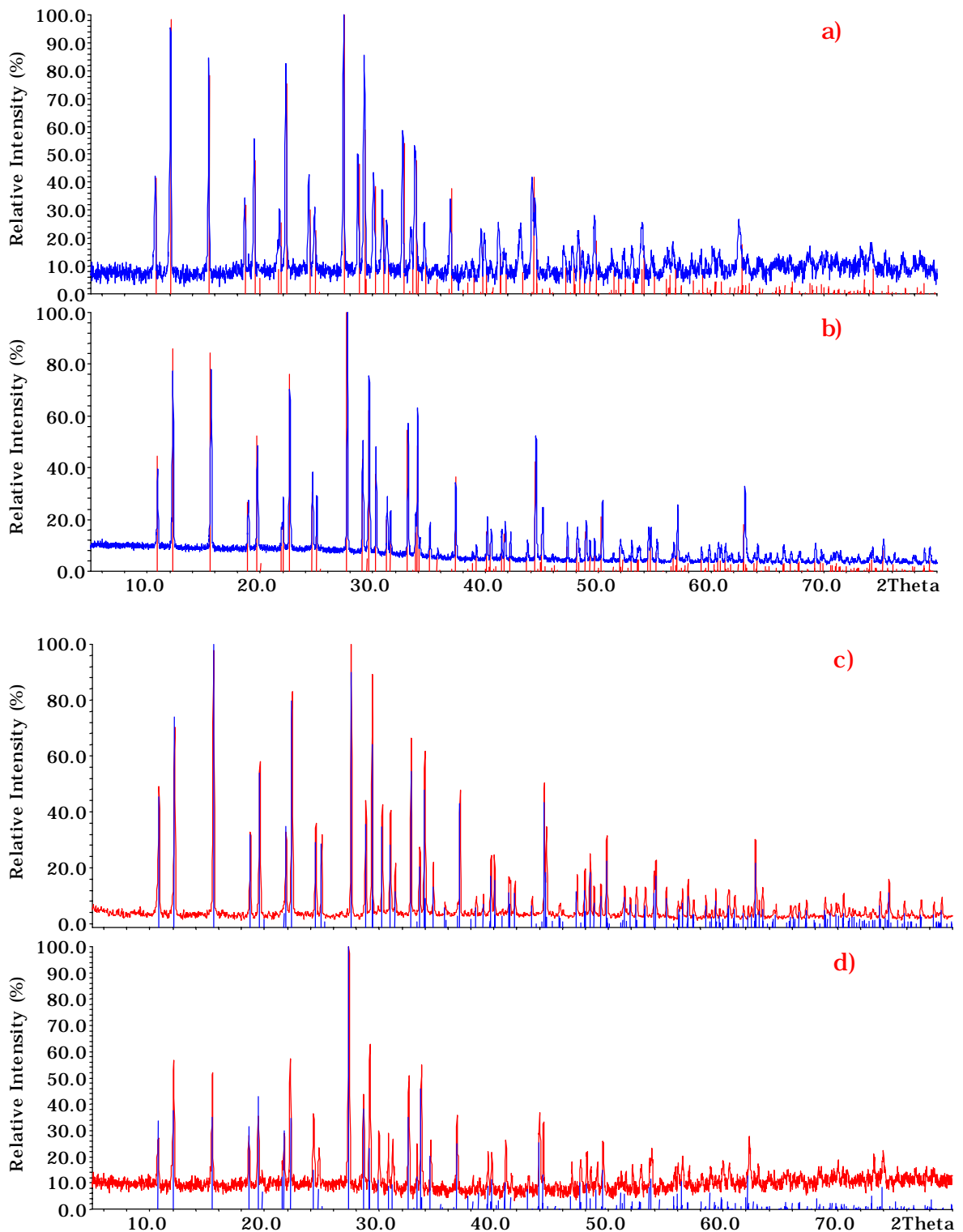


Abb. 4.51: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (b),  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (c) und  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (d). Die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme sind unterlegt.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

#### 4.5.2.1 Einkristall-Strukturbestimmung

Über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung) wurden zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle ausgewählt. Alle Filmaufnahmen zeigten das Reflexmuster eines primitiven hexagonalen Gitters mit vergleichbarem Intensitätenverlauf und legten damit Isotypie nahe. Als Interferenzkriterium wurde Reflexe ( $000l$ ) nur vorhanden für  $l=6n$  beobachtet, so daß die Raumgruppen  $P6_1$  bzw.  $P6_5$  und  $P6_122$  bzw.  $P6_522$  angezeigt waren. Die Gitterparameter wurden jeweils an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4 bzw. PHILIPS PW1100) aus mindestens 25 zentrierten Reflexen nach dem Least-Squares-Verfahren bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden in den meisten Fällen die Intensitäten der Reflexe innerhalb einer halben Ewaldkugel, zumindest aber eines symmetrieunabhängigen Segments im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen.

Die Ableitung der Kristallstrukturen gelang über Direkte Methoden. Die Verfeinerung der Atomparameter einschließlich der anisotropen Auslenkungsparameter über Least-Squares-Zyklen zeigte, daß in dieser Verbindungsfamilie strukturell zunächst zwei Untergruppen zu unterscheiden sind, die in der Raumgruppe differieren. Während die Strukturen der Na- und K-Verbindungen ( $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) problemlos in der höhersymmetrischen Raumgruppe  $P6_122$  zu verfeinern waren, gelang die Optimierung der Strukturen der Li-Verbindungen ( $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in dieser Raumgruppe nur für das Gerüst der B-, P- und O-Atome, während bei der Positionierung der Kationen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle Probleme auftreten. Durch den Übergang in die niedrigersymmetrische Raumgruppe  $P6_1$  ließen sich hingegen die Positionen aller Atome ohne Auffälligkeiten zur Konvergenz verfeinern. Die Unterschiede im Feinbau der Struktur betreffen damit im wesentlichen die Kationen und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Teilstruktur. Allerdings treten auch innerhalb dieser beiden durch die Raumgruppensymmetrie unterschiedenen Familien noch weitere Differenzierungen in den Kationenkoordinationen auf. Der Strukturtyp kann, gegeben durch die Anpassungsmöglichkeiten der Parameter, offensichtlich sehr flexibel auf die Koordinationsbedürfnisse der Kationen reagieren.

#### 4.5.2.1.1 $P6_1$ -Familie: $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

In den Kristallstrukturen der zur Familie mit Raumgruppe  $P6_1$  gehörenden Verbindungen  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kommt es durch größere Unterschiede in den Lageparametern der Übergangsmetallkationen und der O-Atome der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle zu einer Änderung der Koordinationszahl am Übergangsmetall (siehe Strukturbeschreibung Kap. 4.5.3). Die Angaben zur Datensammlung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  finden sich in den Tab. 4.26 und Tab. 4.30.

#### 4.5.2.1.2 $P6_122$ -Familie : $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Ni, Fe, Zn) und $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Bei der Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Tab. 4.35) fiel insbesondere der hohe äquivalente Auslenkungsparameter der Sauerstofflage  $\text{O}_{6\text{H}_2\text{O}}$  von 0.099 (vgl. auch Tab. 4.36) auf. Dieser konnte auf eine fehlerhafte Strukturbestimmung, verursacht durch eine Verzwilligung hinweisen. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden daher mehrere Kristalle lichtmikroskopisch untersucht.

Hierzu wurde ein Polarisationsmikroskop Jenapol Interphako Universal verwendet. Die Einkristalle (abgestumpfte hexagonale Biyramiden, 20 - 100  $\mu\text{m}$ , Abb. 4.52) wurden im einfachen Durchlicht und unter gekreuzten Polarisatoren mit den Objektiven 25x, 50x und HT 100 in Immersionsflüssigkeit (Brechungsindex 1.567) betrachtet. Die Beobachtungen unter gekreuzten Polarisatoren bestätigten das Vorliegen von nicht verwachsenen Einkristallen. Bei konoskopischen Beobachtungen wurde das Interferenzbild eines Kristalls (senkrecht zur optischen Achse) mit übergelegtem Gipsplättchen „Rot 1.Ordnung“ aufgenommen (Abb. 4.53). Dieses konoskopische Interferenzbild ist für einen optisch einachsigen positiven Kristall charakteristisch [111].

Zur weiteren Klärung des Sachverhalts wurde auf dem Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4) eine Tieftemperatur-Untersuchung an einem Kristall bei 198 K durchgeführt. Hierzu wurden die Intensitäten der Reflexe innerhalb einer halben Ewaldkugel im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen. Nach der Strukturverfeinerung

der Tieftemperaturdaten betrug der äquivalente Auslenkungsparameter der Sauerstoffposition ( $O6_{H_2O}$ ) lediglich noch 0.0632 und lag damit signifikant unterhalb der entsprechenden Werte aus Raumtemperaturdaten. Damit kann der beobachtete Auslenkungsparameter als thermische Schwingung des Wassermoleküls ( $O6_{H_2O}$ ) interpretiert werden. Eine statistische Fehlordnung liegt damit nicht vor. Tab. 4.24 beinhaltet die Auslenkungsparameter für  $NaNi(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$  aus der Raum- und Tieftemperatur-Messung.

Die Angaben zur Datensammlung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten von  $NaNi(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$  für die Raumtemperatur-Messung sind in Tab. 4.34 aufgeführt. Die entsprechenden Daten für die Tieftemperatur-Messung und die der zu  $NaNi(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$  isotypen Verbindungen  $NaM^{II}(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$  ( $M^{II}$ : Fe, Zn) sind im Anhang (Kap. 8.1.1, 8.1.2 und 8.1.3) zusammengefaßt.

Tab. 4.24: Äquivalente und anisotrope Auslenkungsparameter von  $O6_{H_2O}$  in der Kristallstruktur von  $NaNi(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$  (Raum- und Tieftemperatur-Messung).

Auslenkungsparameter	Messung bei 298 K	Messung bei 198 K
$U_{\text{äqui}}$	0.099(3)	0.063(1)
$U_{11}$	0.051(3)	0.039(2)
$U_{22}$	0.072(4)	0.051(3)
$U_{33}$	0.182(8)	0.103(4)
$U_{23}$	0.062(5)	0.037(3)
$U_{13}$	0.031(3)	0.019(2)
$U_{12}$	0.036(2)	0.026(1)

In der Kristallstruktur von  $KFe(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$  hingegen liegt eine Fehlordnung der Sauerstoffposition  $O6_{H_2O}$  auf der speziellen Lage  $(x, x, \frac{1}{6})$  vor. Nach der Strukturverfeinerung ergibt sich eine statistische Besetzung dieser Lage zur Hälfte bei einem Temperaturfaktor von 0.13. Dieser ist mit den bekannten Werten für die Sauerstofflagen  $O6_{H_2O}$  (Kanalwasser) vergleichbar. Die Besetzung der Kanalwasser-Lage  $O6_{H_2O}$  wurde weiterhin durch DTA-TG-Untersuchungen bestätigt (siehe Kap. 4.6.6). Die Angaben zur Datensammlung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten von  $KFe(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$  finden sich in Tab. 4.38.

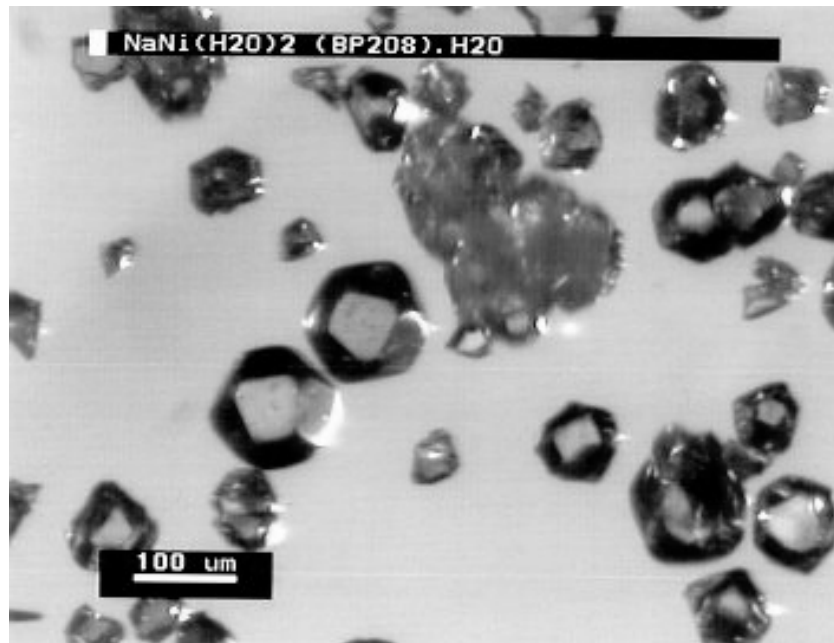


Abb. 4.52: Lichtmikroskopische Aufnahme: Einkristalle und Kristall-Aggregate von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; zu erkennen ist der abgestumpft hexagonal bipyramidale Habitus.



Abb. 4.53:  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Konoskopisches Interferenzbild mit übergelegtem Gipsplättchen „Rot 1.Ordnung“ eines optisch einachsig positiven Kristalls.

#### 4.5.2.2 Rietveld-Verfeinerung

Die Gitterkonstanten- bzw. Strukturverfeinerungen der isotypen Verbindungen  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni) wurden mit der Rietveld-Methode durchgeführt. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden die Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80$  bzw.  $100^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  und einer Aufnahmedauer von 15 s/Schritt gemessen (siehe Kap. 3.3.1).

Die Gitterkonstanten der isotypen Verbindung wurden zunächst anhand der Röntgenpulverdaten aus den d-Werten von 25 Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert [112]. Als Startwerte für das zur Verfeinerung verwendete Strukturmodell wurden die durch Einkristall-Strukturbestimmung ermittelten Werte der Atomlagen von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt (Kap. 4.5.3.2). Zunächst wurden basierend auf diesem Strukturmodell über eine Lorentz-Quadrat-Funktion und entsprechend abgeschätztem Untergrund theoretische Pulverdiagramme erzeugt, welche anschließend auf der Grundlage der jeweiligen Datensätze der gemessenen Diffraktogramme optimiert und verfeinert wurden. Die Verfeinerung erfolgte in zwei Schritten: Zuerst wurden Lage und Form der Reflexe bestimmende Parameter, d.h. die Gitterkonstanten, der Skalierungsfaktor, der  $2\theta$ -Nullpunkt, der Asymmetrieparameter, die Halbwertsbreiten, und der Untergrund sukzessive verfeinert (Profilverfeinerung). Das Profil wurde über eine Pseudo-Voigt (pV) Funktion angepaßt. Im zweiten Schritt wurden die Atomparameter verfeinert, durch die die Integralintensitäten und damit die Reflexhöhen der einzelnen Reflexe bestimmt werden (Strukturverfeinerung). Die Optimierung der freigegebenen Parameter erfolgte über Least-Squares-Zyklen, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten erreicht wurde. Tab. 4.25 enthält die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung der isotypen Verbindungen  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni). Die relativ schlechten Gütefaktoren der Rietveld-Verfeinerung der Mn-, Fe- und Co-haltigen Proben sind auf die ungünstigen Verhältnisse Untergrund/Intensität zurückzuführen. Die Verfeinerungen bestätigten jedoch die grundsätzliche Richtigkeit des Strukturmodells. Atomkoordinaten und Datensätze der jeweiligen Verbindung finden sich im Anhang (Kap.



8). Abb. 4.54 zeigt das beobachtete und berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm sowie das Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{LiNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Tab. 4.25: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der isotypen Verbindungen  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni).

$\text{M}^{\text{II}}$	Mn	Fe	Co	Ni
a [pm]	956.3	944.6	940.9	934.5
c [pm]	1582.5	1573.6	1572.7	1577.0
VEZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1253.3	1216.0	1205.8	1192.7
Meßbereich	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Meßpunkte	4751	3750	3750	4751
Parameterzahl	76	75	75	76
$R_p$	5.24	2.07	2.03	6.42
$R_{\text{wp}}$	7.47	2.61	2.59	8.3 1
$R_{\text{exp}}$	2.79	2.43	1.68	7.02
$R_{\text{Bragg}}$	18.13	10.78	16.65	12.08
$R_F$	12.73	11.31	16.72	9.64
S, Goodness-of-Fit	2.68	1.07	1.55	1.18
D-wD	0.21	1.45	1.40	1.39
Anteil [Wt-%]	71	61	64	67
$\text{BPO}_4$ [Wt-%]	29	39	36	33

### 4.5.3 Kristallstrukturbeschreibung

#### 4.5.3.1 Anionenteilstruktur

Die Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2) sind durch einen eindimensional-unendlichen Anionenteilverband charakterisiert, der allen Strukturvarianten dieser Familie gemeinsam ist. Durch Kondensation von Phosphat- und Borat-Tetraedern über gemeinsame Ecken werden Tetraederbänder  $\frac{1}{\infty}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$  gebildet, die sich um  $6_1$ -Schraubenachsen zu Helices anordnen (Abb. 4.55). Die helicalen Bänder sind aus Tetraeder-Viererringen aufgebaut, in denen  $\text{BO}_4$ - und

$\text{PO}_4$ -Tetraeder alternieren. Jedes Borat-Tetraeder gehört zugleich dem entlang eines Bandes benachbarten Tetraeder-Viererring an, so daß alle Sauerstoffatome der  $\text{BO}_4$ -Baugruppen an Brückenfunktionen zu  $\text{PO}_4$ -Tetraedern beteiligt sind. Mit je zwei terminalen Sauerstoffatomen besetzen die Phosphat-Baugruppen die Ränder der Bänder.

Die Bindungslängen in den  $\text{BO}_4$ -Baugruppen zeigen mit 145.8 - 148.8 pm gute Übereinstimmung mit den bekannten Werten in der Kristallstruktur von Borax [88] von 143.9 - 150.0 pm und  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] von 141.4 - 151.6 pm. Die Bindungswinkel innerhalb der Borat-Tetraeder haben eine Spannbreite von 102.4 - 114.5°. Vergleichbare Bindungswinkel liegen in der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] mit 104.6 - 116.7° vor (vgl. auch Tab. 4.29, Tab. 4.33, Tab. 4.37 und Tab. 4.41).

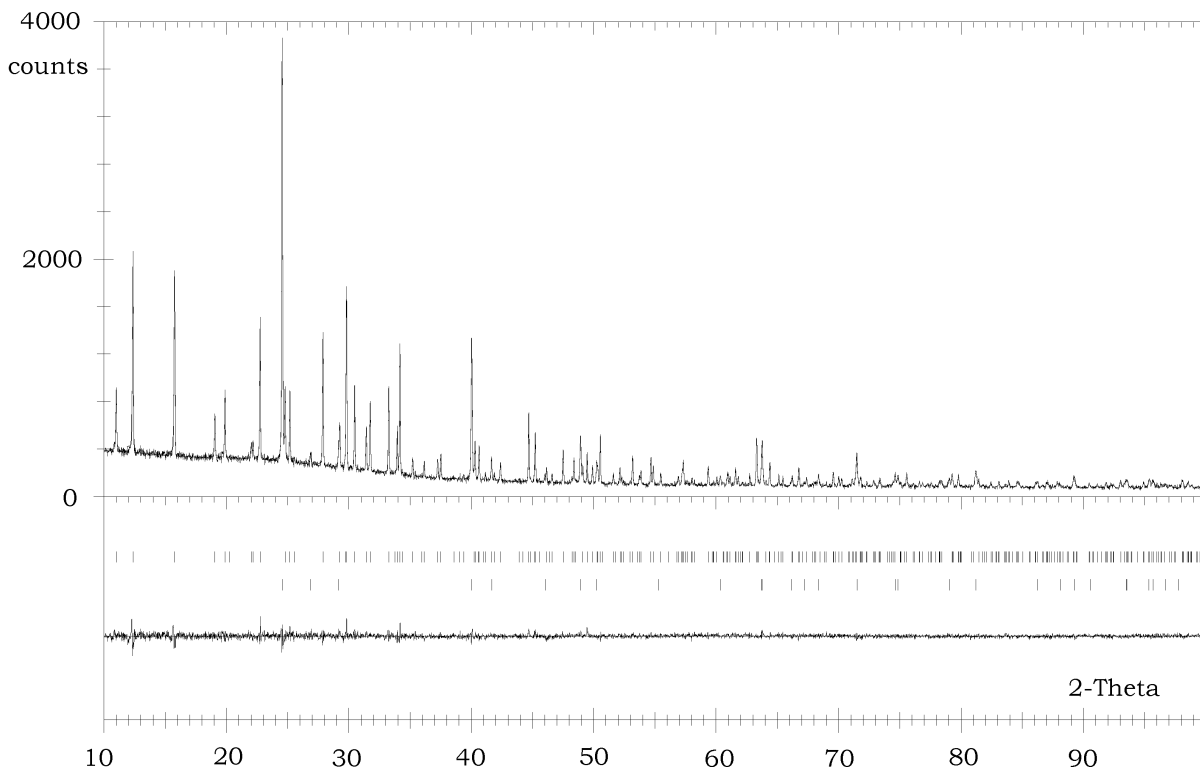


Abb. 4.54: Beobachtetes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil (unten) der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{LiNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Erlaubte Positionen der Reflexe aus zwei Phasen sind durch senkrechte Striche (Mitte) gekennzeichnet.  $\text{BPO}_4$  liegt als Nebenphase vor (Mitte, 2. Reihe).  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

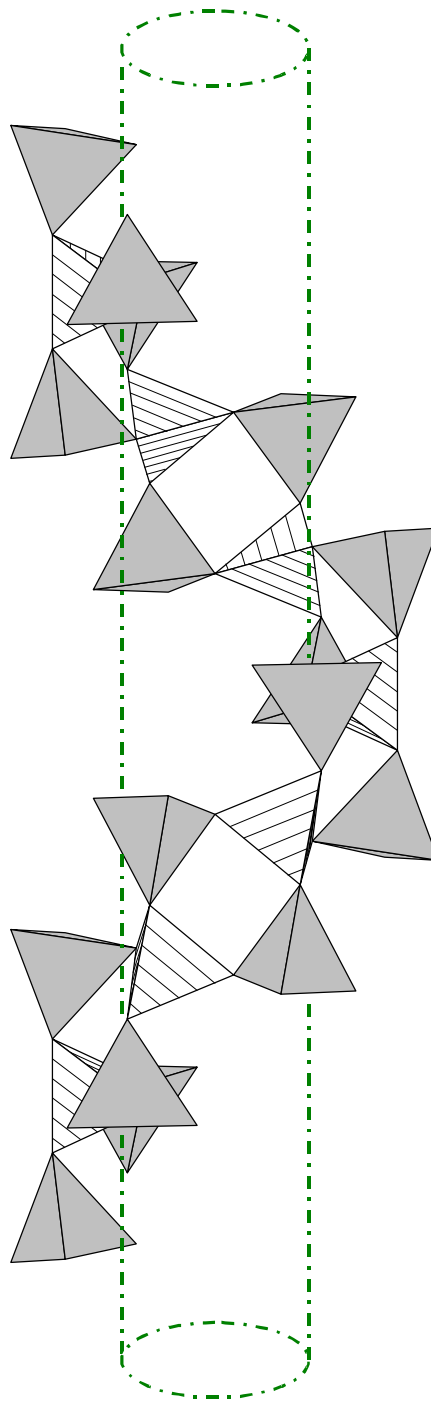


Abb. 4.55: Spiralförmiger Anionenteilverband  ${}^1_{\infty}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$  in den Kristallstrukturen von  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{I}}$ : Li, Na, K;  $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder.

Tab. 4.26: Kristallographische Daten von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_1$ (Nr. 169)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 946.9(2)$ $c = 1566.7(2)$
Zahl der Reflexe	34
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1216.5(4)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.630
Kristallfarbe	farblos
Kristallabmessungen [mm]	0.55 x 0.40 x 0.40
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.475
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-22 \leq l \leq 22$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	13473
Zahl der unabhängigen Reflexe	2359
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	2356
$R_{\text{int}}$	0.0319
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-97 [P4]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL97 [P4]
Zahl der freien Parameter	145
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.245
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0307$ , $wR2=0.0852$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0307$ , $wR2=0.0852$
Restelektrondichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.776 / -0.993

Tab. 4.27: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}$
Li	6a	0.242(3)	0.140(2)	0.442(1)	0.073(3)
Zn	6a	0.09876(4)	0.55154(5)	0.54099(3)	0.0134(1)
B	6a	0.3034(4)	0.1505(4)	0.0416(3)	0.0124(6)
P1	6a	0.2197(1)	0.3870(1)	0.03872(6)	0.0103(1)
P2	6a	0.3862 (1)	0.2166(1)	0.21118(5)	0.0103(1)
O1	6a	0.0696(3)	0.3845(4)	0.0045(2)	0.0175(5)
O2	6a	0.1459(4)	0.5170(3)	0.4174 (4)	0.0185(5)
O3	6a	0.1885(8)	0.1045(7)	0.5630(3)	0.059(1)
O4	6a	0.1920(3)	0.2123(3)	0.0223(3)	0.0139(5)
O5	6a	0.2136(3)	0.1925(3)	0.2282(1)	0.0146(5)
O6	6a	0.2374(3)	0.4159(3)	0.1372(1)	0.0124(4)
O7	6a	0.3761(4)	0.0606(3)	0.2441(2)	0.0185(5)
O8	6a	0.3784(3)	0.5158(3)	0.0000(1)	0.0173(5)
O9	6a	0.4162(3)	0.2364(3)	0.1128(1)	0.0128(4)
O10	6a	0.4733(4)	0.1858(4)	0.4153(2)	0.0297 (7)
O11	6a	0.7127(4)	0.1956(4)	0.0082(2)	0.0269(7)

Die Abstände P-O stimmen sowohl mit den Werten in Phosphaten [89] [58] als auch in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52] überein. Die Werte für die Abstände der terminalen Sauerstoffatome zu Phosphor liegen mit 149.9 - 152.2 pm (Tab. 4.29) im Bereich der entsprechenden Abstände in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52] von 149.0 - 151.2 pm. Die Abstände der verbrückenden Sauerstoffatome zu Phosphor (154.9 - 156.7 pm) korrespondieren mit den üblichen Werten in Borophosphaten wie z.B.  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  von 156 - 159 pm. Gleiches gilt für die Bindungswinkel B-O-P an den verbrückenden Sauerstoffatomen, die mit 127.8 - 131.2 ° mit Werten in Borophosphaten wie z.B.  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87] (122.2 - 143.5 °) vergleichbar sind (vgl. auch  $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$  Kap. 4.2.3: 130.3 - 133.9 °).

Tab. 4.28: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Zn	0.0141(2)	0.0138(2)	0.0125(2)	-0.0020(1)	-0.0002(2)	0.0070(1)
B	0.014(1)	0.013(1)	0.010(1)	-0.003(1)	-0.000(1)	0.008(1)
P1	0.0111(3)	0.0110(3)	0.0092(3)	0.0008(3)	0.0010(3)	0.0058(3)
P2	0.0112(3)	0.0113(3)	0.0094(3)	-0.0016(3)	-0.0008(3)	0.0063(3)
O1	0.020(1)	0.024(1)	0.014(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.015(1)
O2	0.027(1)	0.018(1)	0.012(1)	-0.002(1)	0.006(1)	0.011(1)
O3	0.096(4)	0.060(3)	0.044(3)	0.005(2)	0.001(2)	0.055(3)
O4	0.015(1)	0.013(1)	0.015(1)	-0.0030(8)	-0.0037(8)	0.0082(9)
O5	0.013(1)	0.014(1)	0.018(1)	0.0038(8)	0.0031(8)	0.0077(9)
O6	0.015(1)	0.012(1)	0.009(1)	0.0005(8)	0.0009(8)	0.0067(9)
O7	0.028(1)	0.020(1)	0.019(3)	0.003(1)	0.003(1)	0.020(1)
O8	0.016(1)	0.016(1)	0.015(1)	0.0017(9)	0.004(1)	0.005(1)
O9	0.013(1)	0.015(1)	0.009(1)	-0.0009(9)	0.0000(8)	0.006(1)
O10	0.032(2)	0.031(2)	0.034(2)	-0.011(1)	-0.012(1)	0.021(1)
O11	0.023(1)	0.022(1)	0.026(1)	0.008(1)	-0.006(1)	0.005(1)

#### 4.5.3.2 $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

In der Kristallstruktur von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden die Lithium-Kationen verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen O7 der Phosphat-Tetraeder und der Wassermoleküle ( $\text{O3}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{O10}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) umgeben. Die Li-O-Abstände von 195.3 - 204.6 pm und die Bindungswinkel von 88.8 - 140.1° entsprechen bekannten Werten in  $\alpha\text{-LiZnPO}_4$  [113] (189.1 - 202.4 pm; 97.6 - 130.0°) oder auch  $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [52] (195.8 - 202.0 pm; 91.5 - 136.3°). Über gemeinsame Ecken werden die  $\text{LiO}_4$ -Einheiten miteinander zu helicalen  $\text{LiO}_4$ -Tetraederketten verknüpft, die sich um die Borophosphat-Tetraederbänder winden. Dabei resultiert eine zweifache Helix  $\frac{1}{\infty} \{\text{Li}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-}\}$ , deren innerer Kanalrand mit einer Helix aus Wassermolekülen ( $\text{O3}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) gefüllt ist:  $\frac{1}{\infty} \{\text{Li}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-}\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (Abb. 4.56, rechts). Die Wassermoleküle bilden H-Brücken ausschließlich untereinander (innerhalb der  $\text{H}_2\text{O}$ -Helices) aus ( $\text{O3}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O3}_{\text{H}_2\text{O}}$ : 304 pm,  $\text{O3}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O3}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O3}_{\text{H}_2\text{O}}$ : 150°).

Tab. 4.29: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O4	147.2(5)	O4 - B - O5	103.1(3)	P2	- O2 <sub>term.</sub>	149.9(3)
	- O5	146.1(4)	O4 - B - O6	111.8(3)		- O5	155.7(3)
	- O6	147.0(5)	O4 - B - O9	113.6(3)		- O7	152.2(3)
	- O9	147.6(5)	O5 - B - O6	114.6(3)		- O9 <sub>term.</sub>	156.2(3)
			O5 - B - O9	111.8(3)			
			O6 - B - O9	102.4(3)			
P1	- O1 <sub>term.</sub>	150.9(3)	O1 - P1 - O4	105.5(2)	O2 - P2 - O5		111.6(2)
	- O4	156.1(3)	O1 - P1 - O6	111.8(2)	O2 - P2 - O7		115.3(2)
	- O6	156.1(3)	O1 - P1 - O8	114.8(2)	O2 - P2 - O9		106.2(2)
	- O8 <sub>term.</sub>	151.0(3)	O4 - P1 - O6	107.2(2)	O5 - P2 - O7		104.3(3)
			O4 - P1 - O8	111.2(2)	O5 - P2 - O9		107.5(2)
			O6 - P1 - O8	106.2(2)	O7 - P2 - O9		111.7(2)
Zn	- O1	205.0(3)	O1 - Zn - O2	92.7(1)	Li	- O3 <sub>H2O</sub>	195.3(2)
	- O2	205.0(3)	O1 - Zn - O7	98.2(1)		- O3 <sub>H2O</sub>	198.4(2)
	- O7	205.6(3)	O1 - Zn - O8	102.2(1)		- O7	204.2(2)
	- O8	205.1(3)	O1 - Zn - O10	178.9(1)		- O10 <sub>H2O</sub>	204.6(2)
	- O10 <sub>H2O</sub>	221.5(4)	O1 - Zn - O11	86.6(1)			
	- O11 <sub>H2O</sub>	234.1(3)	O2 - Zn - O7	100.9(1)	O3 - Li - O3		100.9(8)
			O2 - Zn - O8	160.1(1)	O3 - Li - O7		109.6(8)
B - O4 - P1		127.8°(2)	O2 - Zn - O10	87.0(1)	O3 - Li - O7		140.1(9)
B - O6 - P1		130.6°(2)	O2 - Zn - O11	80.3(1)	O3 - Li - O10		113.1(8)
B - O5 - P2		128.2°(2)	O7 - Zn - O8	90.0(1)	O3 - Li - O10		102.6(8)
B - O9 - P2		129.9°(2)	O7 - Zn - O10	80.9(1)	O7 - Li - O10		88.8(7)
			O7 - Zn - O11	175.0(1)			
O3: Kristallwasser			O8 - Zn - O10	78.4(1)			
innerhalb der $\frac{1}{\infty}$ -Kanäle			O8 - Zn - O11	87.5(1)			
O10, O11:			O10 - Zn - O11	94.3(1)			
Koordinationswasser							

Die Zink-Kationen werden oktaedrisch von je zwei Sauerstoffatomen benachbarter Borophosphat-Helices und zwei *cis*-ständigen H<sub>2</sub>O-Liganden (O10 und O11) umgeben (Abb. 4.57). Die Zink-Sauerstoff-Oktaeder sind dabei bezüglich der Bindungsabstände und -winkel verzerrt (Tab. 4.29). Über gemeinsame Sauerstoff-Funktionen O10<sub>H<sub>2</sub>O</sub> werden die Zink-Koordinationsoktaeder mit den helicalen LiO<sub>4</sub>-Tetraederketten verknüpft. Die vier Abstände zwischen den Zink- und den Sauerstoffatomen der Borophosphat-Bänder sind mit 205.1 - 205.6 pm sehr gleichmäßig und liegen im Bereich der bekannten Werte in Zink-Phosphaten wie z.B. Na<sub>4</sub>ZnP<sub>6</sub>O<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> [114] (206.6 - 212.0 pm). Die beiden langen Abstände Zn(II)-O10: 221.5 pm und Zn(II)-O11: 234.1 pm führen zu H<sub>2</sub>O-Molekülen. Die Anordnung der *cis*-ständigen H<sub>2</sub>O-Moleküle (O10, O11) an den Zink-Zentren führt zu weiteren, nur von H<sub>2</sub>O gebildeten Helices, die ebenfalls parallel zur hexagonalen c-Achse verlaufen (Abb. 4.58) und die Umhüllende des Borophosphat-Stranges bilden.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiZn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[BP<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] · H<sub>2</sub>O mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse ist in Abb. 4.58 gezeigt. Von den Eckpunkten der Zelle (6<sub>1</sub>-Schraubenachsen) ausgehend, entwickelt sich die Struktur radialschalig. Die O3<sub>H<sub>2</sub>O</sub>-Helix (Durchmesser ~310 pm), Li-Helix (Durchmesser ~399 pm), B-Helix (Durchmesser ~498 pm), P-Helix (Durchmesser ~637 pm) werden von den Koordinationswasser-Helices (Durchmesser O10<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 782 pm, Durchmesser O11<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 797 pm) und der Zink-Helix (Durchmesser ~ 946 pm) gefolgt bzw. umgeben. Über die Zink-Helices werden die benachbarten Borophosphat-Tetraederbänder miteinander zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft.



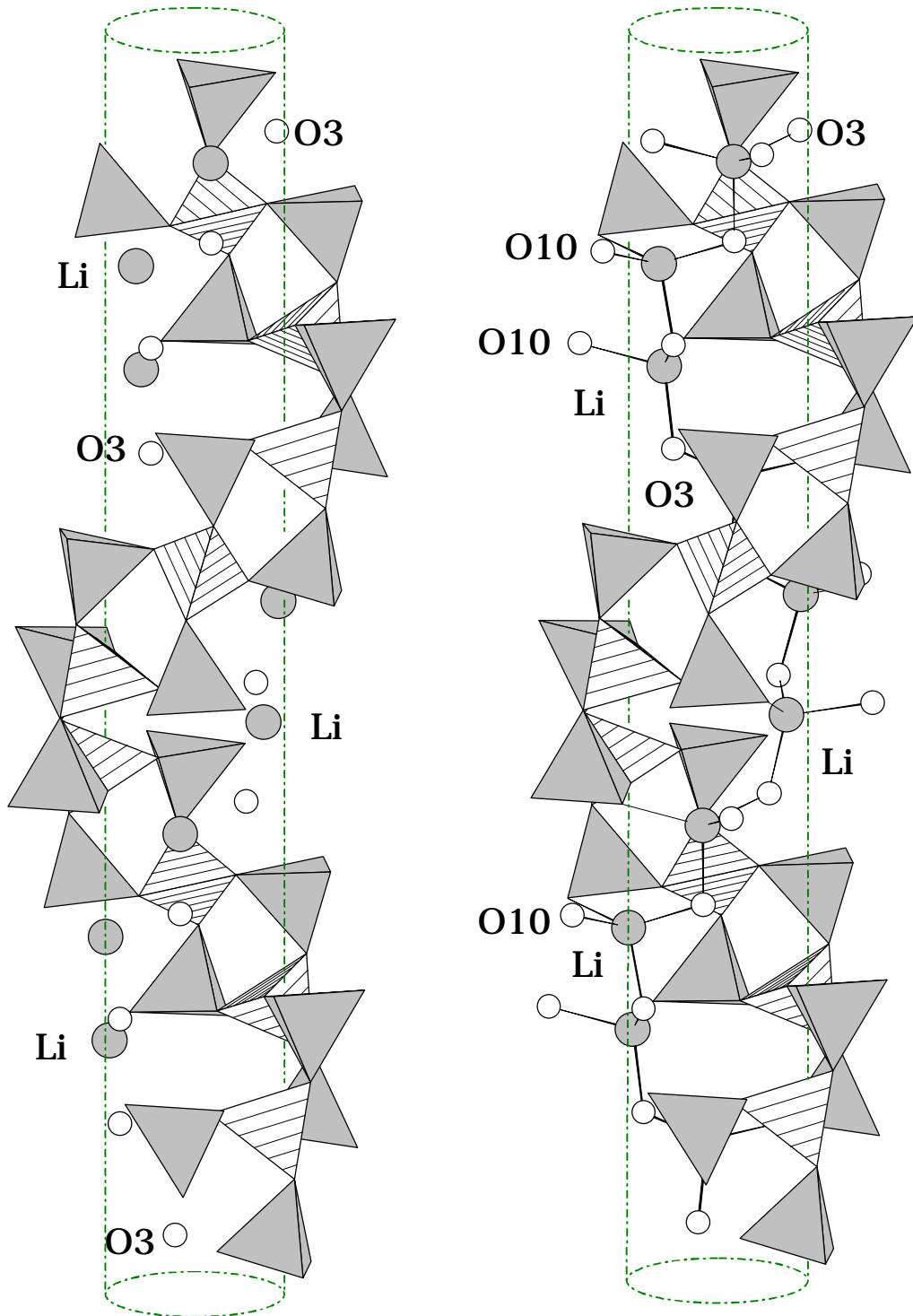


Abb. 4.56: Tetraederhelices  ${}^1_{\infty}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$  in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn) (links). Die Lithium-Kationen bilden gemeinsam mit den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen eine weitere Helix (rechts). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; graue Kreise:  $\text{Li}^+$ ; leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ .

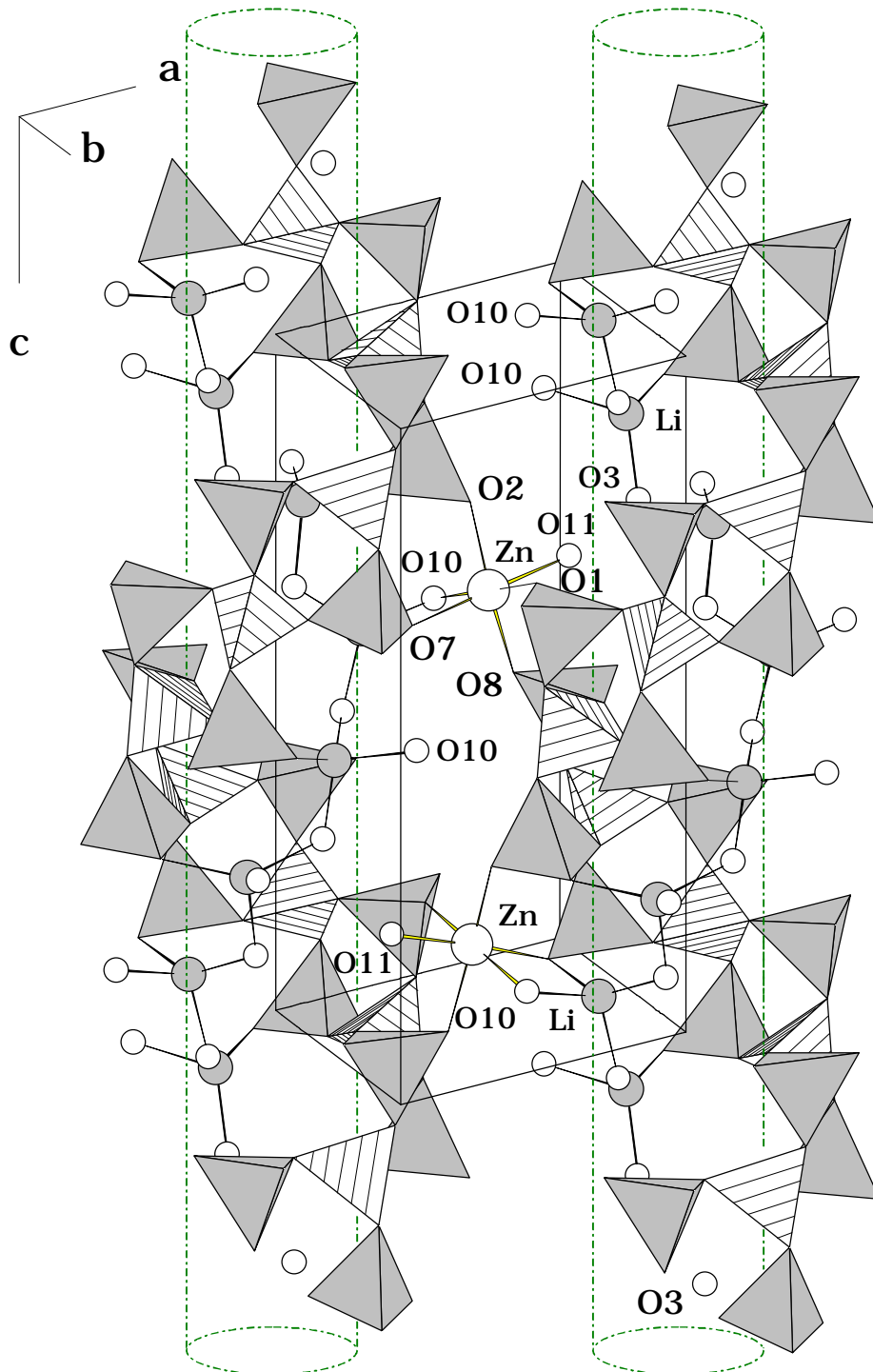


Abb. 4.57: Verknüpfung der Borophosphat-Helices in der Kristallstruktur von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Koordinationsoktaeder  $\text{Zn}(\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große leere Kreise:  $\text{Zn}^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ; graue Kreise:  $\text{Li}^+$ .

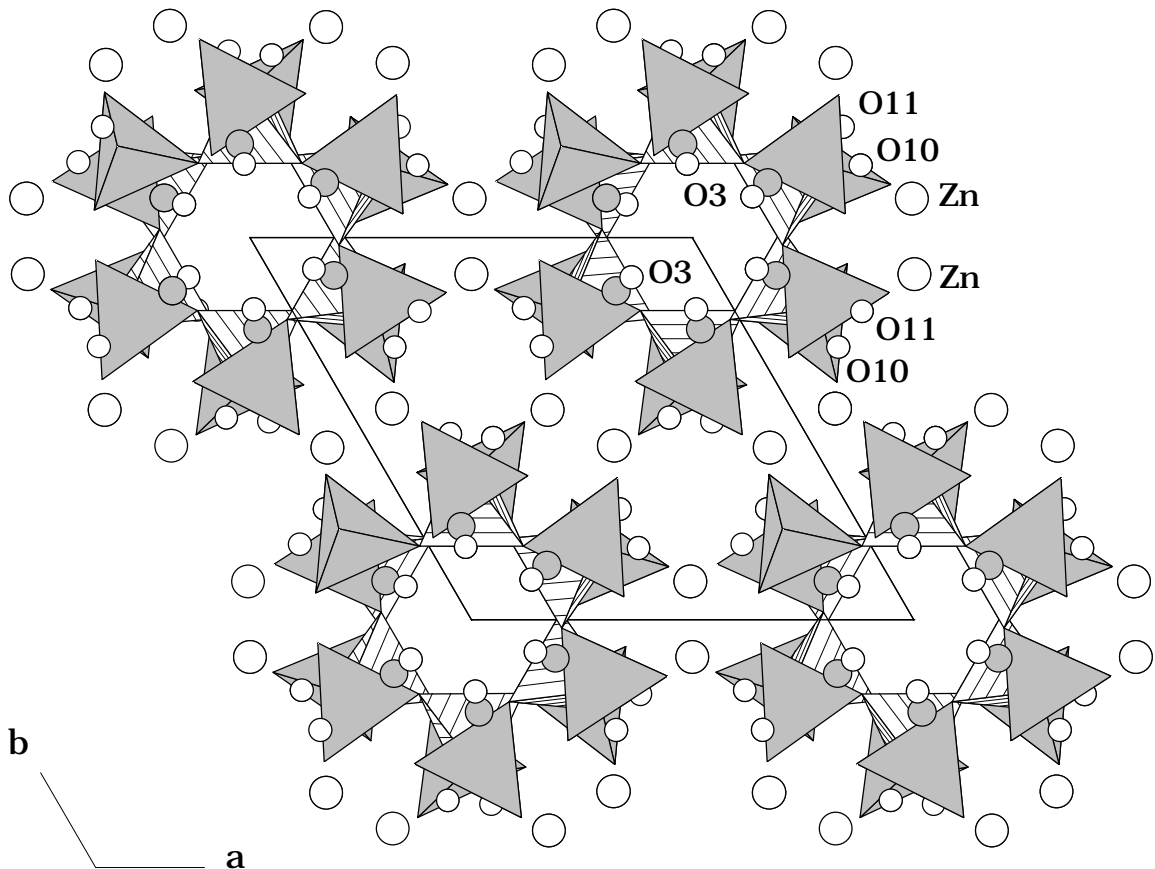


Abb. 4.58: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Große leere Kreise:  $\text{Zn}^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ; graue Kreise:  $\text{Li}^+$  (Darstellung ohne Berücksichtigung der relativen Höhe  $z$ ).

#### 4.5.3.3 $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

In der Kristallstruktur von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden die Lithium-Ionen ebenfalls verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Im Gegensatz zur Struktur von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird die Koordinationssphäre um die Lithium-Kationen von Sauerstoffatomen O1 der Phosphat-Tetraeder und den Wassermolekülen ( $\text{O}_{3_{\text{H}_2\text{O}}}$ ,  $\text{O}_{11_{\text{H}_2\text{O}}}$ ) gebildet (vgl. auch Tab. 4.29). Die  $\text{LiO}_4^-$ -Tetraeder sind mit Bindungswinkeln von  $95.8 - 134.8^\circ$  weniger verzerrt als die in  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Tab. 4.33).

Tab. 4.30: Kristallographische Daten von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_1$ (Nr. 169)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 952.0(4)$ $c = 1543.8(4)$
Zahl der Reflexe	60
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1211.7(4)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.630
Kristallfarbe	türkis
Kristallabmessungen [mm]	0.30 x 0.10 x 0.10
Diffraktometer	PHILIPS PW1100, updated by STOE MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	3.152
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 21$
Abtastung	$\omega/2\theta$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	7096
Zahl der unabhängigen Reflexe	1226
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1134
$R_{\text{int}}$	0.081
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-97 [P4]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL97 [P4]
Zahl der freien Parameter	145
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.244
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0290$ , $wR2=0.0761$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0361$ , $wR2=0.1015$
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.744 / -0.775

Tab. 4.31: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}$
Li	6a	-0.1198(18)	0.1282(16)	-0.0332(10)	0.027(3)
Cu	6a	0.11234(8)	0.56682(9)	0.54254(5)	0.00967(18)
B	6a	0.3039(7)	0.1587(7)	0.0439(5)	0.0080(10)
P1	6a	0.19658(17)	0.37511(17)	0.03889(10)	0.0061(3)
P2	6a	0.39101(17)	0.23589(16)	0.21519(10)	0.0062(3)
O1	6a	0.0333(5)	0.3501(6)	0.0090(3)	0.0117(8)
O2	6a	0.5156(6)	0.3988(5)	0.2525(3)	0.0119(8)
O3	6a	0.0991(9)	0.1897(11)	0.6753(4)	0.0415(18)
O4	6a	0.1829(5)	0.2065(5)	0.0250(3)	0.0095(8)
O5	6a	0.2168(5)	0.2030(5)	0.2330(3)	0.0098(8)
O6	6a	0.2233(5)	0.4142(5)	0.1377(3)	0.0085(8)
O7	6a	0.3993(6)	0.0922(5)	0.2508(3)	0.0128(8)
O8	6a	0.3440(5)	0.5073(5)	-0.0056(3)	0.0126(9)
O9	6a	0.4155(5)	0.2529(6)	0.1148(3)	0.0092(8)
O10	6a	0.4969(6)	0.2237(6)	0.4046(3)	0.0154(9)
O11	6a	0.6851(6)	0.1404(7)	-0.0136(4)	0.0251(12)

Die Kupfer(II)-Ionen werden in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide ( $\text{Cu}(\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})$ ) von je zwei Sauerstoff-Funktionen benachbarter Borophosphat-Helices und *einem*  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden (O10) umgeben. Im Gegensatz zu den Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen  $\text{LiM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Zn) gehören die Li-koordinierenden Wassermoleküle  $\text{O11}_{\text{H}_2\text{O}}$  nicht gleichzeitig der  $\text{Cu}^{2+}$ -Koordination (Abb. 4.59) an. Die Abstände Cu-O von 197.4 - 234.6 pm stimmen mit bekannten Werten für verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationspolyeder ( $\text{CuO}_5$ ) wie z.B. in  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  [117] (197.3 - 234.0 pm) überein. Die Cu(II)-Position liegt leicht oberhalb der  $[\text{CuO}_3(\text{H}_2\text{O})]$ -Basis in Richtung auf die axiale Sauerstoffposition O(7). Die O(7)-Cu-O-Bindungswinkel zwischen Spitze und  $[\text{CuO}_3(\text{H}_2\text{O})]$ -Basis zeigen mit  $87.6 - 96.6^\circ$  gute Übereinstimmung mit entsprechenden Werten in  $(\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$  [117]:  $79.6 - 104.4^\circ$ ).

Tab. 4.32: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Li	0.026(7)	0.019(6)	0.028(7)	-0.009(5)	0.001(5)	0.007(6)
Cu	0.0125(3)	0.0126(3)	0.0078(3)	-0.0028(3)	-0.0016(3)	0.0092(3)
B	0.009(2)	0.009(3)	0.007(2)	0.000(2)	0.003(2)	0.005(2)
P1	0.0065(6)	0.0064(6)	0.0065(6)	0.0008(5)	0.0011(5)	0.0040(5)
P2	0.007(1)	0.0064(5)	0.0058(5)	-0.0007(5)	-0.0011(5)	0.0036(5)
O1	0.012(2)	0.016(2)	0.013(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	0.011(2)
O2	0.013(2)	0.010(2)	0.009(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	0.004(2)
O3	0.043(4)	0.085(6)	0.017(3)	-0.007(3)	-0.007(3)	0.047(4)
O4	0.010(2)	0.008(2)	0.011(2)	-0.002(1)	-0.003(1)	0.004(2)
O5	0.005(2)	0.011(2)	0.015(2)	0.001(1)	0.002(1)	0.005(1)
O6	0.008(2)	0.006(2)	0.008(2)	0.003(2)	0.004(1)	0.001(1)
O7	0.018(2)	0.010(2)	0.015(2)	0.001(2)	-0.004(2)	0.01(2)
O8	0.010(2)	0.012(2)	0.011(2)	0.001(1)	0.006(2)	0.003(2)
O9	0.010(2)	0.012(2)	0.006(2)	-0.003(1)	-0.001(1)	0.006(2)
O10	0.019(2)	0.010(2)	0.017(2)	-0.002(2)	-0.08(2)	0.008(2)
O11	0.013(2)	0.025(3)	0.039(3)	0.009(2)	0.000(2)	0.010(2)

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse ist in Abb. 4.60 gezeigt. Die Durchmesser der Kristallwasser-Helices  $\text{O}3_{\text{H}_2\text{O}}$  innerhalb der  $\infty^1$ -Kanäle sowie der Li-, B-, P- und Koordinationswasser  $\text{O}11_{\text{H}_2\text{O}}$ -Helices sind den Werten in  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  vergleichbar (vgl. auch Abb. 4.58). Der Durchmesser der Koordinationswasser-Hülle  $\text{O}10_{\text{H}_2\text{O}}$  ist mit  $\sim 821 \text{ pm}$  etwas größer als in  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 782 \text{ pm}$ ). Die benachbarten Borophosphat-Tetraederbänder werden über die Kupfer-Sauerstoff-Polyeder zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft.

Tab. 4.33: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O4	146.3(7)	O4 - B - O5	102.6(4)	P2	- O2 <sub>term.</sub>	151.8(5)
	- O5	147.0(8)	O4 - B - O6	112.0(5)		- O5	155.1(5)
	- O6	146.3(8)	O4 - B - O9	113.5(5)		- O7 <sub>term.</sub>	151.3(4)
	- O9	147.7(8)	O5 - B - O6	114.5(5)		- O9	156.3(5)
			O5 - B - O9	111.9(5)			
			O6 - B - O9	102.7(4)			
P1	- O1 <sub>term.</sub>	152.2(4)	O1 - P1 - O4	104.1(3)	O2 - P2 - O5		110.5(3)
	- O4	156.0(4)	O1 - P1 - O6	111.4(2)	O2 - P2 - O7		114.7(3)
	- O6	156.1(4)	O1 - P1 - O8	116.5(3)	O2 - P2 - O9		105.7(3)
	- O8 <sub>term.</sub>	150.2(4)	O4 - P1 - O6	107.4(2)	O5 - P2 - O7		106.7(3)
			O4 - P1 - O8	111.2(3)	O5 - P2 - O9		106.6(3)
			O6 - P1 - O8	106.0(4)	O7 - P2 - O9		112.4(3)
Cu	- O1	197.8(5)	O1 - Cu - O2	87.3(2)	Li	- O1	198.3(2)
	- O2	197.2(5)	O1 - Cu - O7	96.6(2)		- O3 <sub>H2O</sub>	195.3(2)
	- O7	234.6(5)	O1 - Cu - O8	98.2(2)		- O3 <sub>H2O</sub>	198.6(2)
	- O8	197.4(5)	O1 - Cu - O10	175.6(2)		- O11 <sub>H2O</sub>	194.2(2)
	- O10 <sub>H2O</sub>	200.1(5)	O2 - Cu - O7	96.5(2)			
			O2 - Cu - O8	166.2(2)	O1 - Li - O3		134.8(7)
B - O4 - P1		128.2°(4)	O2 - Cu - O10	91.0(2)	O1 - Li - O3		112.8(7)
B - O6 - P1		128.1°(4)	O7 - Cu - O8	95.5(2)	O1 - Li - O11		95.8(6)
B - O5 - P2		128.7°(4)	O7 - Cu - O10	87.6(6)	O3 - Li - O3		99.7(7)
B - O9 - P2		130.4°(4)	O8 - Cu - O10	82.7(2)	O3 - Li - O11		100.7(7)
O3:	<i>Kristallwasser</i>				O3 - Li - O11		111.4(8)
	<i>innerhalb der <math>\frac{1}{\infty}</math>-Kanäle</i>						
O10:	<i>Koordinations-</i>						
	<i>wasser an Cu</i>						

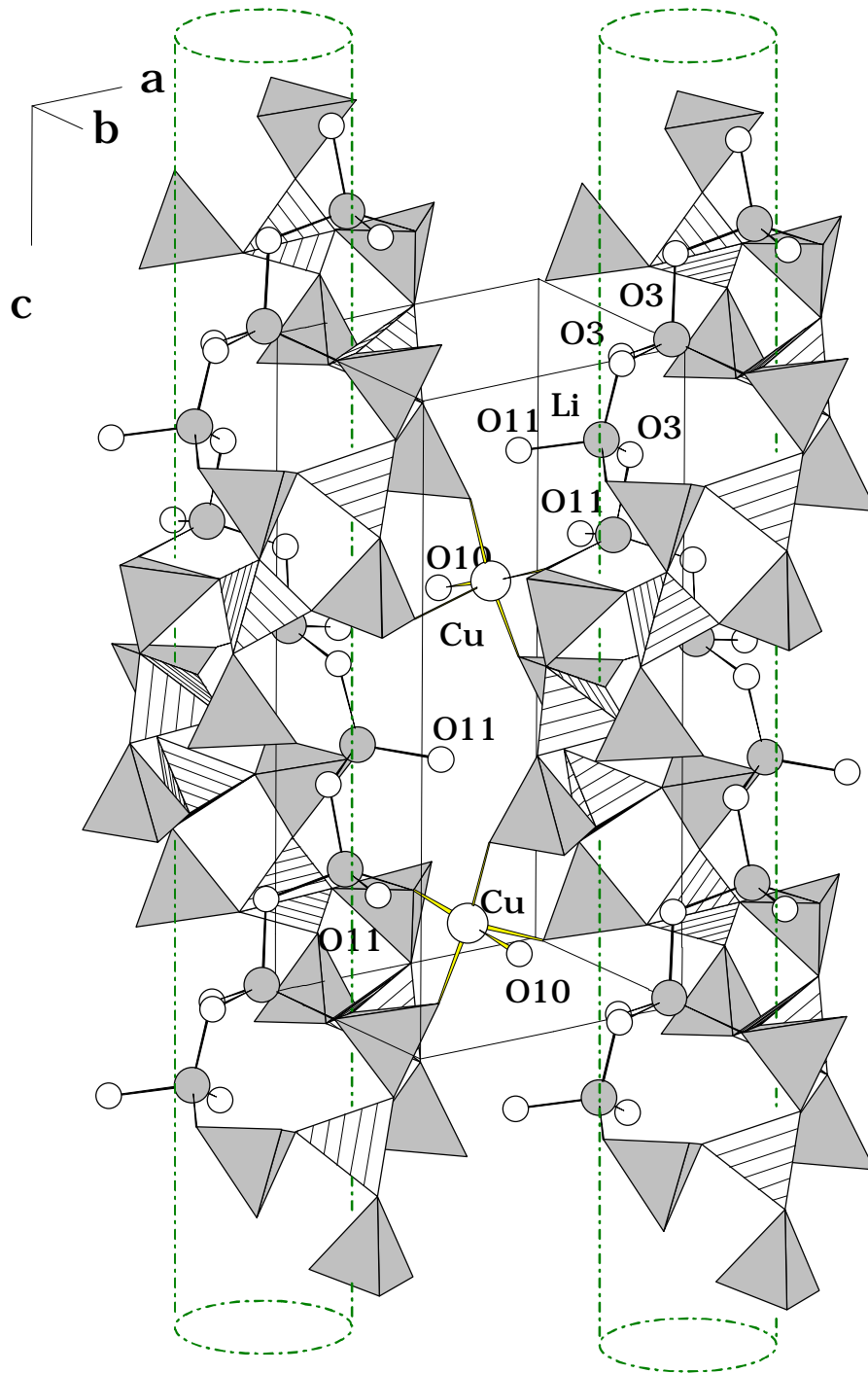


Abb. 4.59: Verknüpfung der Borophosphat-Helices in der Kristallstruktur von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Koordinationspolyeder  $\text{Cu}(\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große leere Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ; graue Kreise:  $\text{Li}^+$ .



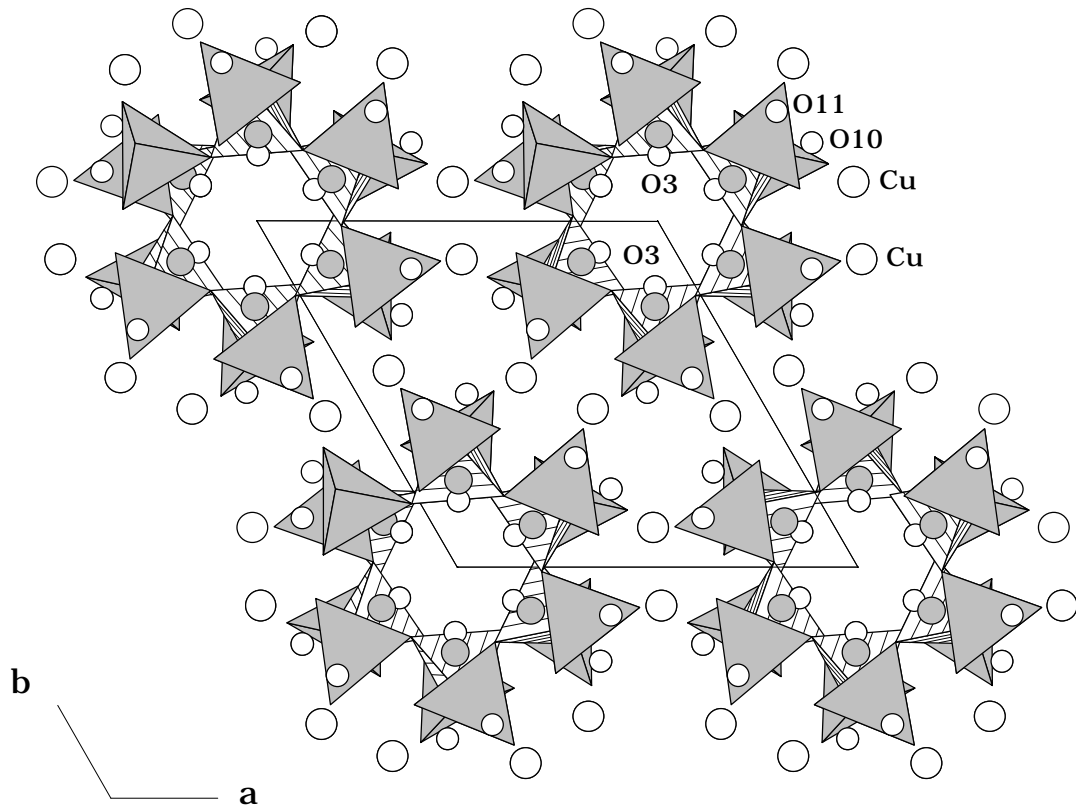


Abb. 4.60: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Große leere Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ; graue Kreise:  $\text{Li}^+$  (Darstellung ohne Berücksichtigung der relativen Höhe  $z$ ).

#### 4.5.3.4 $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Fe, Ni, Zn)

Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen  $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Fe, Ni, Zn) wird am Beispiel von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  beschrieben. In der Kristallstruktur von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden die freien Windungen der Borophosphat-Helix (Abb. 4.55) von Natrium-Ionen besetzt, die sechsfach von Sauerstoffspezies koordiniert werden. Dabei werden die  $\text{Na}^+$  durch zwei O5-Funktionen von Phosphat-Tetraedern aus zwei benachbarten Borophosphat-Helices fixiert und zusätzlich von vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen ( $\text{O2}_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben (Abb. 4.61 und Abb. 4.64).

Tab. 4.34: Kristallographischen Daten von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_1 22$ (Nr. 178)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 937.7(1)$ $c = 1584.8(1)$
Zahl der Reflexe	59
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1206.8(2)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.728
Kristallfarbe	gelb grün
Kristallabmessungen [mm]	0.35 x 0.15 x 0.15
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.919
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 1$ $-11 \leq k \leq 13$ $-22 \leq l \leq 22$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	8184
Zahl der unabhängigen Reflexe	1184
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1152
$R_{\text{int}}$	0.0388
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-97 [P4]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL97 [P4]
Zahl der freien Parameter	75
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.161
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0276$ , $wR2=0.0735$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0286$ , $wR2=0.0742$
Restelektrondichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.556 / -0.689

Tab. 4.35: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}$
Na	6b	0.1947(2)	0.3895(3)	0.2500	0.0495(7)
Ni	6b	0.55421(3)	0.10842(6)	0.2500	0.0125(1)
B	6b	0.8477(2)	0.6954(5)	0.2500	0.0106(7)
P	12c	0.39041(8)	0.17057(8)	0.41480(4)	0.0119(1)
O1	12c	0.2148(2)	0.0220(2)	0.4001(1)	0.0143(4)
O2	12c	0.2923(3)	0.4927(3)	0.1108(1)	0.0183(4)
O3	12c	0.3875(3)	0.3194(3)	0.3805(1)	0.0163(4)
O4	12c	0.4192(2)	0.1835(2)	0.5126(1)	0.0131(3)
O5	12c	0.6193(2)	0.1374(3)	0.1233(1)	0.0158(4)
O6	6a	0.1359(7)	0.0000	0.0000	0.099(3)

Tab. 4.36: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na	0.0603(1)	0.049(1)	0.036(1)	0.000	0.006(1)	0.0244(7)
Ni	0.0127(2)	0.0130(2)	0.0120(2)	0.000	0.0007(2)	0.0065(1)
B	0.011(1)	0.012(2)	0.009(1)	0.000	0.0001(1)	0.0057(8)
P	0.0128(3)	0.0119(3)	0.0105(3)	-0.0001(2)	0.0007(2)	0.0058(2)
O1	0.0144(9)	0.0093(8)	0.0167(9)	0.0002(7)	-0.0024(7)	0.0040(7)
O2	0.0157(9)	0.021(1)	0.0177(8)	-0.0023(8)	-0.0013(7)	0.0087(8)
O3	0.024(1)	0.0121(9)	0.0145(8)	0.0014(7)	0.0017(8)	0.0101(8)
O4	0.0127(8)	0.0164(9)	0.0086(7)	-0.0014(6)	0.0005(6)	0.0060(7)
O5	0.0148(9)	0.020(1)	0.0126(8)	0.0008(7)	0.0034(7)	0.0088(8)
O6	0.051(3)	0.072(4)	0.182(8)	0.062(5)	0.031(3)	0.036(2)

Tab. 4.37: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O1	145.8(3) 2x	O1 - B - O1	103.0(3)	
	- O4	148.8(3) 2x	O1 - B - O4	112.4(3) 2x	
			O1 - B - O4	113.8(3) 2x	
			O4 - B - O4	101.9(3)	
P	- O1	155.3(2)	O1 - P - O3	105.9(1)	B - O1 - P 128.6°(1)
	- O3 <sub>term.</sub>	151.0(2)	O1 - P - O4	106.4(1)	B - O4 - P 130.9°(1)
	- O4	156.7(2)	O1 - P - O5	110.6(1)	
	- O5 <sub>term.</sub>	150.6(2)	O3 - P - O4	111.5(1)	
			O3 - P - O5	115.5(1)	
			O4 - P - O5	106.7(1)	
Ni	- O2 <sub>H2O</sub>	211.9(2) 2x	O2 - Ni - O2	90.4(1)	Na - O2 <sub>H2O</sub> 234.0(2) 2x
	- O3	206.7(2) 2x	O2 - Ni - O3	175.8(1) 2x	- O5 254.7(3) 2x
	- O5	207.7(3) 2x	O2 - Ni - O3	88.9(1) 2x	- O6 <sub>H2O</sub> 252.7(4) 2x
			O2 - Ni - O5	82.9(1) 2x	
			O2 - Ni - O5	87.9(1) 2x	
<i>O6: Kristallwasser</i>			O3 - Ni - O3	92.2(1)	
<i>innerhalb der <math>\frac{1}{\infty}</math>-Kanäle</i>			O3 - Ni - O5	101.2(2) 2x	
<i>O2: Koordinationswasser</i>			O3 - Ni - O5	87.9(1) 2x	
			O5 - Ni - O5	167.0(1)	

Dabei resultiert eine Doppelhelix  $\frac{1}{\infty}\{\text{Na}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-}\}$ , deren zentraler Kanal mit Wassermolekülen ( $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) gefüllt ist:  $\frac{1}{\infty}\{\text{Na}[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}^{2-}\}$  (Abb. 4.61 und Abb. 4.63). Die Bindungslängen zwischen den Natrium- und Sauerstofflagen zeigen mit 234 - 254.7 pm gute Übereinstimmung mit den Werten in  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$  [118] von 234.5 - 258.8 pm. Die Wassermoleküle bilden H-Brücken untereinander entlang der Helices ( $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ : 293 pm,  $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O6}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ : 155°) sowie je zu zwei O-Atomen von Borat-Tetraedern an der Innenwand der Doppelhelix ( $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O1}$ : 291 pm,  $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O6}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O1}$ : 87°).

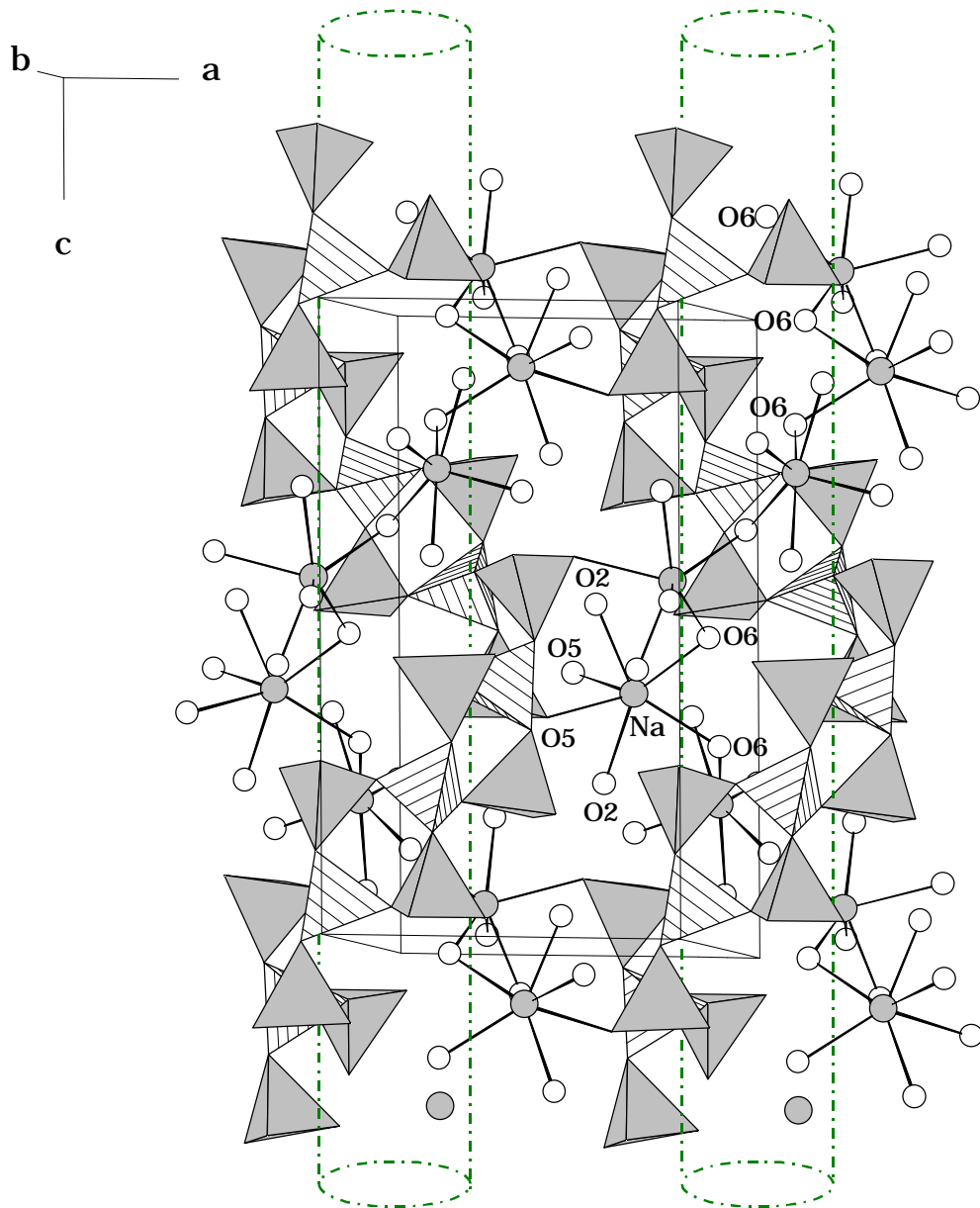


Abb. 4.61: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{II}}$ : Fe, Ni, Zn): Natrium-Ionen bilden mit den  $\text{O6}_{(\text{H}_2\text{O})}$ -Molekülen eine weitere Helix. Die  $\text{O6}_{(\text{H}_2\text{O})}$ -Helix verläuft entlang der inneren Kanalwandung. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; graue Kreise:  $\text{Na}^+$ ; leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ .

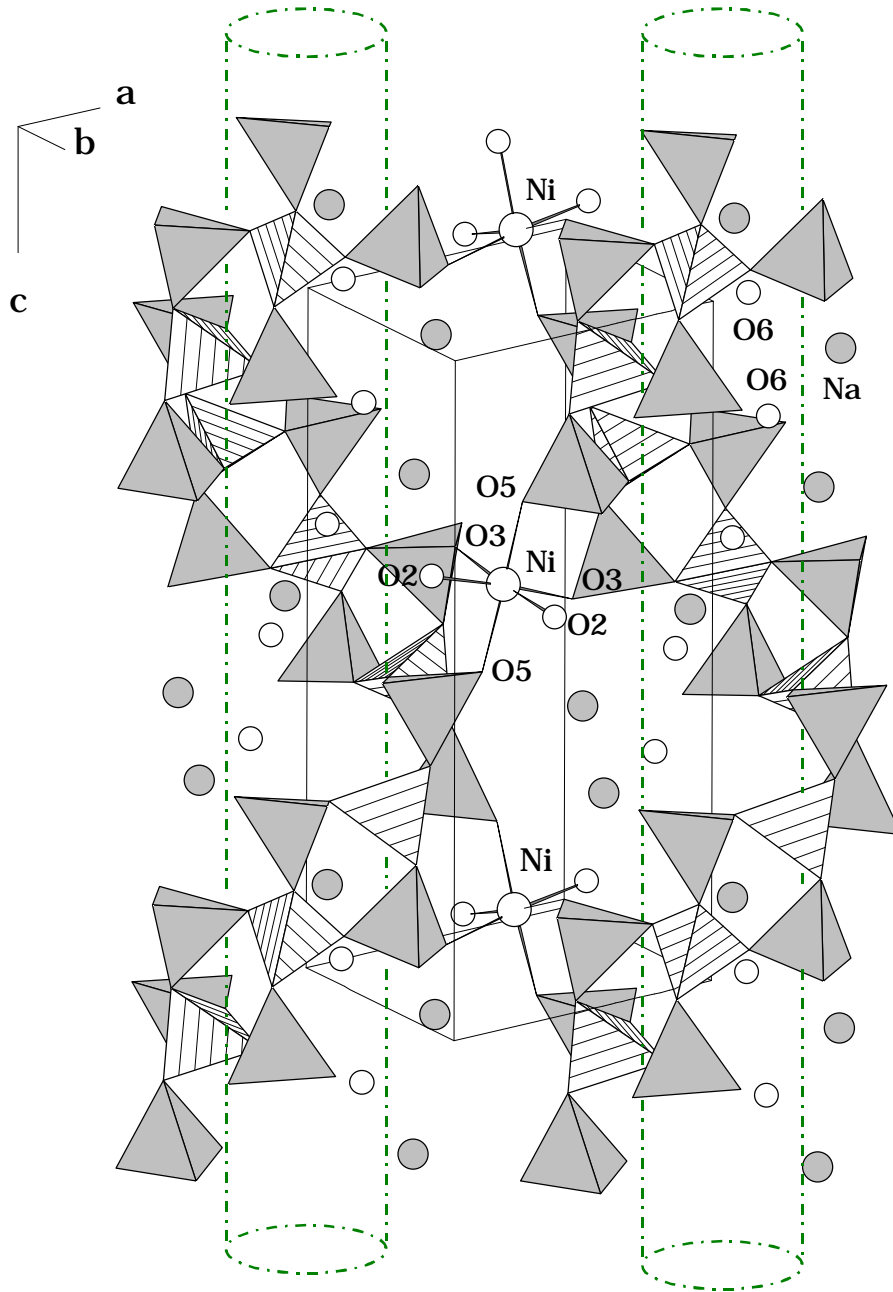


Abb. 4.62: Verknüpfung der Borophosphat-Helices in der Kristallstruktur von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch Koordinationsoktaeder  $\text{Ni}(\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große leere Kreise:  $\text{Ni}^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ; graue Kreise:  $\text{Na}^+$ .

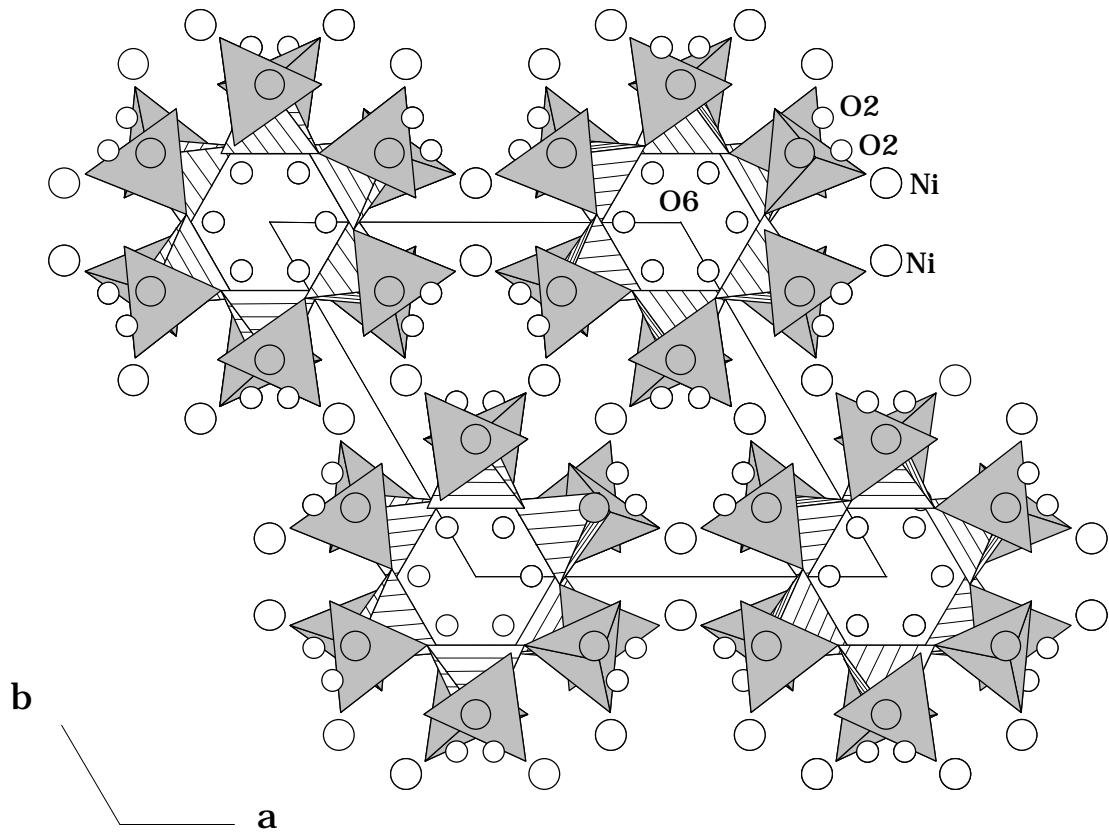


Abb. 4.63: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Große leere Kreise:  $\text{Ni}^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ ; graue Kreise:  $\text{Na}^+$  (Darstellung ohne Berücksichtigung der relativen Höhe  $z$ ).

Die Nickel(II)-Ionen sind verzerrt oktaedrisch von je zwei Sauerstoffatomen benachbarter Borophosphat-Helices und zwei *cis*-ständigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden (O2) umgeben (Abb. 4.62). Die Bindungslängen zwischen den Nickel- und Sauerstoffatomen liegen mit 206.7 - 211.9 pm im Bereich der Werte des Nickel-Phosphats  $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$  [118] von 206.0 - 215.1 pm. Gleiches gilt für die Abstände zwischen Eisen- bzw. Zink- und Sauerstofflagern in den Strukturen der isotypen Verbindungen  $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$ : Fe, Zn) mit Fe-O: 208.9 - 221.6 pm bzw. Zn-O: 206.6 - 222 pm. Als Vergleichswerte finden sich in der Literatur Fe-O-Abstände von 208.3 - 220.6 pm in  $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$  [119] bzw. Zn-

O-Abstände von 206.6 - 212.0 pm in  $\text{Na}_4\text{ZnP}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$  [114]. Über gemeinsame Ecken werden die  $\text{NiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Polyeder mit den Borophosphat-Helices zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. Abb. 4.63 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur entlang [001]. Die  $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Helix (Durchmesser ~258 pm), B-Helix (Durchmesser ~495 pm), P-Helix (Durchmesser ~635 pm), Na-Helix (Durchmesser ~628 pm) werden von einer Koordinationswasser-Helix (Durchmesser  $\text{O2}_{\text{H}_2\text{O}}$  ~803 pm und einer Ni-Helix (Durchmesser ~936 pm) gefolgt bzw. umgeben.

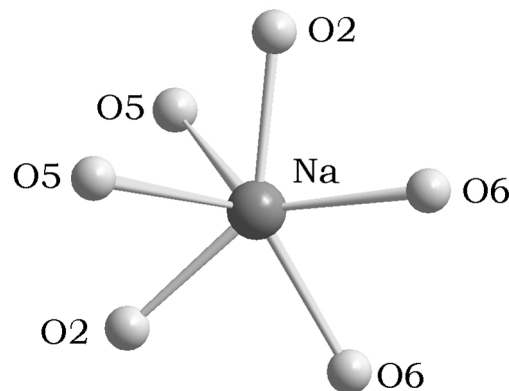


Abb. 4.64: Koordination des Natriums durch Sauerstoff in der Kristallstruktur von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.5.3.5 $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

In der Kristallstruktur von  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  liegen die  $\text{K}^+$ -Ionen ebenfalls in den freien Windungen der Borophosphat-Helix und werden unregelmäßig von vier Sauerstoffatomen benachbarter Borophosphat-Helices und vier Wassermolekülen ( $\text{O2}_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) umgeben. Es resultiert wiederum eine Doppelhelix  $\infty \{[\text{K}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-}]\}$ , deren zentraler Kanal mit Wassermolekülen ( $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) jedoch statistisch nur zur Hälfte gefüllt ist:  $\infty \{[\text{K}[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}^2]\}$  (Abb. 4.65).



Tab. 4.38: Kristallographische Daten von  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_1 22$ (Nr. 178)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 952.3(1)$ $c = 1599.8(1)$
Zahl der Reflexe	54
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1256.5(2)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.725
Kristallfarbe	hellgrau-violett
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.15 x 0.10
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.733
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-1 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 1$ $-1 \leq l \leq 22$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3326
Zahl der unabhängigen Reflexe	1230
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1054
$R_{\text{int}}$	0.0449
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-97 [P4]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL97 [P4]
Zahl der freien Parameter	72
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.123
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0625$ , $wR2=0.1752$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0721$ , $wR2=0.1861$
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	1.723 / -1.859

Tab. 4.39: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}$
K	6b	0.1835(4)	0.3669(7)	0.2500	0.074(1)
Fe	6b	0.55129(7)	0.1026(1)	0.2500	0.0171(3)
B	6b	0.8477(6)	0.695(1)	0.2500	0.014(2)
P	12c	0.3882(1)	0.1671(2)	0.4158(1)	0.0140(3)
O1	12c	0.2155(6)	0.0216(6)	0.4014(3)	0.0182(9)
O2	12c	0.2962(7)	0.4936(8)	0.1078(3)	0.033(1)
O3	12c	0.3867(6)	0.3139(6)	0.3815(3)	0.0204(9)
O4	12c	0.4173(6)	0.1831(5)	0.5126(3)	0.0175(9)
O5	12c	0.6209(6)	0.1361(6)	0.1216(3)	0.021(1)
O6	6a*	0.098(5)	0.098(5)	0.1667	0.13(1)

\* Lagebesetzungsfaktor 0.5

Tab. 4.40: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	0.075(2)	0.103(4)	0.053(2)	0.000	0.001(1)	0.052(2)
Fe	0.0168(5)	0.0139(6)	0.0198(6)	0.000	0.0031(4)	0.0069(3)
B	0.012(3)	0.020(4)	0.012(4)	0.000	-0.001(3)	0.010(2)
P	0.0141(7)	0.0120(6)	0.0150(6)	-0.0008(5)	0.0009(6)	0.0057(5)
O1	0.017(2)	0.012(2)	0.023(2)	0.001(2)	0.001(2)	0.006(2)
O2	0.027(3)	0.043(3)	0.033(3)	-0.016(3)	-0.008(2)	0.020(3)
O3	0.025(2)	0.014(2)	0.021(2)	0.002(2)	0.000(2)	0.01(2)
O4	0.017(2)	0.020(2)	0.012(2)	-0.004(2)	-0.000(2)	0.007(2)
O5	0.020(2)	0.022(2)	0.019(2)	0.004(2)	0.007(2)	0.010(2)

Tab. 4.41: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O1	145.8(3) 2x	O1 - B - O1	103.4(7)	
	- O4	148.8(3) 2x	O1 - B - O4	112.9(3) 2x	
			O1 - B - O4	112.8(3) 2x	
			O4 - B - O4	102.4(7)	
P	- O1	154.9(5)	O1 - P - O3	106.1(3)	B - O1 - P 129.4°(1)
	- O3 <sub>term.</sub>	150.1(5)	O1 - P - O4	106.9(3)	B - O4 - P 131.2°(1)
	- O4	156.7(5)	O1 - P - O5	111.4(3)	
	- O5 <sub>term.</sub>	150.4(5)	O3 - P - O4	110.6(3)	
			O3 - P - O5	114.7(3)	
			O4 - P - O5	107.0(3)	
Fe	- O2 <sub>H<sub>2</sub>O}</sub>	220.7(6) 2x	O2 - Fe - O2	87.3(3)	K - O2 <sub>H<sub>2</sub>O}</sub> 254.7(7) 2x
	- O3	210.7(5) 2x	O2 - Fe - O3	174.4(2) 2x	- O3 306.6(5) 2x
	- O5	213.4(5) 2x	O2 - Fe - O3	89.9(2) 2x	- O5 274.2(7) 2x
			O2 - Fe - O5	83.8(2) 2x	- O6 <sub>H<sub>2</sub>O}</sub> 262.4(3) 2x
			O2 - Fe - O5	85.4(2) 2x	
O6: Kristallwasser			O3 - Fe - O3	93.3(3)	
innerhalb der $\frac{1}{\infty}$ -Kanäle			O3 - Fe - O5	100.8(2) 2x	
O2: Koordinationswasser			O3 - Fe - O5	89.5(2) 2x	
			O5 - Fe - O5	165.1(3)	

Die Abstände zwischen den Kalium- und Sauerstoffatomen zeigen mit 254.7 - 306.6 pm gute Übereinstimmung mit entsprechenden Werten in  $\text{KB}_3\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_3$  [101] (268.4 - 305 pm). Die Wassermoleküle der statistisch nur halbbesetzten Lage im zentralen Kanal bilden H-Brücken zu je zwei O-Atomen von Borat-Tetraedern (Abb. 4.65) an der Innenwand der Doppelhelix (O6<sub>H<sub>2</sub>O</sub> - O1: 272 bzw. 329 pm).

Fe(II) wird verzerrt oktaedrisch von je zwei Sauerstoffatomen je zweier benachbarter Borophosphat-Helices und zwei *cis*-ständigen H<sub>2</sub>O-Liganden (O2) umgeben (Abb. 4.66). Die Abstände Fe-O liegen mit 210.7 - 220.7 pm im Bereich bekannter Literaturwerte wie z.B.  $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$  [119]: 208.3 - 220.6 pm.

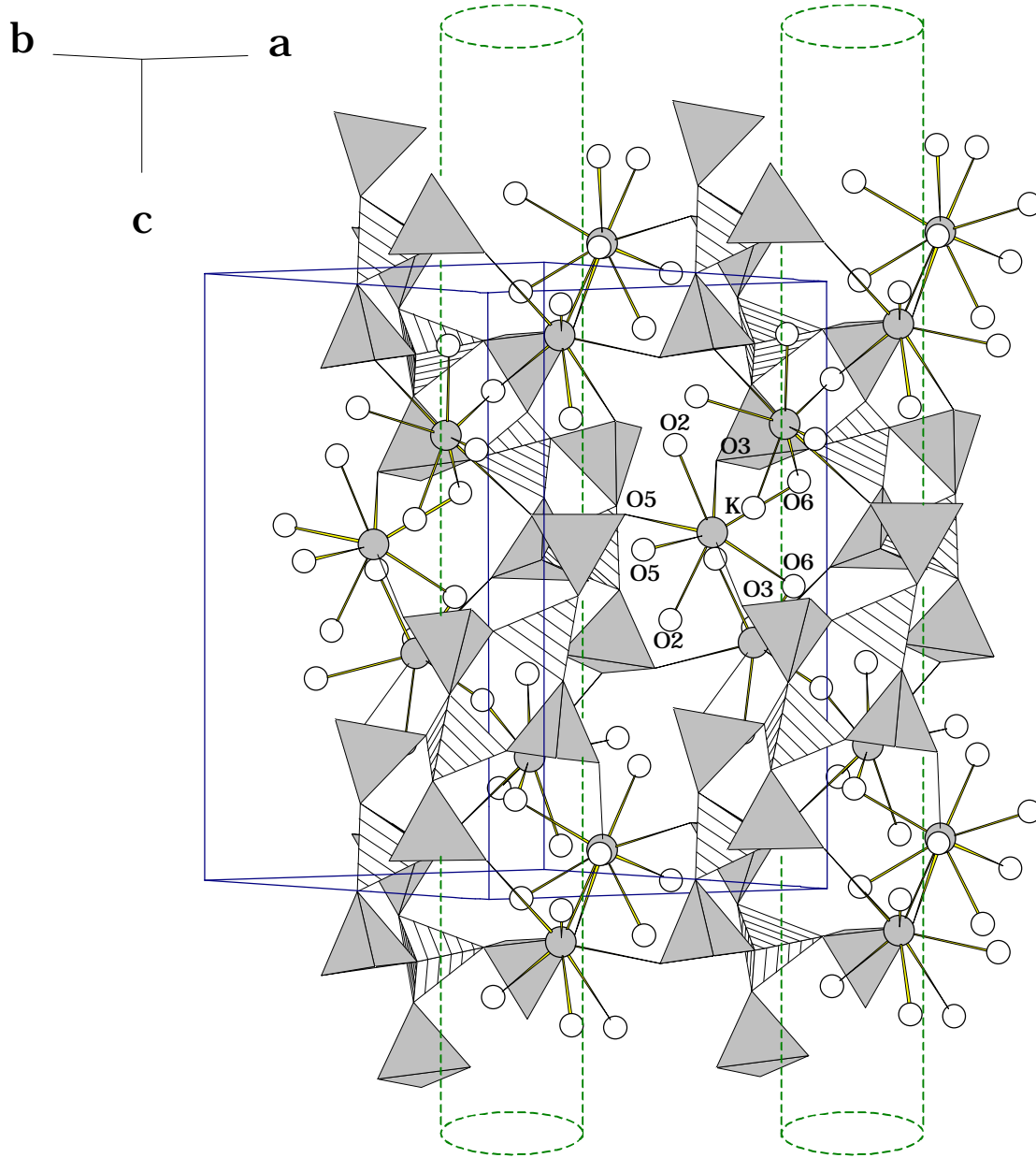


Abb. 4.65:  $KFe(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$ : Die Kalium-Ionen vervollständigen eine Doppelhelix. Die innere Kanalwandung ist mit  $O6_{(H_2O)}$  besetzt. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; graue Kreise:  $K^+$ ; leere Kreise:  $O_{(H_2O)}$ .

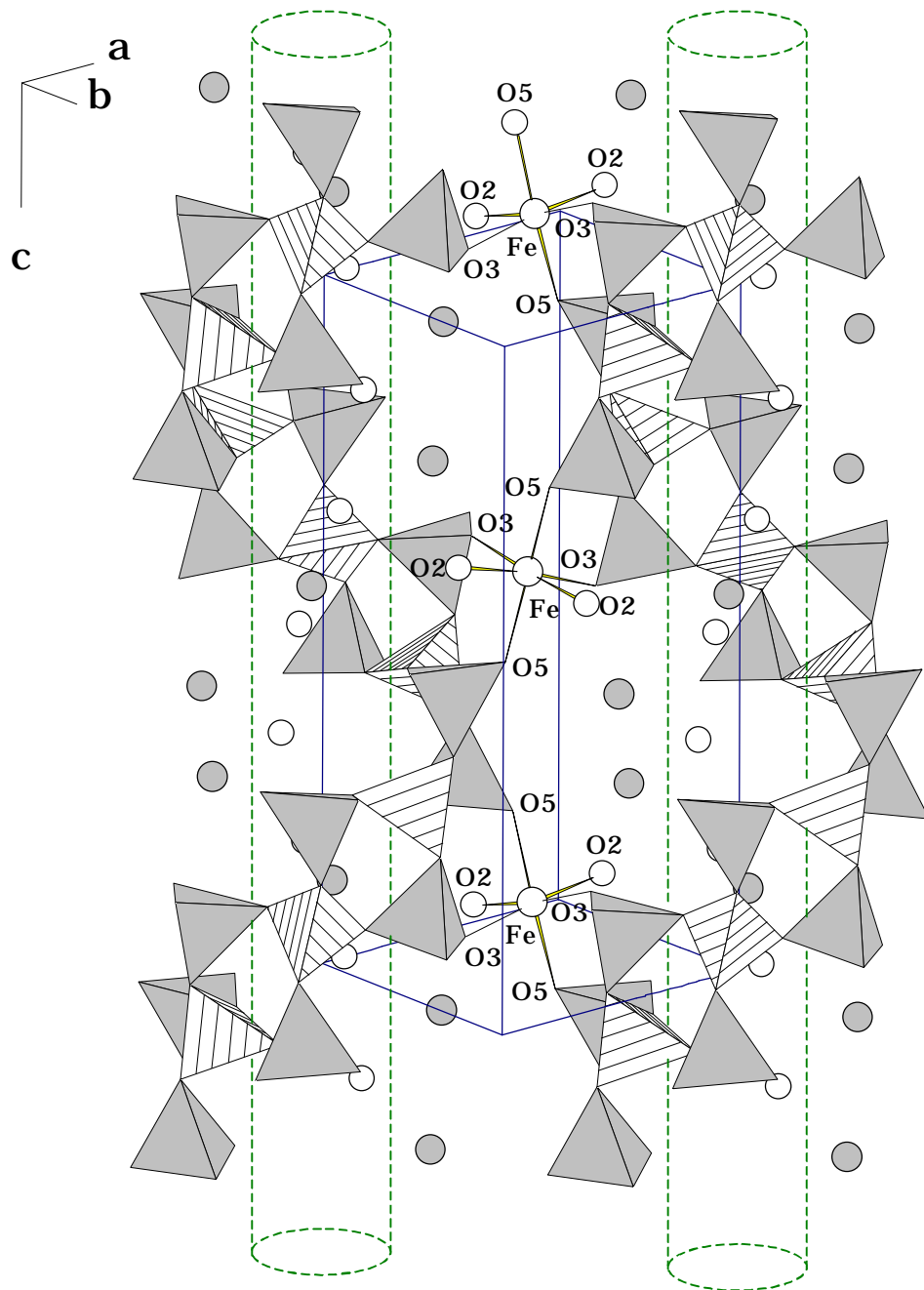
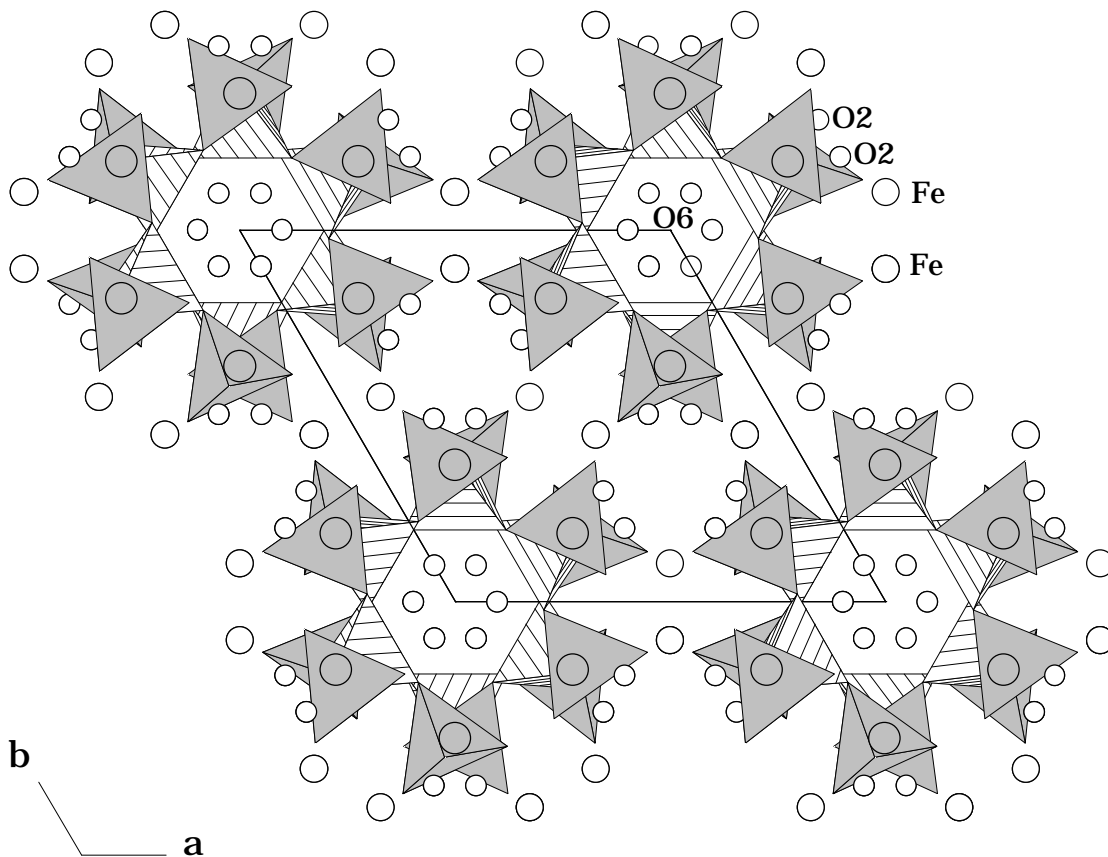


Abb. 4.66: Verknüpfung der Borophosphat-Helices in der Kristallstruktur von  $KFe(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$  durch Koordinationsoktaeder  $Fe(O)_4(H_2O)_2$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große leere Kreise:  $Fe^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $O_{(H_2O)}$ ; graue Kreise:  $K^+$ .



**Abb. 4.67:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $KFe(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$  (Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder. Große leere Kreise:  $Fe^{2+}$ ; kleine leere Kreise:  $O_{(H_2O)}$ ; graue Kreise:  $K^+$ . Lage O6 statistisch zur Hälfte besetzt (Darstellung ohne Berücksichtigung der relativen Höhe  $z$ ).

Über gemeinsame Ecken werden die  $FeO_4(H_2O)_2$ -Polyeder mit den Borophosphat-Helices insgesamt zu einem dreidimensionalen Verband verknüpft. Abb. 4.67 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur entlang  $[001]$ . Die  $O6_{H_2O}$ -Helix (Durchmesser  $\sim 187$  pm), B-Helix (Durchmesser  $\sim 502$  pm), K-Helix (Durchmesser  $\sim 605$  pm), P-Helix (Durchmesser  $\sim 642$  pm) werden von der Koordinationswasser-Helix (Durchmesser  $O2_{H_2O} \sim 820$  pm) und der Eisen-Helix (Durchmesser  $\sim 952$  pm) gefolgt bzw. umgeben.

#### 4.5.4 Mößbauerspektroskopische Untersuchungen

Durch mößbauerspektroskopische Untersuchungen wurde das Vorliegen von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in der Kristallstruktur von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  bestätigt. Die Auswertung der bei 293 K aufgenommenen Mößbauerspektren (Abb. 4.68 und Abb. 4.69) erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren. Die Isomerieverschiebungen ( $\delta$ ) liegen bei 1.26 mm/s (relativ zu  $\alpha$ -Eisen) in  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 1.27 mm/s in  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , diese sind für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  im High-Spin-Zustand (oktaedrische Umgebung) charakteristisch (Literatur  $\text{NaFe}_{3.67}(\text{PO}_4)_3$  [120]: ( $\delta$ )= 1.24 mm/s). Die relativ großen elektrischen Quadrupol-Aufspaltungen betragen ( $\Delta E_Q$ )= 2.32 mm/s in  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und ( $\Delta E_Q$ )= 2.33 mm/s in  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  sind auf die nichtkugelsymmetrische Verteilung der Elektronen in den 3d-Zuständen zurückzuführen (vgl.  $\text{NaFe}_{3.67}(\text{PO}_4)_3$  [120]: ( $\Delta E_Q$ )= 2.40 mm/s). Die nahezu identischen Werte der Mößbauer-Parameter (Tab. 4.42) beider Verbindungen bestätigen die in den Kristallstrukturen vorliegende gleichartige Umgebung von  $\text{Fe}^{2+}$ . Die Absorption ( $\delta$ )= 0.48 mm/s und ( $\Delta E_Q$ )= 0.48 mm/s, die für  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen signifikant ist, wurde durch Verunreinigungen verursacht. In Tab. 4.42 sind die Parameter der bei 293 K erhaltenen Mößbauer-Spektren zusammengestellt.

Tab. 4.42:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerparameter von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ; 293 K.

Spezies	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
Fe(II) in $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.26	2.32	0.17
Fe(II) in $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1.27	2.33	0.18

$\Gamma$ : Halbwertsbreite

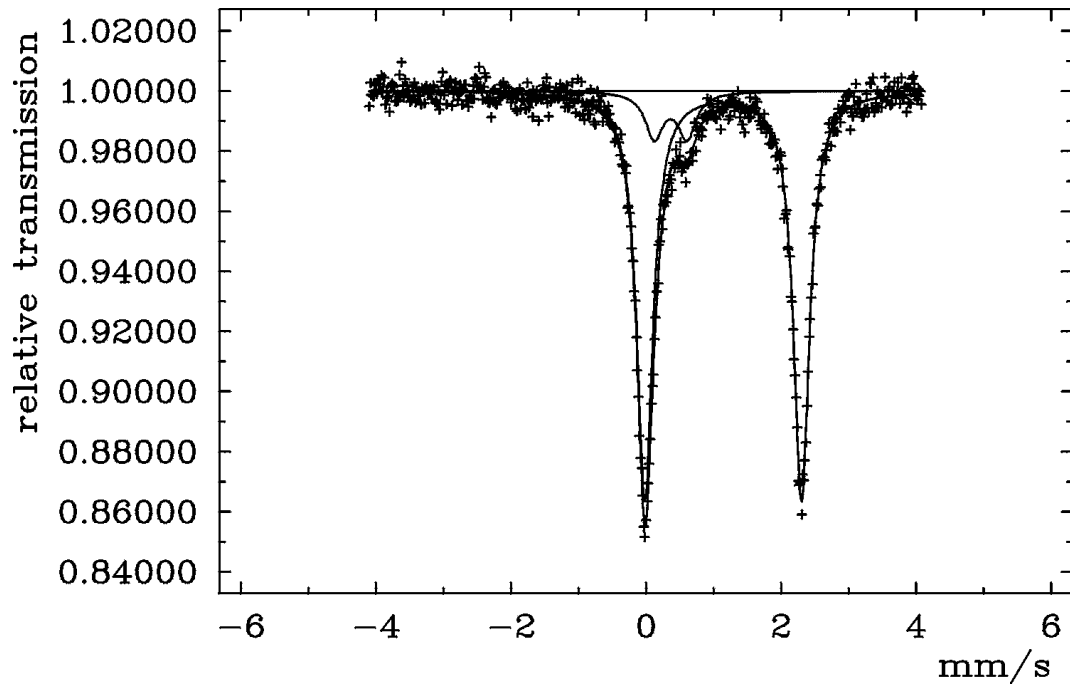


Abb. 4.68:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerspektrum von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; 293 K.

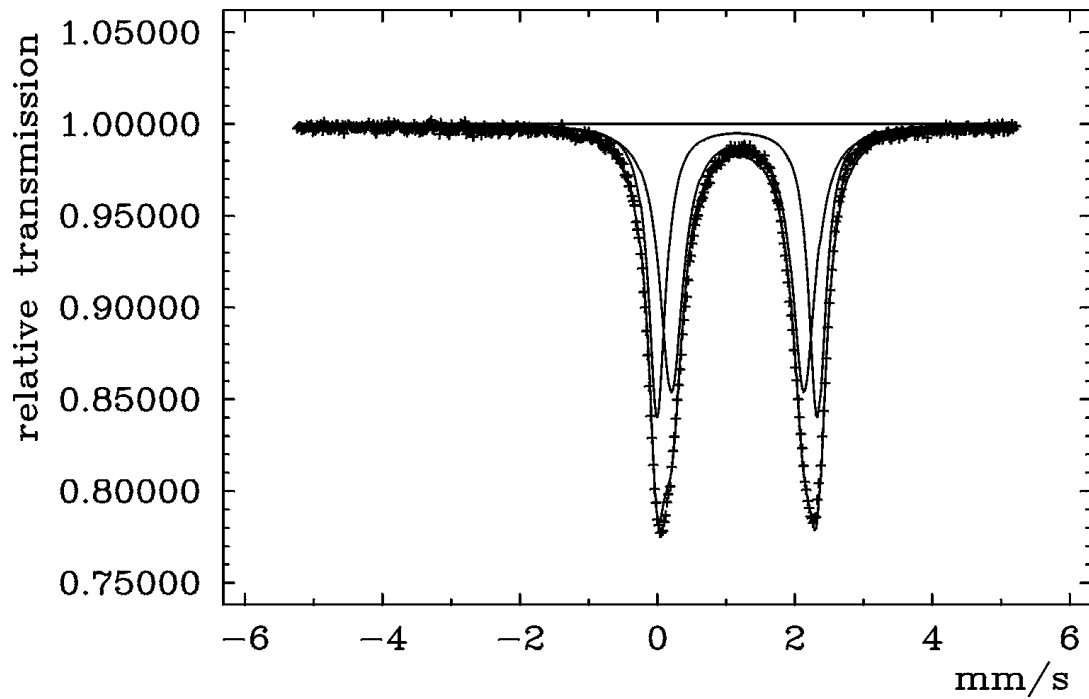


Abb. 4.69:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerspektrum von  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ; 293 K



### 4.5.5 Infrarotspektroskopische Untersuchung

$\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde auch infrarotspektroskopisch untersucht. Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings (1 mg Substanz : 100 mg KBr) der Verbindung wurde im Bereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Der charakteristische Bereich zwischen 1600 und 400  $\text{cm}^{-1}$  wurde anhand von Vergleichsdaten für Borate, Phosphate und Borophosphate ausgewertet. Abb. 4.70 zeigt das gemessene Infrarotspektrum, Tab. 4.43 stellt die gemessenen Daten den entsprechenden Werten gleicher bzw. vergleichbarer Baugruppen gegenüber.

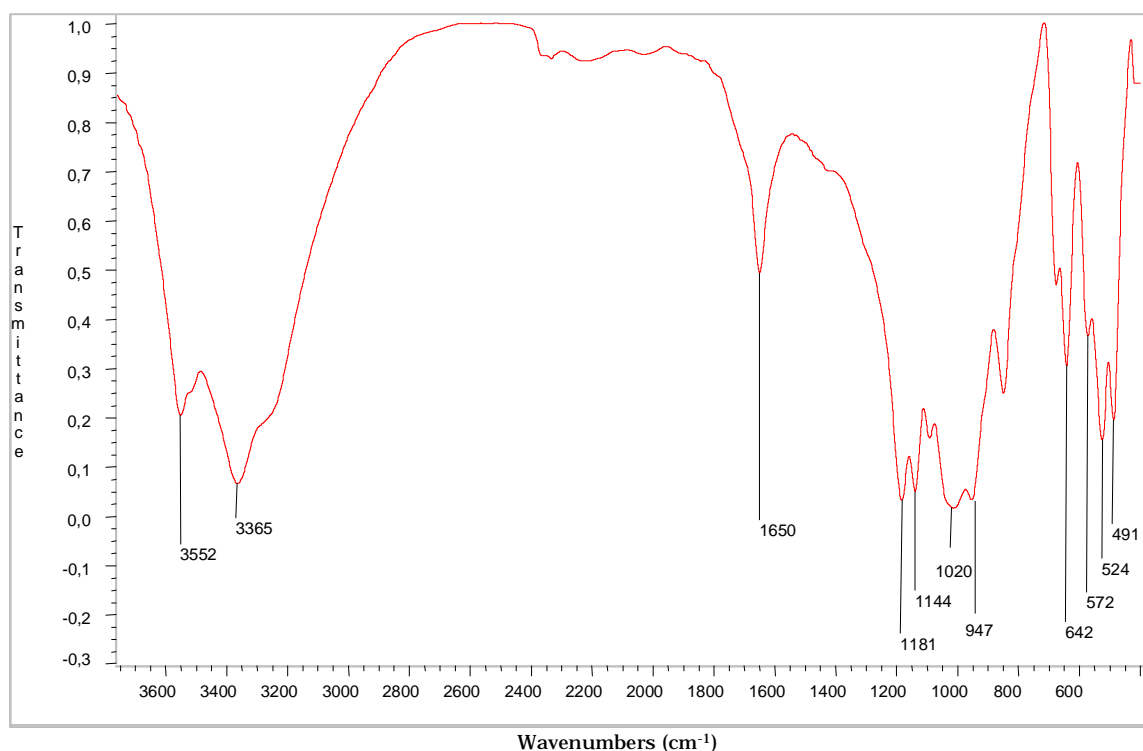


Abb. 4.70: Infrarot-Spektrum von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; KBr-Preßling.

Die Anwesenheit von Phosphat-Baugruppen in der Kristallstruktur von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird durch die Normalschwingungen  $\nu_3(\text{PO}_4)$  bei 1144  $\text{cm}^{-1}$  (Literatur [98]: 1080  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]: 1103  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_4(\text{PO}_4)$  bei 524  $\text{cm}^{-1}$  (Phosphate [95]: 600-520  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [52]: 548  $\text{cm}^{-1}$ ) und die  $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Schwingung bei 1181  $\text{cm}^{-1}$  (Literatur [94]: 1240 - 1180  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]: 1170  $\text{cm}^{-1}$ ) belegt.

Dem Vorliegen von Borat-Tetraedern entsprechen die Normalschwingungen  $\nu_3(\text{BO}_4)$  bei  $947 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [44]:  $1040 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $939 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(\text{BO}_4)$  bei  $642 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $611 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$  [97]:  $630 \text{ cm}^{-1}$ ), der Verknüpfung von Borat- mit Phosphat-Tetraedern über gemeinsame Ecken die  $\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$ -Schwingung bei  $1020 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1060 - 1015 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die breiten Banden bei  $3552$  und  $3365 \text{ cm}^{-1}$  weisen auf das Vorliegen von H-Brücken in der Kristallstruktur (Literatur [94]:  $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) hin. Der Deformationsschwingung der Wassermoleküle entspricht die Bande bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [121] [122]:  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Bande bei  $2367 \text{ cm}^{-1}$  wird durch  $\text{CO}_2$  der Luft verursacht (Literatur [94]:  $2349 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tab. 4.43: Zuordnung der Banden des Infrarotspektrums von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Referenzsubstanz
		Referenz	
3552, 3365	-O-H in H-Brücke	3600 - 3200	Literatur [94]
1650	Deformationsschwingung von $\text{H}_2\text{O}$	1620	Literatur [121] [122]
1181	$\nu(\text{P}=\text{O})$	1240 - 1180	Literatur [94]
		1170	$\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1144	$\nu_3(\text{PO}_4)$	1080 1103	Literatur [98]
			$\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1020	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$ - Schwingung	1060 - 1015	Literatur [98]
		1060	$\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
947	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900	Literatur [44]
		939	$\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
642	$\nu_4(\text{BO}_4)$	611	$\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
		630	$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97]
524	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520	Phosphate [95]
		548	$\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]

#### 4.5.6 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten der isotypen bzw. strukturell sehr eng verwandten Verbindungen  $M^I M^{II} (H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot y H_2O$  ( $M^I$ : Li, Na, K;  $M^{II}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $x$ : 1, 2;  $y$ : 0.5, 1, 2) wurde durch Differenzthermoanalysen (DTA) und thermogravimetrische Messungen (TG) untersucht. Diese wurden mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5 K/min durchgeführt, als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzsubstanz Kaolin. Bei der DTA-TG-Messung der Verbindung  $LiZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$  bis 900 °C wurden 32 mg Substanz eingesetzt. Abb. 4.71 zeigt das Diagramm des Aufheiz- und Abkühlvorgangs. In der DTA-Aufheizkurve sind zwei ausgeprägte endotherme Effekte bei 149 und 728.4 °C sowie je ein schwacher endo- und exothermer Effekt bei 297.1 und 480.6 °C zu erkennen. Der erste endotherme Effekt mit dem Maximum bei 149 °C ist mit einem Gewichtsverlust von 16.52% verbunden und entspricht der Abgabe von drei Molekülen Wasser pro Formeleinheit (theoretischer Gewichtsverlust 16.5%). Die Wasserabgabe erfolgt in einem relativ breiten Temperaturbereich zwischen 121 und 297 °C.

Der schwache endotherme Peak bei 297.1 °C nach der Wasserabgabe ist mit einem weiteren Gewichtsverlust von 2.8% verbunden, dessen Herkunft im Rahmen dieser Untersuchungen nicht geklärt werden konnte. Dies gilt auch für den schwach ausgeprägten exothermen Effekt bei 480.6 °C. Weitere DTA-Messungen bis 300 und 550 °C zeigten lediglich, daß in beiden abgekühlten Proben  $BPO_4$  vorliegt. Die Wasserabgabe ist offensichtlich mit einem Zusammenbruch der Struktur, der Ausscheidung von  $BPO_4$  und weiteren Prozessen verbunden. Abb. 4.72 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der abgekühlten Proben nach DTA-Messungen bis 300 bzw. 550 °C. Zusätzliche Interferenzen bei 22.14 und 36.45 ° ( $2\theta$ ) im Röntgenpulverdiagramm der abgekühlten Probe nach der DTA-Messung bis 550 °C (Abb. 4.72, unten) konnten allerdings nicht zugeordnet werden. Bei der thermischen Zersetzung von  $Rb[B_2P_2O_8(OH)]$  [52] unter Abgabe von Wasser bei 486 °C wird ebenfalls die Bildung von  $BPO_4$  beobachtet. Der zweite ausgeprägte endotherme Effekt mit dem Maximum bei 728.4 °C ist dem Schmelzen des Gemisches zuzuordnen. Aus dieser Schmelze des Systems  $Li_2O-ZnO-B_2O_3-P_2O_5$  kristallisiert bei Abkühlung die Verbindung  $Li_6Zn_4P_4O_{17}$  [115] aus (Abb. 4.73) Der Kristallisation entspricht

der beobachtete exotherme Effekt im Abkühlendiagramm mit einem exothermen Maximum bei 644.5 °C (Abb. 4.71, unten).

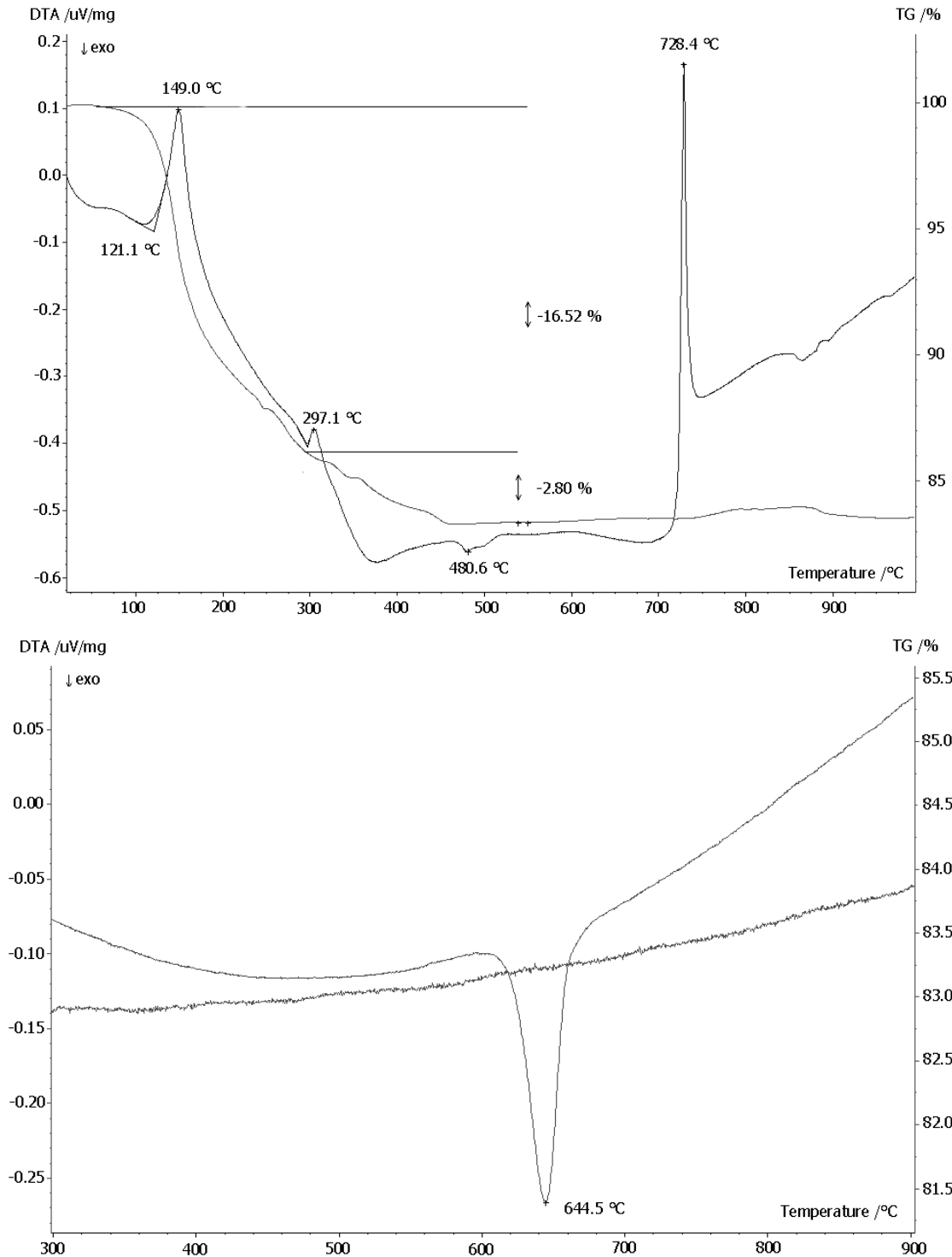


Abb. 4.71: DTA-TG-Diagramme von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Aufheizkurve (oben) bis 1000 °C. Bei der Abkühlung tritt ein exothermer Effekt (unten) auf.

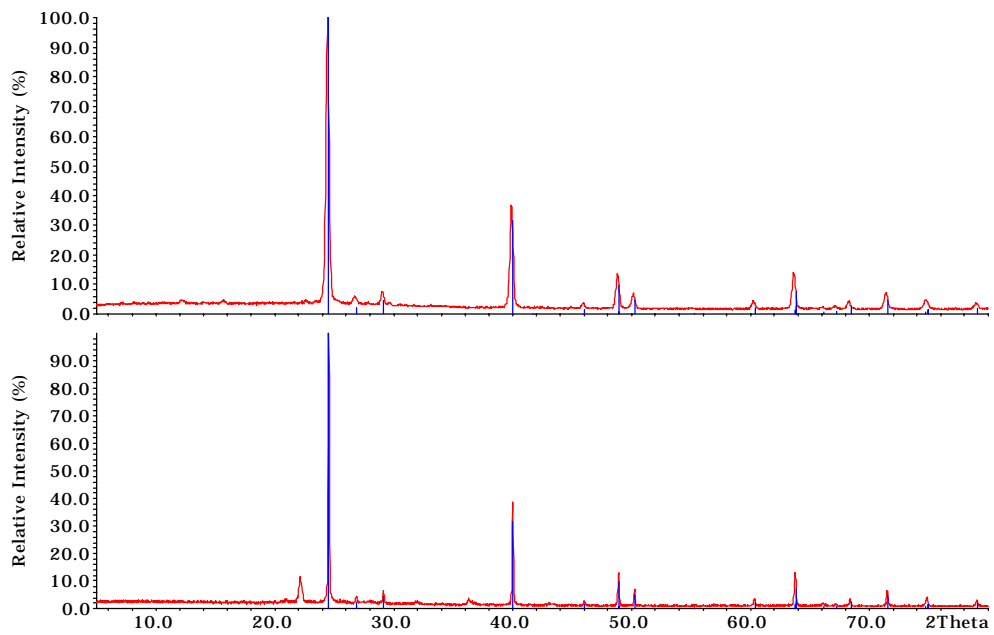


Abb. 4.72: Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Proben von  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  nach DTA-Messungen bis 300 (oben) bzw. 550 °C (unten). Die Strichdiagramme von  $\text{BPO}_4$  sind unterlegt.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

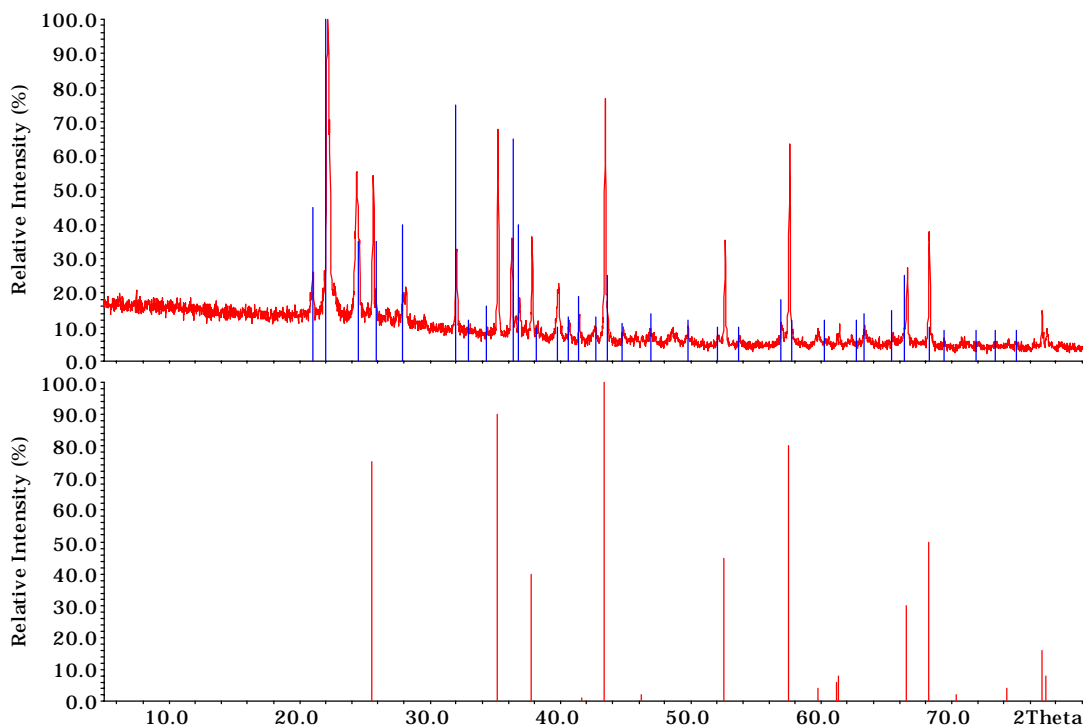


Abb. 4.73:  $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach TG-DTA-Messung bis 1000 °C. Als kristallines Produkt wird beim Abkühlen aus der Schmelze  $\text{Li}_6\text{Zn}_4\text{P}_4\text{O}_{17}$  [115] (oben) gefunden. Die Verunreinigung mit Korund [116] stammt aus dem Tiegelmaterial (Strichdiagramm Korund (unten)).  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Die thermische Untersuchung von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wurden  $49.0\text{ mg}$  Substanz eingesetzt. Abb. 4.74 zeigt die Aufheizkurve für die Thermogravimetrie und DTA. In der DTA-Kurve liegen die ersten zwei endothermen Effekte dicht beieinander mit Maxima bei  $192.2$  (Onset  $160.9\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $213.9\text{ }^\circ\text{C}$ . Diese sind mit einer Gewichtsverlust von  $10.77\%$  verbunden und entsprechen der Abgabe von zwei Wassermolekülen (berechnet:  $11.07\%$ ). Man kann davon ausgehen, daß zunächst die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ( $\text{O}3_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\text{O}11_{\text{H}_2\text{O}}$ ) abgegeben werden, die an Li-Kationen gebunden sind. Die Abgabe dieser Wassermoleküle erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa  $120$  bis  $215\text{ }^\circ\text{C}$ . Röntgenpulverdiffraktogramm des abgekühlten Produkts nach einer bei  $215\text{ }^\circ\text{C}$  abgebrochenen DTA-Messung zeigte keine Reflexe, die Substanz wird mit Abgabe von zwei Wassermolekülen röntgenamorph.

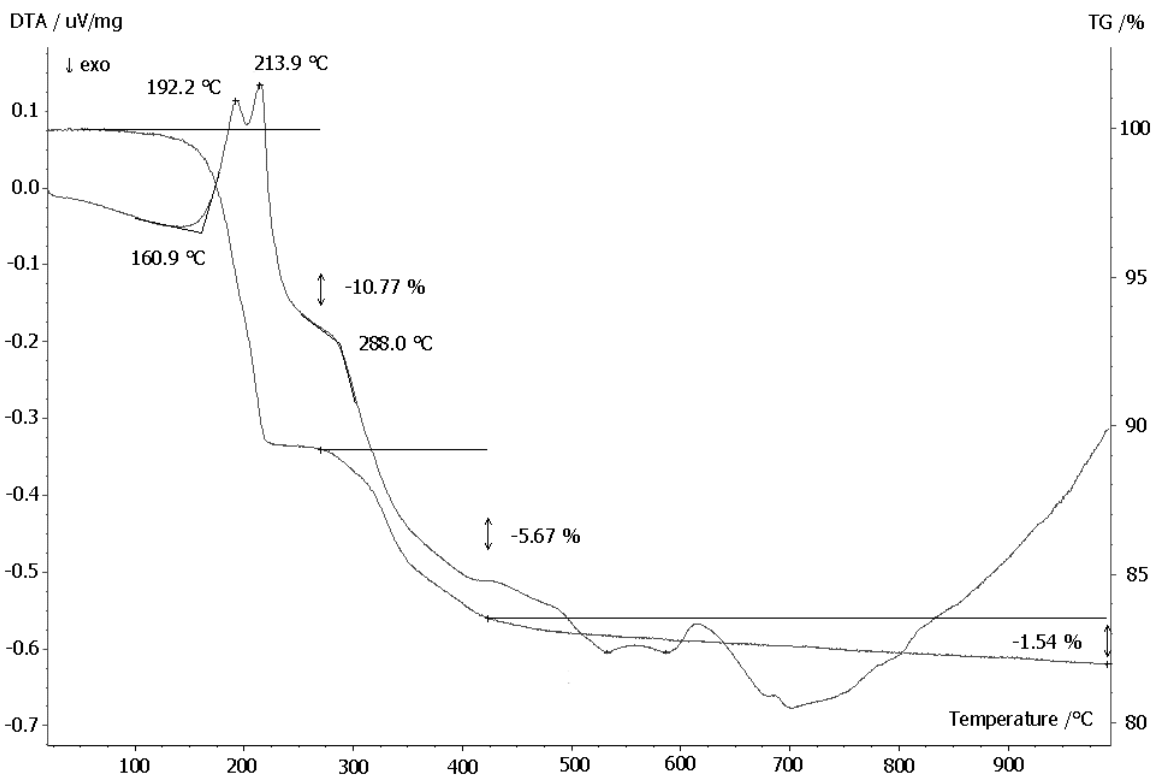


Abb. 4.74: DTA-TG-Diagramm von  $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Aufheizkurve bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Weitere Erläuterungen im Text.

Der dritte thermische Effekt bei 288 °C ist nur schwach ausgeprägt und offensichtlich mit einer zweiten Stufe des Gewichtsverlusts von 5.67% (berechnet: 5.54%) zwischen 215 und 420 °C gekoppelt. Der Gewichtsverlust entspricht der Abgabe eines weiteren Wassermoleküls. Nach Ablauf der DTA-TG-Messung wurde von dem blauen glasartig aussehenden Reaktionsprodukt wiederum ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, auch dieses zeigte keine Reflexe, das Produkt ist also ebenfalls röntgenamorph.

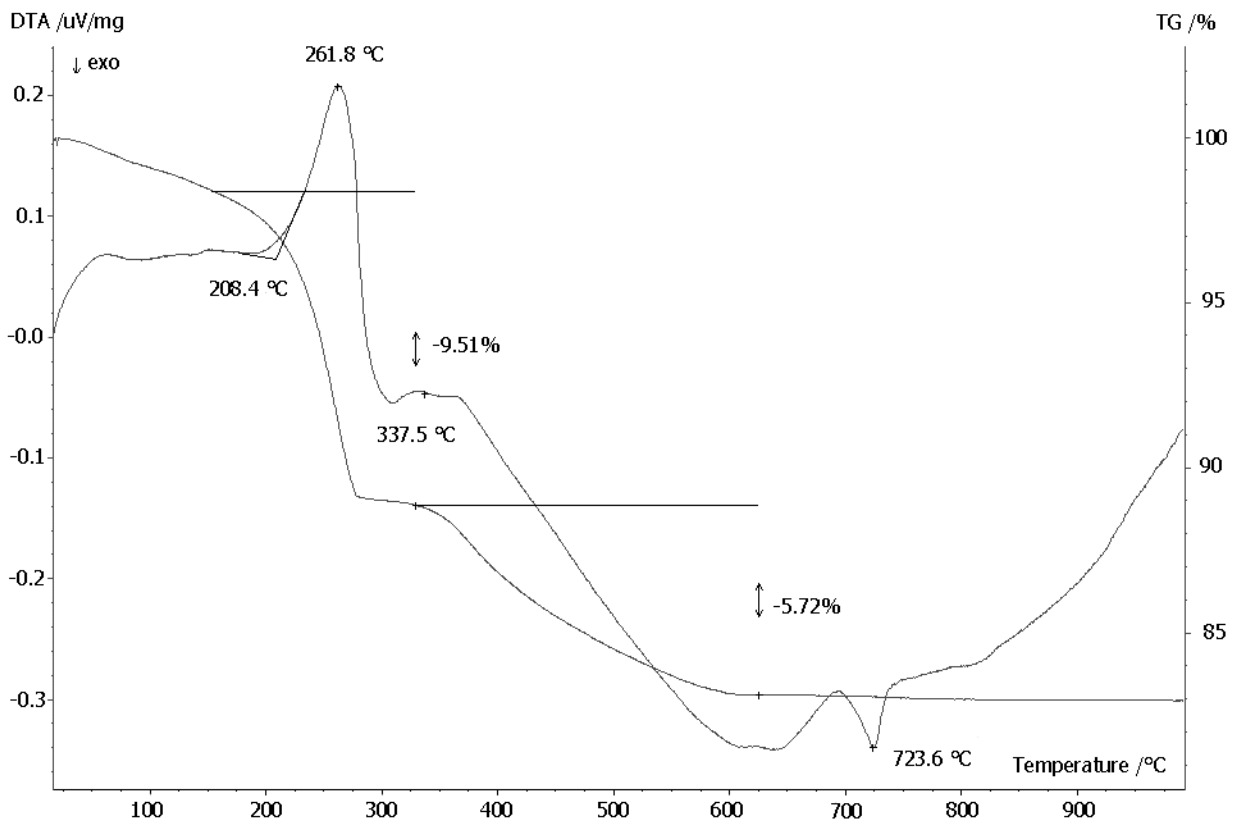


Abb. 4.75: DTA-TG-Diagramm von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C. Weitere Erläuterungen im Text.

Die thermische Untersuchung von  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde bis 1000 °C durchgeführt. Es wurden 52 mg Substanz eingesetzt. Abb. 4.75 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs. Die thermische Entwässerung verläuft zweistufig. In der ersten Stufe werden zwei Mol Wasser pro Formeleinheit freigesetzt (Temperaturbereich von 208 - 328 °C). Die Abgabe der Wassermoleküle ist mit dem ersten endothermen Effekt bei 261.8 °C (Onset 208.1 °C) gekoppelt, der mit einem Gewichtsverlust von 9.51% einhergeht (berechnet: 10.7%). Die Abspaltung der letzten Mols  $\text{H}_2\text{O}$  (Koordinationwasser) entspricht

dem Gewichtsverlust von 5.7% (berechnet: 5.35%) im Temperaturbereich von 328 - 625 °C (zweite Stufe der Dehydratisierung). Abb. 4.76 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach DTA-Messung bis 1000 °C. Als intermediäre Phase wird  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [123] bei höheren Temperaturen aus dem System  $\text{Na}_2\text{O-NiO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  ausgeschieden, diesem Vorgang entspricht der beobachtete exotherme Effekt mit Maximum bei 723.6 °C. Das Auftreten geringer Mengen von  $\text{AlPO}_4$  [124] ist auf Reaktion mit dem Tiegelmaterial zurückzuführen. Zusätzlich wurde eine DTA-Messung bis 300 °C durchgeführt und das erhaltene Reaktionsprodukt röntgenographisch untersucht. Es erwies sich röntgenamorph.

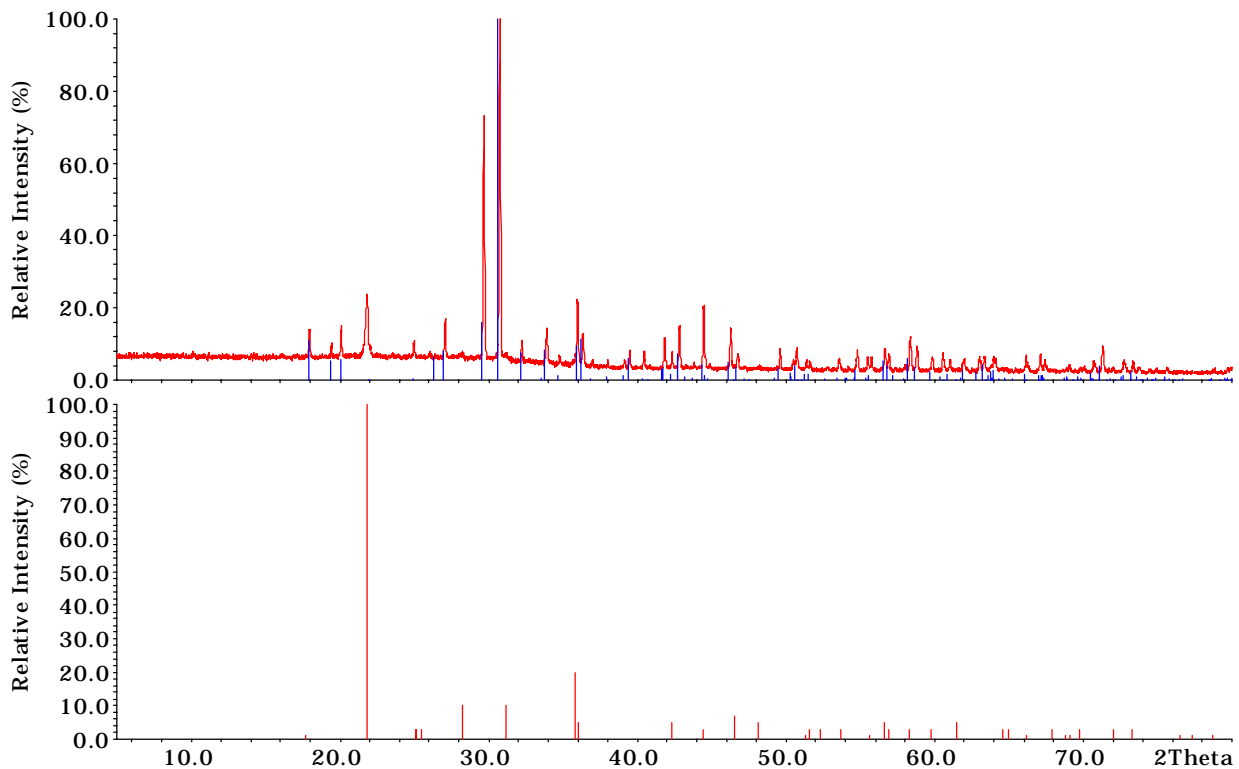


Abb. 4.76:  $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach der DTA-Messung bis 1000 °C. Als kristallines Reaktionsprodukt wird  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [123] (oben) gefunden.  $\text{AlPO}_4$  [124] trat als Nebenphase in kleiner Menge auf (unten). Die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme sind jeweils unterlegt.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.



Die thermische Untersuchung von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wurden  $52.6\text{ mg}$  Substanz eingesetzt. Abb. 4.77 zeigt die Aufheizkurve für die Thermogravimetrie und DTA. In der DTA-Kurve liegt ein breiter endothermer Effekt mit einem Maximum bei  $223.6\text{ }^\circ\text{C}$  (Onset  $169.9\text{ }^\circ\text{C}$ ) vor, der mit einem Gewichtsverlust von  $9.9\%$  verbunden ist und der Abgabe von zwei Mol Wasser ( $\text{O}6_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\text{O}2_{\text{H}_2\text{O}}$ ) pro Formeleinheit über einem Temperaturbereich von etwa  $170$  bis  $270\text{ }^\circ\text{C}$  entspricht (berechnet:  $11.0\%$ ). Die zweite Stufe der Entwässerung mit einem Gewichtsverlust von  $3.0\%$  erfolgte im Temperaturbereich von  $270 - 540\text{ }^\circ\text{C}$ .

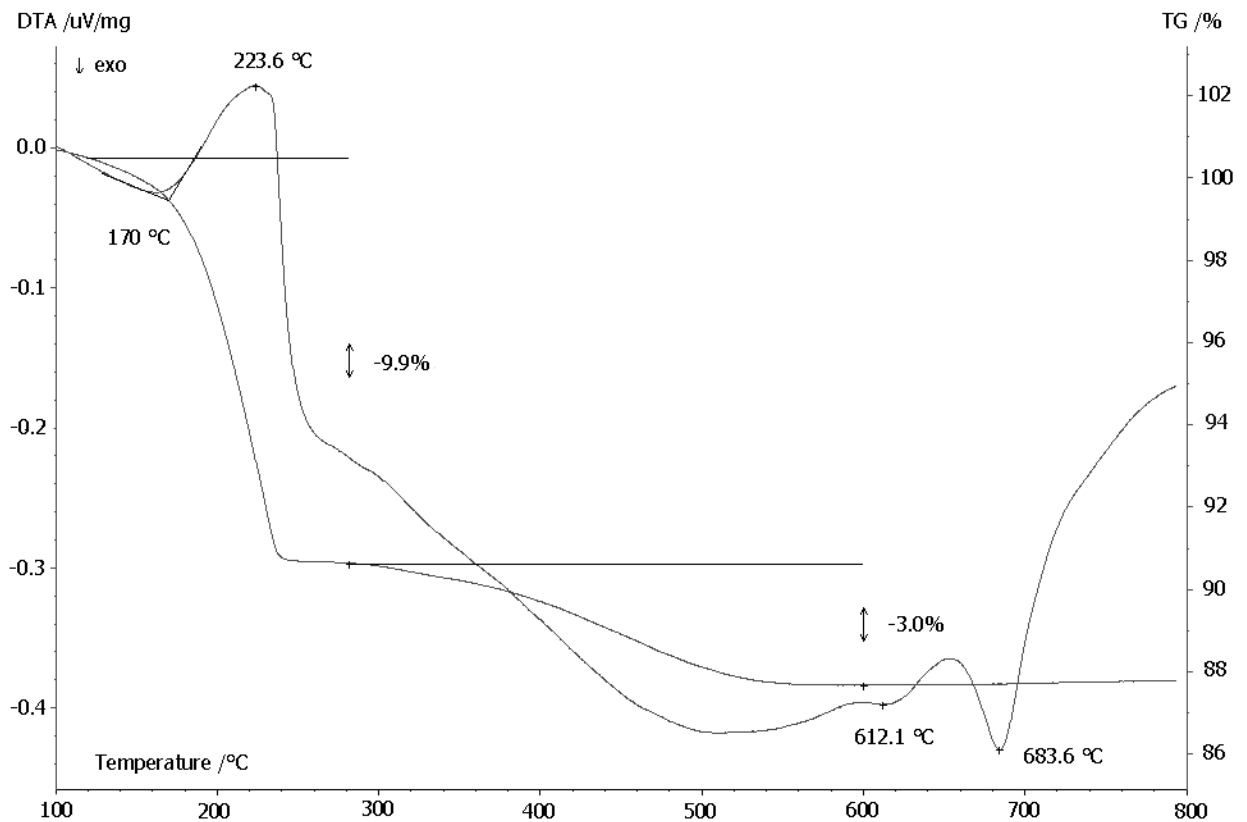


Abb. 4.77: DTA-TG-Diagramm von  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Aufheizkurve bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Weitere Erläuterungen im Text.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des abgekühlten gelbfarbenen Produkts nach der DTA-Messung bis 800 °C zeigte die Reflexe der Verbindung  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  [100], die offensichtlich in einem Temperaturbereich von 660 - 710 °C (exothermer Effekt bei 683.6 °C) gebildet wird (Abb. 4.78, vgl. auch Kap. 4.1.6). Dies bestätigen zusätzliche DTA-Messungen bis zu der jeweiligen Endtemperatur der Gewichtsverluste bei 270 und 540 °C. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der abgebauten Produkte zeigten keine Reflexe, nach der Freisetzung von Wasser sind die Proben röntgenamorph.

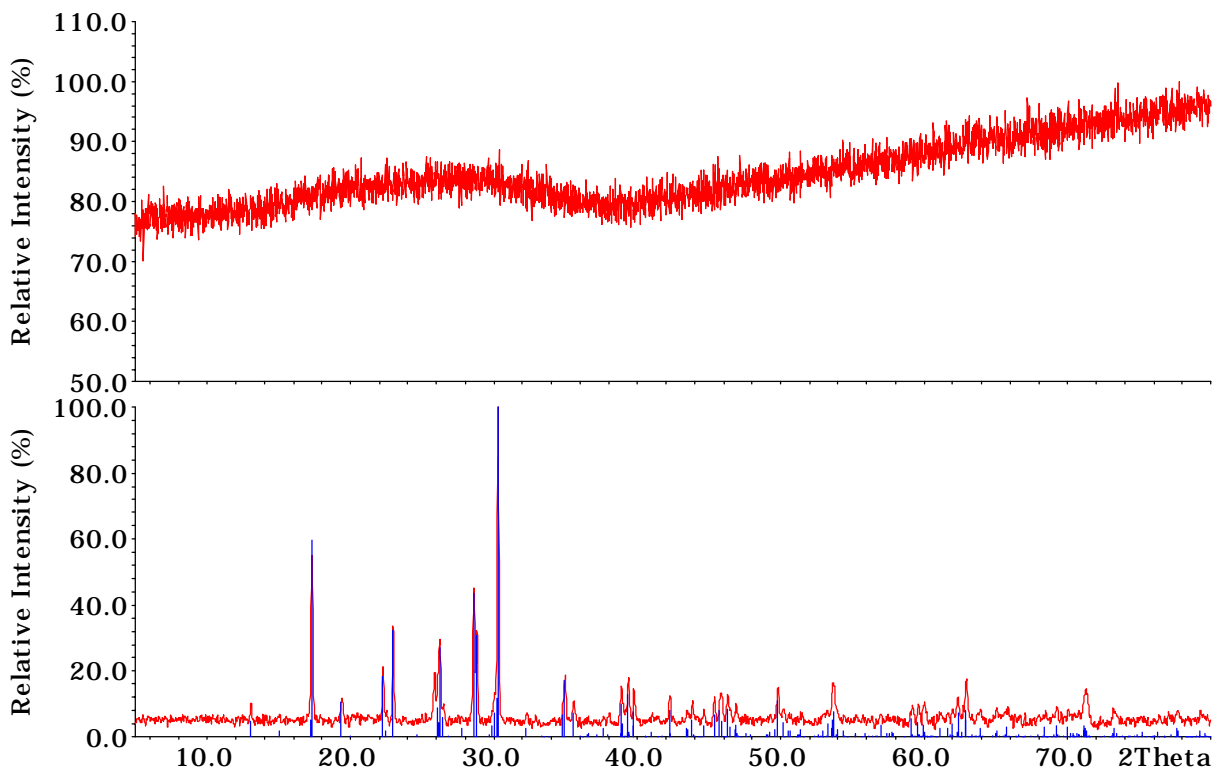


Abb. 4.78:  $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach der DTA-Messungen bis 270 (oben) und 800 °C (unten). Nach DTA-Messung bis 270 °C wurde ein röntgenamorphes Produkt erhalten (oben). Als kristallines Reaktionsprodukt ( $T_{\text{max}} = 800$  °C) wird  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  [100] (unten) gefunden.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Der thermische Abbau von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Es wurden  $144\text{ mg}$  Substanz eingesetzt. Abb. 4.79 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs. Die thermische Entwässerung verläuft ebenfalls zweistufig. In der ersten Stufe werden zwei Mol Wasser pro Formeleinheit in einem relativ niedrigen Temperaturbereich von  $105 - 185\text{ }^\circ\text{C}$  freigesetzt. Der Wasserabgabe entspricht der erste endotherme Effekt bei  $153.9\text{ }^\circ\text{C}$  (Onset  $105.6\text{ }^\circ\text{C}$ ), der mit einer Gewichtsverlust von  $9.92\%$  gekoppelt ist (berechnet für  $2\text{ Mol H}_2\text{O}$ :  $10.48\%$ ). Der Abspaltung des letzten Mols  $\text{H}_2\text{O}$  (Koordinationswasser) entspricht der Gewichtsverlust von  $3.91\%$  (berechnet:  $5.24\%$ ) im Temperaturbereich von  $185 - 347\text{ }^\circ\text{C}$  (zweite Stufe der Dehydratisierung). Der ausgeprägte endotherme Effekt mit dem Maximum bei  $760.8\text{ }^\circ\text{C}$  entspricht offensichtlich dem Schmelzvorgang des vorliegenden Phasengemisches aus dem System  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ . Aus dieser Schmelze wurde bei Abkühlung ein röntgenamorphes Reaktionsprodukt isoliert.

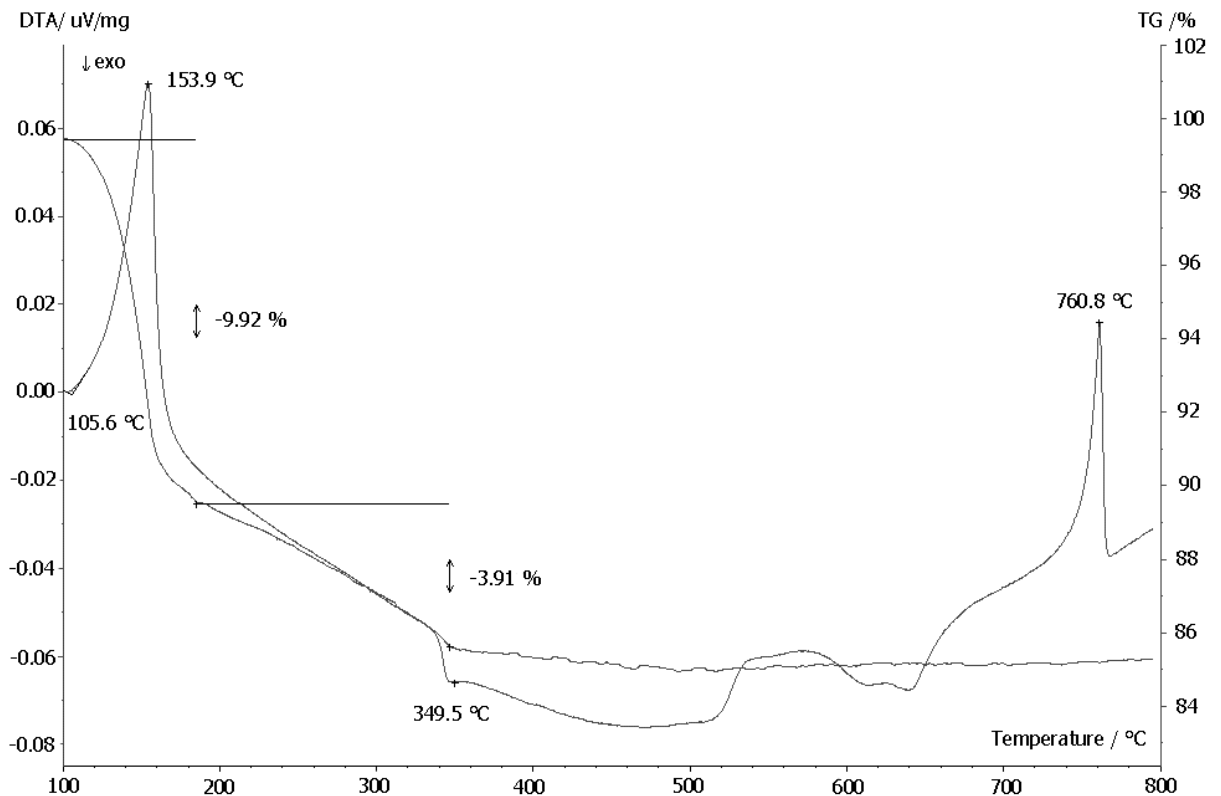


Abb. 4.79: DTA-TG-Aufheizkurve von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Weitere Erläuterungen im Text.

Wie bei den bisherigen DTA-Untersuchungen wurden zusätzliche DTA-Messungen bis zur Endtemperatur des ersten Gewichtsverlusts bei 180 °C und des zweiten Gewichtsverlusts bei 355 °C durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach DTA-Messung bis 355 °C zeigte keine Reflexe, es liegt ein amorpher Rückstand vor. Das Pulverdiffraktogramm der abgekühlten Substanz nach DTA-Messung bis 180 °C hingegen zeigte das gleiche Diagramm wie  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ohne Wärmebehandlung (Abb. 4.81, a und c). Offensichtlich erfolgt eine Hydratisierung bei der Abkühlung, die Substanz nimmt aus der Umgebung (Luft) wieder Wasser auf.

Um das Vorliegen eines reversiblen Dehydratisierungs-/Rehydratisierungsprozesses zu überprüfen, wurden weitere DTA-TG-Messungen mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 3 K/min durchgeführt. Zunächst wurde die Substanz in einer ersten DTA-Messung bis 165 °C wärmebehandelt und abgekühlt. Anschließend wurde die Proben an der Luft 1 Stunde belassen und einer weiteren DTA-Messung ebenfalls bis 165 °C unterworfen. Abb. 4.80 zeigt die Aufheizkurven von zwei aufeinanderfolgenden DTA-TG-Messungen. Es ist zu erkennen, daß in der ersten Messung ein Gewichtsverlust von 9.98% (berechnet: 10.48%) vorliegt. Die zweite Messung zeigt einen geringfügigen Gewichtsverlust von 7.93%. Der Unterschied zum berechneten Wert 10.48% ist wahrscheinlich auf die kurze Zeit von nur einer Stunde für die Rehydratisierung bzw. den ausgewählten Temperaturbereich bis 165 °C zurückzuführen.

Um das Röntgenpulverdiffraktogramm nach der ersten Stufe des thermischen Abbaus zu erhalten, wurde die Verbindung drei Stunden im Trockenschrank bei ca. 180 °C wärmebehandelt. Für die Röntgenpulveruntersuchung wurde die Probe unter Argon-Atmosphäre in Glas-Kapillaren (Außendurchmesser 0.1 mm) gefüllt. Das Pulverdiffraktogramm zeigte das Interferenzmuster einer neuen intermediären Phase (Abb. 4.81, b).

Zur weiteren Klärung des Dehydratisierungsverhaltens, wurden Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt. Die Wärmebehandlung einiger Einkristalle bis ca. 170 °C im Trockenschrank führte jedoch zur Zerstörung der Einkristalle, so daß eine Einkristall-Strukturbestimmung nicht mehr möglich war. Eine Lösung der Struktur anhand der Pulverdaten, ist bislang noch nicht vollständig gelungen.

Erste Erkenntnisse bei der Strukturbestimmung anhand der Pulverdaten deuten jedoch auf die Abgabe der Wassermoleküle im Kanal hin [125], die - wie die TG-DTA-Untersuchungen zeigen - reversibel abgegeben und aufgenommen werden können.

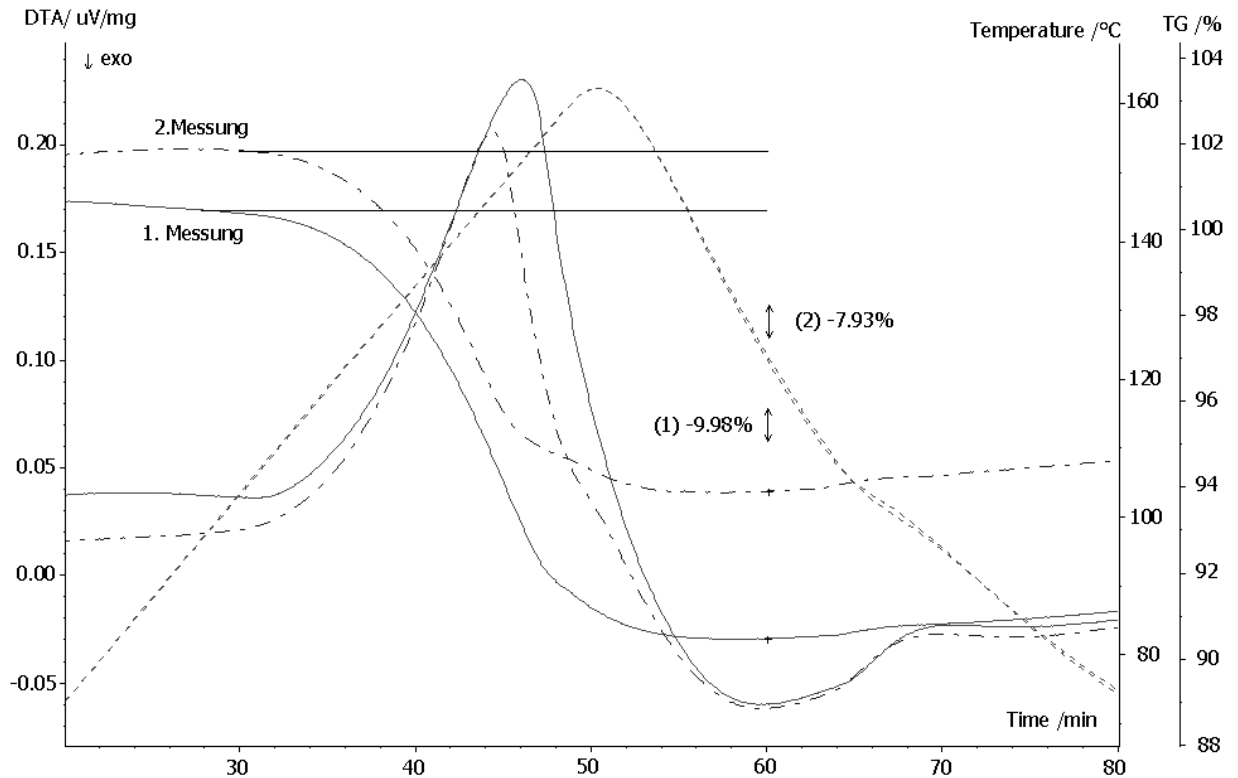


Abb. 4.80:  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : DTA-TG-Aufheizkurven (zwei Messungen) bis jeweils  $165^\circ\text{C}$ . Durchgezogene Linien: 1. Messung, strichpunktierte Linien: 2. Messung. Weitere Erläuterungen im Text.

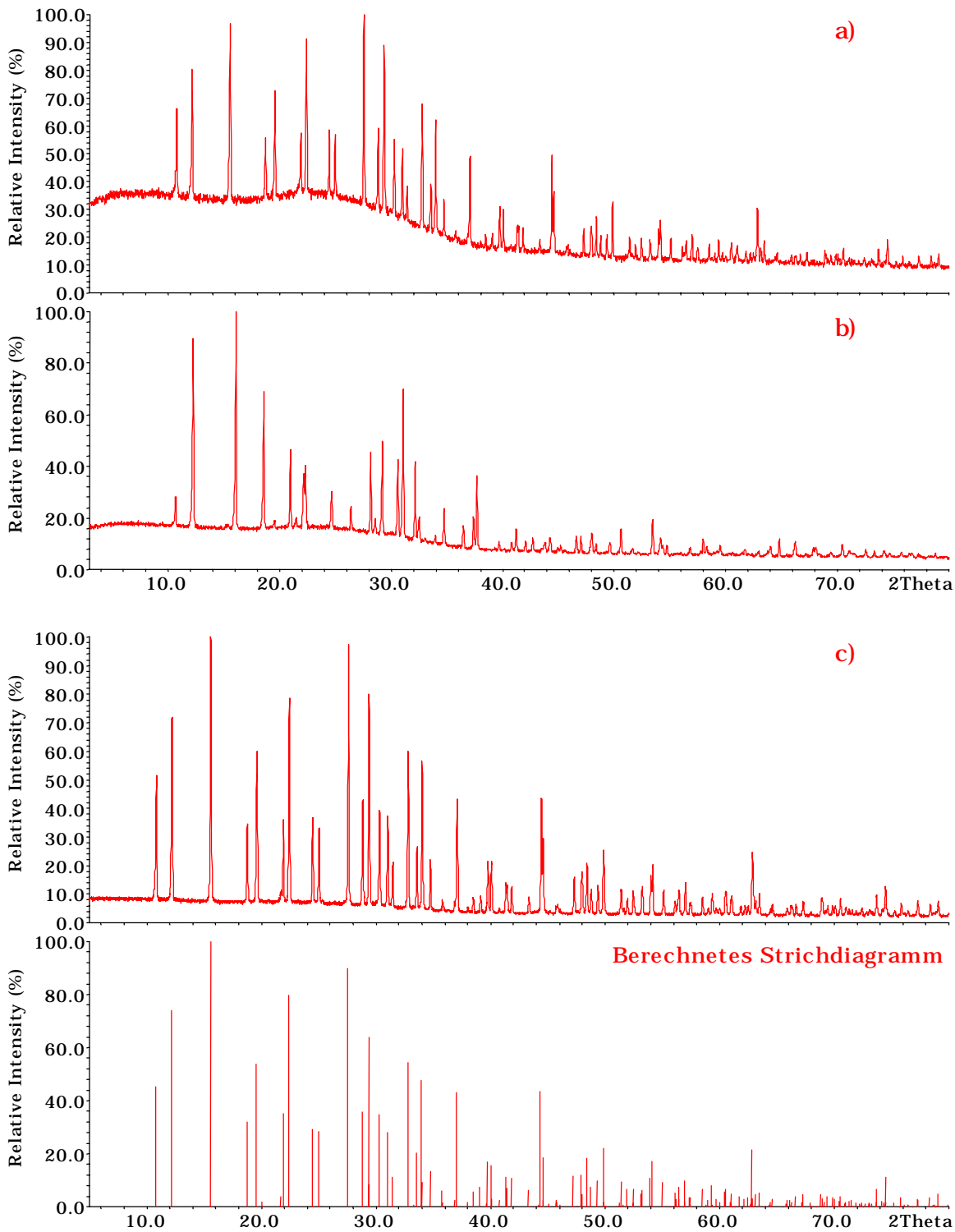


Abb. 4.81: Röntgenpulverdiffraktogramme: von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperaturmessung (a); der wärmebehandelten Probe bei 180 °C (b); der an der Luft abgekühlten Probe nach Wärmebehandlung bei 180 °C (c); das aus Einkristall berechnete Strichdiagramm von  $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist zum Vergleich wiedergegeben.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Der thermische Abbau von  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  wurde bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Es wurden  $46.4\text{ mg}$  Substanz eingesetzt. Abb. 4.82 zeigt das TG-DTA-Diagramm der Aufheizkurve. Die thermische Entwässerung verläuft einstufig, über einem Temperaturbereich von ca.  $200\text{ }^\circ\text{C}$  werden  $2.5\text{ Mol}$  Wasser pro Formeleinheit sukzessive abgegeben. Der Abgabe der Wassermoleküle entsprechen die beiden ersten endothermen Effekte jeweils mit Maximum bei  $177$  (Onset  $137.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $215.7\text{ }^\circ\text{C}$ , die mit einem Gewichtsverlust von  $12.1\%$  (berechnet:  $13.2\%$ ) gekoppelt sind. Nach Ablauf der DTA-TG-Messung wurde von dem braun aussehenden Tiegelinhalt ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 4.83). Dieses zeigte die Anwesenheit von  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$  [103] und  $\text{AlPO}_4$  [124], die im Bereich des exothermen Effektes zwischen  $640 - 695\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet werden. Die Bildung von  $\text{AlPO}_4$  ist dabei auf eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial zurückzuführen.

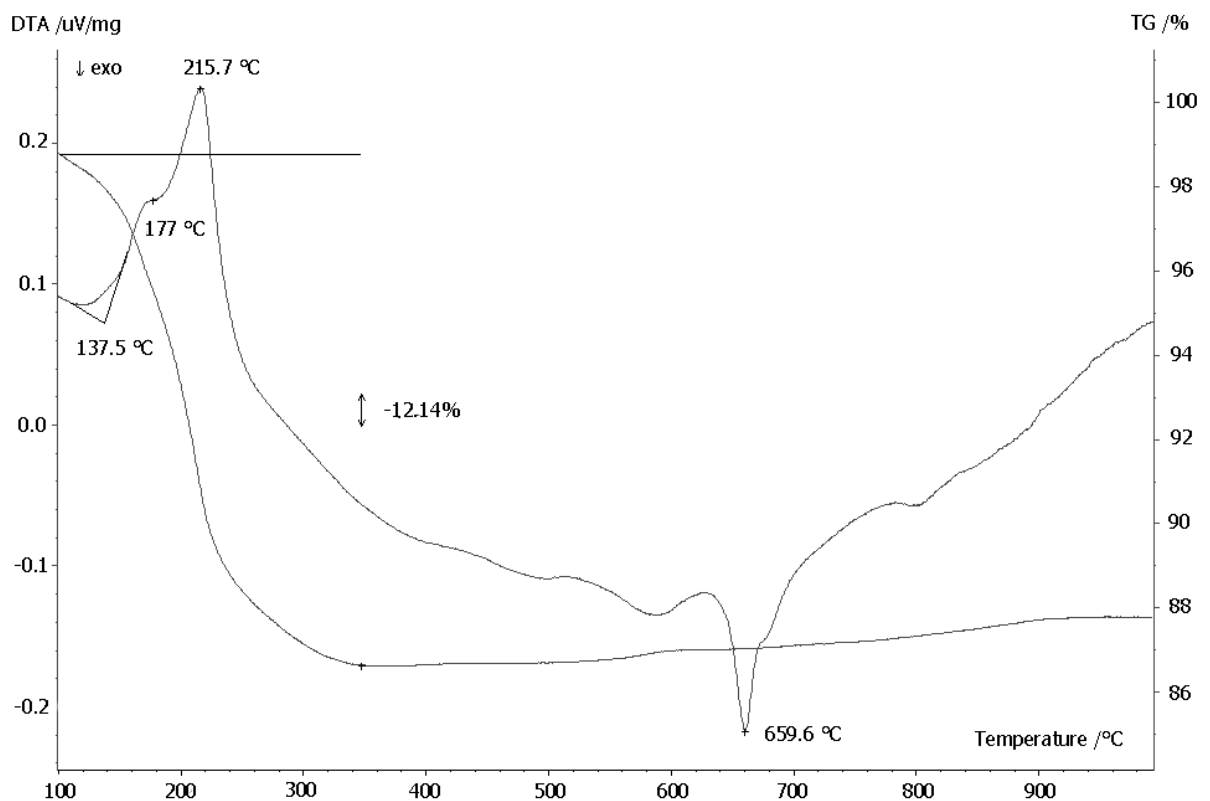


Abb. 4.82: DTA-TG-Aufheizkurve von  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .  
Weitere Erläuterungen im Text.

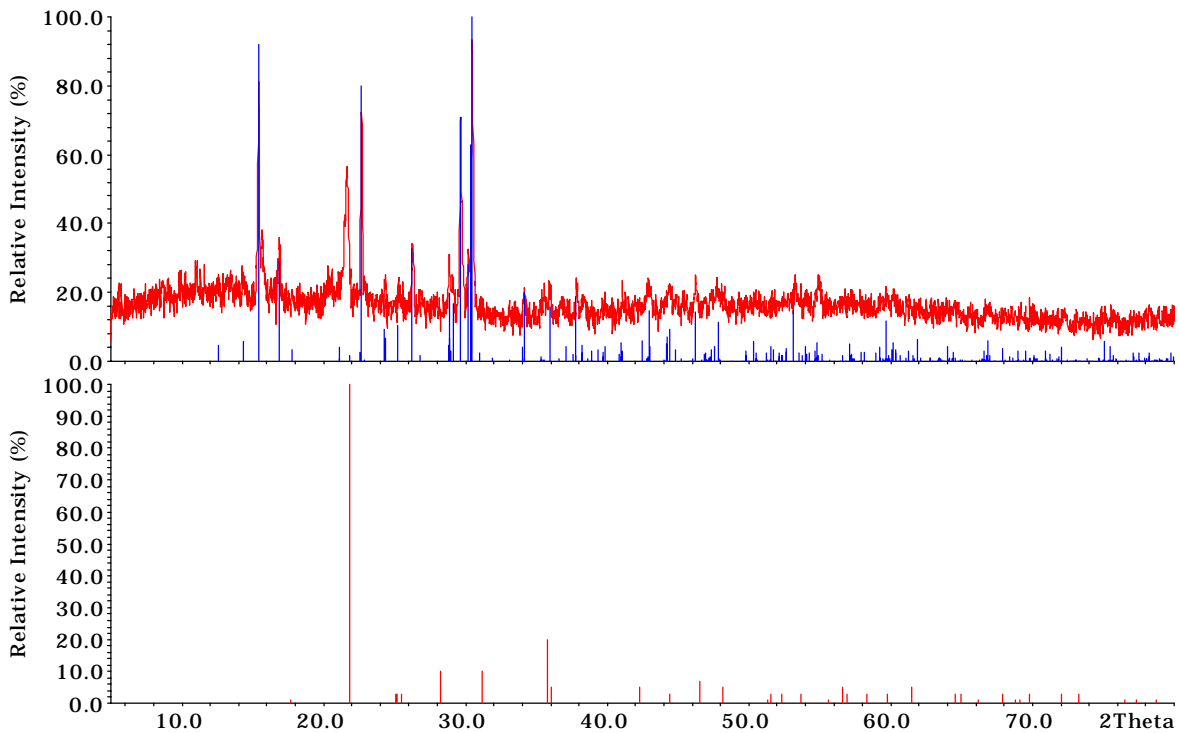


Abb. 4.83:  $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : Röntgenpulverdiffrakrogramme der abgekühlten Probe nach der DTA-Messung bis  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Die aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramme von  $\text{KFeP}_2\text{O}_7$  (oben, unterlegt) und  $\text{AlPO}_4$  (unten) sind zum Vergleich wiedergegeben.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

## 4.6 $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$

### 4.6.1 Darstellung

Die Synthese von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 4.16 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1.30 g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 5.60 g  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  (molares Verhältnis 2 : 1 : 7) in 20 ml Wasser erhitzt und unter Zutropfen von 5 ml 18% HCl gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf etwa 10 ml eingengt. Das erhaltene hochviskose Gel wurde in Teflon-Autoklaven mit einem Füllungsgrad von 50% zwei Wochen bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Die erhaltenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge getrennt, mit heißem Wasser gewaschen und bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde unter diesen Bedingungen in Form schwach gelber Kristalle mit plattigem Habitus (Kantenlänge bis 0.45 mm) erhalten (Abb. 4.84). Ein mitgefälltes feinkristallines Nebenprodukt konnte bisher noch nicht



identifiziert werden.  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde phasenrein bei Einsatz von 6.26 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.14 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 5.33 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molares Verhältnis 3 : 4 : 3; pH= 0.5 - 1; Füllungsgrad 50%) mit einer Gesamtstoffmenge von 77 mmol erhalten. Abb. 4.85 zeigt die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  und des Nebenproduktes sowie das aus Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm. Die analytische Charakterisierung erfolgte über energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse, Anregungsspannung 20 kV) und Atomabsorptionsspektrometrie. Nach den Untersuchungen ergibt sich ein molares Verhältnis von Eisen : Bor : Phosphor 1 : 2 : 2.

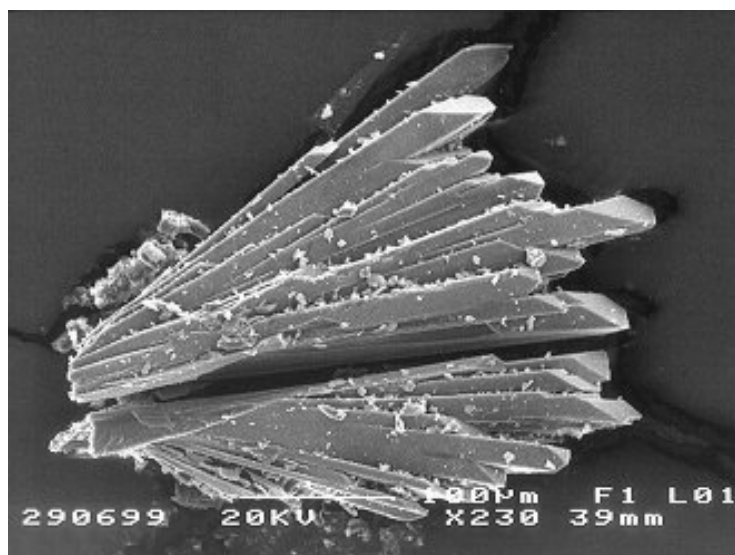


Abb. 4.84: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ .

#### 4.6.2 Kristallstrukturbestimmung

Über Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) wurden zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle ausgewählt. Die Filmaufnahmen zeigten das Muster eines basiszentrierten monoklinen Beugungsgitters mit der zusätzlichen Interferenzbedingung Reflexe ( $h0l$ ) nur vorhanden für  $l=2n$ . Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) aus 43 zentrierten Reflexen nach dem Least-Squares-Verfahren bestimmt, die Intensitäten der Reflexe der vollständigen Ewaldkugel wurden im Bereich  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  vermessen. Nähere Angaben zur Datensammlung finden sich in Tab. 4.44. Durch Direkte Methoden [P2] gelang die Lösung der

Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  in der Raumgruppe  $C 2/c$ . Daraus ließen sich zunächst die Positionen der Eisen-, Phosphor- und einiger Sauerstoffatome ableiten, die Differenz-Fourier-Synthesen führten zu den Lagen der restlichen Sauerstoff- und der Boratome [P3]. Nach den Verfeinerungen der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter über mehrere Least-Squares-Zyklen (Full-Matrix-Verfeinerung) bis zur Konvergenz konnten aus den Differenz-Fourier-Synthesen in Übereinstimmung mit geometrischen Kriterien auch die Positionen der Wasserstoffatome abgeleitet werden. Die Position des Atoms H1 in der Kristallstruktur in der speziellen Lage (0, 0, 0) ist dabei allerdings als symmetrieeingebunden anzusehen. Die anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen waren konturlos. Atom- und äquivalente bzw. anisotrope Auslenkungsparameter der Kristallstruktur sind in Tab. 4.45 und Tab. 4.46 wiedergegeben. Tab. 4.47 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

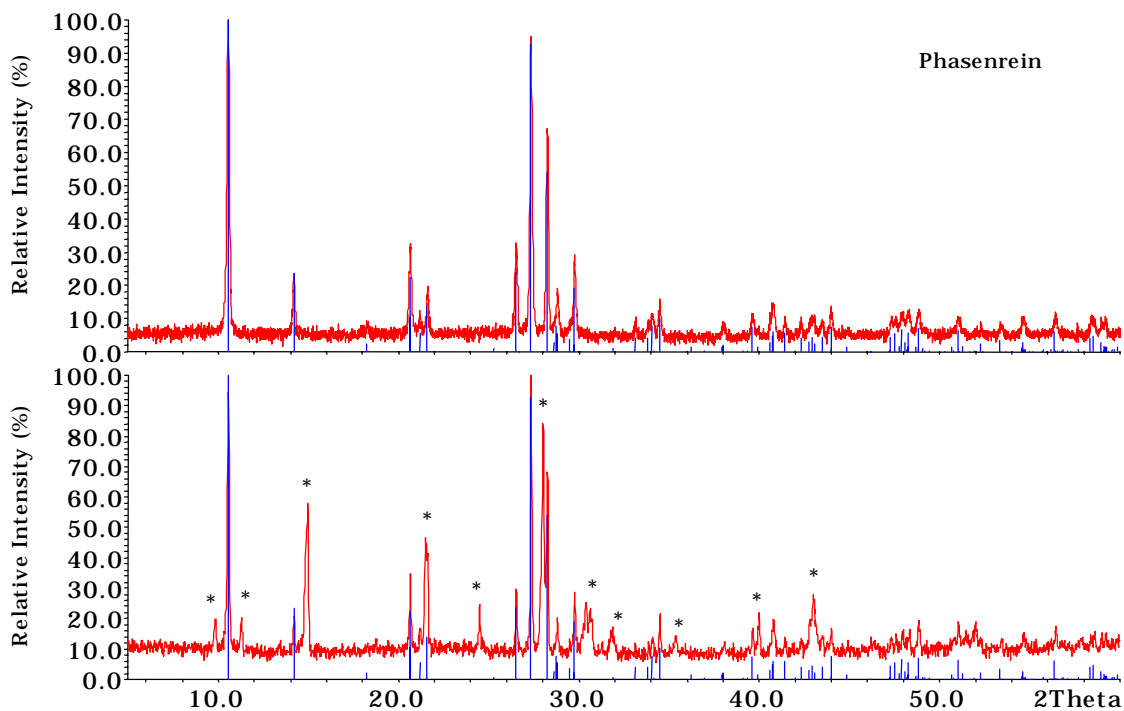


Abb. 4.85: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ; phasenreines Produkt aus der Synthese im System  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  (oben), Reflexe des mitgefällten Nebenproduktes aus der Synthese im System  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiH}_2\text{PO}_4$  sind mit \* gekennzeichnet (unten). Das aus Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  ist unterlegt.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tab. 4.44: Kristallographische Daten von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  und Angaben zur Datensammlung (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter [pm, °]	$a = 1774.7(5)$ $b = 672.0(2)$ $c = 705.9(2)$ $\beta = 100.01(2)$
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	796.0(4)
Formeleinheiten pro EZ	4
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.808
Kristallfarbe	schwach gelb
Kristallabmessungen [mm]	0.40 x 0.10 x 0.07
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.370
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-24 \leq h \leq 24$ $-9 \leq k \leq 9$ $-9 \leq l \leq 9$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4443
Zahl der unabhängigen Reflexe	1158
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	900
$R_{\text{int}}$	0.0757
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P3]
Zahl der freien Parameter	84
Goodness-of-Fit on $F^2$	1.092
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0537$ , $wR2=0.1090$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0736$ , $wR2=0.1236$
Restelektronendichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	1.74 / -0.80

Tab. 4.45: Atomkoordinaten und äquivalente bzw. isotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{Fe[B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}}/U_{\text{iso(H)}}$
Fe	4d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0136
B	8f	0.0958(3)	0.2706(8)	0.1014(7)	0.0146(9)
P	8f	0.34992(7)	0.1309(2)	0.2064(2)	0.0138(3)
O1	8f	0.0166(2)	0.1782(5)	0.0861(5)	0.0199(7)
O2	8f	0.0908(2)	0.4780(5)	0.1591(5)	0.0173(7)
O3	8f	0.1591(2)	0.1657(5)	0.2519(5)	0.0172(7)
O4	8f	0.2805(2)	0.0254(5)	0.0573(5)	0.0156(6)
O5	8f	0.3261(2)	0.2773(5)	0.3402(5)	0.0167(6)
O6	8f	0.3985(2)	0.2515(5)	0.0992(5)	0.0153(6)
H1	4a	0.0000	0.0000	0.0000	0.08(4)
H2	8f	0.168(4)	0.05(1)	0.23(1)	0.03(2)

Tab. 4.46: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{Fe[B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe	0.0167(5)	0.0114(4)	0.0128(4)	0.0012(3)	0.0050(3)	0.0020(3)
B	0.015(2)	0.017(2)	0.012(2)	-0.000(2)	0.005(2)	-0.001(2)
P	0.0175(6)	0.0120(5)	0.0129(5)	-0.0002(4)	0.0064(4)	-0.0012(4)
O1	0.017(2)	0.022(2)	0.022(2)	0.001(1)	0.009(1)	-0.005(1)
O2	0.02(2)	0.016(2)	0.016(2)	-0.003(1)	0.005(1)	0.000(1)
O3	0.022(2)	0.011(1)	0.016(2)	-0.001(1)	0.003(1)	0.003(1)
O4	0.02(2)	0.012(1)	0.015(2)	0.000(1)	0.004(1)	-0.001(1)
O5	0.020(2)	0.015(1)	0.017(2)	-0.004(1)	0.009(1)	-0.002(1)
O6	0.018(2)	0.016(2)	0.013(1)	-0.001(1)	0.008(1)	-0.004(1)

Tab. 4.47: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B - O1 <sub>H1</sub>	150.9(6)	O1 - B1 - O2	105.7(4)	H2 - O3	79(1)
- O2	146.3(6)	O1 - B1 - O3	109.4(4)	H2 ... O5	193.7(1)
- O3 <sub>H2</sub>	145.2(6)	O1 - B1 - O6	104.2(4)	O3 ... O5	272.3(1)
- O6	146.0(6)	O2 - B1 - O3	111.2(4)	O3 - H1 ... O5	171.5(1)
		O2 - B1 - O6	113.4(4)		
		O3 - B1 - O6	112.3(4)		
P - O2	155.3(3)	O2 - P1 - O4	110.6(2)	O1 - H1	133.3
- O4 <sub>term</sub>	151.2(3)	O2 - P1 - O5	108.6(2)	O1 ... O1	266.6
- O5 <sub>(OH)</sub>	151.6(3)	O2 - P1 - O6	105.7(1)	O1 - H1 ... O1	180
- O6	154.8(3)	O4 - P1 - O5	114.1(2)		
		O4 - P1 - O6	111.3(2)		
		O5 - P1 - O6	106.1(2)		
Fe - O3 <sub>H2</sub>	203.8(3) 2x	O3 - Fe - O3	180	B - O2 - P	135.2(1)
- O4	193.4(3) 2x	O3 - Fe - O4	89.8(1) 2x	B - O6 - P	130.3(1)
- O5 <sub>(OH)</sub>	203.1(3) 2x	O3 - Fe - O4	90.2(1) 2x		
		O3 - Fe - O5	88.2(1) 2x		
		O3 - Fe - O5	91.8(1) 2x		
		O4 - Fe - O4	180		
		O4 - Fe - O5	89.4(1) 2x		
		O4 - Fe - O5	90.7(1) 2x		
		O5 - Fe - O5	180		

#### 4.6.3 Kristallstrukturbeschreibung

In der Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  liegen eindimensional unendliche Anionen  ${}^1_{\infty}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$  vor, die aus alternierenden Borat- und Phosphat-Tetraedern durch Verknüpfung über gemeinsame Ecken gebildet werden. Die stark gefalteten „Vierer-Einfach-Ketten“ mit der Tetraederfolge  $\text{BO}_{2/2}(\text{OH})(\text{OH}_{0.5})\text{-PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH})\text{-BO}_{2/2}(\text{OH})(\text{OH}_{0.5})\text{-PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH})$  verlaufen entlang der kristallographischen c-Achse (Abb. 4.86). Die nicht verbrückenden Sauerstoffatome der

Borat-Tetraeder entsprechen OH-Gruppen (O3-H2: 79(1) pm bzw. O1-H1= 133.3 pm). In Übereinstimmung mit dem längeren Abstand Fe-O5 von 203.1(3) pm (Tab. 4.47), werden die Sauerstofflagen O5 der Phosphat-Tetraeder ebenfalls als OH-Gruppen eingestuft.

Die Bindungslängen B-O sind mit 145.2 - 150.9 pm vergleichbar mit entsprechenden Werten in  $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [101] von 145.3 - 148.8 pm. Die Tetraederwinkel variieren mit 104.2 bis 113.4° um den idealen Winkel; ähnliche Spannbreiten werden in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] mit 104.7 - 112.7° und  $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [101] (108.1 - 110.5°) gefunden. Die Werte für die Abstände terminaler Sauerstofflagen zum zentralen Phosphor entsprechen mit 151.2 - 151.6 pm denen in  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] von 149.1 - 151.2 pm und in Phosphaten [58] von 148.5 - 149.5 pm. Auch die Bindungsabstände zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen und Phosphor mit 154.8 - 155.3 pm sind mit den Werten in Borophosphaten wie  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [65] (156.4 - 159.2 pm) vergleichbar. Die Winkel O-P-O betragen 105.7 - 114.1°. Der Bindungswinkel B-O-P an den verbrückenden Sauerstoffatomen sind mit 130.3 und 135.2° mit entsprechenden Werten in  $(\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})])$  [87]: 122.2 - 143.5 °) konsistent.

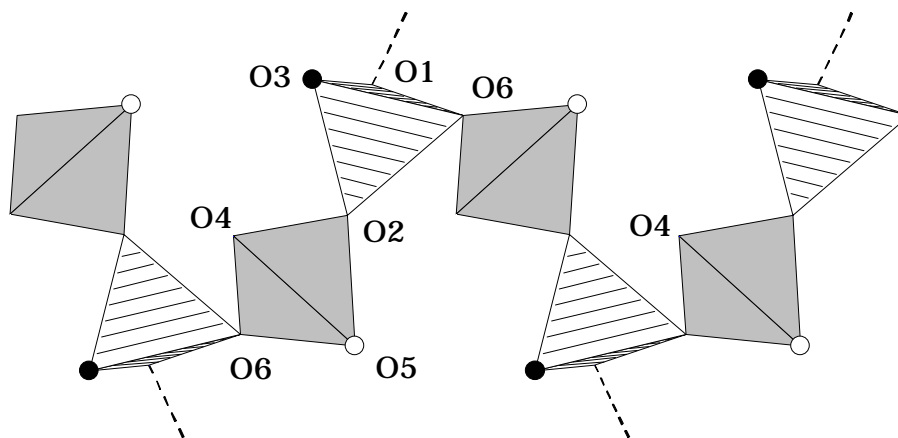


Abb. 4.86:  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  : Ausschnitt aus der unverzweigten Vierer-Einfach-Kette. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine offene Kreise : OH-Gruppe der Phosphat-Tetraeder; schwarze Kreise: OH-Gruppe der Borat-Tetraeder; Gestrichelte Linien: Richtung der symmetrischen H-Brücken.

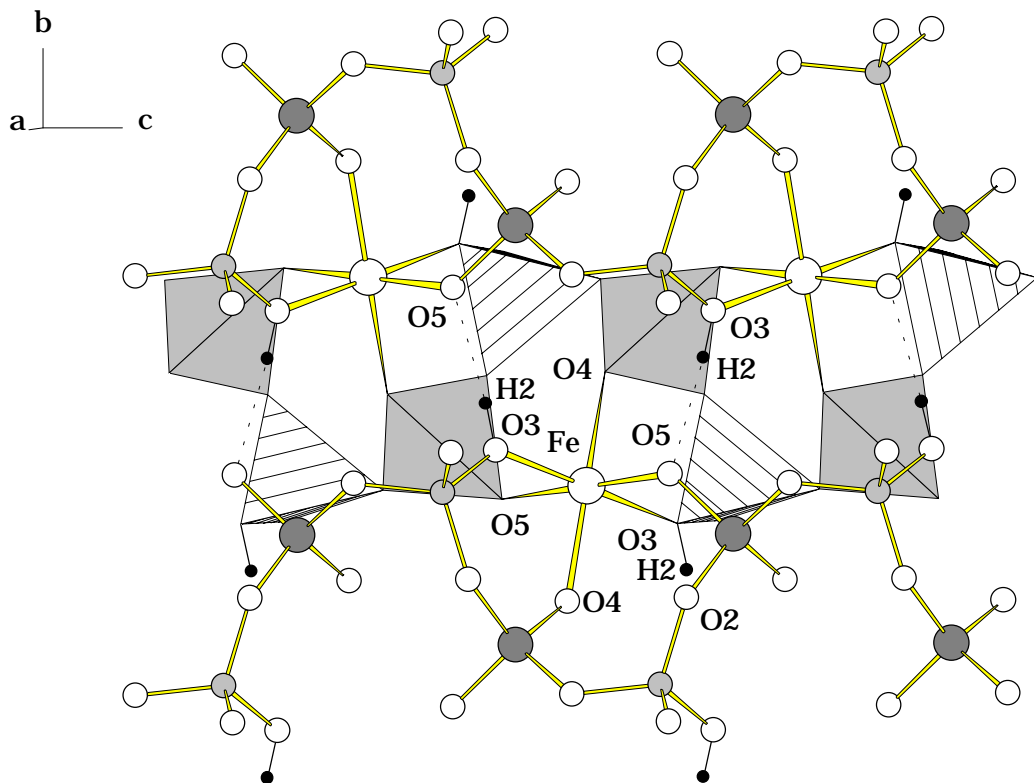
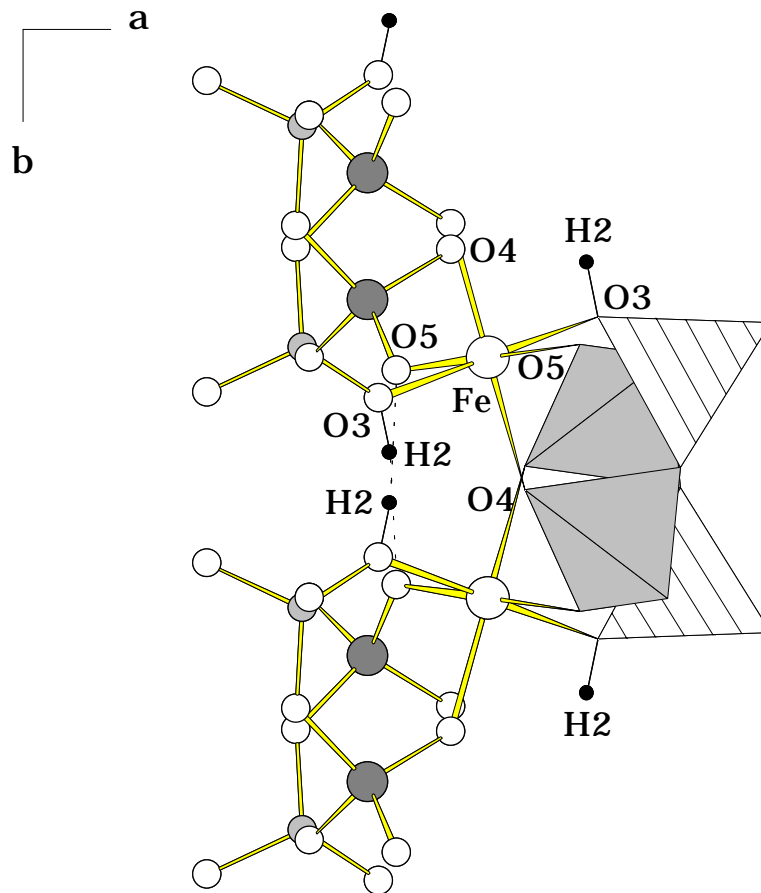


Abb. 4.87:  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ : Die Kationen  $\text{Fe}^{3+}$  werden verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff bzw. OH-Gruppen koordiniert. Innerhalb der Schichten wirken Wasserstoffbrücken  $\text{O}3\text{-H}2 \cdots \text{O}5$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine offene Kreise : Sauerstoff; große offene Kreise :  $\text{Fe}^{3+}$ ; kleine graue Kreise : Bor; große graue Kreise : Phosphor; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ .

Die Kationen  $\text{Fe}^{3+}$  werden verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff bzw. OH-Gruppen zweier benachbarter Kettenanionen  ${}^1[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$  umgeben (Koordinationsoktaeder  $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ , Abb. 4.87). Die Verzerrung der Oktaeder wird weniger durch die Winkel, sondern vornehmlich durch die Unterschiede in den Bindungslängen  $\text{Fe-O}$  (193.4(3) pm) bzw.  $\text{Fe-OH}$  (203.8(3) und 203.3(1) pm) hervorgerufen. Grundsätzlich stimmen die Bindungslängen  $\text{Fe-O}$  und  $\text{Fe-OH}$  mit bekannten Werten in verzerrten  $\text{Fe}^{3+}$ -Koordinationsoktaedern in Phosphaten überein [126].



**Abb. 4.88:**  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ : Gewellte Schicht resultierend aus der Verknüpfung der  $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder mit der unverzweigten Vierer-Einfach-Ketten (Blick entlang  $[001]$ ). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine offene Kreise: Sauerstoff; große offene Kreise :  $\text{Fe}^{3+}$ ; kleine graue Kreise: Bor; große graue Kreise : Phosphor; kleine schwarze Kreise: Hf.

Die  $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ -Oktaeder werden über gemeinsame O- und OH-Funktionen mit den polymeren Tetraederanionen zu gewellten Schichtverbänden verknüpft. Innerhalb dieser Schichten wirken Wasserstoffbrücken  $\text{O3-H2} \cdots \text{O5}$  ( $\text{O3} \cdots \text{O5} = 272.3(1) \text{ pm}$ ) (Abb. 4.87; Abb. 4.88). Die symmetrischen Wasserstoffbrücken  $\text{O1} \cdots \text{H1} \cdots \text{O1}$  ( $\text{O1} \cdots \text{O1} = 266.6 \text{ pm}$ ) verknüpfen die Polyederschichten zu einem insgesamt dreidimensionalen Strukturverband (Abb. 4.89).



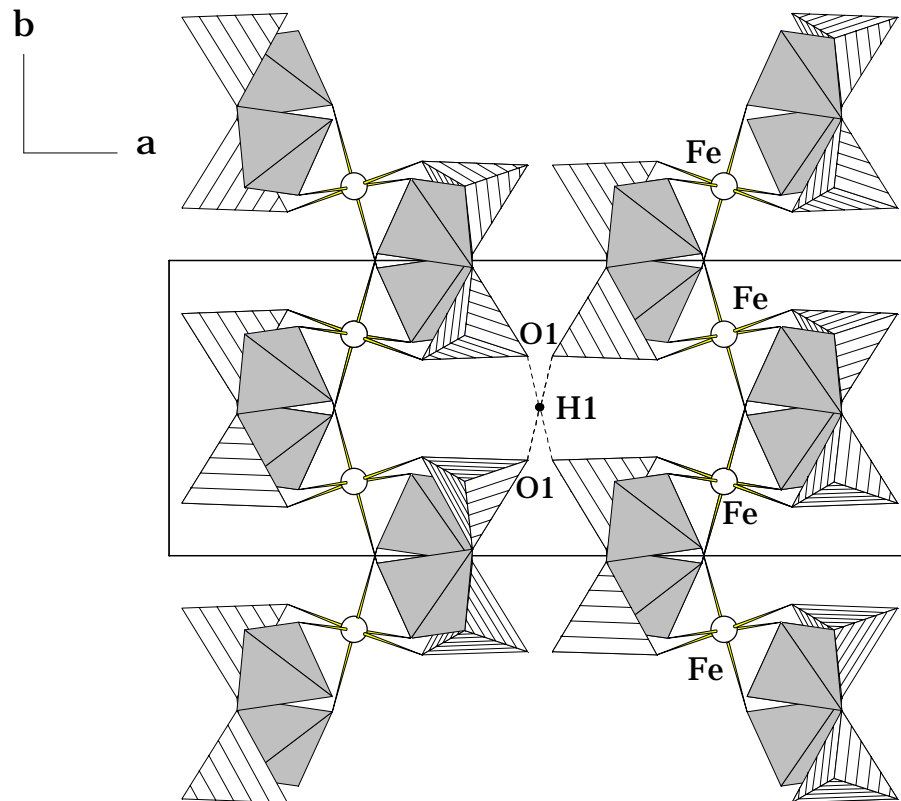


Abb. 4.89:  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur (Projektion entlang  $c^*$ ). Dreidimensionale Verknüpfung der gewellten Schichten über symmetrische H-Brücken. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; große offene Kreise:  $\text{Fe}^{3+}$ ; kleine schwarze Kreise:  $\text{H}^+$ ; Gestrichelte Linien: symmetrische H-Brücken.

#### 4.6.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings (1 mg Substanz : 100 mg KBr) von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde im Bereich von 4000 bis 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und anhand von Vergleichsdaten für Borate, Phosphate und Borophosphate ausgewertet. Abb. 4.90 zeigt das Infrarotspektrum, Tab. 4.48 stellt die gemessenen Daten entsprechenden Werten gleicher bzw. vergleichbarer Baugruppen gegenüber.

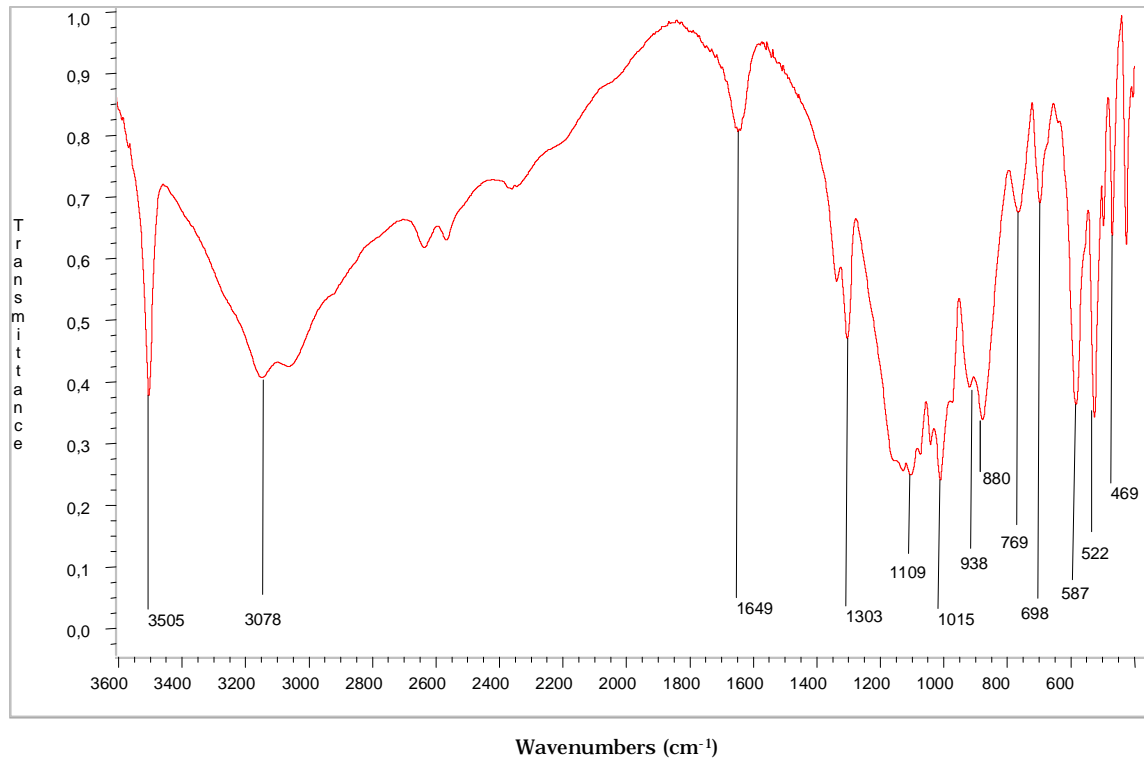


Abb. 4.90: Infrarot-Spektrum von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ; KBr-Preßling.

Die Anwesenheit von Hydrogenphosphat-Baugruppen in der Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wird durch die Normalschwingungen  $\nu_3(\text{PO}_4)$  bei  $1109 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1103 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(\text{PO}_4)$  bei  $522 \text{ cm}^{-1}$  (Phosphate [95]:  $600\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [52]:  $548 \text{ cm}^{-1}$ ) angezeigt. Die  $\nu_2(\text{P-OH})$ -Schwingung bei  $880 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur  $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$  [52]:  $880 \text{ cm}^{-1}$ , [96]:  $870 - 850 \text{ cm}^{-1}$ ) entspricht der terminalen OH-Gruppe am Phosphat-Tetraeder und belegt damit, daß die Verbindung  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  eine  $\text{PO}_{2/2}\text{O}(\text{OH})$ -Gruppe enthält.

Das Vorliegen von Borat-Tetraedern wird durch die Normalschwingung  $\nu_3(\text{BO}_4)$  bei  $938 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [44]:  $1040 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$  [87]:  $939 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt. Der Verknüpfung der Borat- und Phosphat-Tetraeder über gemeinsame Ecken entspricht die  $\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$ -Schwingung bei  $1015 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1060 - 1015 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$  [52]:  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die scharfe Bande bei  $3505 \text{ cm}^{-1}$  ist auf die starken intramolekularen H-Brücken zurückzuführen [94]. Die breite Bande bei  $3078 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Restfeuchtigkeit des KBr verursacht, auch die beobachtete Deformations-

schwingung der Wassermoleküle bei  $1649\text{ cm}^{-1}$  (Literatur [121] [122]:  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) ist darauf zurückzuführen.

Tab. 4.48: Zuordnung der Banden des Infrarotspektrums von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ .

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Referenzsubstanz
		Referenz	
1109	$\nu_3(\text{PO}_4)$	1080 1103	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1015	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}\text{-O-P})$ - Schwingung	1060 - 1015 1060	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
938	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900 939	Literatur [44] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
880	$\nu_2(\text{P-OH})$	870 - 850	Literatur [96] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]
522	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 548	Phosphate [95] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]

#### 4.6.5 Mößbauerspektroskopische Untersuchung

Das Vorliegen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies in der Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde auch durch mößbauerspektroskopische Untersuchungen bestätigt. Das bei 293 K aufgenommene Mößbauerspektrums (Abb. 4.91) zeigt eine Isomerieverschiebung ( $\delta$ ) von 0.38 mm/s (relativ zu  $\alpha$ -Eisen) und eine Quadrupol-Aufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) von 0.85 mm/s, die für  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in High-Spin-Zustand charakteristisch sind (Literatur [126]: ( $\delta$ )= 0.44 mm/s, ( $\Delta E_Q$ )= 0.79 mm/s). Diese Parameter sprechen eindeutig für Eisen in der Oxidationsstufe +3 bei annähernd oktaedrischer Umgebung. In Tab. 4.49 sind die Parameter des bei 293 K erhaltenen Mößbauer-Spektrums zusammengestellt, die Auswertung erfolgte nach dem Least-Squares-Verfahren.

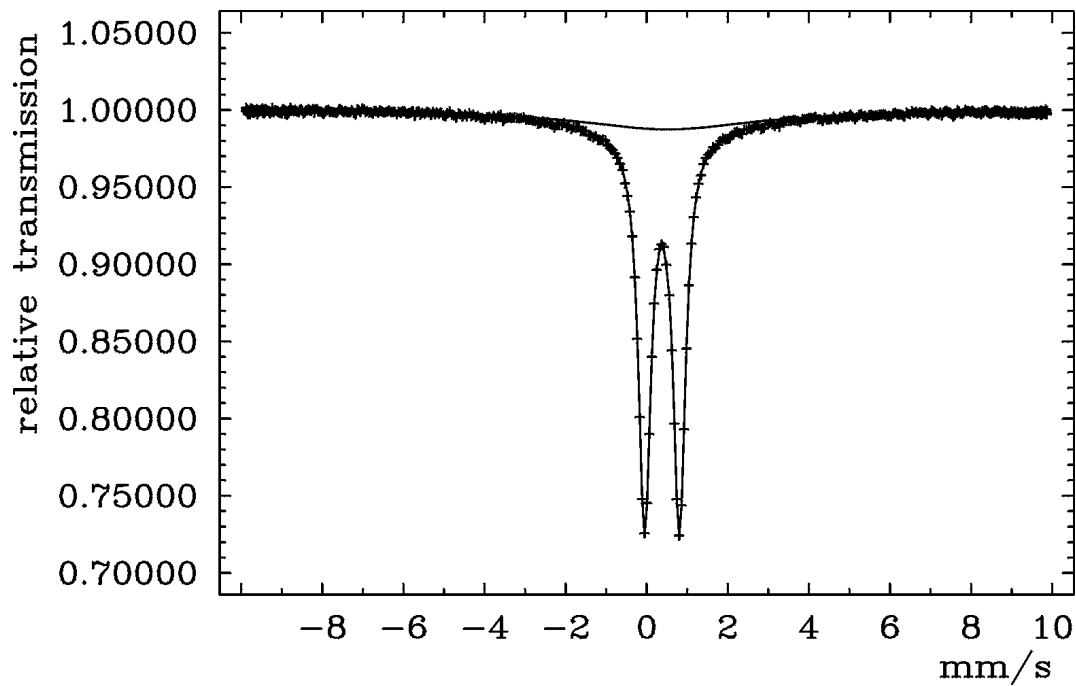


Abb. 4.91:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerspektrum von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ; 293 K.

Tab. 4.49:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauerparameter von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ; 293K.

Spezies	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	$\Gamma$ [mm/s]
Fe(III)	0.38	0.85	0.208

$\Gamma$ : Halbwertsbreite

Tieftemperatur-Mößbauer-Messungen zeigten, daß unterhalb 4 K das Mößbauer-spektrum von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 2 K magnetische Hyperfein-Aufspaltung zeigt (Abb. 4.92). Diese Beobachtung weist darauf hin, daß magnetische Ordnung in der Kristallstruktur von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  unterhalb 4 K einsetzt. Die Form der Mößbauer-Spektren im Übergangsbereich (3.8 - 3.6 K) ist auf die Magnetfeldfluktuationen zurückzuführen.

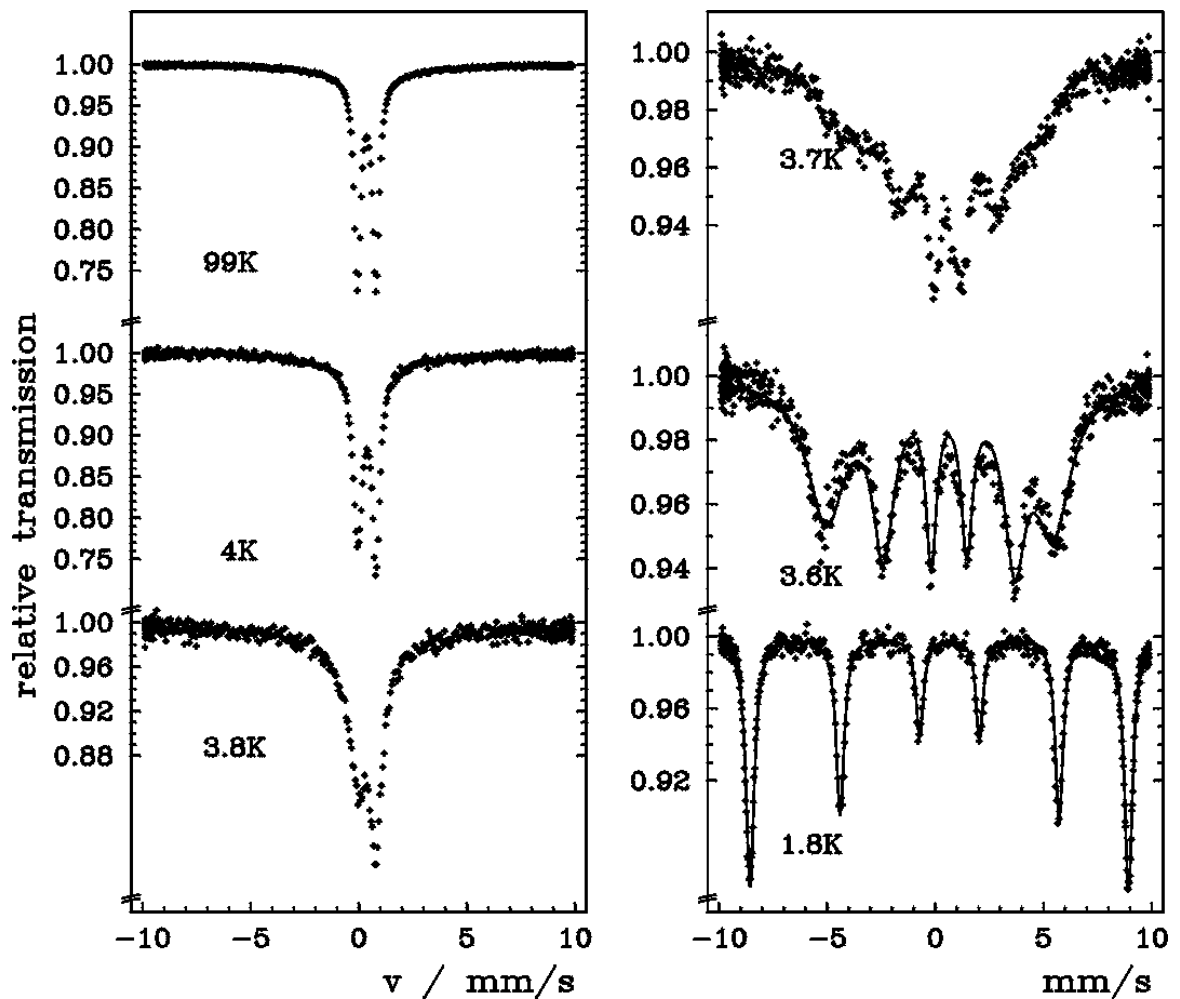


Abb. 4.92:  $^{57}\text{Fe}$  Tieftemperatur-Mößbauerspektren von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ .

#### 4.6.6 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Hierzu wurden 30 mg Substanz eingesetzt. Die maximale Temperatur betrug  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , die Aufheiz- und Abkühlrate  $5\text{ K/min}$ . Als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzmaterial Kaolin. Abb. 4.93 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs. In der DTA-Aufheizkurve treten zwei ausgeprägte endotherme Effekte bei  $299.2$  (Onset  $283.7\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $367.8\text{ }^\circ\text{C}$  auf. Der erste endotherme Effekt mit einem Maximum bei  $299\text{ }^\circ\text{C}$  ist mit einem Gewichtsverlust von  $5.03\%$  verbunden und entspricht der Zersetzung von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  unter Abgabe von einem Mol

Wasser pro Formeleinheit (berechneter Gewichtsverlust 5.34%). Die Wasserabgabe erfolgt in einem relativ engen Temperaturbereich zwischen 284 und 327 °C. Der zweite endotherme Effekt mit dem Maximum bei 367.8 °C ist mit einer zweiten Stufe des Gewichtsverlusts von 8.82% gekoppelt. Dieser entspricht der weiteren Abgabe von 1.5 Mol Wasser pro Formeleinheit (berechnet: 8.02%), die im Bereich von 327 bis 473 °C erfolgt. Nach Ablauf der DTA-Messung wurde von dem braunen Abbauprodukt ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 4.94). Dieses zeigte die Reflexe von  $BPO_4$  und  $AlPO_4$  [124], deren Bildung wohl im Bereich des breiten exothermen Effektes zwischen 500 und 740 °C stattfindet. Weitere Interferenzen sind auf das Tiegelmaterial zurückzuführen.  $AlPO_4$  bildet sich offensichtlich durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial.

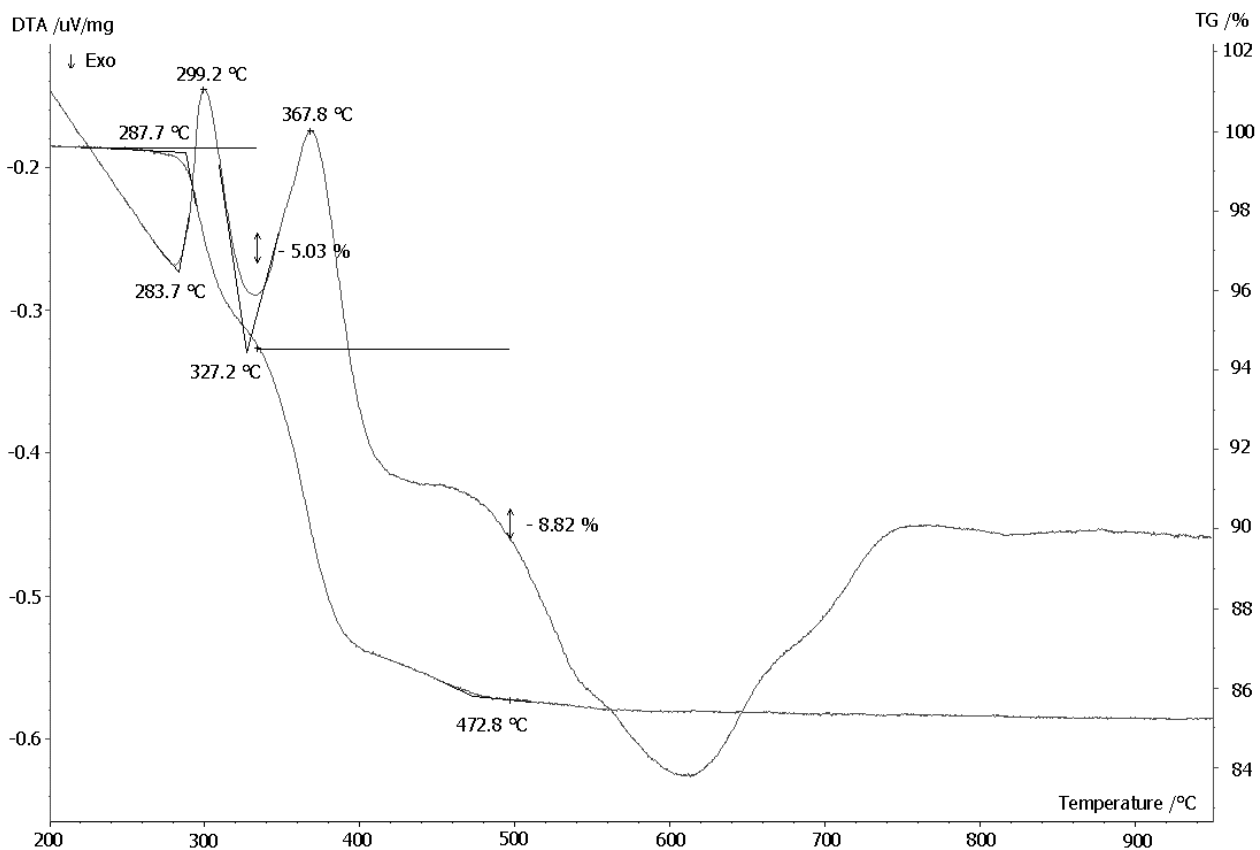


Abb. 4.93: DTA-TG-Diagramm von  $Fe[B_2P_2O_7(OH)_5]$ ; Aufheizkurve bis 1000 °C.  
Weitere Erläuterungen im Text.

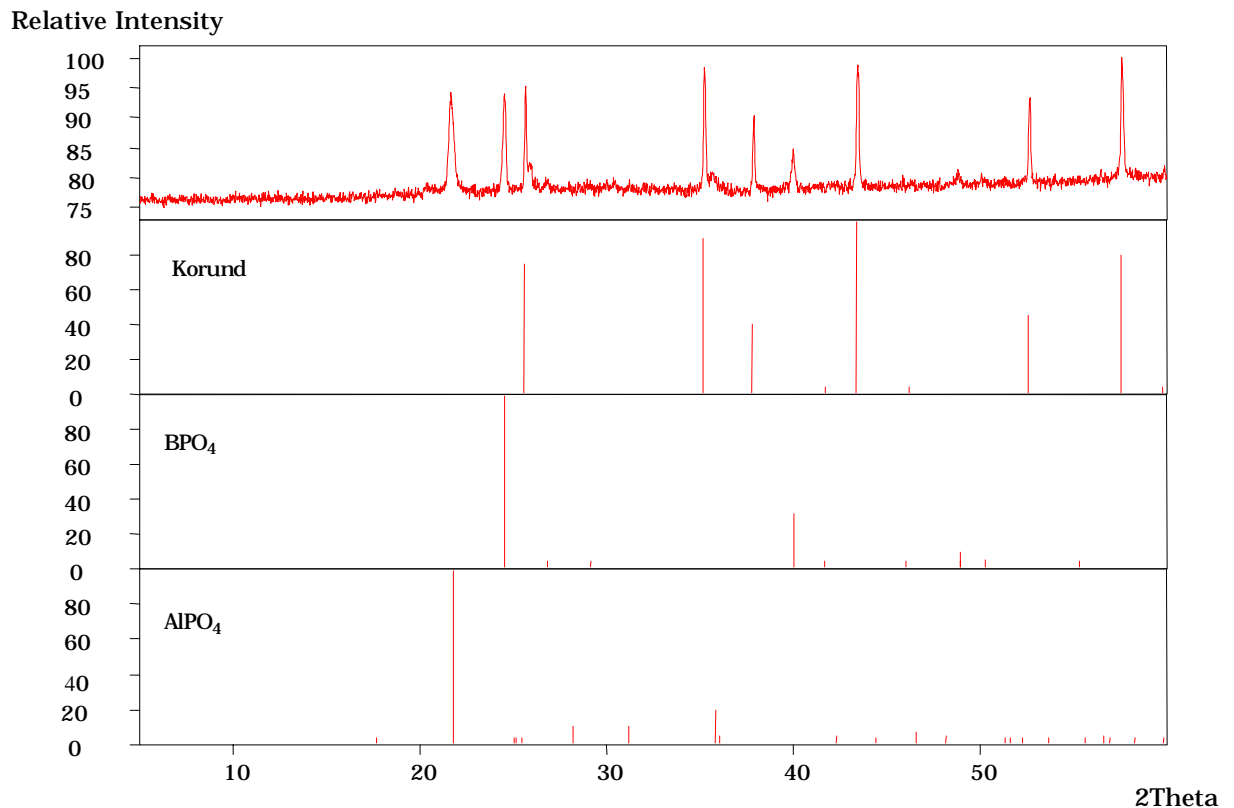


Abb. 4.94: Röntgenpulverdiffrakrogramm von  $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$  nach DTA-Messung bis 1000 °C (oben) mit den aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagrammen von  $\text{BPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$  und Korund zum Vergleich.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

## 4.7 $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$

### 4.7.1 Darstellung

$\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$  wurde zunächst im Rahmen der Untersuchung des intermediären Systems  $\text{K}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  unter hydrothermalen Bedingungen bei 170 °C erhalten. Hierzu wurden 1.05 g  $\text{ZnCl}_2$ , 18.8 g  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1.05 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (molares Verhältniss 1 : 8 : 1) und 16 ml 18% HCl eingesetzt. Zusätzliche Experimente bei Einsatz von 18.8 g  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1.05 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (molarer Verhältnis 8 : 1) und 20 ml 18% HCl lieferten ebenfalls als einphasiges Reaktionsprodukt  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ . Die eingewogenen Edukte wurden gelöst, auf

80 °C erhitzt und danach auf ca. 20 ml eingengt. Das so erhaltene viskose Gel (pH= 0 - 0.5) wurde in Teflon-Autoklaven mit einem Füllungsgrad von 80% zwei Tage bei 170 °C belassen. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet.  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  wird unter diesen Bedingungen röntgenographisch phasenrein (Abb. 4.96) in Form von transparenten, elongierten Prismen mit Kantenlängen bis zu 1 mm erhalten (Abb. 4.95). Die analytische Charakterisierung des Reaktionsproduktes erfolgte mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (EDX-Analyse, Anregungsspannung 20 kV) und Atomabsorptionsspektrometrie. Nach diesen Untersuchungen ergibt sich ein molares Verhältnis von Kalium : Bor : Phosphor wie 1 : 6 : 1.

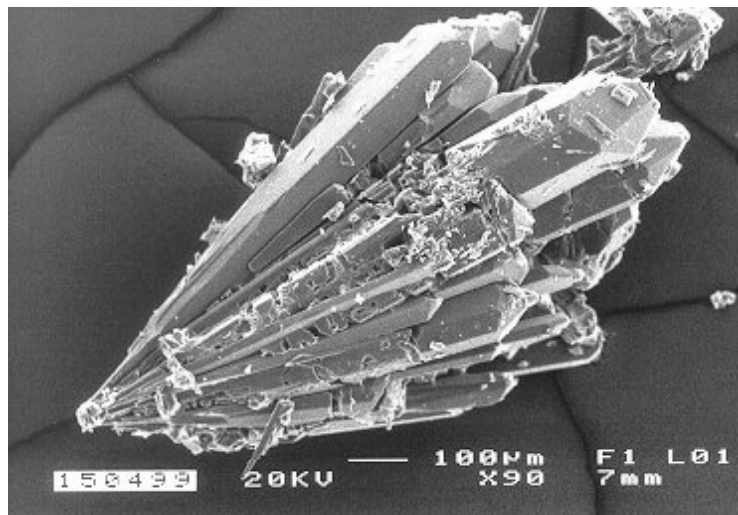


Abb. 4.95: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ .

#### 4.7.2 Kristallstrukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  wurden geeignete Einkristalle zunächst mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen ( $CuK_\alpha$ -Strahlung) untersucht. Diese zeigten ein primitives Gitter der Laue-Klasse  $4/mmm$  mit den Interferenzbedingungen: Reflexe  $(hk0)$  nur vorhanden für  $h+k= 2n$ ,  $(0kl)$  nur vorhanden für  $l= 2n$ ,  $(hhl)$  nur vorhanden für  $l= 2n$  und führten damit zur Raumgruppe  $P 4/ncc$  (Nr. 130). Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) aus 62 zentrierten Reflexen nach dem



Least-Squares-Verfahren bestimmt und die Intensitäten der Reflexe innerhalb eines Oktanten vermessen. Kristallographische Daten und nähere Angaben zur Datensammlung finden sich in Tab. 4.50. Die Lösung der Kristallstruktur gelang mit Direkten Methoden [P2], die zu den Positionen der Kalium-, Phosphor- und Sauerstofflagen führten; anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Lagen der Boratome [P4]. Nach der Verfeinerung der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter konnte aus den Differenz-Fourier-Synthesen in Übereinstimmung mit gültigen Bindungskriterien auch die Position des Wasserstoffatoms bestimmt werden. Atompositionen und äquivalente isotrope bzw. anisotrope Auslenkungsparameter der Kristallstruktur sind in Tab. 4.51 und Tab. 4.52 aufgeführt. Tab. 4.53 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

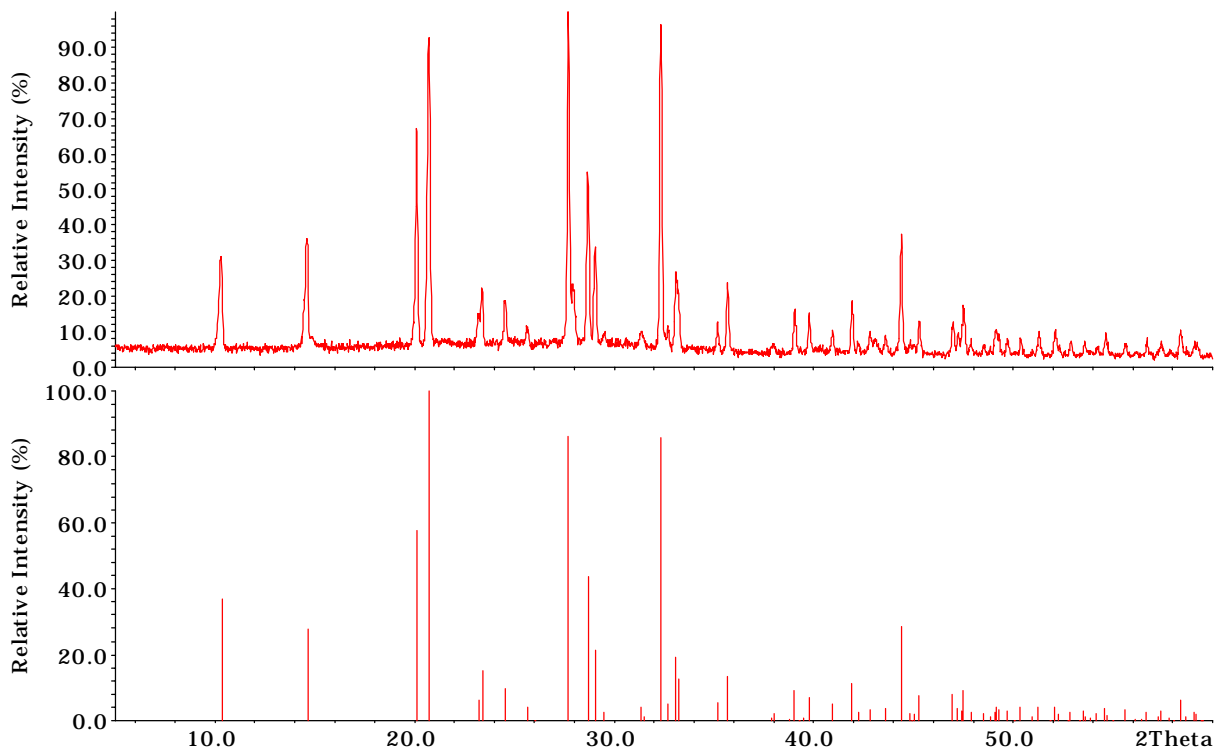


Abb. 4.96: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  (oben) sowie aus Einkristalldaten berechnetes Strichdiagramm (unten).  $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tab. 4.50: Kristallographische Daten von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P 4/ncc$ (Nr. 130)
Gitterparameter [pm]	$a = 1209.66(3)$ $c = 759.05(7)$ $c/a = 1.59365$
Volumen der EZ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]	1110.7(2)
Formeleinheiten pro EZ	4
röntgenogr. Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.171
Kristallfarbe	farblos
Kristallabmessungen [mm]	0.45 x 0.15 x 0.10
Diffraktometer	SIEMENS P4, $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.705
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-17 \leq h \leq 1$ $-17 \leq k \leq 1$ $-10 \leq l \leq 1$
Abtastung	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	2073
Zahl der unabhängigen Reflexe	814
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	686
$R_{\text{int}}$	0.0276
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, $\psi$ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P4]
Zahl der freien Parameter	56
Goodness-of-Fit on $F^2$	0.986
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]	$R1=0.0326$ , $wR2=0.0880$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0394$ , $wR2=0.0972$
Restelektrondichte [ $e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ ]	0.415 / -0.466

Tab. 4.51: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ . ( $U_{\text{äqui}}$  ist definiert als  $1/3$  der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{äqui}} / U_{\text{iso(H)}}$
K	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	-0.111(1)	0.0298(2)
B1	16g	0.0556(2)	0.0700(2)	0.1848(3)	0.0207(4)
B2	8f	0.6333(1)	0.3667(1)	$\frac{1}{4}$	0.0161(4)
P	4b	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0140(2)
O1	16g	0.14979(9)	0.71728(9)	0.1107(1)	0.0177(3)
O2	16g	0.15043(9)	0.52207(9)	0.1822(2)	0.0189(3)
O3	16g	0.1586(1)	0.0950(1)	0.1231(2)	0.0309(3)
O4	8f	0.4666(1)	0.5334(1)	0.2500	0.0324(5)
H	16g	0.201(2)	0.036(2)	0.134(4)	0.049(8)

Tab. 4.52: Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\cdot 10^4 \text{ pm}^2$ ] für  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K	0.0314(3)	0.0314(3)	0.0267(4)	0.000	0.000	0.000
B1	0.0159(7)	0.0170(7)	0.0292(9)	-0.0003(7)	0.0018(7)	0.0007(6)
B2	0.0145(6)	0.0145(6)	0.019(1)	-0.0017(6)	-0.0017(6)	0.0018(8)
P	0.0131(2)	0.0131(2)	0.0157(4)	0.000	0.000	0.000
O1	0.0147(5)	0.0188(5)	0.0197(5)	0.0012(4)	0.0013(4)	0.0001(4)
O2	0.0151(5)	0.0144(5)	0.0272(6)	-0.0046(4)	0.0029(4)	-0.0015(4)
O3	0.0155(6)	0.0218(6)	0.0554(9)	0.0060(6)	0.0104(5)	0.0038(5)
O4	0.0175(5)	0.0175(5)	0.062(1)	-0.0090(6)	-0.0090(6)	0.0035(6)

Tab. 4.53: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ . (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B1 - O2	135.3(2)	O2 - B1 - O3	118.0(1)	H - O3	88(2)
- O3 <sub>(OH)</sub>	136.5(2)	O2 - B1 - O4	121.7(2)	H ... O2	196(2)
- O4	137.2(2)	O3 - B1 - O4	120.3(2)	O3 ... O2	274.6(2)
				O3 - H ... O2	147(2)
B2 - O1	148.0(2) 2x	O1 - B2 - O1	109.0(2)	K - O3	280.9(1) 4x
- O2	145.5(2) 2x	O2 - B2 - O2	118.0(2)	K - O3	296.8(2) 4x
		O1 - B2 - O2	106.2(1) 2x		
		O1 - B2 - O2	111.3(2) 2x		
P - O1	152.7(1) 4x	O1 - P - O1	107.6(1) 4x	B1 - O4 - B1	119.2(1)
		O1 - P - O1	113.3(1) 2x	B1 - O2 - B2	122.3(1)
				B2 - O1 - P	132.7(1)

### 4.7.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  enthält polymere Borophosphat-Anionen, deren zentrales Gerüst aus einem entlang [001] verlaufenden Tetraederband besteht, welches ausschließlich Tetraeder-Vierer-Ring-Verknüpfungen alternierender  $BO_4$ - und  $PO_4$ -Gruppen aufweist (Abb. 4.97). Die Phosphat-Tetraeder tragen mit allen Sauerstoff-Funktionen zur Verbrückung des zentralen Tetraederbandes bei. Die randständigen Sauerstoff-Positionen der Borat-Tetraeder sind zusätzlich in offen-zyklische Verzweigungen mit planaren  $B_2O_3(OH)_2$ -Gruppen einbezogen, so daß insgesamt ausgedehnte zylindrisch-stabartige Polyanionen resultieren. Die zueinander parallele Ausrichtung der Polyanionen erzeugt einen dreidimensionalen Strukturverband nach dem Motiv einer tetragonal verzerrten dichten Stabpackung (Abb. 4.99), die planaren (randständigen) Borat-Gruppen benachbarter Polyanionen greifen dabei entlang [001] nach einem Reissverschluss-Prinzip ineinander.

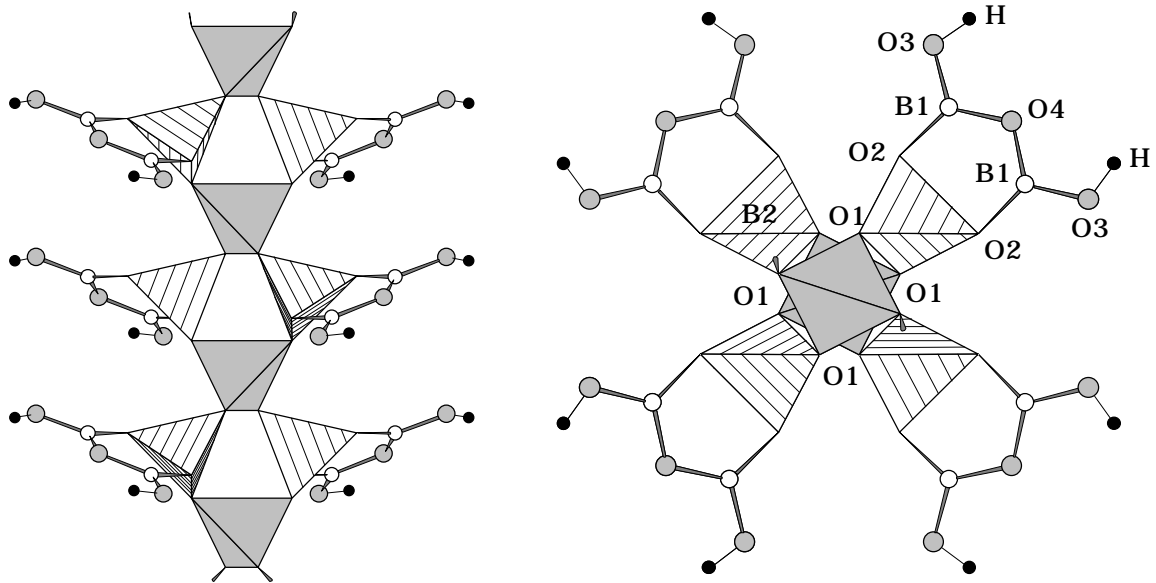


Abb. 4.97: Polymerer Anionenverband in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ . Links: Blick entlang  $[010]$ ; rechts: Blick entlang  $[001]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine helle Kreise: Bor; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ ; große graue Kreise: Sauerstoff.

Die Bindungsabstände und -winkel in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  stimmen gut mit den aus Strukturen von Boraten, Phosphaten und Borophosphaten bekannten Werten überein. Die B-O-Abstände in Borat-Gruppen liegen mit 145.5 - 148.0 pm im Bereich der bekannten Werte in  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [65]: 141.1 - 151.5 pm bzw. Borax [88] : 143.9 - 150.0 pm. Die Tetraederwinkel weichen mit 106.2 - 118.0° vom idealen Wert ab. Die B-O-Abstände für das trigonal planar koordinierte Bor betragen 135.3 bis 137.2 pm, die Vergleichswerte der Literatur für diese Abstände liegen z.B. in  $Li_2O \cdot 2B_2O_3$  [128] zwischen 137 und 142 pm. Die O-B-O-Winkel mit 118.0 - 121.7° bzw. B-O-B-Winkel mit 119.2 - 122.3° zeigen relativ kleine Abweichungen von dem idealen Wert. Die Abstände zwischen Phosphor- und den verbrückenden Sauerstoffatomen zeigen mit 152.7 pm gute Übereinstimmung mit den Werten in  $Rb[B_2P_2O_8(OH)]$  [52] von 153.3 - 153.7 pm, gleiches gilt für die Bindungswinkel B2-O1-P mit 132.7°. Vergleichswerte in Borophosphaten sind 130.8 - 133.9° ( $K_2Fe_2[B_2P_4O_{16}(OH)_2]$  (Kap. 4.2.3) oder 122.2 - 143.5° ( $Na_2[BP_2O_7(OH)]$  [87]).

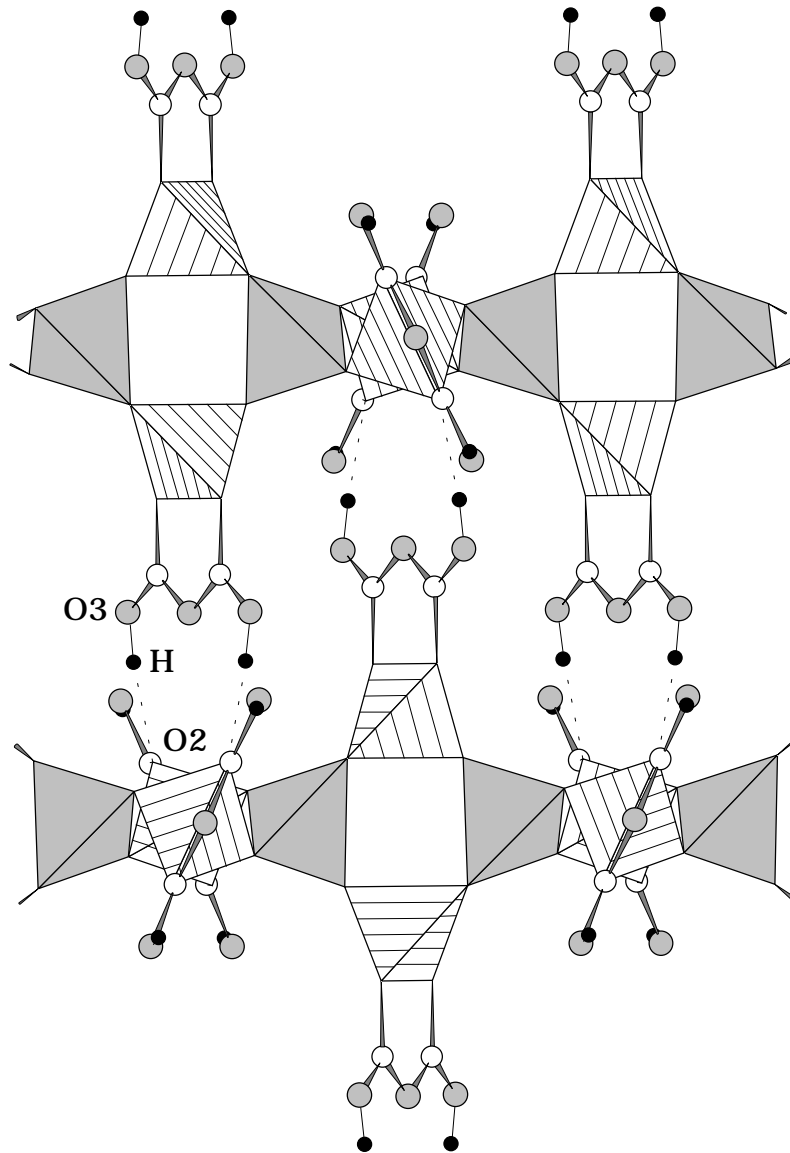


Abb. 4.98: Ausbildung von Wasserstoffbrücken (gestrichelt) zwischen benachbarten polymeren Anionenverbänden in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ . Blick etwa entlang  $[110]$ . Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine helle Kreise: Bor; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ ; große graue Kreise: Sauerstoff.

Zwischen den parallel zueinander verlaufenden Polyanionen in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  sind mit  $O3 - H \cdots O2$  ( $O3 \cdots O2 = 274.6(2)$  pm) mittelstarke Wasserstoffbrücken [90] wirksam. Aus Abb. 4.98 ist zu ersehen, daß die Wasserstoffbrücken zwischen den OH- Funktionen der planaren Borat-Einheiten und Sauerstoffpositionen der  $BO_4$ -Tetraeder benachbarter Bänder verlaufen.  $PO_4$ -Gruppen sind in das System der Wasserstoffbrücken nicht

involviert. Ein Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Strukturverband ist in Abb. 4.99 gezeigt. Hier ist zu erkennen, daß jedes Polyanion über Wasserstoffbrücken mit vier benachbarten Polyanionen verknüpft ist. Insgesamt resultiert eine tetragonal verzerrte dichte Stabpackung mit ebenfalls entlang [001] verlaufenden Kanälen, deren Innenwände ausschließlich aus OH-Gruppen der planaren Borat-Gruppen gebildet werden. Die Kalium-Kationen sind innerhalb der Kanäle positioniert und werden mit Abständen zwischen 280.9(1) pm und 296.8(2) pm achtfach von Sauerstoffatomen der OH-Funktionen (vgl.  $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$  [52]: 276.8 - 297.4 pm) in Form verzerrter quadratischer Antiprismen koordiniert (Abb. 4.100).

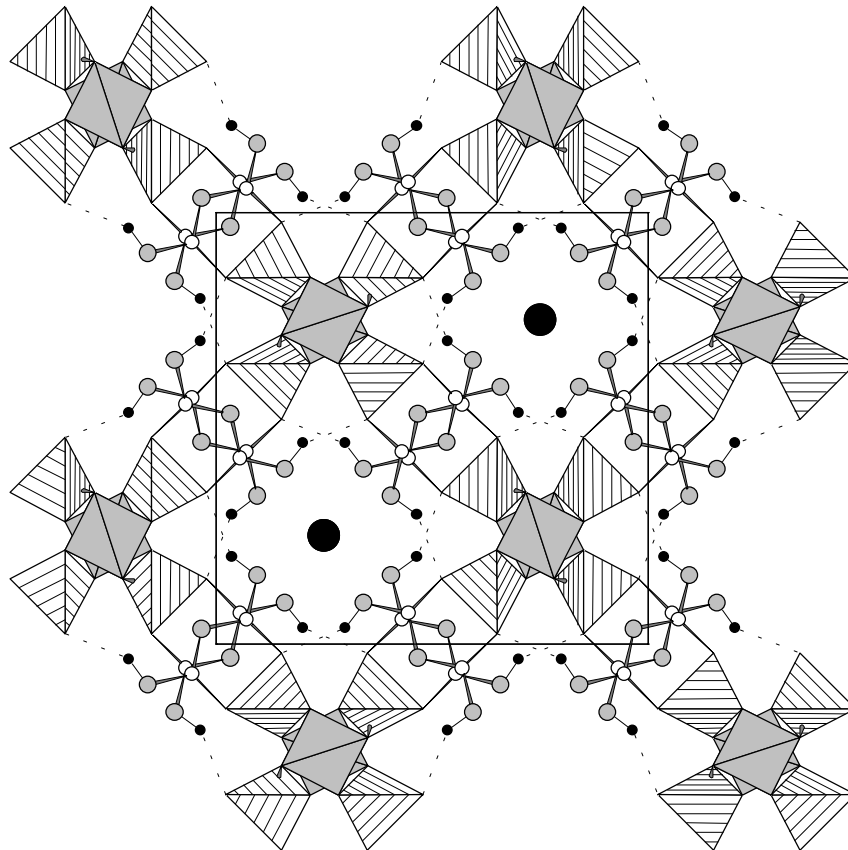


Abb. 4.99:  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ : Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Strukturverband mit Blick entlang [001]. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine helle Kreise: Bor; kleine schwarze Kreise:  $H^+$ ; große schwarze Kreise:  $K^+$ ; große graue Kreise: Sauerstoff.

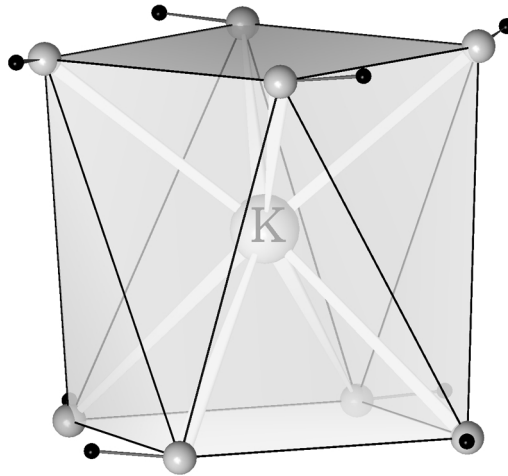


Abb. 4.100: Koordinationspolyeder aus OH-Gruppen (verzerrtes tetragonales Antiprisma) um  $K^+$  in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ .

#### 4.7.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  (100mg KBr; 1 mg der Verbindung) wurde im Bereich von  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Auswertung erfolgte im Bereich von  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  durch Vergleich mit Literaturdaten der Baugruppen aus den Reihen der Borate, Phosphate und Borophosphate. Abb. 4.101 zeigt das gemessene FT-IR-Spektrum, Tab. 4.54 enthält die im gemessenen Spektrum vorhandenen Bandenlagen sowie in der Literatur angegebenen Werte.

Die Anwesenheit von  $PO_4$ -Gruppen in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  ist an der  $\nu(P=O)$ -Bande bei  $1194 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [94]:  $1240 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [52]:  $1170 \text{ cm}^{-1}$ ), sowie der Normalschwingung  $\nu_3(PO_4)$  bei  $1120 \text{ cm}^{-1}$  (Literatur [98]:  $1080 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [52]:  $1103 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(PO_4)$  bei  $560 \text{ cm}^{-1}$  (Phosphate [95]:  $600-520 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Li_3[B_3PO_6(OH)_3]$  [52]:  $548 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Die Bande bei  $1063 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der Schwingung einer B-O-P-Verknüpfung (Literatur [98]:  $1060 - 1015 \text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_5[B_2P_3O_{13}]$  [52]:  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ) zwischen Borat- und Phosphat-Tetraedern.



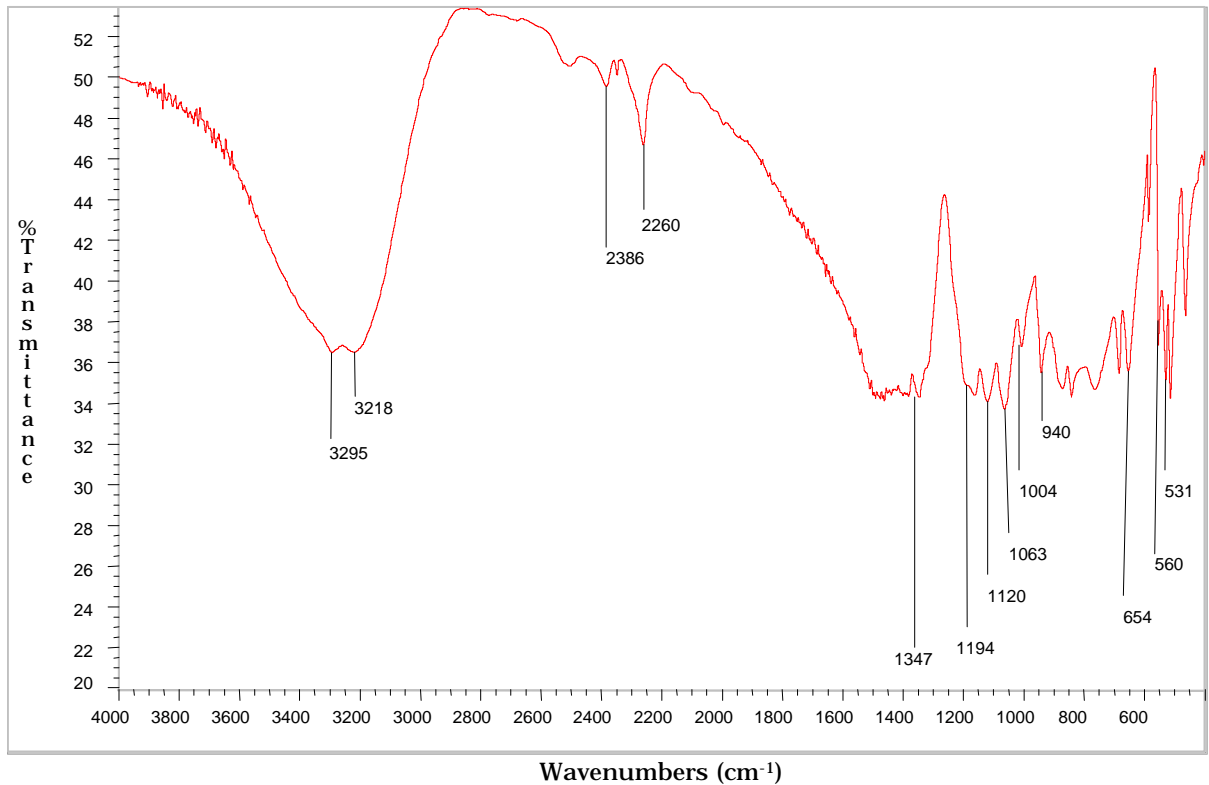


Abb. 4.101: Infrarot-Spektrum von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ ; KBr-Preßling.

Für die Gegenwart von Borat-Gruppen sind die Normalschwingungen  $\nu_3(BO_4)$  bei  $940\text{ cm}^{-1}$  (Literatur [44]:  $1040 - 900\text{ cm}^{-1}$ ;  $Na_2[BP_2O_7(OH)]$  [87]:  $939\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_4(BO_4)$  bei  $654\text{ cm}^{-1}$  ( $Ca[BPO_5]$  [97]:  $630\text{ cm}^{-1}$ ;  $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$  [52]:  $611\text{ cm}^{-1}$ ) charakteristisch. Der Verknüpfung der Borat-Tetraeder mit trigonal planaren  $BO_{2/2}OH$ -Einheiten entspricht die Bande bei  $1004\text{ cm}^{-1}$  ( $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$  [129]:  $1000\text{ cm}^{-1}$ ). Zusätzlich weist eine B-OH-Schwingung bei  $1347\text{ cm}^{-1}$  ( $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$  [129]:  $1360\text{ cm}^{-1}$ ) auf eine trigonal planare Borat-Einheit mit terminaler OH-Gruppe hin. Die breiten Banden bei  $3295$  und  $3218\text{ cm}^{-1}$  bestätigen (Literatur [94]:  $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$ ) das Vorliegen von Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ .

Tab. 4.54: Zuordnung der Banden des Infrarotspektrums von  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ 

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] Referenz	Referenzsubstanz
1347	$\nu(\text{B}_{\text{trig.}}-\text{OH})$	1360	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [129]
1194	$\nu(\text{P}=\text{O})$	1240 - 1180 1170	Literatur [94] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1120	$\nu_3(\text{PO}_4)$	1080 1103	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1063	$\nu_{3,\text{as}}(\text{B}_{\text{tetr.}}-\text{O}-\text{P})$ - Schwingung	1060 - 1015 1060	Literatur [98] $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]
1004	$\nu(\text{B}_{\text{trig.}}-\text{O}-\text{B}_{\text{tetr.}})$ - Schwingung	1000	$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [129]
940	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900 939	Literatur [44] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
654	$\nu_4(\text{BO}_4)$	630 611	$\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97] $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [52]
560	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 548	Phosphate [95] $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [52]

#### 4.7.5 Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$  wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Hierzu wurden 53.1 mg der Verbindung eingesetzt. Als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzmaterial Kaolin. Die maximale Temperatur betrug 1000 °C, die Aufheiz- und Abkühlrate 5 K/min. Abb. 4.102 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs.

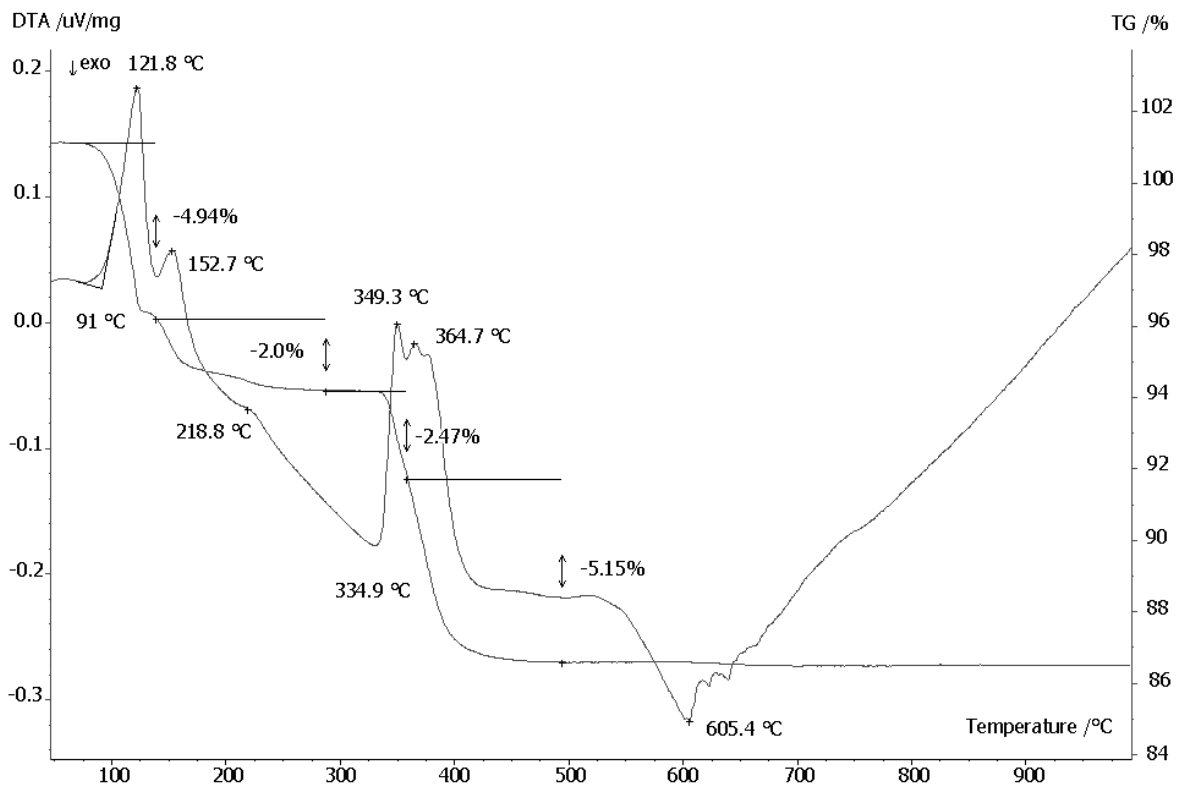


Abb. 4.102: DTA-TG-Messung von  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$ ;  $T_{max} = 1000\text{ °C}$ ; Aufheizkurven. Weitere Erläuterungen im Text.

Der erste endotherme Effekt mit einem Maximum bei  $121.8\text{ °C}$  (Onset  $91\text{ °C}$ ) ist mit einem Gewichtsverlust von  $4.94\%$  (berechnet  $5.1\%$ ) verbunden und entspricht der Abgabe von einem Mol Wasser pro Formeleinheit. Nach der Summenformel  $K[B_6PO_{10}(OH)_4]$  können zwei Mol Wasser pro Formeleinheit abgegeben werden. Nach der ersten Wasserabgabe folgen drei weitere Gewichtsverluste im Temperaturbereich von  $140 - 285\text{ °C}$ ,  $330 - 360\text{ °C}$  und  $360 - 430\text{ °C}$ . Der zweite ( $152.7\text{ °C}$ ) und der dritte schwache endotherme Effekt ( $218.8\text{ °C}$ ) sind mit dem zweiten Gewichtsverlust von  $2\%$  im Temperaturbereich von  $140 - 285\text{ °C}$  verbunden. Der dritte Gewichtsverlust von  $2.47\%$  ( $330 - 360\text{ °C}$ ) ist mit dem vierten ausgeprägten endothermen Effekt bei  $349.3\text{ °C}$ , der vierte Gewichtsverlust von  $5.15\%$  ( $360 - 430\text{ °C}$ ) mit dem endothermen Effekt bei  $364.7\text{ °C}$  gekoppelt. Zusammen sind also die drei letzten endothermen Prozesse mit einem Gewichtsverlust von  $9.62\%$  verbunden, der sich allein aus der Abgabe von einem Mol Wasser nicht erklären läßt. Die Interpretation dieser Effekte muß daher offen bleiben, zumal die freigesetzten Spezies nicht analysiert wurden. Einer Vermutung, daß das zweite Mol Wasser in zwei Schritten (zweite und dritte

Stufe in der TG-Kurve) abgegeben wird, widerspricht das Vorliegen äquivalenter OH-Funktionen in der Kristallstruktur von  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$  (vgl. Kap. 4.7.3). Andererseits ist in Rechnung zu setzen, daß bereits bei Abgabe des ersten Mols  $\text{H}_2\text{O}$  eine gravierende Umstrukturierung erfolgen kann. Der vierte zusätzliche Gewichtsverlust von 5.15% bleibt auch dann allein auf der Basis von DTA-TG-Untersuchungen unklar. Versuche, die Reaktionsprodukte nach dem jeweiligen Gewichtsverlust zu isolieren bzw. röntgenographisch zu charakterisieren, erbrachten keine zusätzliche Erkenntnisse, da die abgekühlten Proben röntgenamorph waren (Abb. 4.103, unten). Das Diffraktogramm des abgekühlten Reaktionsprodukts einer bei 610 °C abgebrochenen DTA-TG-Messung zeigte neben den Interferenzen des Tiegelmaterials einige schwache Reflexe, die allerdings nicht zugeordnet werden konnten (Abb. 4.103, oben). Offensichtlich wird, angezeigt durch den breiten exothermen Effekt mit Minimum bei 605.4 °C, eine bisher unbekannte kristalline Phase gebildet. Insgesamt zeigt die Verbindung  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$  ein komplexes thermisches Verhalten, das im Rahmen dieser Untersuchungen nicht schlüssig aufgeklärt werden konnte.

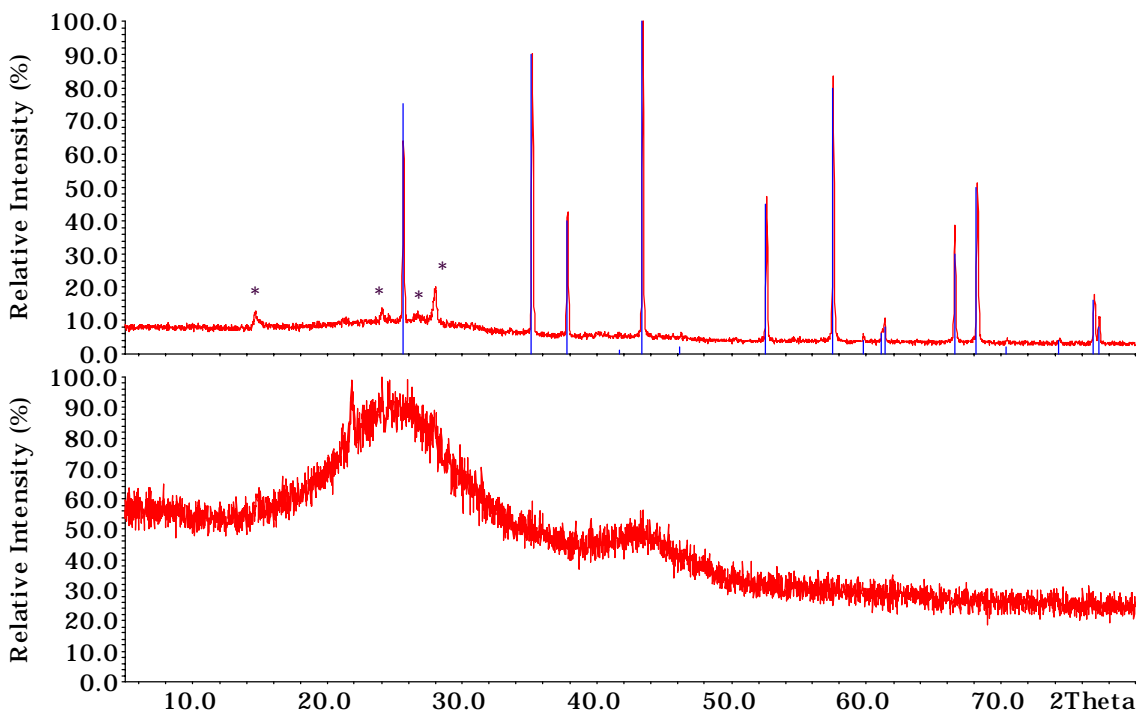


Abb. 4.103:  $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ : Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach DTA-TG-Messung bis 610 °C (oben). Nicht zuzuordnende Reflexe sind mit \* gekennzeichnet, weitere Reflexe stammen aus dem Tiegelmaterial (Korund). Reaktionsprodukt nach DTA-TG-Messung bis 450 °C (unten) ist röntgenamorph.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.