

4.8 K[ZnBP₂O₈]

4.8.1 Darstellung

Die Synthese von K[ZnBP₂O₈] wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden 0.65 g ZnO, 2.44 g K₂B₄O₇ · 4H₂O und 2.20 g KH₂PO₄ (molares Verhältnis 1 : 1 : 2) in 10 ml Wasser auf 80 °C erwärmt, unter Zutropfen von 6 ml 85% H₃PO₄ gelöst und auf etwa 12 ml eingengt. Das erhaltene hochviskose Gel (pH= 1 - 1.5) wurde in Teflon-Autoklaven mit einem Füllungsgrad von 60% drei Tage bei 170 °C gehalten. Die entstandenen kristallinen Produkte wurden von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. K[ZnBP₂O₈] wird unter diesen Bedingungen phasenrein in Form von farblosen, schiefwinkligen Prismen mit Kantenlängen bis zu 0.8 mm erhalten (Abb. 4.104).

Die Phasenreinheit der Proben wurde röntgenographisch (CuK_{α1}-Strahlung, Ge-Monochromator) überprüft. Abb. 4.105 zeigt das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm und das aus Einkristalldaten berechnete Strichdiagramm von K[ZnBP₂O₈]. Die energiedispersive Röntgenanalyse eines Kristalls (Anregungsspannung 20 kV) zeigte ein Atomverhältnis von Kalium : Zink : Phosphor von 1 : 1 : 2. Zur atomabsorptionsspektrometrischen Analyse wurden 100 mg der Probe in verdünnter HCl gelöst. Es wurde ein Verhältnis Kalium : Zink : Bor von 1 : 1 : 1 gefunden.

4.8.2 Kristallstrukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung von K[ZnBP₂O₈] wurden geeignete Einkristalle zunächst mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (CuK_α-Strahlung) untersucht. Diese zeigten das Muster eines basiszentrierten Gitters der Laue-Klasse 2/m mit den zusätzlichen Interferenzbedingungen Reflexe (*h0l*) nur vorhanden für $l=2n$ und führten zur Raumgruppe *C* 2/c (Nr. 15). Die Gitterparameter und Intensitäten der Reflexe wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (PHILIPS PW 1100, updated by STOE, Darmstadt) aus 52 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. Durch Direkte Methoden [P2] gelang die Lösung der Kristallstruktur in der Raumgruppe $C 2/c$. Daraus ließen sich zunächst die Positionen der Zink-, Kalium- und Phosphoratome sowie einiger Sauerstoffatome ableiten. Differenz-Fourier-Synthesen [P4] führten zu den Lagen der restlichen Sauerstoff- und der Boratome. Nach den Verfeinerungen der Atomkoordinaten einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter in mehreren Least-Squares-Zyklen (Full-Matrix-Verfeinerung) zur Konvergenz war die Differenz-Fourier-Synthese konturlos. Tab. 4.55 enthält Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von $K[ZnBP_2O_8]$. Atom- und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tab. 4.56 und Tab. 4.57 aufgeführt. Tab. 4.58 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

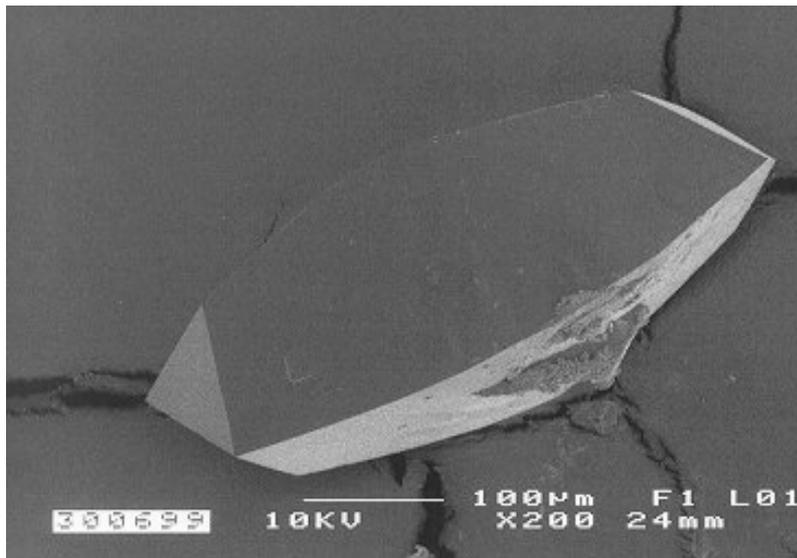


Abb. 4.104: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $K[ZnBP_2O_8]$; Darstellung über Hydrothermal-Synthese bei $170^\circ C$.

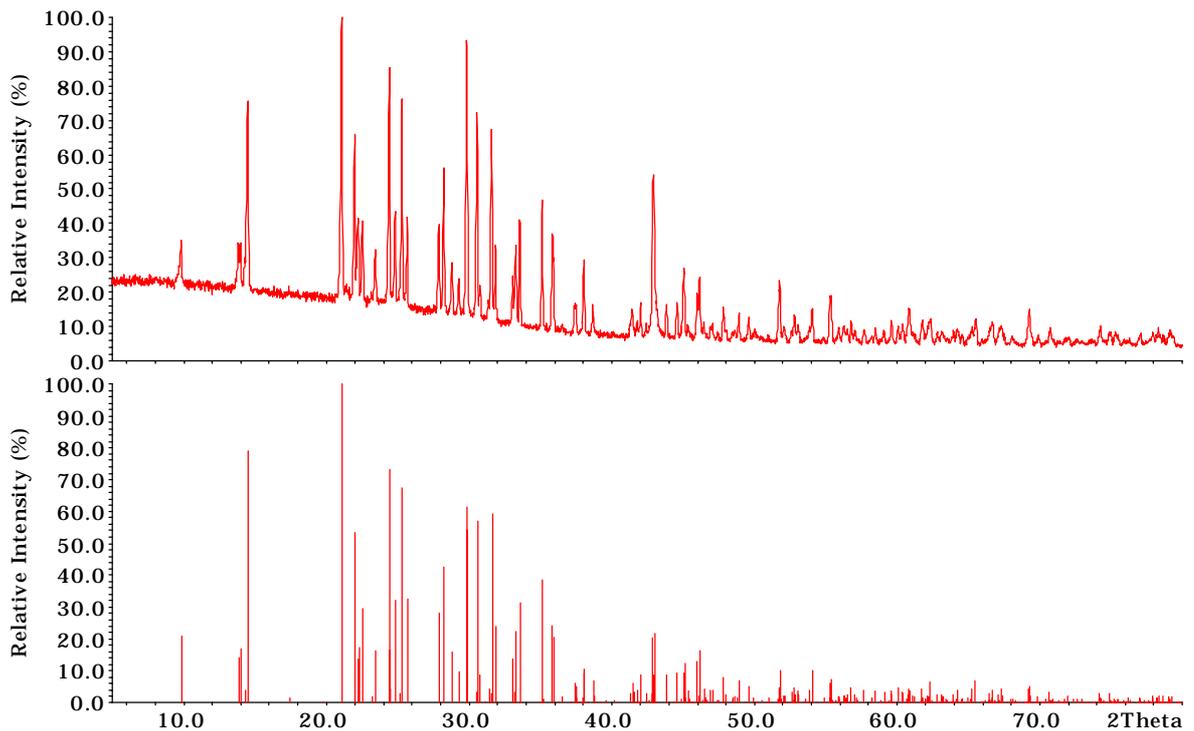


Abb. 4.105: Röntgenpulverdiffraktogramm von $K[ZnBP_2O_8]$ (oben) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten berechneten Strichdiagramm (unten). $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.8.3 Kristallstrukturbeschreibung

Als charakteristische Basiseinheiten in der Kristallstruktur von $K[ZnBP_2O_8]$ werden Vierer-Ring-Baugruppen gebildet, in denen Borat-, Phosphat- und Zinkat-Tetraeder über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Diese treten in drei geordneten Varianten auf: Vierer-Ringe aus zwei Borat- und zwei Phosphat-Tetraedern bzw. aus zwei Phosphat- und zwei Zinkat-Tetraedern oder aus einem Borat-, einem Zinkat-Tetraeder und zwei Phosphat-Tetraedern (Abb. 4.106, rechts). Alle Sauerstoffatome der BO_4^- , PO_4^- und ZnO_4^- -Tetraeder haben verbrückende Funktionen, eine direkte Verknüpfung von Borat- und Zinkat-Tetraedern wird vermieden. Alle Vierer-Ring-Systeme weisen, bezogen auf die Ausrichtung der Tetraederspitzen die Konformation UDD (up-up-down-down) auf [131]-[132]. Derartige, als Secondary Building Units (SBU) bezeichnete Baugruppen bilden die Basis der strukturellen Beschreibung einer großen Gruppe von Tecto-Alumosilicaten, zu denen unter anderem die Feldspäte gehören [54].

Tab. 4.55: Kristallographische Daten von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter [pm, °]	$a = 1261.7(5)$ $b = 1277.3(6)$ $c = 841.5(3)$ $\beta = 91.25(3)$
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	1355.8(1)
Formeleinheiten pro EZ	8
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	2.991
Kristallfarbe	farblos
Kristallabmessungen [mm]	0.25 x 0.10 x 0.10
Diffraktometer	PHILIPS PW 1100 updated by STOE MoK $_{\alpha}$ -Strahlung Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_{\alpha})$ [mm^{-1}]	4.72
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $0 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 11$
Abtastung	$\omega/2\theta$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4110
Zahl der unabhängigen Reflexe	1978
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1586
R_{int}	0.0460
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, ψ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELX-97 [P4]
Verfeinerung der Struktur	SHELX97 [P4]
Zahl der freien Parameter	119
Goodness-of-Fit on F^2	0.954
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$]	$R1=0.0273$, $wR2=0.0630$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0415$, $wR2=0.0683$
Restelektrondichte [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.519 / -0.554

Tab. 4.56: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [10^4 pm^2] für $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. ($U_{\text{äqui}}$ 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	$U_{\text{äqui}}$
K1	4e	0.0000	0.03062(8)	0.2500	0.0219(2)
K2	4e	0.0000	0.40198(9)	0.2500	0.0214(2)
Zn	8f	0.12484(3)	0.18863(3)	0.56156(4)	0.00987(9)
B	8f	0.3154(3)	0.1095(2)	0.0743(4)	0.0085(6)
P1	8f	0.30763(6)	0.08122(6)	0.40736(8)	0.0073(1)
P2	8f	0.37135(5)	0.31902(6)	0.05911(8)	0.0069(1)
O1	8f	0.1368(2)	0.3327(2)	0.4971(2)	0.0143(4)
O2	8f	0.1496(2)	0.4749(2)	0.0303(2)	0.0116(4)
O3	8f	0.1885(2)	0.0896(2)	0.4144(2)	0.0115(4)
O4	8f	0.2017(2)	0.1273(2)	0.0681(2)	0.0106(4)
O5	8f	0.3307(2)	0.3390(2)	0.2226(2)	0.0154(4)
O6	8f	0.3484(2)	0.0818(2)	0.2357(2)	0.0152(4)
O7	8f	0.3755(2)	0.2007(2)	0.0189(3)	0.0131(4)
O8	8f	0.4807(2)	0.3631(2)	0.0311(3)	0.0132(4)

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den nachfolgenden Abbildungen nur die Tetraederzentren wiedergegeben, die verbrückenden Sauerstoffatome liegen etwa auf den Verbindungslinien zwischen den Zentren. Die Bindungslängen in den BO_4 -Baugruppen sind mit 145.2 - 147.1 pm vergleichbar mit den entsprechenden Werten in 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 liegen mit $103.1 - 113.8^\circ$ in einem engen Bereich um den idealen Tetraederwinkel. Die P-O-Bindungslängen in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (150.0 - 155.6 pm) stimmen mit entsprechenden Werten in Phosphaten [89] [58] gut überein. Die O-P-O-Winkel der PO_4 -Tetraeder betragen $101.6 - 114.2^\circ$. Die Bindungswinkel B-O-P an den verbrückenden Sauerstoffatomen liegen mit $131.5 - 141.2^\circ$ (Tab. 4.58) im Bereich bekannter Werte in Borophosphaten ($\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87] $122.2 - 143.5^\circ$).

Tab. 4.57: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$] K[ZnBP₂O₈]. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
K1	0.0343(6)	0.0167(5)	0.0145(5)	0.000	-0.0061(4)	0.000
K2	0.0192(5)	0.0272(5)	0.0179(5)	0.000	0.0014(4)	0.000
Zn	0.0095(2)	0.0109(2)	0.0092(2)	-0.0006(1)	0.0001(1)	-0.0007(1)
B	0.011(1)	0.008(1)	0.007(1)	-0.001(1)	-0.000(1)	0.001(1)
P1	0.0075(3)	0.0078(3)	0.0067(3)	0.0012(2)	0.0000(2)	0.0002(2)
P2	0.0062(3)	0.0070(3)	0.0075(3)	0.0004(3)	-0.0008(2)	-0.0002(3)
O1	0.019(1)	0.009(1)	0.014(1)	0.0008(8)	-0.0039(8)	-0.0042(8)
O2	0.010(1)	0.0085(9)	0.016(1)	-0.0062(8)	0.0039(8)	-0.0008(8)
O3	0.008(1)	0.014(1)	0.013(1)	-0.0027(8)	0.0007(8)	0.0021(8)
O4	0.0086(9)	0.016(1)	0.0073(9)	0.0023(8)	0.0001(7)	0.0026(8)
O5	0.019(1)	0.021(1)	0.0065(9)	0.0010(8)	-0.0004(8)	0.0035(9)
O6	0.011(1)	0.028(1)	0.0071(9)	0.0056(9)	0.0001(8)	0.0052(9)
O7	0.014(1)	0.0076(9)	0.018(1)	0.0012(8)	0.0072(8)	-0.0002(8)
O8	0.005(1)	0.012(1)	0.023(1)	0.0017(8)	-0.0023(8)	-0.0012(8)

Die Bindungslängen Zn-O sind mit 192.2 - 195.5 pm in K[ZnBP₂O₈] vergleichbar mit entsprechenden Werten in Zn₆(PO₄)₄(HPO₄)(H₂O)(H₃NCH₂CH₂NH₃) [130] von 189.6 - 202.3 pm. Die Tetraederwinkel weichen mit 95.3 bis 114.8° relativ stark von idealem Wert ab; ähnliche Spannbreiten werden in Zn₆(PO₄)₄(HPO₄)(H₂O)(H₃NCH₂CH₂NH₃) [130] (95.8 - 141.2°) gefunden. Die Zn-O-P-Winkel betragen 119.6 - 137.5° und sind mit den Werten in Zn₆(PO₄)₄(HPO₄)(H₂O)(H₃NCH₂CH₂NH₃) [130] von 116.0 - 140.7° konsistent.

Tab. 4.58: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B - O2	146.6(4)	O2 - B - O4	113.8(2)	B - O2 - P1	137.8(2)
- O4	145.2(4)	O2 - B - O6	107.4(2)	B - O6 - P1	141.2(2)
- O6	145.6(4)	O2 - B - O7	103.1(2)	B - O4 - P2	131.5(2)
- O7	147.1(4)	O4 - B - O6	109.5(2)	B - O7 - P2	133.1(2)
		O4 - B - O7	112.4(2)		
		O6 - B - O7	110.4(2)		
P1 - O1	152.5(2)	O1 - P1 - O2	107.5(1)	Zn - O1 - P1	125.4(1)
- O2	154.9(2)	O1 - P1 - O3	112.0(1)	Zn - O3 - P1	119.6(1)
- O3	150.9(2)	O1 - P1 - O6	109.3(1)	Zn - O5 - P2	137.5(1)
- O6	154.4(2)	O2 - P1 - O3	112.9(1)	Zn - O8 - P2	134.9(1)
		O2 - P1 - O6	101.6(1)		
		O3 - P1 - O6	112.9(1)		
P2 - O4	155.6(2)	O4 - P2 - O5	110.3(1)	K1 - O8	274.3(2) 2x
- O5	150.0(2)	O4 - P2 - O7	107.6(1)	- O3	282.8(2) 2x
- O7	155.0(2)	O4 - P2 - O8	104.9(1)	- O8	283.0(2) 2x
- O8	151.3(2)	O5 - P2 - O7	112.3(1)	- O4	324.2(2) 2x
		O5 - P2 - O8	114.2(1)	- O5	325.3(2) 2x
		O7 - P2 - O8	107.1(1)		
Zn - O1	192.5(2)	O1 - Zn - O3	113.9(1)	K2 - O1	281.55(23) 2x
- O3	195.5(2)	O1 - Zn - O5	114.8(1)	- O2	282.78(22) 2x
- O5	192.2(2)	O1 - Zn - O8	111.5(1)	- O6	299.02(25) 2x
- O8	194.7(2)	O3 - Zn - O5	111.4(1)	- O7	307.62(23) 2x
		O3 - Zn - O8	95.3(1)		
		O5 - Zn - O8	108.3(1)		

Die Vernetzung der Vierer-Ring-Systeme (Abb. 4.106, rechts) untereinander führt in einem formalen Schritt zu 4.8^2 -Netzen, von denen ausgehend die Topologie der Raumnetzverbände abzuleiten bzw. zu vergleichen ist. Theoretisch können durch Verknüpfung der Vierer-Ring-Systeme bezüglich der Ausrichtung der Tetraeder- spitzen 17 unterschiedliche einfachste 4.8^2 -Netze generiert werden, von denen bisher allerdings nur wenige verifiziert wurden [131]-[132]. Der komplexe

Raumnetzverband in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ lässt sich am einfachsten über 4.8^2 -Netze mit Feldspat-Topologie beschreiben. Für den Aufbau dieser Netze werden dabei nur Vierer-Ringe $\overline{\text{Zn}-\text{P}-\text{Zn}-\text{P}}$ und $\overline{\text{P}-\text{B}-\text{P}-\text{B}}$ verwendet und diese über eine Verknüpfung Zinkat- mit Phosphat- bzw. Borat- mit Phosphat-Tetraedern verbunden. Die Vierer-Ringe mit drei unterschiedlichen Tetraederzentren $\overline{\text{Zn}-\text{P}-\text{B}-\text{P}}$ resultieren erst aus der Verknüpfung der Netze untereinander. Abb. 4.107 zeigt das dreidimensionale Netzwerk der Verbindung $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und die charakteristischen 4.8^2 -Netze der Feldspat-Topologie, deren elliptische Achter-Ringe aus vier Phosphat-, zwei Borat- und zwei Zinkat-Tetraedern gebildet werden. Die Verknüpfung der Netze entlang [001] entspricht der Abfolge $\overline{\text{A}\overline{\text{A}}\overline{\text{A}}\overline{\text{A}}}$ mit $\overline{\text{A}}$ als Symbol für ein in der Ausrichtung invertiertes Netz. Die besondere Art der Verknüpfung führt zu Achter-Ring-Kanälen, in denen die Kalium-Kationen unregelmäßig acht- bzw. zehnfach von Sauerstoffatomen umgeben sind (K-O Bindungslänge: 274.3 - 325.3 pm). Als weiteres signifikantes Bauelement resultieren aus dieser Verknüpfung die kurbelwellenartigen Vierer-Ring-Bänder, die entlang [001] verlaufen. Abb. 4.106, links zeigt einen schematischen Ausschnitt aus einem solchen Band. Zusätzliche elliptische Achter-Ringe aus vier Phosphat-, zwei Borat- und zwei Zinkat-Tetraedern werden ebenfalls entlang [010] generiert. Das Verknüpfungsmuster $\overline{\text{A}\overline{\text{A}}\overline{\text{A}}\overline{\text{A}}}$ ist neu und wurde bislang in der Strukturchemie der Tecto-Alumosilicate nicht beobachtet [54]. Die minimalen/maximalen Abmessungen der drei verschiedenen elliptischen Achter-Ringe von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, gemessen von O-Atom zu O-Atom, betragen 296/930 pm (Abb. 4.108). Die Tetraedernetzwerkdichte (framework density: FD, die Zahl der tetraedrisch koordinierten Atome/1000 Å³) [133] von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ liegt bei 23.6 und ist vergleichbar mit der Gerüstsdichte von Cristobalit (23.0) [134].

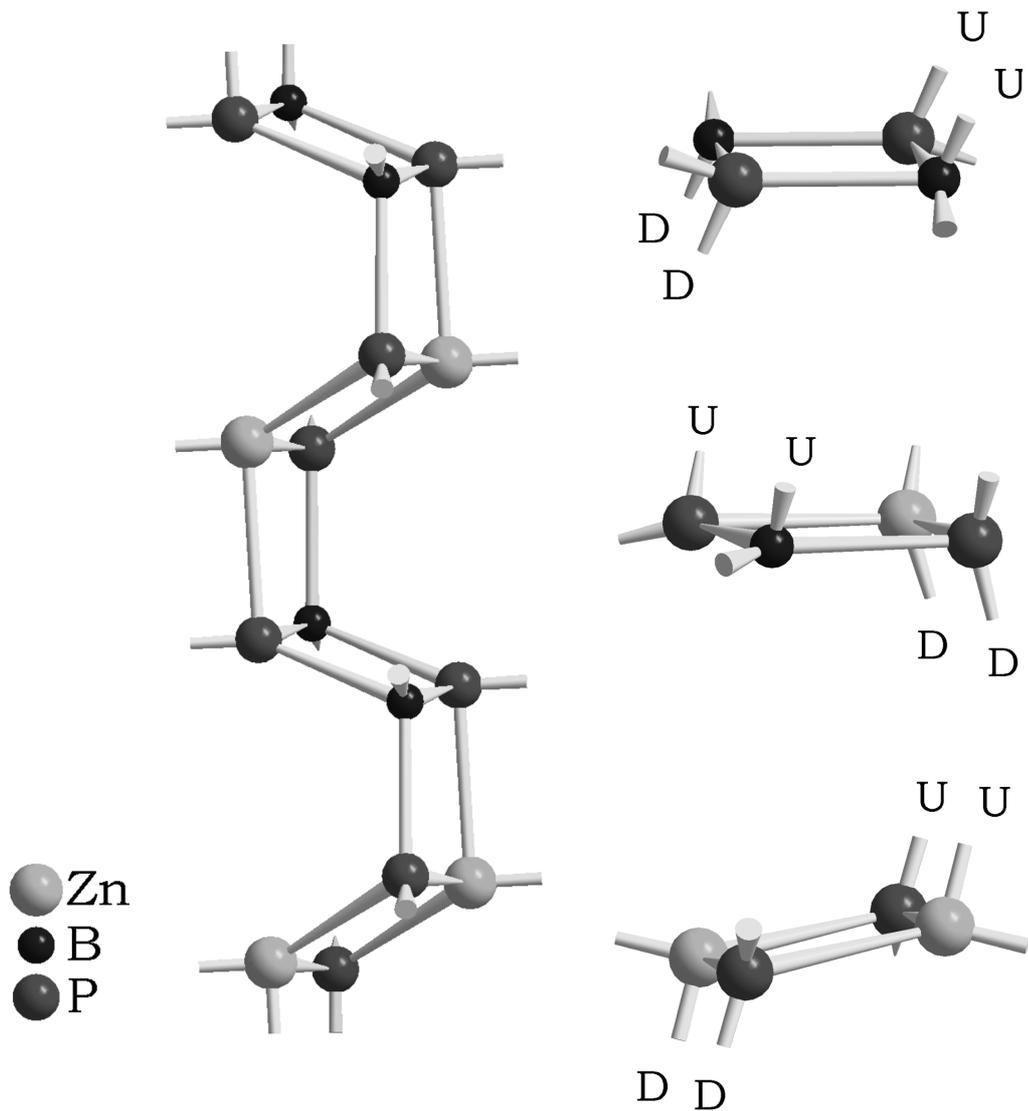


Abb. 4.106: Topologie, Konformation und Verknüpfung von Tetraeder-Vierer-Ring-Zentren. Rechts: Vierer-Ringe in der Kristallstruktur von $K[ZnBP_2O_8]$ weisen bezogen auf die Ausrichtung der Tetraederspitzen die Konformation UUDD (up-up-down-down) auf. Links: Kurbelwellenartige Vierer-Ring-Bänder, die in der Kristallstruktur von $K[ZnBP_2O_8]$ auftreten. Blau: Borat-Zentren; rot: Phosphat-Zentren; türkis: Zinkat-Zentren.

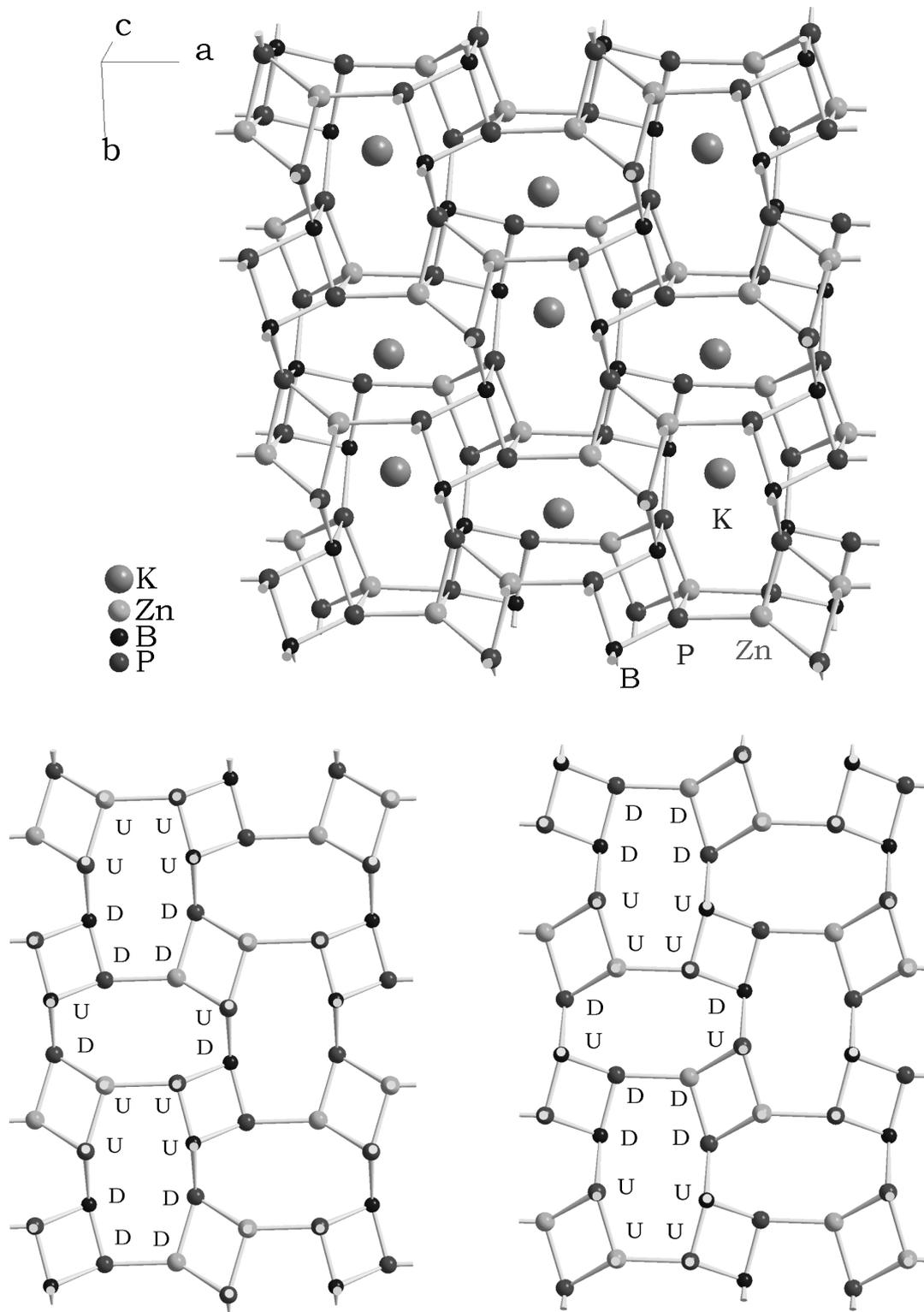
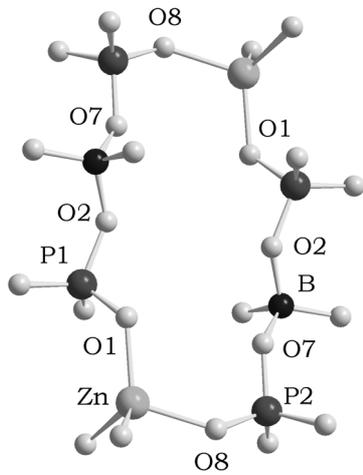
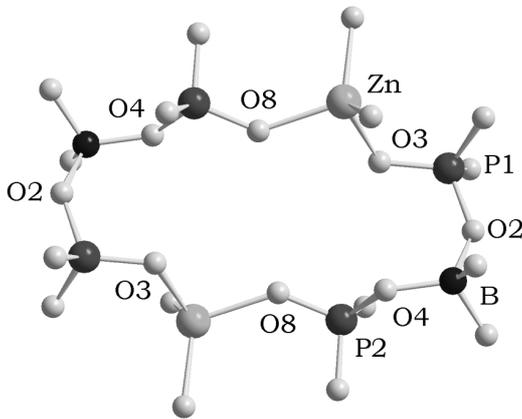


Abb. 4.107: Zur Kristallstruktur von $K[ZnBP_2O_8]$. Oben: Topologie der Gerüststruktur (Verknüpfung der Tetraederzentren). Unten: Feldspat-analoge 4.8^2 -Netze. Weitere Erläuterungen im Text. Blau: Borat-Zentren; rot: Phosphat-Zentren; türkis: Zinkat-Zentren.



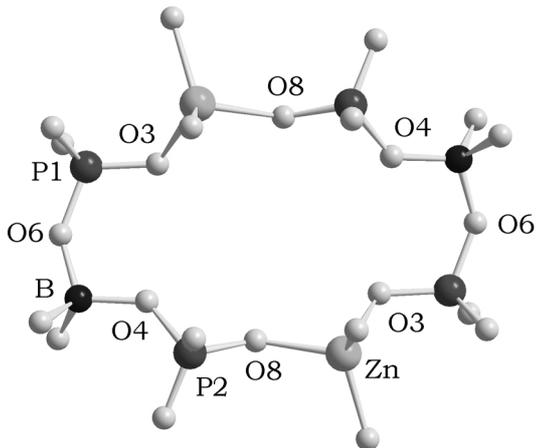
Achter-Ring innerhalb der 4.8^2 -
Netze, Blick entlang [001]

O8 - O8 : 930 pm
O7 - O7 : 603 pm
O1 - O1 : 550 pm
O2 - O2 : 385 pm
O1 - O7 : 333 pm



Achter-Ring innerhalb der 4.8^2 -
Netze, Blick entlang [001]

O2 - O2 : 890 pm
O4 - O4 : 613 pm
O3 - O3 : 550 pm
O8 - O8 : 357 pm
O3 - O4 : 306 pm



Zusätzlicher Achter-Ring in der
Gerüststruktur, Blick entlang [010]

O6 - O6 : 880 pm
O4 - O4 : 600 pm
O3 - O3 : 545 pm
O8 - O8 : 477 pm
O3 - O4 : 296 pm

Abb. 4.108: Elliptische Achter-Ring-Systeme in der Kristallstruktur von $K[ZnBP_2O_8]$. O-O-Abstände charakterisieren die Ringöffnungen. Blau: Bor; rot: Phosphor; türkis: Zink; rosa: Sauerstoff.

4.8.4 Infrarotspektroskopische Untersuchung

Das Infrarot-Spektrum eines KBr-Preßlings von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, (100mg KBr; 1 mg Substanz) wurde im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Auswertung erfolgte von $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ durch Vergleich mit Literaturdaten der Baugruppen aus den Reihen der Borate, Phosphate und Borophosphate. Abb. 4.109 zeigt das gemessene FT-IR-Spektrum, Tab. 4.59 enthält die im gemessenen Spektrum vorhandenen Bandenlagen sowie die in der Literatur angegebenen Werte.

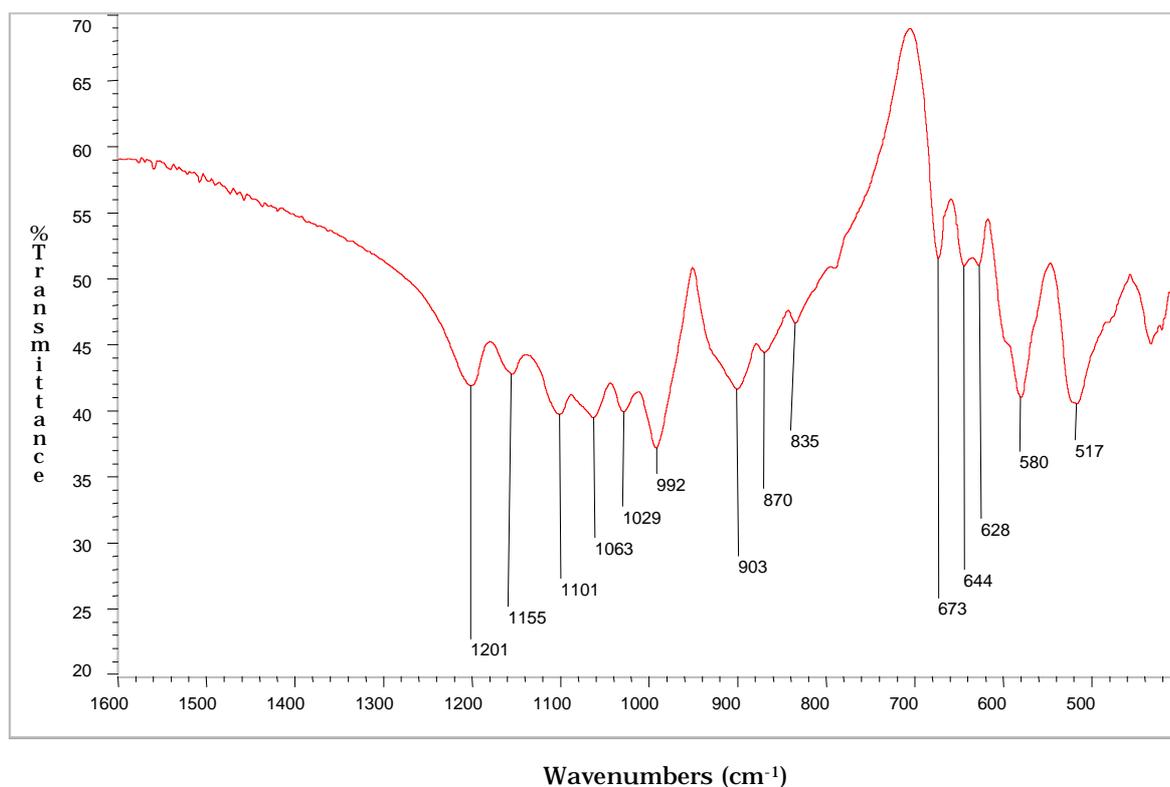


Abb. 4.109: Infrarot-Spektrum von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$; KBr-Preßling

Das Vorliegen von Phosphat-Tetraedern in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ wird durch die Normalschwingung $\nu_4(\text{PO}_4)$ bei 580 cm^{-1} (Phosphate [95]: $600 - 520 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]: 592 cm^{-1}) und die P=O-Schwingung bei 1201 cm^{-1} ($\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]: 1217 cm^{-1} ; Literatur [94]: $1240 - 1180 \text{ cm}^{-1}$) angezeigt. 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 1063 cm^{-1} (Literatur [98]: $1060 - 1015 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [52]: 1060 cm^{-1}).

Dem Vorliegen von Borat-Tetraedern entsprechen die Normalschwingungen $\nu_3(\text{BO}_4)$ bei 903 cm^{-1} (Literatur [44]: $1040 - 900 \text{ cm}^{-1}$) und $\nu_4(\text{BO}_4)$ bei 628 cm^{-1} ($\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]: 611 cm^{-1} ; $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97]: 630 cm^{-1}).

Tab. 4.59: Zuordnung der Banden des IR-Spektrums von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Zuordnung der Banden	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] Referenz	Referenzsubstanz
1201	$\nu(\text{P}=\text{O})$	1240 - 1180 1217	Literatur [94] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]
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]
903	$\nu_3(\text{BO}_4)$	1040 - 900	Literatur [44]
628	$\nu_4(\text{BO}_4)$	611 630	$\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87] $\text{Ca}[\text{BPO}_5]$ [97]
580	$\nu_4(\text{PO}_4)$	600 - 520 592	Phosphate [95] $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ [87]

4.8.5 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ wurde durch Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) untersucht. Es wurden 61.2 mg Substanz eingesetzt. Die maximale Temperatur betrug $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, die Aufheiz- und Abkühlrate 5 K/min . Als Probengefäße dienten offene Korund-Tiegel, als Referenzsubstanz Kaolin. Abb. 4.110 zeigt das Diagramm des Aufheizvorgangs.

Der endotherme Effekt liegt mit einem Maximum bei $845.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (Onset $822 \text{ }^\circ\text{C}$) und entspricht dem Schmelzvorgang. Dieser ist offensichtlich mit einer Zersetzung verbunden, denn das Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe ist durch ein neues Reflexmuster charakterisiert, welches keiner bekannten Phase des untersuchten Systems zugeordnet werden konnte.

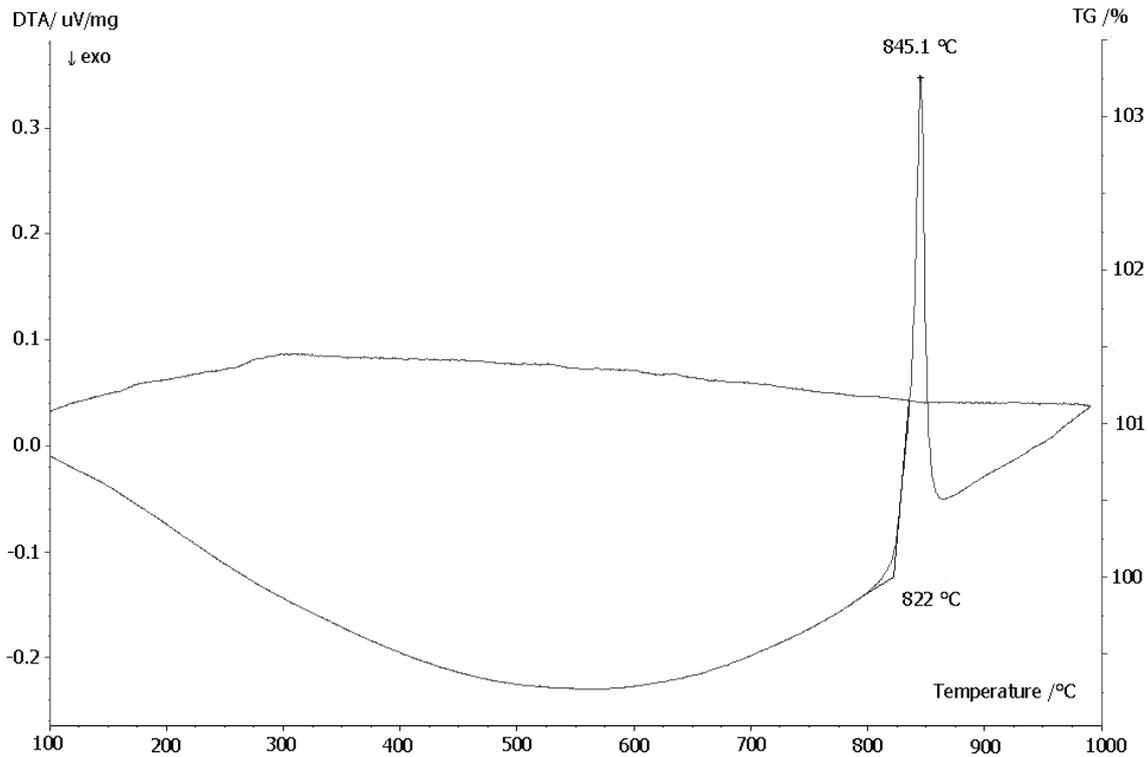


Abb. 4.110: DTA-TG-Diagramm von $K[ZnBP_2O_8]$; Heizmessung bis 1000 °C.

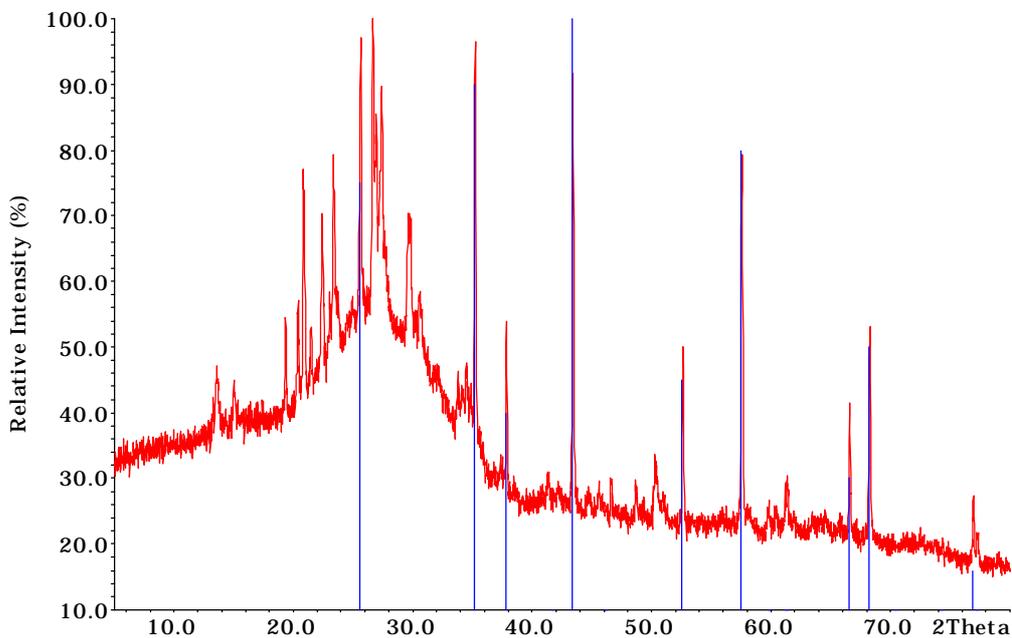


Abb. 4.111: $K[ZnBP_2O_8]$: Röntgenpulverdiffraktogramm der abgekühlten Probe nach DTA-Messung bis 1000 °C. Die nicht zugeordneten Reflexe zeigen das Vorliegen einer neuen kristallinen Phase. Die Verunreinigung mit Korund [116] ist auf das Tiegelmaterial zurückzuführen (Strichdiagramm von Korund ist unterlegt). $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

5 Diskussion

Die Anionenteilverbände in den Kristallstrukturen der hier charakterisierten Borophosphate werden aus drei unterschiedlichen Baugruppen, nämlich trigonal planaren BO_3^{3-} - sowie tetraedrischen Borat- und Phosphat-Einheiten bzw. deren protonierten Spezies aufgebaut. Diese Einheiten sind aus der Strukturchemie der Borate [55]-[56] und der Phosphate [57]-[58] bekannt. Ihre Kondensation über gemeinsame Ecken führt in den Borophosphaten zu Anionenteilstrukturen unterschiedlicher Dimensionalität mit neuartigen Verknüpfungsmustern, gegeben durch die Beteiligung dreier unterschiedlicher Baugruppen.

In der Strukturchemie der Borate erfolgt der Aufbau der Anionenteilstrukturen entweder aus trigonal planaren BO_3^{3-} - oder tetraedrischen BO_4 -Baueinheiten, oder aus beiden gemeinsam über Ecken, wobei eine bis zu alle Sauerstoff-Funktionen in die Verknüpfung einbezogen werden. Als typische Beispiele werden nachfolgend einige Vertreter der verschiedenen Gruppen zitiert. Dimere aus zwei trigonal-planaren Borat-Einheiten, die über eine gemeinsame Sauerstoffspezies verbunden sind, liegen in der Kristallstruktur von $\text{Na}_4[\text{B}_2\text{O}_5]$ [135] vor. Die Kristallstruktur von $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3$ [136] enthält cyclische trimere Einheiten $[\text{BO}_2]_3^{3-}$, die über je zwei gemeinsame Ecken der BO_3^{3-} -Baueinheiten gebildet werden. Die Verknüpfung über alle Ecken führt zu einem dreidimensionalen Strukturverband wie in der Kristallstruktur der Normaldruck-modifikation B_2O_3 -I [137].

In der Kristallstruktur von $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ [138] treten dimere Einheiten aus zwei Borat-Tetraedern auf, die eine gemeinsame Ecke aufweisen. Die Verknüpfung über zwei Sauerstoff-Funktionen der Borat-Tetraeder in der Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$ [139] führt zur Bildung von eindimensionalen Ketten. In den Schichtstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{CuLn}_2[\text{B}_2\text{O}_5]_2$ ($\text{Ln} = \text{Tm}^{3+}$ [140], Er^{3+} und Lu^{3+} [142]) und $\text{NiHo}_2[\text{B}_2\text{O}_5]_2$ [141] sowie in dreidimensionalen Strukturverbänden wie LiBO_2 [143] werden die Borat-Tetraeder dreifach miteinander verknüpft.

Im oligomeren Anion von Borax $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [88], das aus trigonal planaren und tetraedrischen Einheiten im Verhältnis 1:1 gemeinsam aufgebaut wird, tragen drei Sauerstoff-Funktionen der tetraedrischen und zwei der trigonal-planaren Baueinheiten zur Verknüpfung der vierkernigen Einheit bei. Die Kondensation über alle Sauerstoff-Funktionen der tetraedrischen Borat-Einheiten liegt z.B. in der Kristallstruktur von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ [144] vor, wobei zwei Ecken der trigonal-planaren Gruppen in die Verknüpfung einbezogen werden (Abb. 5.1). Eine partielle Verknüpfung über alle Sauerstoff-Funktionen beider Baueinheiten nebeneinander wird in der Kristallstruktur des Minerals Strontioginorit $(\text{Sr},\text{Ca})_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [145] beobachtet. Zur Bildung des zweidimensionalen Anionenteilverbands tragen alle Sauerstoff-Funktionen von trigonal planaren BO_3^{3-} -Einheiten und drei bzw. vier O-Positionen von tetraedrischen Baugruppen bei, wobei jeweils drei BO_4 -Tetraeder eine gemeinsame Spitze aufweisen (Abb. 5.2). Zusätzliche hydratisierte, trigonal-planare Gruppen überbrücken terminale Funktionen der BO_4 -Tetraeder, so daß der Dreiergruppe aus Tetraedern nur eine terminale OH-Funktion verbleibt.

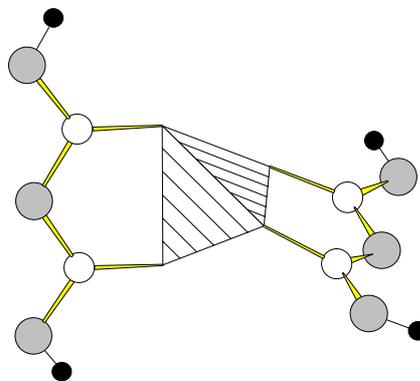


Abb. 5.1: Oligomere Einheit in der Kristallstruktur von $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$. Schraffiert: Borat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; grau Kreise: Sauerstoff; kleine schwarze Kreise: H^+ .

In den Anionenteilstrukturen der Phosphate, die ein breites und komplexes Spektrum aus oligomeren Einheiten, Ketten- bzw. Bänder-, Schicht- und Gerüststrukturen aufweisen, werden eine bis maximal drei Sauerstoff-Funktionen in die Eckverknüpfung der Phosphat-Tetraeder einbezogen. Eine Verknüpfung über alle Sauerstoffatome der Phosphat-Einheiten wurde bislang nicht beobachtet [57]-[58].

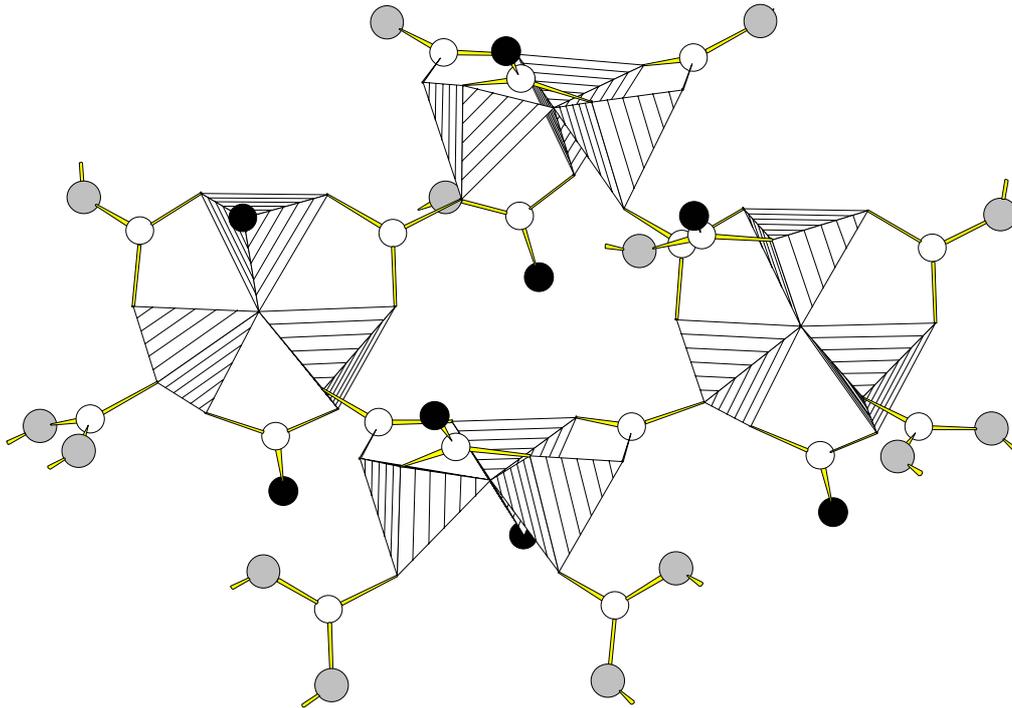


Abb. 5.2: Ausschnitt aus dem zweidimensionalen Anionenverband in der Kristallstruktur von $(\text{Sr,Ca})_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Schraffiert: Borat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; grau Kreise: Sauerstoff; schwarze Kreise: OH-Funktionen.

In der nachfolgenden Diskussion wird zunächst versucht, die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Anionenteilverbände der Borophosphate ausgehend von Basis-Einheiten in Anlehnung an die Strukturchemie der Silicate nach Liebau [54] sukzessiv aufzubauen und zu bereits beschriebenen Baumustern in Beziehung zu setzen. Anhand einer Reihe fortschreitender Kondensation von oligomeren Borophosphat-Einheiten wird eine Struktursystematik ohne detaillierte Differenzierung zwischen den protonierten bzw. wasserfreien Spezies entwickelt. Die strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur Strukturchemie der Borate und Phosphate werden, soweit gegeben, angesprochen. Ein weiteres Kapitel ist dem Problem einer Struktursystematik gewidmet.

5.1 Strukturchemische Aufbauprinzipien mit fortschreitender Dimensionalität

5.1.1 Oligomere Einheiten

Die kleinsten möglichen Anionen von Borophosphaten sind zweikernige Einheiten, die über Eckverknüpfungen je eines Borat- und Phosphat-Tetraeders oder einer trigonal planaren BO_3 -Gruppe und eines Phosphat-Tetraeders entstehen. Für beide Dimere gibt es bislang nur ein Beispiel, das Tetraeder-Dimer findet sich in der Kristallstruktur von Lüneburgit $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$ [33], das andere wurde 1996 von Sevov et al. in der Kristallstruktur von $\text{Co}_5\text{BP}_3\text{O}_{14}$ [59] nachgewiesen (siehe auch Kap. 2). Die kleinste in dieser Arbeit charakterisierte Baugruppe ist eine dreikernige Einheit aus einem BO_4^- und zwei PO_4^- -Tetraedern.

Dieses isolierte dreikernige Anion $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$ in der Kristallstruktur von $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ kann als Basis-Einheit für die Bildung weiterer unterschiedlicher Anionenteilstrukturen durch fortschreitende Kondensation gelten. Der erste Schritt hierzu liegt in der Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ vor. Aus der Verknüpfung zweier Basis-Einheiten entsteht ein isoliertes $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{4-}$ -Anion (Abb. 5.3, Pfeil A) in Form eines Ringes aus vier Tetraedern, deren Zentren alternierend von Bor und Phosphor besetzt sind. An jedes Borat-Tetraeder ist über eine gemeinsame Ecke exo-ständig jeweils ein weiteres Phosphat-Tetraeder gebunden.

Die isolierten Anionen $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2]^{6-}$ in der Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ lassen sich ebenfalls als Dimere zweier dreikerniger Basis-Einheiten auffassen, wobei die Möglichkeit einer direkten B-O-B-Verknüpfung zwischen den Borat-Tetraedern zweier „Basis-Einheiten“ genutzt wird (Abb. 5.3, Pfeil B). Aus dieser Verknüpfung werden kurze $\text{PO}_3\text{O}_{1/2}-\text{B}_2\text{O}_5\text{O}_{2/2}-\text{PO}_3\text{O}_{1/2}$ -Kettenfragmente generiert, derer zentrale Kette-Einheit $\text{B}_2\text{O}_5\text{O}_{2/2}$ mit zwei weiteren $\text{PO}_3(\text{OH})$ -Tetraedern über gemeinsame Ecken überbrückt wird, so daß auf jeder Seite der Kette eine zyklische Verzweigung resultiert. Diese oligomere Einheit zeigt Gemeinsamkeiten mit Anion in der Kristallstruktur von Borax $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [88]. Substituiert man die trigonal planaren BO_3^{3-} -Baueinheiten und die OH-Gruppen der Borat-Tetraeder des Tetraboratanions

durch Phosphat-Tetraeder so resultieren die isolierten Anionen $[B_2P_4O_{15}(OH)_2]^{6-}$ (Abb. 5.4).

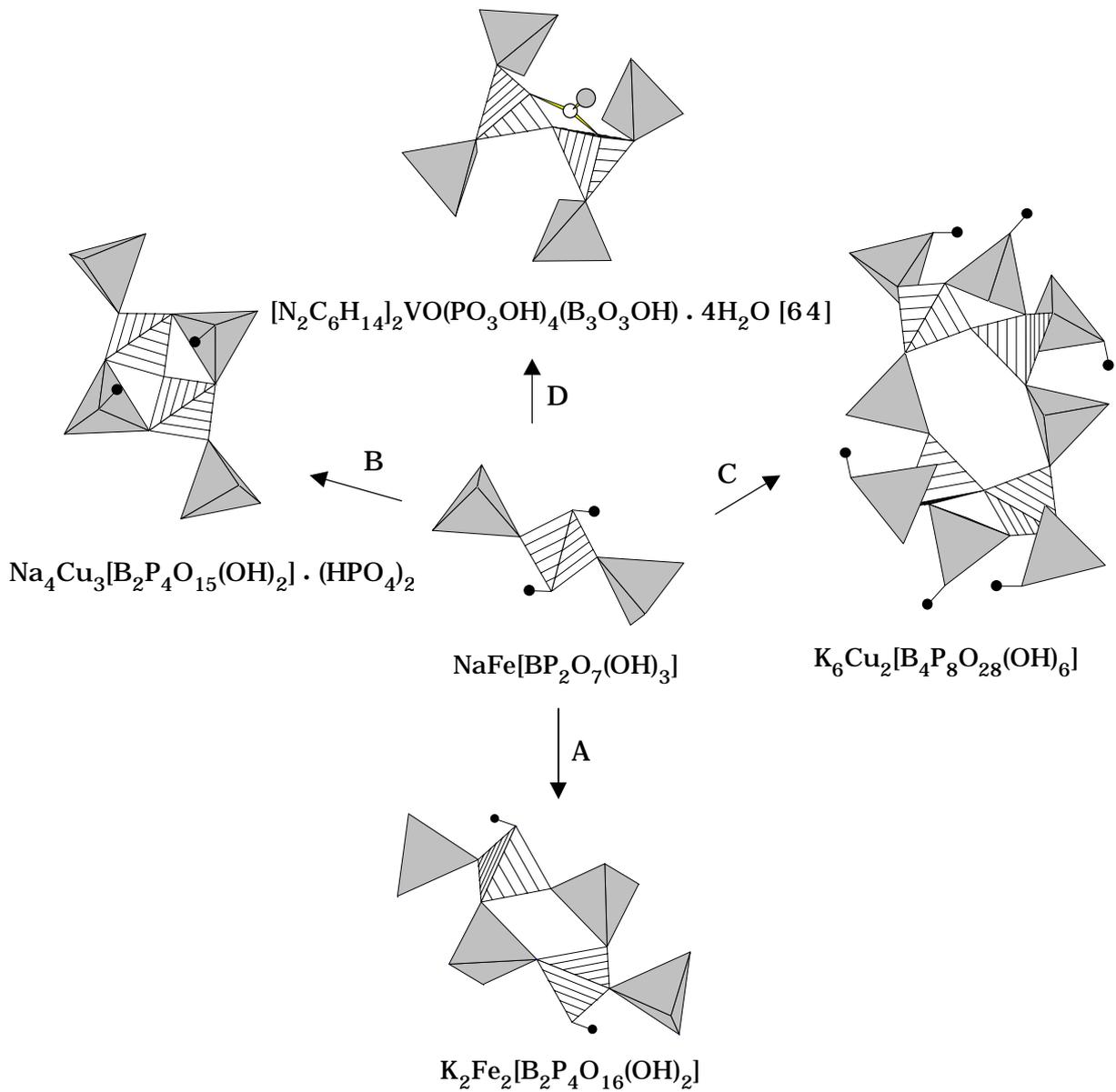


Abb. 5.3: Unterschiedliche oligomere Einheiten der charakterisierten Borophosphate lassen sich aus dreikernigen Basis-Einheiten ableiten. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; heller Kreis: Bor; grauer Kreis: OH-Gruppe; schwarze Kreise: H^+ . Weitere Erläuterungen (A-D) im Text.

Die Kondensation von vier „Basis-Einheiten“, in der ebenfalls direkte B-O-B-Verknüpfungen zwischen den Borat-Tetraedern beteiligt sind, führt zur Bildung von isolierten $[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]^{10-}$ -Anionen (Abb. 5.3, Pfeil C). In der Kristallstruktur von $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$ liegen Sechseringe $\{\text{B}_4\text{P}_2\text{O}_{18}\}$ aus vier BO_4 - und zwei PO_4 -Tetraedern vor, die zusätzliche Verzweigungen mit Hydrogenphosphat-Gruppen aufweisen. 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.

In der Kristallstruktur des vor kurzem veröffentlichten templathaltigen Borphosphats $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}]_2\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [64] 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 (Abb. 5.3, Pfeil D). Die randständigen Sauerstoffatome der Borat-Baugruppe werden, wie in der Strukturchemie der Borate vielfach beobachtet, zusätzlich mit einer planaren $(\text{BO}_{2/2}(\text{OH}))$ -Einheit überbrückt (vgl. auch Borax (Abb. 5.4) und $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_4]$ (Abb. 5.8, unten).

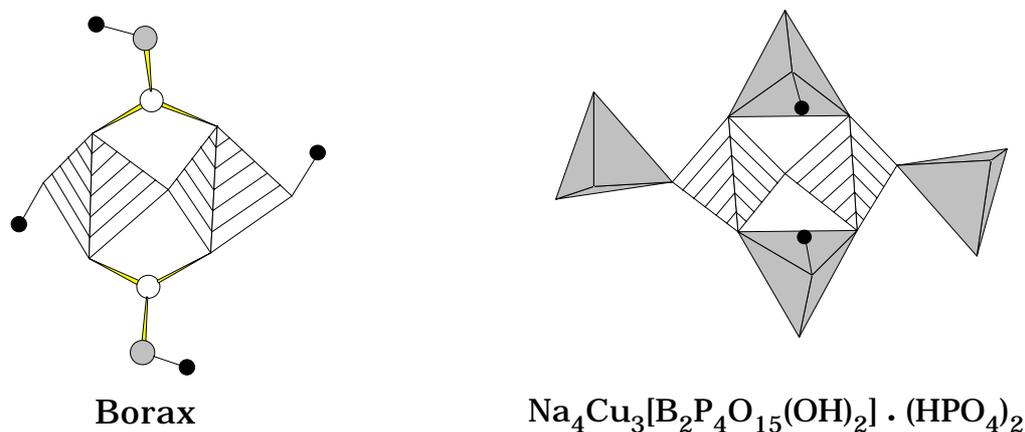


Abb. 5.4: Die oligomere Einheit in der Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$ kann aus dem Tetraborat-Anion abgeleitet werden. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; grau Kreise: Sauerstoff; kleine schwarze Kreise: H^+ .

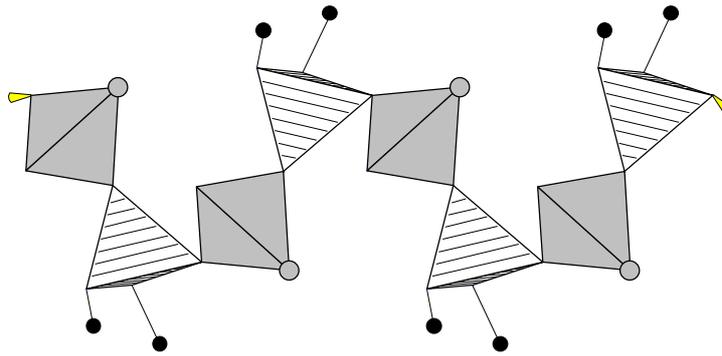
5.1.2 Ketten und Bänder

5.1.2.1 Ketten und Bänder aus Tetraedereinheiten mit B:P ≤ 1

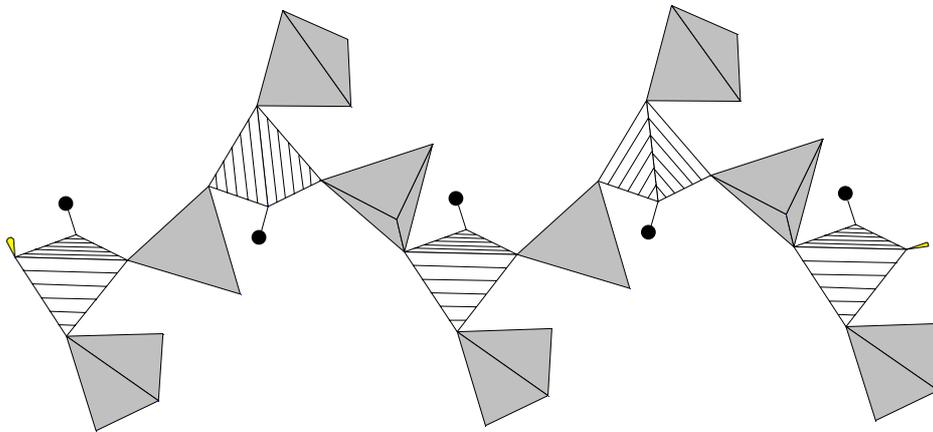
Die Kristallstruktur des wasserhaltigen Borophosphats $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ (Kap. 4.6) mit einem molaren B:P-Verhältnis von 1:1 zeigt das einfachste denkbare Baumuster eines eindimensional unendlichen Borophosphat-Anions, nämlich eine Kette aus alternierend aufeinanderfolgenden eckverknüpften Borat und Phosphat-Tetraedern (Abb. 5.5, oben). Die beiden terminalen Sauerstoff-Funktionen der Borat-Tetraeder werden mit Protonen abgesättigt. Das Anion ${}^1_{\infty}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$ ist in der Verbindungsklasse der Borophosphate das erste Beispiel für eine Vierer-Einfachkette, die formal durch Kondensation der Tetraederpaar-Anionen aus $\text{BO}(\text{OH})_3^-$ und PO_4^- -Gruppen des Minerals Lüneburgit $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$ über gemeinsame Ecken entsteht (vgl. auch Kap. 2). Weitere Varianten bekannter eindimensional unendlicher Kettenanion aus eckverknüpften BO_4^- und PO_4^- -Tetraedern lassen sich zu dieser Einfachkette in Beziehung setzen und sind in Abb. 5.5 zusammengefaßt.

In $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ [68] wird jeweils eine der beiden OH-Gruppen an den Borat-Tetraedern des ${}^1_{\infty}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]^{3-}$ -Anions durch eine PO_4^- -Einheit substituiert, es resultiert eine „einfach offen verzweigte Vierer-Einfachkette“ mit einem B:P-Verhältnis 1:2 (Abb. 5.5, Mitte). Diese Kette läßt sich auch als Polymer der dreikernigen Basis-Einheit $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$ auffassen (Abb. 5.6, Pfeil A). In $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ [23] und $\text{Pb}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ [67] hingegen werden die beiden freien Ecken jedes BO_4^- -Tetraeders jeweils durch eine terminale PO_4^- -Gruppe substituiert, so daß „zweifach offen verzweigte Vierer-Einfachketten“ und ein B:P-Verhältnis von 1:3 resultieren (Abb. 5.5, unten).

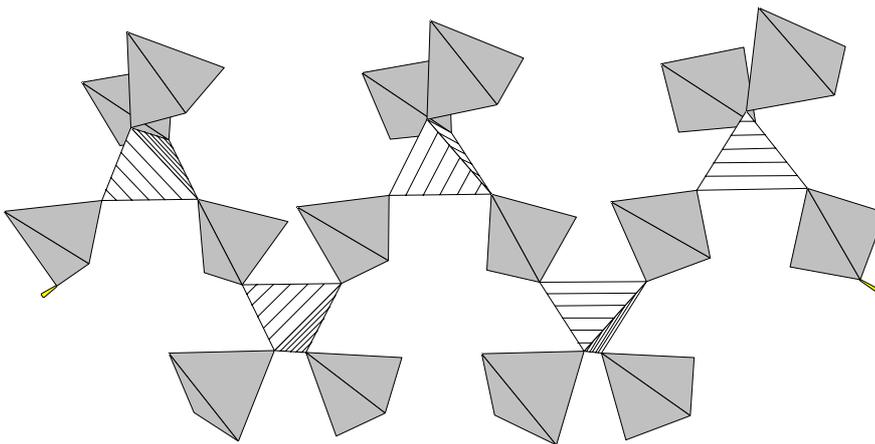
In der Kristallstruktur der wasserfreien, isotypen Borophosphate $\text{M}[\text{BPO}_5]$ (M= Ca, Sr [23]; Ba [46]) findet sich trotz des gleichen B:P-Verhältnisses von 1:1 wie in $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ ein eindimensional unendliches Polyanion mit völlig anderem Aufbau. Hier wird die zentrale Kette ausschließlich aus eckverknüpften Borat-Tetraedern gebildet und über brückende Phosphat-Tetraeder zu zyklisch verzweigten Dreier-Einfachketten vervollständigt (Abb. 5.7). Aus den dreikernigen Basis-Einheiten läßt sich diese Kette nur durch Kondensation unter Einschub zusätzlicher Borat-Tetraeder generieren.



$\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$; B:P = 1



$\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ [68]; B:P = 0.5



$\text{M}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ mit M = Ba [23], Pb [67]; B:P = 0.33

Abb. 5.5: Eindimensionale Tetraederketten aus alternierend verknüpften Borat- und Phosphat-Einheiten in Borophosphaten. Schraffiert: Borat-Tetraeder, grau: Phosphat-Tetraeder; grau Kreise: OH-Gruppe, schwarze Kreise: H^+ .

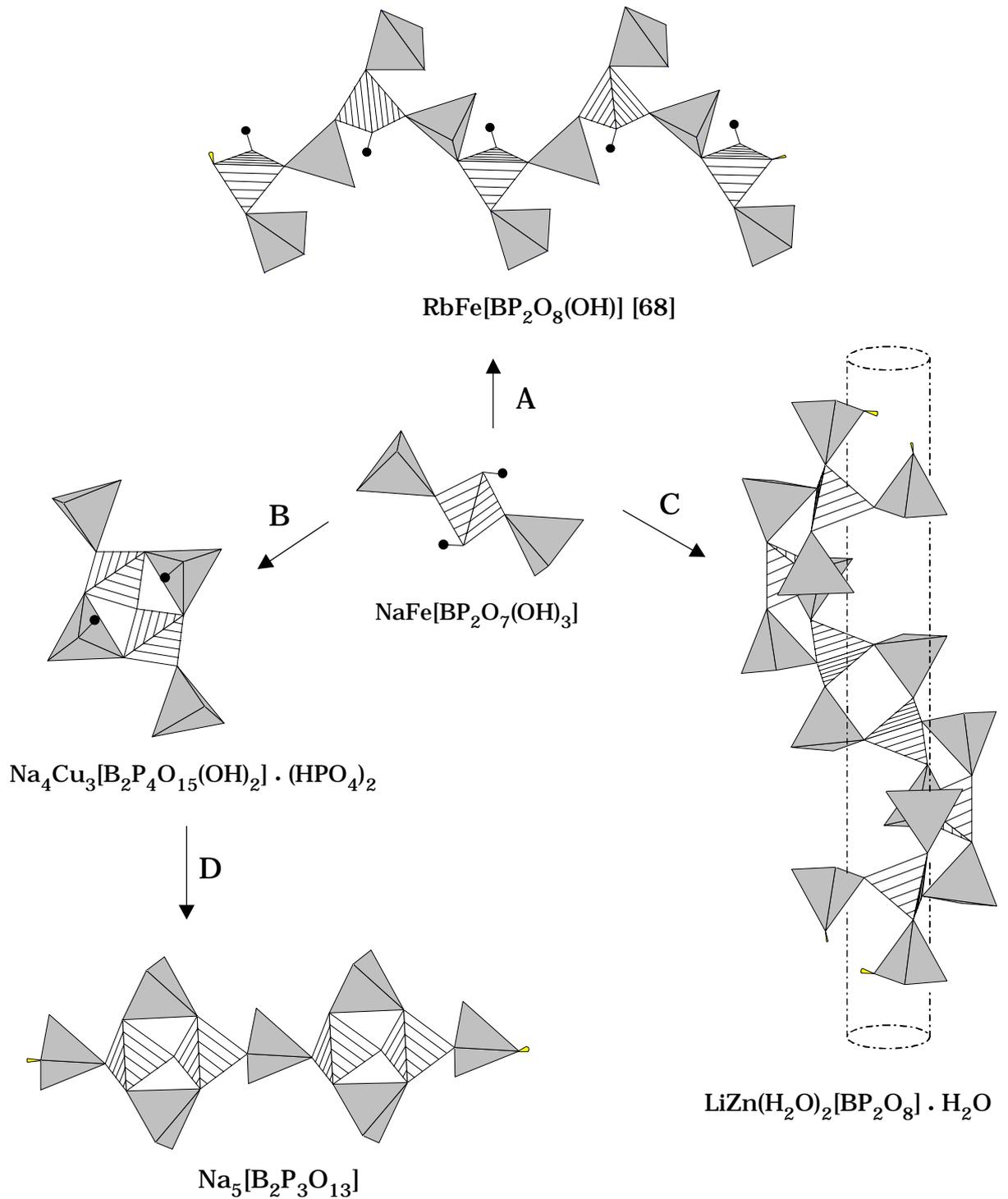
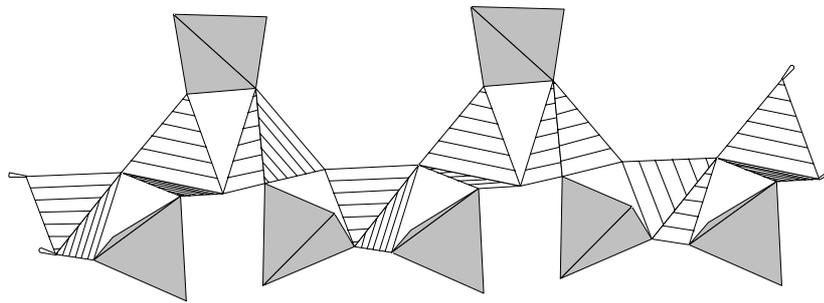


Abb. 5.6: Eindimensional unendliche Polyanionen in Borophosphaten werden durch Kondensation dreikerniger Basis-Einheiten generiert. Schraffiert: Borat-Tetraeder, grau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kreise: H^+ . Weitere Erläuterungen (A-D) im Text.



M[BPO₅] M = Ca, Sr [23], Ba [46]

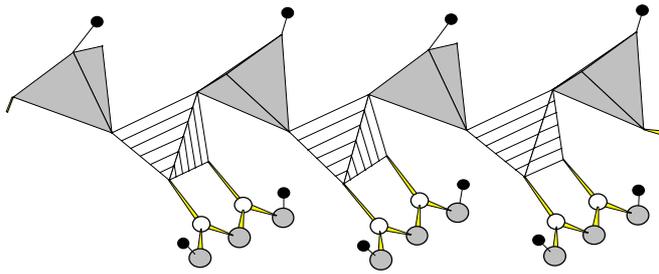
Abb. 5.7: Zyklisch verzweigte Dreier-Einfachkette in der Kristallstruktur der isotypen Borophosphate M[BPO₅] (M= Ca, Sr [23], Ba [46]). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder.

Der Anionenteilverband in der Kristallstruktur von Na₅[B₂P₃O₁₃] [65] [66] zeigt ebenfalls eine zyklisch verzweigte Kette, nimmt aber bezüglich der „Mittelrippe“ eine Zwischenfunktion ein. Hier folgt in einer zentralen Dreier-Einfachkette auf jeweils zwei Borat-Tetraeder ein Phosphat-Tetraeder. Die verbleibenden Ecken der BO₄-Tetraeder sind auf beiden Seiten der Kette über PO₄-Einheiten verbunden. Es resultieren wie in M[BPO₅] (M= Ca, Sr, Ba) Dreieringebau aus einem PO₄- und zwei Borat-Tetraedern, diese weisen aber in Na₅[B₂P₃O₁₃] eine gemeinsame B₂O₇-Einheit auf und werden durch PO₄-Gruppen verkettet. Die Polyanionen von Na₅[B₂P₃O₁₃] zeigen damit Gemeinsamkeiten mit den dreikernigen bzw. sechskernigen Oligomeren, die aus NaFe[BP₂O₇(OH)₃] bzw. Na₄Cu₃[B₂P₄O₁₅(OH)₂] · (HPO₄)₂ bekannt sind. Die sechskernige Einheit entsteht dabei durch Verknüpfung zweier dreikerniger Einheiten über drei gemeinsame Ecken (Abb. 5.6, Pfeil B), die Kette durch Verknüpfung solcher Einheiten unter Einsparung jeweils eines exo-zyklischen Phosphat-Tetraeders (Abb. 5.6, Pfeil D). Eine alternative Beschreibung der Kette geht von einer Verknüpfung der dreikernigen Basis-Einheiten mit den zweikernigen Einheiten, wie sie in Lüneburgit Mg₃(H₂O)₆ [B₂(OH)₆(PO₄)₂] auftreten, aus.

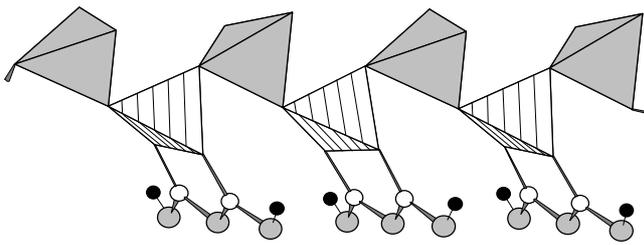
5.1.2.2 Ketten und Bänder mit B:P \geq 1 aus trigonal-planaren und tetraedrischen Baueinheiten

Die Kristallstrukturen von bereits bekannten wasserhaltigen Borophosphaten mit molaren Verhältnissen B:P > 1 wie $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [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] enthalten polymere Anionenteilstrukturen, in denen Bor sowohl tetraedrisch als auch trigonal-planar von Sauerstoff umgeben ist. Die trigonal planaren BO_3^{3-} -Baueinheiten werden über gemeinsame Ecken mit den BO_4 -Gruppen in zyklischer Verzweigung verknüpft. Die terminalen Sauerstoff-Funktionen der BO_3 -Baueinheiten werden, wie in der Strukturchemie der Borate vielfach beobachtet, mit Protonen abgesättigt. Alle Sauerstoff-Funktionen der BO_4 -Tetraeder wirken innerhalb der Ketten verbrückend. Die „Hauptrippen“ der Kettenanionen der Verbindungen $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$ [69] und $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$ [70] bestehen aus alternierenden Borat- und Phosphat-Tetraedern. Sie zeigen das gleiche B:P-Verhältnis, unterscheiden sich lediglich durch die Anwesenheit von Hydrogenphosphat-Gruppen. In der Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [71] mit einem B:P-Verhältnis von 5:1 liegen jedoch Kettenanion, derer zentrale Kette ausschließlich aus Borat-Tetraedern gebildet wird (Abb. 5.8).

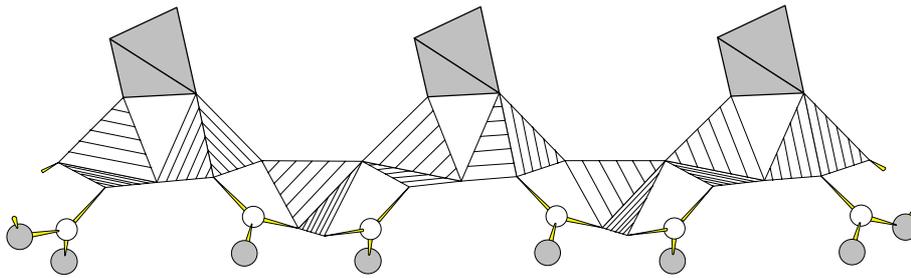
In der vorliegenden Arbeit wurde mit $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ bei einem B:P-Verhältnis von 6:1 ein neues wasserhaltiges Borophosphat erhalten (Kap. 4.7). Im Gegensatz zur Verbindung $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [71], deren Synthese im quaternären System $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ unter hydrothermalen Bedingungen bei $\text{pH} \cong 6$ gelang, fielen unter stark sauren Bedingungen ($\text{pH} \cong 0.5$) Einkristalle von $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ an. Die Anionenteilstruktur dieser noch Bor-reicheren Verbindung $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ läßt sich direkt zu der Ammoniumverbindung mit einem B:P-Verhältnis von 3:1 in Beziehung setzen, in dem die freie Phosphat-Seite der Tetraederkette mit zusätzlichen $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$ -Einheiten überbrückt wird. Diese zusätzliche Kondensation mit $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$ -Gruppen, die einen Zyklus aus einer Tetraeder- und zwei planaren Einheiten bilden, erfolgt in der Weise, daß das Borat-Tetraeder der Ringeinheit freie Sauerstoff-Funktionen zweier benachbarter Phosphat-Tetraeder des Polyanions ${}_{\infty}^1[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]^{2-}$ überspannt (Abb. 5.9).



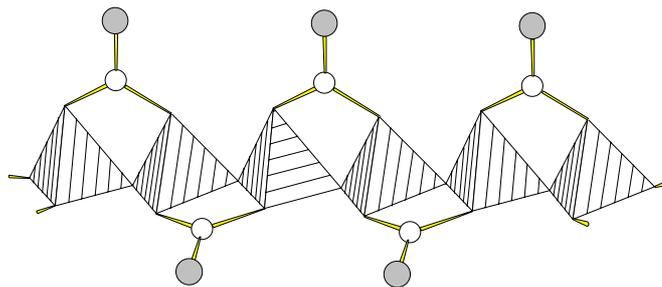
$\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$; B:P = 3
[69]



$(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$; B:P = 3
[70]



$\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [71]; B:P = 5



$\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_4]$ [149]

Abb. 5.8: Strukturell charakterisierte wasserhaltige Borophosphate mit einem B:P-Verhältnis > 1 {B(CN= 3) und (CN= 4)} sowie Eindimensional-Kettenanion in der Kristallstruktur von $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_4]$. Schraffiert: Borat-Tetraeder, grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Boratome, grau Kreise: Sauerstoffatome bzw. OH-Gruppe, kleine schwarze Kreise: H^+ .

Im resultierenden Polyanion ${}^1_{\infty}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]^-$, wirken nun alle Sauerstoff-Funktionen der Phosphat-Tetraeder des zentralen Tetraederbandes verbrückend. Ein solch hoher Kondensationsgrad ist in der Strukturchemie der Phosphate bisher unbekannt. Hier tragen beim Aufbau von Schicht- bzw. Gerüststrukturen maximal bis zu drei Sauerstoff-Funktionen der Baugruppen zur Verknüpfung bei. Ein Beispiel für ein solches Ultraphosphat mit Schichtstruktur liegt mit der Verbindung $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ [148] vor, deren Anionenteilstruktur aus Achter- und Zwölfer-Ringen aufgebaut ist.

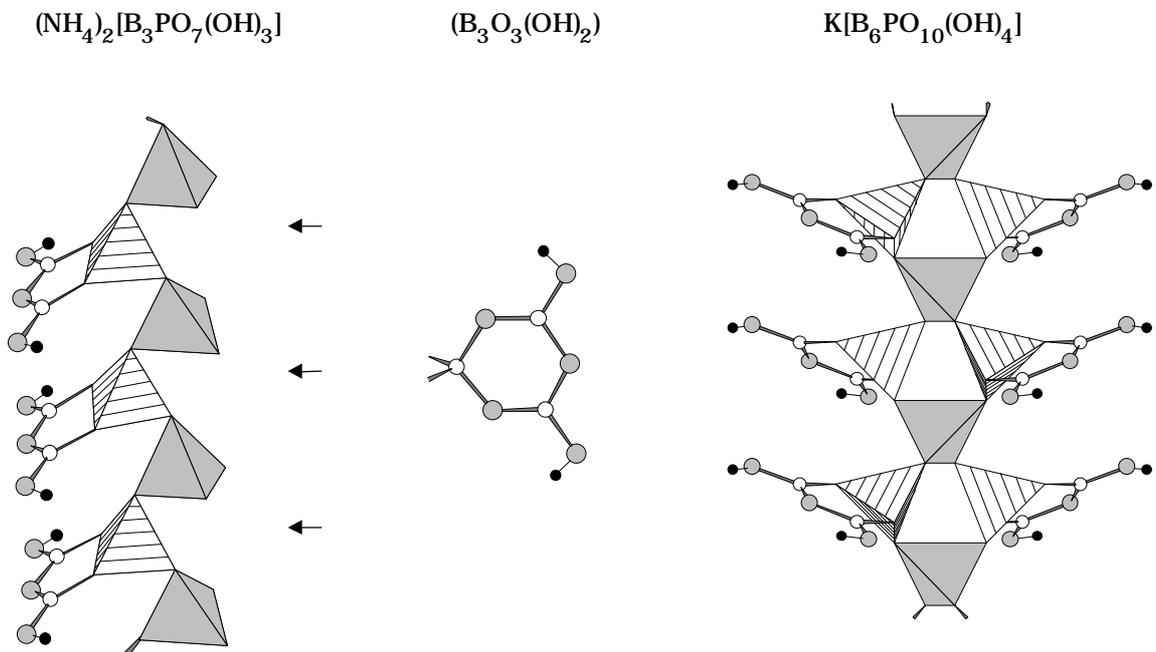


Abb. 5.9: Polymerer Anionenverband in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ (rechts) durch „formale“ Verknüpfung von planaren $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$ -Einheiten (Mitte) mit der polaren Anionenteilstruktur ${}^1_{\infty}[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]^{2-}$ (links). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; grau Kreise: Sauerstoff; kleine schwarze Kreise: H^+ .

Das Polyanion in der Kristallstruktur von $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ [71] zeigt einen anderen Aufbau der Kettenanionen, hier wird die zentrale Kette ausschließlich aus eckverknüpften Borat-Tetraedern gebildet (Abb. 5.8). Die Bevorzugung der

unmittelbaren Verknüpfung von Borat-Tetraedern miteinander wird hier genutzt, um die Variationsmöglichkeiten im B:P-Verhältnis und damit in den anionischen Teilverbänden zu erhöhen. Derartige Verknüpfungsmuster der Kettenanionen existieren ebenfalls in den wasserfreien isotypen Borophosphaten $M[BPO_5]$ ($M = Ca, Sr$ [23]; Ba [46]) mit einem B:P-Verhältnis von 1 (vgl. auch Abb. 5.7). Der Aufbau dieser Kettenanionen kann als Variante der Kettenanionen von $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$ [71] angesehen werden, in der alle trigonal planaren Borat-Einheiten vollständig durch Phosphat-Tetraeder ersetzt werden. Dies läßt den Schluß zu, daß der Parameter B:P nicht entscheidend für die Bildung bzw. den Aufbau der polymeren Kettenanionen ist. Die Polyanionen der Verbindungen $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$ und $M[BPO_5]$ ($M = Ca, Sr, Ba$) lassen sich andererseits auch aus der Kristallstruktur der Metaborate $Ca[B_2O_4]$ [149] (Abb. 5.8) ableiten. Durch sukzessive Substitution der trigonal planaren Borat-Einheiten durch Phosphat-Tetraeder wird zunächst das Kettenanion von $K_3[B_5PO_{10}(OH)_3]$ gebildet. Vollständiger Ersatz führt schließlich zu zyklisch verzweigten Dreier-Einfachketten in den isotypen Verbindungen $M[BPO_5]$ ($M = Ca, Sr, Ba$).

5.1.2.3 Die Vernetzung helicaler Tetraeder-Bänder: Kationen- und H_2O -Teilstrukturen in $M^I M^{II} (H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot y H_2O$

Der eindimensional-unendliche Anionenteilverband 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) (Kap. 4.5) kann ebenfalls aus der Kondensation dreikerniger „Basis-Einheiten“ abgeleitet werden (Abb. 5.6, Pfeil C). Durch die Verknüpfung der Borat- und Phosphat-Tetraeder über gemeinsame Ecken werden Tetraeder-Bänder ${}^1_{\infty} [BP_2O_8]^{3-}$ gebildet, die sich um 6_1 -Schraubachsen zu Helices anordnen. Die helicalen Bänder sind aus Tetraeder-Viererringen aufgebaut, in denen BO_4^- - und PO_4^- -Tetraeder alternieren. Jedes Borat-Tetraeder gehört zugleich dem entlang des Bandes benachbarten Tetraeder-Viererring an, so daß alle Sauerstoffatome der BO_4^- -Baugruppen an Brückenfunktionen zu PO_4^- -Tetraedern beteiligt sind. Mit je zwei terminalen Sauerstoffatomen besetzen die Phosphat-Baugruppen die Ränder der Bänder.

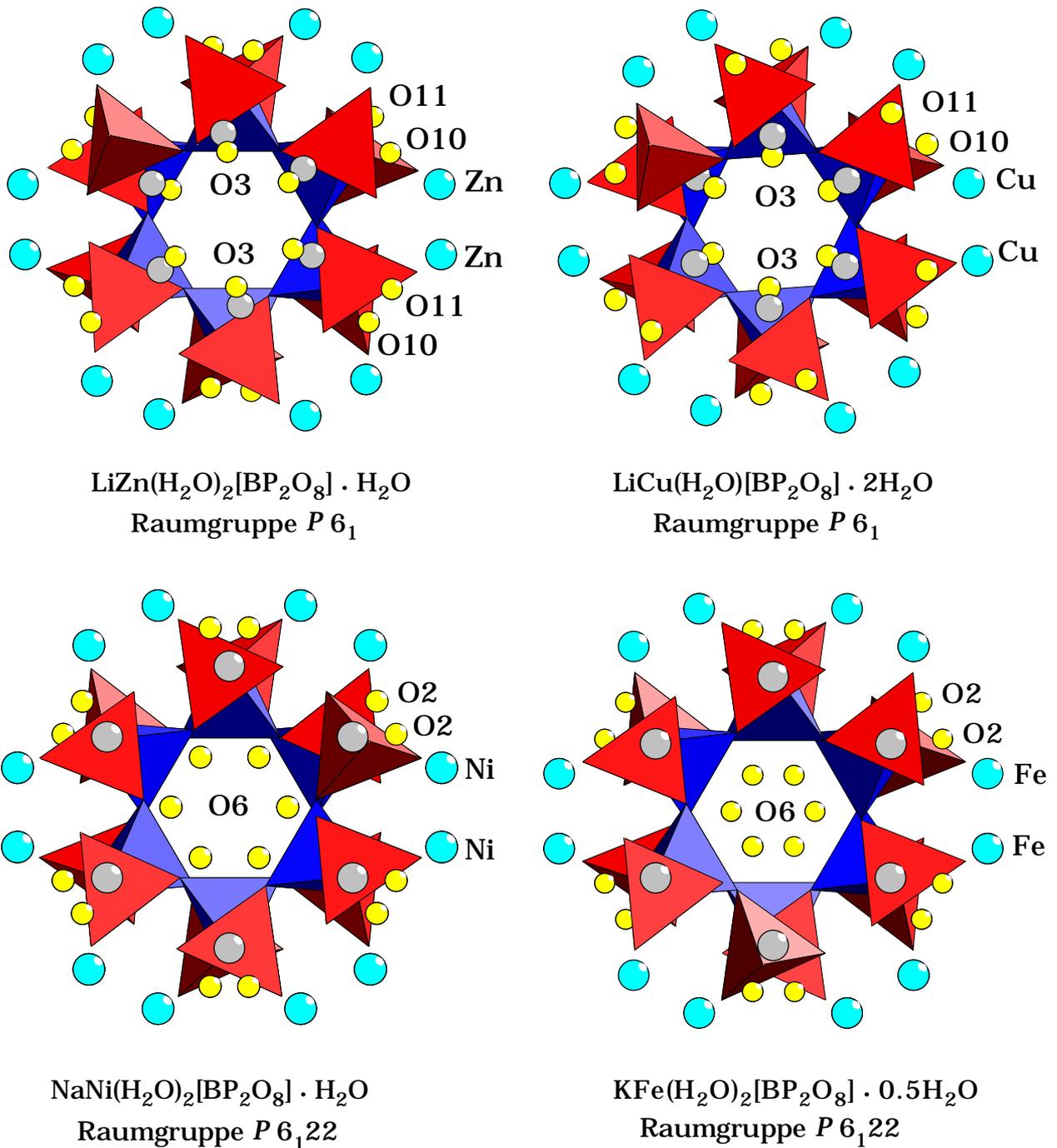


Abb. 5.10: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen als Projektion entlang $[001]$ der isotypen bzw. strukturell sehr eng verwandten Verbindungen $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Blau: Borat-Tetraeder; rot: Phosphat-Tetraeder. Gelbe Kreise: $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$; türkis-farbene Kreise: Übergangsmetallkationen; graue Kreise: Alkalimetallkationen (Darstellung ohne Berücksichtigung der relativen Höhe z).

Das helicale Strukturelement ist bemerkenswert, da Verbände mit 6_1 -Schraubenachsen nur selten auftreten. Faszinierend ist auch die weitere Organisation der Kristallstrukturen. In Abb. 5.10 sind Auschnitte aus den Kristallstrukturen entlang [001] der isotypen bzw. strukturell sehr eng verwandten Verbindungen $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ zusammengestellt. Die Strukturen entwickeln sich radialschalig. In allen Verbindungen sind die Durchmesser der B-Helices (495-502 pm), P-Helices (635-649 pm) und „interaktiven“ Übergangsmetall-Helices (936-952 pm) vergleichbar (vgl. auch Tab. 5.1).

Die Tatsache, daß alle Verbindungen vergleichbare B-, P- und Übergangsmetall-Helices zeigen, weist auf die besondere Stabilität dieses Verbandes, gegeben durch die Verknüpfung der benachbarten Borophosphat-Tetraederbänder mit den „interaktiven“ Übergangsmetall-Helices, hin. Es resultiert ein dreidimensionales Gerüst mit vielen freien Zwischenräumen, in denen unterschiedliche Alkalimetall- und Übergangsmetallkationen mit Hilfe zusätzlicher H_2O -Moleküle geeignete Koordinationssphären aufbauen können.

So lassen sich die Lücken in den freien Windungen der Borophosphat-Helix durch verschiedene Alkalimetallkationen - Lithium, Natrium und Kalium - mit unterschiedlichem Koordinationsverhalten besetzen, wodurch Doppelhelices ${}^1_\infty \{ \text{M}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-} \}$ resultieren. Die Li^+ -Ionen werden in den Kristallstrukturen von $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Li-Helix 399 pm) und $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Li-Helix 409 pm) verzerrt tetraedrisch (Li-O: 195.3 - 204.6 pm) von einer Sauerstoff-Funktion der Borophosphat-Helix und drei H_2O -Molekülen (Abb. 5.11, vgl. auch Tab. 4.27 und Tab. 4.31) umgeben. Durch kleine Verschiebungen in den Positionen der O-Atome der H_2O -Moleküle und der Übergangsmetallkationen kommt es zu unterschiedlichen Koordinationszahlen für das Übergangsmetallkation. Die Zink-Kationen in der Kristallstruktur von $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erreichen eine verzerrt oktaedrische Koordination, während Cu^{2+} in $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verzerrt quadratisch-pyramidal von Sauerstoff-Funktionen zweier benachbarter Borophosphat-Tetraederbänder und einem H_2O -Molekül umgeben ist.

Tab. 5.1: Durchmesser [pm] der Helices und weitere Angaben zu den isotypen bzw. strukturell sehr eng verwandten Verbindungen $M^I M^{II}(H_2O)_x [BP_2O_8] \cdot yH_2O$ (M^I : Li, Na, K; M^{II} : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; x : 1, 2; y : 0.5, 1, 2). Die Durchmesser der jeweiligen Helix sind aus der Projektion der Atomlagen auf die gleiche Höhe z ermittelt.

	LiZn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]·H ₂ O	LiCu(H ₂ O) [BP ₂ O ₈]·2H ₂ O	NaNi(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]·H ₂ O
H ₂ O-Moleküle innerhalb der $\frac{1}{\infty}$ -Kanäle [pm]	310 (O3)	313 (O3)	258 (O6)
B-Helix [pm]	498	501	495
P-Helix [pm]	637	649	635
Alkalimetall-Helix [pm]	399	409	628
Koordinationswasser-Helix	782 (O10) 797 (O11)	821 (O10) 769 (O11)	803 (O2)
Übergangsmetall-Helix [pm]	946	950	936
H-Brücke in Kanal O _{H2O} - O _{H2O} [pm]	304	301	293
O _{H2O} - O _{H2O} - O _{H2O} [°]	150	149	155
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₁	<i>P</i> 6 ₁	<i>P</i> 6 ₁ 22
Gitterkonstanten [pm]	a: 946.9 c:1566.7	a: 952.0 c:1543.8	a: 937.7 c:1584.8

Abb. 5.11 zeigt die Nachbarschaftsumgebungen der Alkali- und Übergangsmetallkationen als Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von LiZn(H₂O)₂[BP₂O₈]·H₂O und LiCu(H₂O)[BP₂O₈]·2H₂O. Die Unterschiede in beiden Kristallstrukturen lassen sich weiterhin durch Vergleich der Koordinationswasser-Helices (O10 und O11) der Kristallstrukturen verdeutlichen (Tab. 5.1). Die Durchmesser der Koordinationswasser-Helices von LiCu(H₂O)[BP₂O₈]·2H₂O weichen mit 821 (O10_{H2O})

Fortsetzung von Tab. 5.1:

	NaZn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈] · H ₂ O	NaFe(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈] · H ₂ O	KFe(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈] · 0.5H ₂ O
H ₂ O-Moleküle innerhalb der $\frac{1}{\infty}$ -Kanäle [pm]	254 (O6)	243 (O6)	187 (O6)
B-Helix [pm]	502	499	502
P-Helix [pm]	640	640	642
Alkalimetall-Helix [pm]	633	640	605
Koordinationswasser-Helix	809 (O2)	810 (O2)	820 (O2)
Übergangsmetall-Helix [pm]	946	946	952
H-Brücke in Kanal O _{H₂O} - O _{H₂O} [pm]	293	291	283
O _{H₂O} - O _{H₂O} - O _{H₂O} [°]	155	156	161
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₁ 22	<i>P</i> 6 ₁ 22	<i>P</i> 6 ₁ 22
Gitterkonstanten [pm]	a: 946.2 c:1583.5	a: 946.7 c:1586.1	a: 952.3 c:1599.8

und 769 pm (O11_{H₂O}) von den Werten in LiZn(H₂O)₂[BP₂O₈] · H₂O (O10_{H₂O}: 782; O11_{H₂O}: 797 pm) ab. Während sich in der Struktur der Zn-Verbindung beide Koordinationswasser-Helices an der Koordination von Zn²⁺ beteiligen, gilt das in der Struktur der Cu-Verbindung nur für eine (O10_{H₂O}-Helix) (Abb. 5.11). Die inneren Kanalwänden beider Kristallstrukturen werden in beiden Fällen mit einer H₂O-Helix belegt (O3_{H₂O}; 310 bzw. 313 pm) (Abb. 5.10, oben).

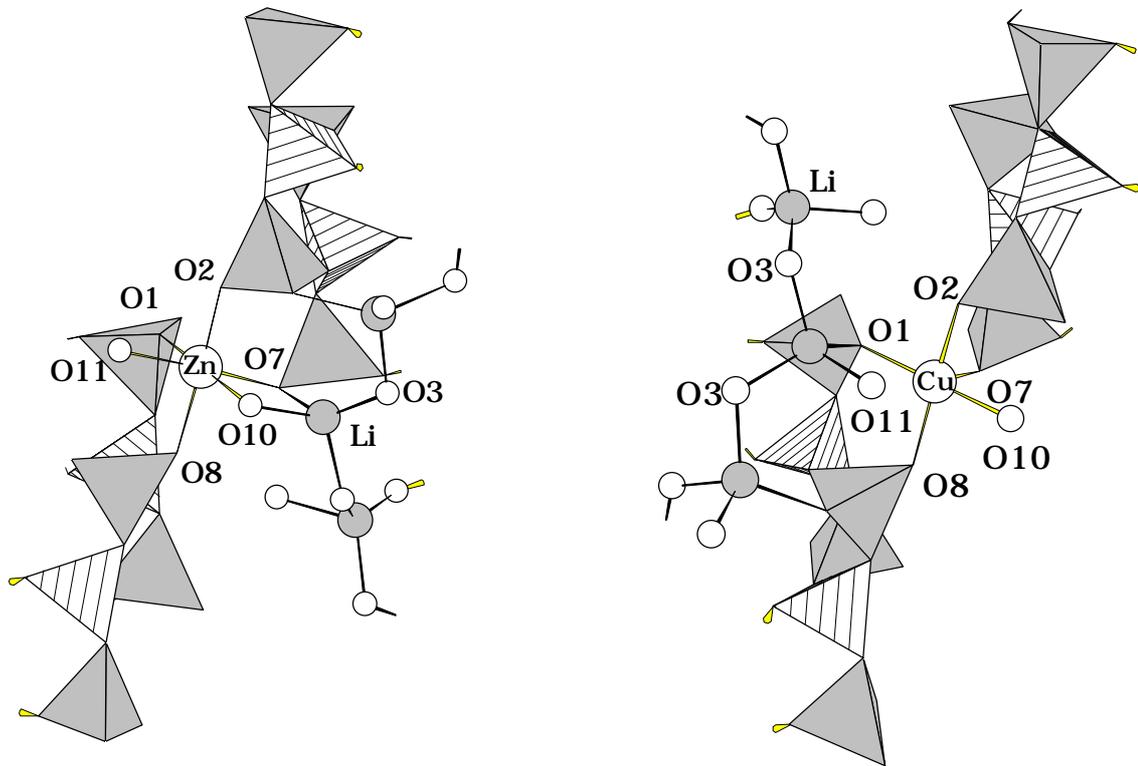


Abb. 5.11: Verknüpfung der Alkalimetall- und Übergangsmetallkationen in den Kristallstrukturen von $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rechts). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; kleine helle Kreise: $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ bzw. Sauerstoff; große helle Kreise: Übergangsmetallkationen; große graue Kreise: Li-Kationen.

Bei der Besetzung der freien Windungen der Borophosphat-Tetraederbänder durch größere Kationen wie Natrium (Na-Helices 628-640 pm) in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M^{II} : Fe, Ni, Zn), die eine sechsfache Koordination durch Sauerstoff-Funktionen aus zwei benachbarten Tetraeder-Helices und H_2O -Moleküle in Form unregelmäßiger Polyeder erreichen (Na-O: 234 - 254.7 pm; Abb. 5.12-links), werden die Positionen der Kristallwasser innerhalb der ∞^1 -Kanäle ($\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$) in Richtung des Zentrums des entlang [001] verlaufenden Kanals verschoben. Im Gegensatz zu den strukturell eng verwandten Li-Verbindungen besetzen diese Wassermoleküle ($\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Helix 243-258 pm) nicht mehr die innere Kanalwandung (Abb. 5.10, unten-links). Diese Verschiebung ist noch ausgeprägter, wenn die Natrium- durch Kalium-Kationen substituiert werden. In der Kristallstruktur von $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot$

$0.5\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5.10, unten-rechts) erreichen die Kalium-Kationen eine unregelmäßige achtfache Koordination durch Sauerstoff-Funktionen (K-O: 254.7 - 306.6 pm) dreier benachbarter Borophosphat-Helices und H_2O -Moleküle (Abb. 5.12, rechts), die Position des Kanalwassers $\text{O6}_{\text{H}_2\text{O}}$ wird statistisch zur Hälfte besetzt. Es resultiert im Mittel eine siebenfache Koordination, wobei die strukturellen Gegebenheiten keinen Grund für die Unterbesetzung erkennen lassen.

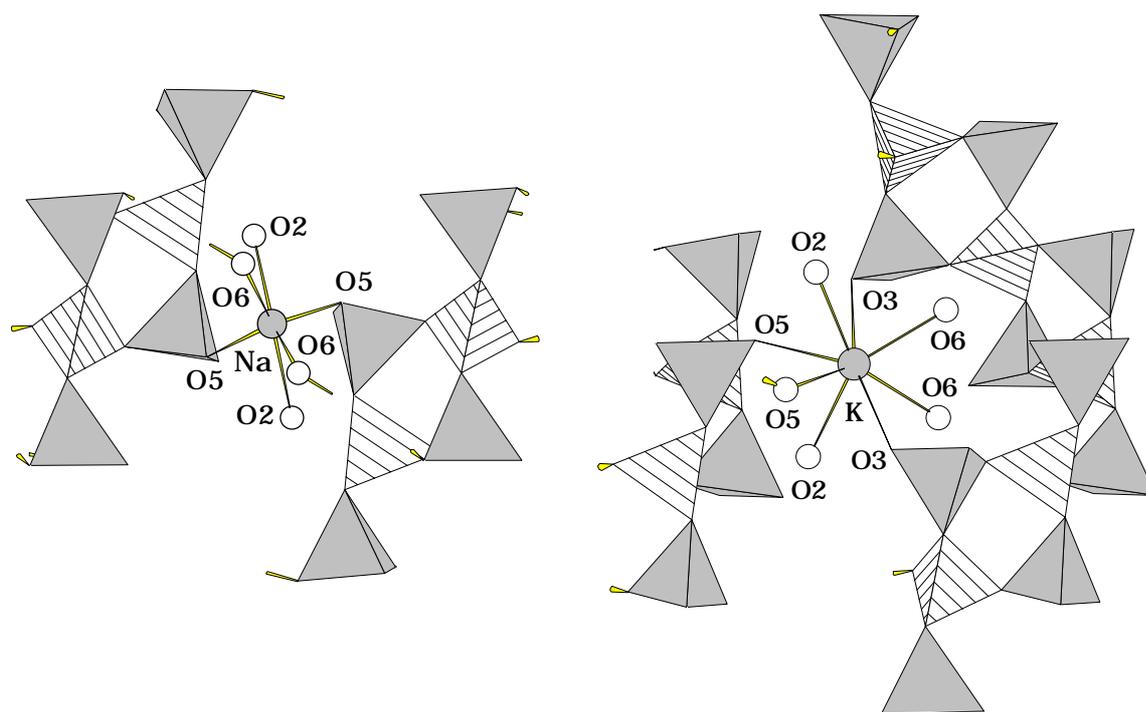


Abb. 5.12: Verknüpfung der Alkalimetallkationen mit benachbarten Borophosphat-Tetraederbändern in den Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M^{II} : Fe, Ni, Zn) (links) und $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (rechts). Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: $\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ bzw. Sauerstoff; graue Kreise: Alkalimetallkationen

Erstaunlich ist ebenfalls der Einbau noch größerer Alkalimetallkationen wie Rubidium bzw. Cäsium in die freien Zwischenräumen innerhalb des stabilen dreidimensionalen Gerüsts, das durch Verknüpfung der Borophosphat-Tetraederbänder mit den „interaktiven“ Übergangsmetall-Helices gebildet wird. Die Positionen der Rb- bzw. Cs-Kationen werden allerdings, gegeben durch deren Koordinationsverhalten, in Richtung des entlang [001] verlaufenden Kanals verschoben [153].

Die thermischen Untersuchungen der isotypen bzw. strukturell 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) ergaben, daß die Abgabe der Kristall bzw. Koordinationswasser sukzessiv bzw. stufenweise verlaufen (Kap. 4.5.6). In den meisten Fällen wurde nach der Abspaltung der Wassermoleküle ein röntgenamorphes Reaktionsprodukt erhalten. $NaZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$ hingegen zeigte ein interessantes thermisches Verhalten. Die erste Stufe der Dehydratisierung verläuft unter Abgabe von zwei Mol H_2O im Temperaturbereich von 105-185 °C. Unterbricht man die Dehydratisierung in dieser Stelle, so können bei der Abkühlung wieder zwei Wassermoleküle aus der Luft aufgenommen werden. Es liegt also ein reversibler Dehydratisierungsprozess vor. Solche reversiblen Dehydratisierungen sind seit langem aus der Zeolith-Familie bekannt [1]. Die resultierende Phase $NaZn(H_2O)[BP_2O_8]$ kann als mikroporöses Borophosphat angesehen werden, dessen Kanäle, gebildet von Na-Borophosphat-Helices, entwässert werden. Erste Bemühungen der Strukturlösung dieser entwässerten Phase anhand von Pulverdaten bestätigten, daß das Kristallwasser innerhalb der $\frac{1}{\infty}$ -Kanäle ($O6_{H_2O}$) abgegeben wird. Der Mechanismus der Abspaltung der Koordinationswasser $O10_{H_2O}$ bzw. $O11_{H_2O}$ konnte bislang nicht aufgeklärt werden [125]. Für die Zinkkationen der mikroporösen Phase $NaZn(H_2O)[BP_2O_8]$ ist durch diesen H_2O -Verlust eine Verringerung der Koordinationszahl auf vier denkbar.

5.1.3 Dreidimensionale Gerüste aus tetraedrischen Einheiten

Mit der Synthese von $K[ZnBP_2O_8]$ gelang der Einstieg in eine neue Verbindungs-kategorie - die Zinkborophosphate -, in denen Zn in tetraedrischer Koordination am Aufbau der Anionenteilverbände beteiligt ist. Dies bedeutet auch eine Erweiterung der chemischen Vielfalt von Verbindungen mit mikroporösen Strukturen (Kap. 4.8). Die Kristallstruktur von $K[ZnBP_2O_8]$ enthält ein dreidimensionales Tetraeder-Netzwerk, dessen Topologie enge Verwandtschaft zu Tecto-Alumosilicaten aufweist. Der dreidimensionale Anionenverband wird formal durch die Vernetzung zweidimensionaler Borophosphat-Schichten mit ZnO_4 -Tetraedern gebildet. Der Aufbau der Borophosphat-Schichten in $K[ZnBP_2O_8]$ (Abb. 5.13, Pfeil B) läßt sich wiederum systematisch über eine fortschreitende Kondensation der dreikernigen „Basis-Einheiten“ über „offen-verzweigte Vierer-Ring-Tetraeder“ (Abb. 5.13, Pfeil A) zu Netzen ableiten.

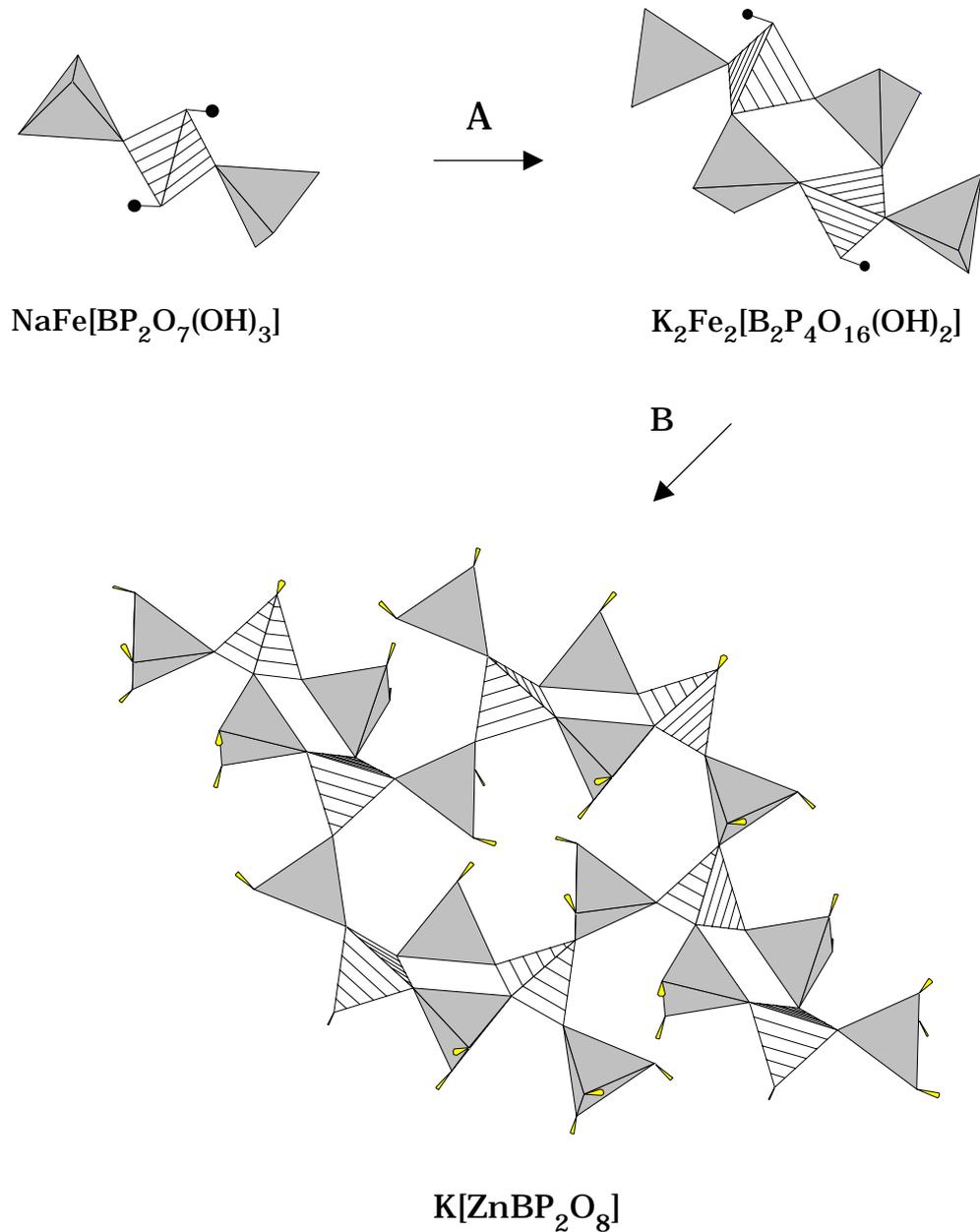
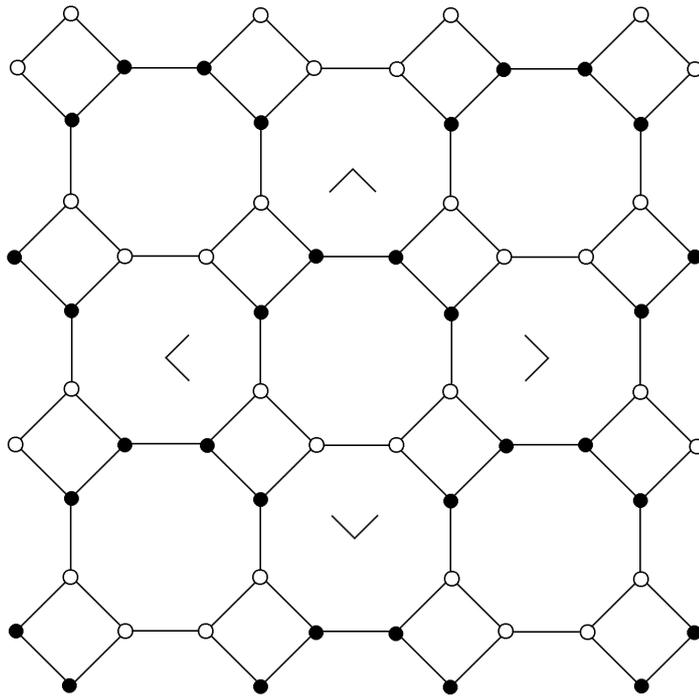
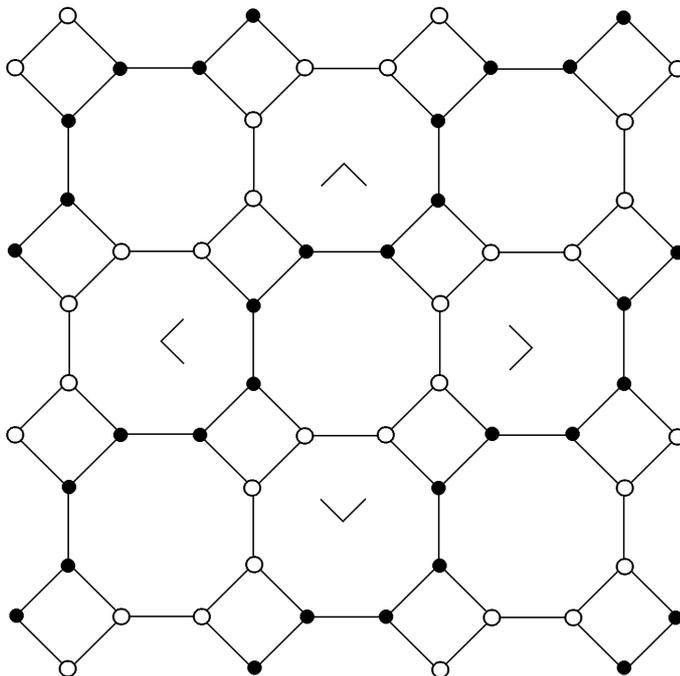


Abb. 5.13: Kondensation dreikerniger Basis-Einheiten über offen-verzweigte Vierer-Ring-Tetraeder führt zur zweidimensionalen Borophosphat-Schicht in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Schraffiert: Borat-Tetraeder, grau: Phosphat-Tetraeder; schwarze Kreise: H^+ . Weitere Erläuterungen (A-B) im Text.



4.8²-Netze mit
Feldspat-Topologie

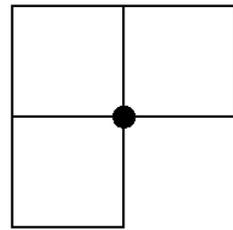


4.8²-Netze mit
Gismondin-Topologie

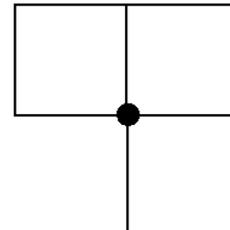
Abb. 5.14: Schematische Darstellung der 4.8²-Netzen mit Feldspat- (oben) und Gismondin-Topologie (unten), die aus Vierer-Ring-Systemen generiert sind. Die Ausrichtung der Tetraederspitzen nach oben (up) ist durch schwarze Kreise, nach unten (down) durch helle Kreise gekennzeichnet. Die kleinste Peridiodizität ist markiert.

Die übersichtlichste Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ gelingt ausgehend von 4.8^2 -Netzen mit Feldspat-Topologie (Abb. 5.14, oben), die entlang $[001]$ gemäß $\overline{A}\overline{A}\overline{A}\overline{A}$ - mit \overline{A} als Symbol für ein in der Ausrichtung invertiertes Netz - zu einem dreidimensionalen Gerüst allseitig eckverknüpfter Tetraeder verbunden werden (vgl. detaillierte Strukturbeschreibung Kap. 4.8.3). Die Netzverknüpfung $\overline{A}\overline{A}\overline{A}\overline{A}$ ist neu, in der Feldspat-Familie, wie z.B. in Anorthit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ [150]-[151], werden die 4.8^2 -Netze nach dem Muster „ABAB“ verknüpft. Die Kristallstruktur der kürzlich synthetisierten, ebenfalls zur Verbindungsklasse Zinkborophosphate gehörenden isotypen Verbindungen $\text{A}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+$ [152], Rb^+ und Cs^+ [153]) enthält ein Konformationsmuster der 4.8^2 -Netze (Abb. 5.14, unten), welches auch im Gismondin $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [154]-[155] vorliegt. Die 4.8^2 -Netze sind entlang $[101]$ in der Abfolge „ABAB“ gestapelt.

Aus der Verknüpfung der 4.8^2 -Netze der Feldspat-Topologie in $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ gemäß $\overline{A}\overline{A}\overline{A}\overline{A}$ resultieren drei unterschiedliche elliptische Achter-Ringe (Abb. 4.108, Kap. 4.8.3), die entlang $[001]$ und alternierend mit anderen Vierer-Ringen entlang $[010]$ verlaufen. Der Strukturvergleich mit bekannten mikroporösen Verbindungen aus der Reihe höheren Homologen, der Aluminiumphosphate, bzw. der Zeolithe [156], deren Kristallstrukturen ebenfalls aus Vierer- und Achter-Ringen aufgebaut sind, bestätigte das Vorliegen eines neuen Struktur-Typs in $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Vergleicht man die Struktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ mit der von $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ [157]-[158] bzw. $\text{AlPO}_4\text{-C}$ [159], so sind die ebenfalls als Charakteristikum angesehenen kleinsten Schlingen aus Vierer-Ringen tetraedrisch koordinierter Atome (Loop configuration of T-Atoms) den Strukturen noch gemeinsam (Abb. 5.15). Beide Strukturtypen, - $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ ist lediglich die hydratisierte Form von $\text{AlPO}_4\text{-C}$ - weisen Schlingen aus zwei und aus drei kondensierten Vierer-Ringen im Verhältnis 1:1 auf. Diese werden im Falle von $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ bzw. $\text{AlPO}_4\text{-C}$ von alternierenden AlO_4^- und PO_4^- -Tetraedern gebildet, während in der Kristallstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ Bor- und Phosphor(P1)-Tetraeder die Zweiergruppen benachbarter Vierer-Ringe, die Zink- und weitere Phosphor(P2)-Tetraeder hingegen die „Schlingen“ von drei benachbarten Vierer-Ringen aufbauen (Abb. 5.15).



Zn, P(2)



B, P(1)

Loop Configuration of T-Atoms

Abb. 5.15: Schematische Anordnung benachbarter Vierer-Ringe in der Kristallstruktur von $K[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, die aus Borat-, Phosphat- und Zinkat-Tetraedern aufgebaut sind.

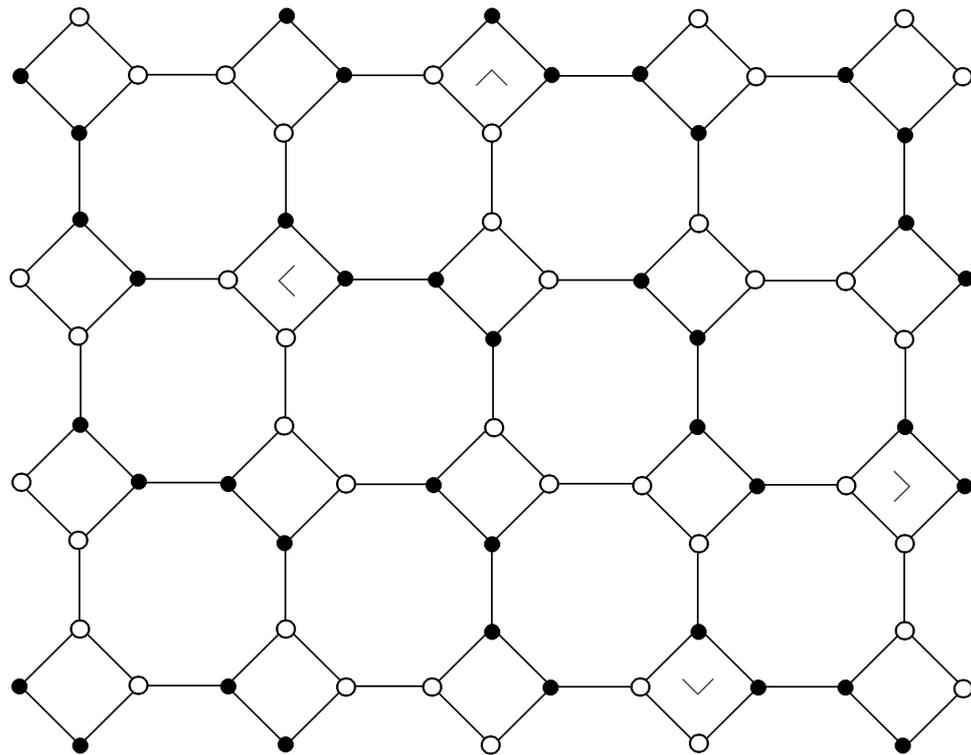


Abb. 5.16: Erweitertes $4 \cdot 8^2$ -Netz in den Kristallstrukturen von $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_3$ und $\text{AlPO}_4 \cdot \text{C}$. Die Ausrichtung der Tetraederspitzen nach oben (up) ist durch schwarze Kreise, nach unten (down) durch helle Kreise gekennzeichnet. Die kleinste Peridizität ist markiert.

Unterschiedlich in den beiden Strukturen dagegen sind die 4.8^2 -Netze. Während das Netz von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ zu der Gruppe der 17 abgeleiteten einfachen gehört, erfordert die Peridiozität des Netzes in $\text{AlPO}_4\text{-H}_3$ bzw. $\text{AlPO}_4\text{-C}$ eine Vergrößerung der Basis in einer Richtung. Smith et al. [160], auf die die Systematisierung dieser 4.8^2 -Netze zurückgeht, haben es als Netz 24a bezeichnet (Abb. 5.16).

5.2 Struktursystematische Betrachtungen

Die erste Entwicklung einer Struktursystematik der Borophosphate wurde 1998 von Kniep et al. basierend auf Eckverknüpfung der primären trigonal planaren BO_3^{3-} -, tetraedrischen Borat- und Phosphat- bzw. deren protonierten Baueinheiten durchgeführt [147]. Dabei war klar, daß die Einflüsse der Kationen (wie die Größe, Ladung und Koordinationsverhalten) auf die Bildung der Anionenteilstrukturen in Borophosphaten zunächst unberücksichtigt blieben. Wie in der Strukturchemie der Borate [55]-[56] bzw. der Aluminiumphosphate [146] als höherer Homologer der Borophosphate wurden die strukturell charakterisierten Borophosphate zunächst in wasserhaltige und wasserfreie Verbindungen unterteilt. Die weitere Klassifizierung der wasserhaltigen Borophosphate erfolgte unter Berücksichtigung der molaren B:P-Verhältnisse. Die Dimensionalität der Anionenteilstrukturen wasserfreier Verbindungen beschränkte sich zunächst auf oligomere bis eindimensional unendliche Verbände, während ein breiteres Spektrum in der Dimensionalität bis hin zu Raumnetzverbänden in den wasserhaltigen Borophosphate realisiert war.

Innerhalb der wasserfreien Borophosphate $\text{M}[\text{BPO}_5]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ und $\text{M}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) mit molaren Verhältnissen $\text{B:P} \leq 1$ ist eine Systematik zu erkennen, in der der Grad der Borat-Tetraederverknüpfung mit zunehmendem B:P-Verhältnis ansteigt (vgl. Abb. 2.2 - Abb. 2.4). Eine in sich geschlossene Gruppe bilden auch die hydratisierten Borophosphate mit $\text{B:P} > 1$, alle Verbände mit $\text{B:P} > 1$ weisen trigonal-planare BO_3 -Baugruppen neben tetraedrischen BO_4 - und PO_4 -Einheiten auf. Die Abhängigkeit des Grades der BO_4 -Tetraederverknüpfung vom B:P-Verhältnis ist allerdings nicht mehr gegeben. Das Band in $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ mit $\text{B:P} = 6$ (Abb. 5.9) weist im Gegensatz zu $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$ mit $\text{B:P} = 5$ (vgl. Abb. 5.8) keine BO_4 -Tetraederverknüpfung auf.

Die überwiegende Zahl von Anionenteilstrukturen der Borophosphate wird durch Eckverknüpfung tetraedrischer Borat- und Phosphat-Einheiten bestimmt, wobei in allen bekannten Beispielen das B:P-Verhältnis maximal 1:1 beträgt. Trotzdem wird beobachtet, daß eine Verknüpfung gleichartiger Tetraeder nur im Falle der BO_4 -Einheiten, nicht aber der Phosphat-Einheiten auftritt. Dabei sind auf der Basis der derzeitig charakterisierten Verbindungen nur zwei Varianten solcher B-O-B-Verknüpfung zu unterscheiden, nämlich die Bildung von Zweier-Gruppen (B_2O_7 -Einheiten) innerhalb der Borophosphat-Verbände oder die Bildung unendlicher Ketten. Tab. 5.2 stellt die Gliederung dieser zwei Gruppen mit weiterer Unterteilung nach der Dimension zusammen.

Tab. 5.2: Anionenteilverbände von Borophosphaten mit B-O-B-Verknüpfung und $\text{B:P} \leq 1$.

B_2O_7 -Einheiten in	Verbindung	B:P	Bemerkung
Oligomer	$\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$	0.5	hydratisiert
Oligomer	$\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$	0.5	hydratisiert
Kette	$\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$	0.66	wasserfrei
Schicht	$\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)	0.66	hydratisiert
Gerüst	$\text{M}^{\text{I}}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$)	1	hydratisiert
BO_4-Ketten in			
Kette	$\text{M}[\text{BPO}_5]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	1	wasserfrei

Aus Tab. 5.2 läßt sich ablesen, daß innerhalb der Gruppe strukturell zusammengehöriger Teilverbände mit B_2O_7 -Einheiten das B:P-Verhältnis mit steigender Dimensionalität von 0.5 auf 1 zunimmt. Der bisher singuläre Verband mit eindimensional unendlicher BO_4 -Verkettung in $\text{M}[\text{BPO}_5]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) erreicht ebenfalls ein B:P-Verhältnis von 1. Der Wassergehalt scheint in den Tetraederstrukturen eine untergeordnete Rolle zu spielen, er ist im wesentlichen

wohl eine Frage der Absättigung der terminalen Funktionen der Borat-Tetraeder mit Protonen.

Letztere Beobachtung wird auch bei der Betrachtung der größten Gruppe von Borophosphat-Verbindungen deutlich, nämlich bei denen, die aus alternierenden BO_4^- - und PO_4^- -Tetraedern aufgebaut werden. Diese Gruppe umfaßt Einheiten aller Dimensionen von Oligomeren bis zu Raumnetzen. Hydratisierte Spezies werden nur dann gebildet, wenn O-Funktionen an Borat-Tetraedern terminal bleiben. Dies gilt für das in fast allen hydratisierten Borophosphat-Anionen vorliegende Strukturwasser; in der scheinbaren Ausnahme der Struktur von $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ mit Tetraederhelices liegt hingegen Kristall- bzw. Koordinationswasser vor. Die unterschiedlichen B:P-Verhältnisse von 0.5 bis 1 sind entweder auf zusätzliche PO_4^- -Gruppen zurückzuführen oder werden dadurch bedingt, daß der Vernetzungsgrad der BO_4^- -Einheiten im Vergleich zu dem der PO_4^- -Tetraeder höher ist.

Diese Betrachtung zeigt, daß eine Systematik auf der Basis von B:P-Verhältnis und Wassergehalt nicht alle strukturellen Bezüge erfassen kann. Dies gilt aber auch für den Versuch, die Verbindungen aus einer fortschreitender Kondensation von Basis-Einheiten abzuleiten. Zusammenfassend können jedoch folgende Strukturprinzipien abgeleitet werden:

- Die Anionenteilstrukturen sind im Vergleich zur Strukturchemie der Phosphate besonders variationsreich.
- Die Kristallstrukturen der Borophosphate zeigen engere Verwandtschaften zu den Boraten, dazu gehört die Bildung von Dreier-Ringen aus einem Phosphat- und zwei Borat-Tetraedern.
- Einige Anionenteilstrukturen lassen sich durch sukzessive Kondensation dreikerniger „Basis-Einheiten“ beschreiben.
- Borophosphate mit molaren Verhältnissen $\text{B:P} > 1$ enthalten Bor sowohl in tetraedrischer als auch trigonal-planarer Koordination von Sauerstoff.
- Terminale Sauerstoffatome von Borat-Baueinheiten werden, wie in der Strukturchemie der Borate vielfach beobachtet, mit Protonen abgesättigt.

- P-O-P-Verknüpfungen wurden bislang nicht beobachtet.
- Die strukturelle Beziehung zu Phosphaten ist durch die Anwesenheit von tertiären Phosphat-Tetraedern (Ultraposphate) in Schicht- und Gerüst-Borophosphaten gegeben. Quartäre Phosphat-Tetraeder liegen jedoch nur in Borophosphaten vor.
- Die Integration von ZnO_4 -Tetraedern in den Anionenteilstrukturen in Borophosphaten führt zu Bildung von dreidimensionalen stabilen Gerüsten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Synthesen von intermediären Verbindungen in den Systemen $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{M}^{\text{II}}\text{O}/\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$) unter milden hydrothermalen Bedingungen bei 120 - 170 °C durchgeführt. Die Kristallstrukturen der neuen Phasen wurden auf der Basis von Einkristalldaten bestimmt, die einiger isotyper Verbindungen anhand von Pulverdaten nach der Rietveld-Methode verfeinert. Zur Ergänzung der Röntgenstrukturbestimmungen wurden Infrarot-, zur Festlegung der Oxidationszustände von Eisen Mößbauerspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Das thermische Verhalten der Verbindungen wurde über Differenz-Thermoanalyse in Kombination mit Thermogravimetrie charakterisiert.

Die Kristallstrukturen der dargestellten Alkalimetall-Übergangsmetall-Borophosphate zeigen ein breites Spektrum von Anionenteilverbänden, die von oligomeren Einheiten, über Ketten- und Bänder- bis zu Gerüststrukturen reichen. Um diese Variationen systematisch zu erfassen, wurde versucht, ein Kondensationsprinzip auf Basis fortschreitender Verknüpfungen ausgehend von dreikernigen Basis-Einheiten, wie sie in der Kristallstruktur von $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ aus einem BO_4 - und zwei PO_4 -Tetraedern aufgebaut werden, zu entwickeln. So lassen sich die Anionenteilverbände in den Kristallstrukturen von $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$, $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot (\text{HPO}_4)_2$, $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ systematisch durch fortschreitende Kondensation der dreikernigen Basis-Einheiten einschließlich der Bildung von B-O-B-Verknüpfungen zwischen Borat-Tetraedern ableiten. In Abb. 6.1 sind die Verbände, die dieser Systematik folgen, mit Pfeilen gekennzeichnet.

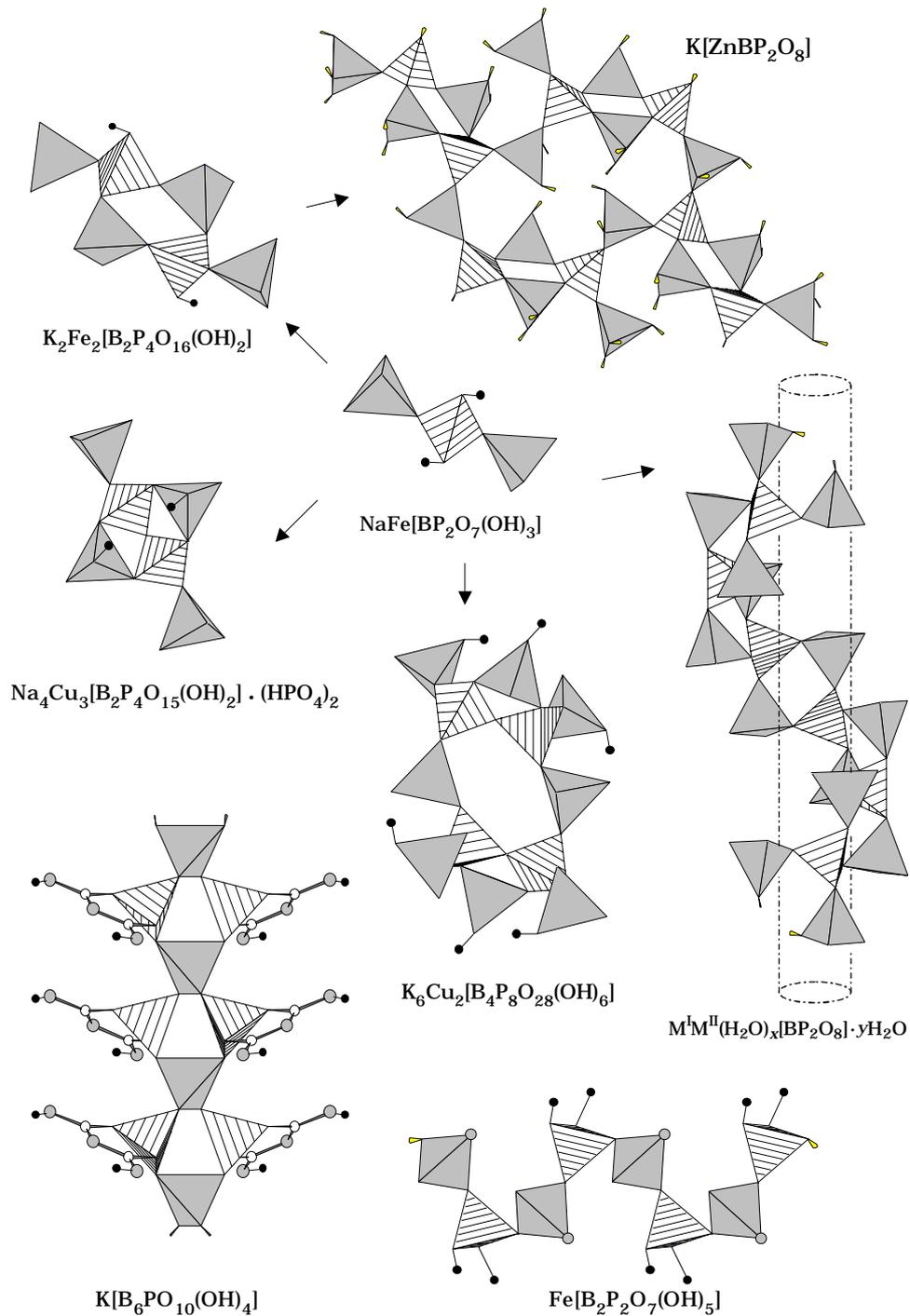


Abb. 6.1: Anionenteilstrukturen der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Borophosphate. Verbände, die der Struktursystematik über Kondensation von Basis-Einheiten folgen, sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Schraffiert: Borat-Tetraeder; grau: Phosphat-Tetraeder; helle Kreise: Bor; grau Kreise: O- bzw. OH-Funktionen; schwarze Kreise: H^+ .

Zu den Anionenteilstrukturen, die sich aus einem solchen Kondensationsprinzip nicht ableiten lassen, gehört u.a. die Vierer-Einfachkette in der Kristallstruktur von $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$ (Abb. 6.1, unten-rechts). Diese läßt sich durch eine Kondensation von Tetraederpaar-Anionen aus $\text{BO}(\text{OH})_3$ - und PO_4 -Gruppen des Minerals Lüneburgit $\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$ über gemeinsame Ecken verstehen. $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ (Abb. 6.1, unten-links) hingegen läßt sich in der 1998 von Kniep et al. entwickelten Struktursystematik auf der Basis von B:P-Verhältnis und Wassergehalt gut einordnen und gehört zu der Gruppe von Borophosphaten mit molaren Verhältnissen $\text{B:P} > 1$ wie $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$ und $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$, in denen Bor sowohl tetraedrisch als auch trigonal-planar von Sauerstoff umgeben ist. Die Anionenteilstruktur von $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$ ist dabei als Verknüpfungsvariante der in der NH_4 -Verbindung gefundenen Kette mit zusätzlichen $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2$ -Einheiten anzusehen.

Die Strukturchemie der Borophosphate ist im Vergleich zu der der Homologen wie der Aluminium-/Alumophosphate variationsreicher. In der Strukturchemie der Aluminium-/Alumophosphate lassen sich die Kristallstrukturen anhand der Umwandlung eines linearen Stammbandes durch Ringöffnung und erneute Kondensation in ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen ableiten [161]. Bei den Borophosphaten hingegen erlauben die bisherigen Systematisierungen nicht, alle strukturchemischen Bezüge zu erfassen. Interessant ist hier vor allem die parallele Anwesenheit der trigonal-planaren BO_3 -Einheiten neben den Tetraederanionen, die zur Variationsfähigkeit der Anionenteilverbände von Borophosphaten beiträgt.

Faszinierend ist das Vorliegen und die Stabilität der helicalen Tetraeder-Bänder ${}_{\infty}^1[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$ in den Kristallstrukturen der isotypen bzw. strukturell sehr eng verwandten Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_x[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (M^{I} : Li, Na, K; M^{II} : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; x : 1, 2; y : 0.5, 1, 2), deren freien Windungen durch unterschiedliche Alkalimetallkationen besetzt werden können. Eine derartige Vielfalt von Substitutionsmöglichkeiten der Kationen ist in der Strukturchemie der Tetraederanionen bisher sehr selten und am ehesten noch in den Schichtsilicaten zu finden. Bemerkenswert ist das thermische Verhalten von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, das nach der Abspaltung von zwei Mol H_2O in eine stabile mikroporöse

Phase $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]$ übergeht, die wieder Wasser aufnehmen kann, so daß ein reversibler Dehydratisierungsprozess vorliegt.

$\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ zeigt, daß mit Metallo-Borophosphaten Anionenteilstrukturen realisiert werden können, welche die Tür zu tatsächlich mikroporösen Systemen öffnen. Von der Bedeutung ist sicher auch, daß die an den Anionenverbänden beteiligten Elemente in geordneter Verteilung vorliegen. Die Anionenteilstruktur von $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ wird aus Borat-, Phosphat- und Zinkat-Tetraedern aufgebaut, deren Verknüpfung zu einer Variante der Feldspat-Familie führt. Diese Struktur-analogie entspricht einer Isosterie-Beziehung im Sinne der Substitution von $[\text{AlSiO}_4]^-[\text{SiSiO}_4]$ in $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Orthoklas) gegen $[\text{ZnPO}_4]^-[\text{BPO}_4]$ in $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, d. h. das Zn^{2+} übernimmt in den Zinkborophosphaten die Rolle des Al^{3+} in den Tecto-Alumosilicaten. Die Anwesenheit von tetraedrisch koordinierten Zink-Kationen in der mikroporösen Verbindung $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ könnte für katalytische Untersuchungen interessant sein. So ist bereits bekannt, daß tetraedrisch koordiniertes Zink(II) in Hemimorphit (Zinksilicat) in einer heterogen katalysierten Reaktion die selektive Addition primärer Alkohole an Alkine und Allene ermöglicht [162]. Auch eine katalytische Wirkung von Bor in modifizierten Zeolithen wie Bor/MFI-Zeolith auf die selektive Alkylierung von Benzol wurde bereits beobachtet [24]. In diesem Zusammenhang könnte auch ein katalytisches Potential in der mikroporösen Phase $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]$ vorhanden sein, in deren Kristallstruktur durch den H_2O -Verlust eine Erniedrigung der Koordinationszahl am Zn(II) auf vier auftreten könnte.

Die Fortführung der Untersuchung von Borophosphaten ist erfolgversprechend. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen nicht nur die Vielfalt der Anionenteilverbände, sondern auch die Anpassungsfähigkeit an die Koordinationsbedürfnisse unterschiedlicher Kationen aus der Übergangsmetallreihe. In weiteren Untersuchungen sollte zunächst das Spektrum der Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallkationen erweitert werden. Basierend auf entsprechenden Ergebnissen sollten dadurch Rückschlüsse auf die Einflüsse der Kationen auf die Bildung der Anionenteilverbände möglich werden. Die nächsten Generationen von Metallo-Borophosphaten werden voraussichtlich Redox-aktive Übergangsmetalle enthalten. Zudem sollte die Möglichkeit im Auge behalten werden, dreifach koordiniertes Bor in die Anionenteilstrukturen zu integrieren. Der

Einsatz von Templaten könnte zu interessanten neuen mikro- bzw. mesoporösen Phasen auf Basis von Borophosphaten führen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] D. W. BRECK
Zeolite Molecular Sieves - Structures, Chemistry, and Use
Wiley, New York 1974.
- [2] S. T. WILSON, B. M. LOK, C. A. MESSINA, T. R. CANNAN, E. M. FLANIGEN
Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids; *J. Amer. Chem. Soc.* 1982, *104*, 1146-1147.
- [3] E. M. FLANIGEN, B. M. LOK, R. L. PATTON, S. T. WILSON
Aluminophosphate Molecular Sieves and The Periodic Table; *Pure Appl. Chem.* 1986, *58*, 1351-1358.
- [4] N. SIMON, T. LOISEAU, G. FERREY
Synthesis and Crystal Structure of ULM-6, A New Open-Framework Fluorinated Aluminium Phosphate with Encapsulated 1,3 Diaminopropane: $[N_2C_3H_{12}]^{2+}[Al_4(PO_4)_4F_2(H_2O)]^{2-}$; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 1147-1152.
- [5] P. FENG, X. BU, G. D. STUCKY
Hydrothermal Syntheses and Structural Characterization of Zeolite Analogue Compounds based on Cobalt Phosphate; *Nature* 1997, *388*, 735-741.
- [6] M. HARTMANN, L. KEVAN
Transition-Metal Ions in Aluminophosphate and Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Location, Interaction with Adsorbates and Catalytic Properties; *Chem. Rev.* 1999, *3*, 636-663.
- [7] W. T. A. HARRISON, T. E. MARTIN, T. E. GIER, G. D. STUCKY
Tetrahedral-Atom Zincophosphate Structures: Synthesis and Structural Characterization of Two Novel Anionic Eight-Ring Framework Containing 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane Guests; *J. Mater. Chem.* 1992, *2*, 175-181.

- [8] W. T. A. HARRISON, T. M. MENOFF, M. M. EDDY, T. E. MARTIN, G. D. STUCKY
Organic Templates in Zincophosphate Synthesis: $\text{Zn}_5(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_{12}$, Containing Tetrahedral Three-Rings and Zn-N-Bonds; *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 1127-1134.
- [9] R. L. BEDARD
Crystalline Microporous Metallo-Zinc-Phosphate Compositions; (UOP Inc. USA), US 005302362, 1994.
- [10] W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips
„Template Cooperation“ Effect Leading to 18-Rings Cavities in the Open-Framework Guanidinium Zincophosphate $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Zn}_7(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_3\text{O}$; *Chem. Commun.* 1996, 2771-2772.
- [11] W. T. A. HARRISON, R. W. BROACH, R. A. BEDARD, T. E. GIER, X. BU, G. D. STUCKY
Synthesis and Characterization of a New Family of Thermally Stable Open-Framework Zincophosphate/Arsenate: $\text{M}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{XO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = Na, K, Rb, Li; X= P, As; $n = \sim 3.5 - 6$). Crystal Structures of $\text{Rb}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{PO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; *Chem. Mater.* 1996, 8, 691-700.
- [12] W. T. A. HARRISON, L. HANNOOMAN
Synthese und Struktur von $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{ZnH}_3(\text{PO}_4)_2$; *Angew. Chem.* 1997, 109, 663-665; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 640-641.
- [13] D. CHIDAMBARAM, S. NATARAJAN
Synthesis and Structure of a New Open-Framework Zinc Phosphate: $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_{0.5}]^- 0.5[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$; *Mat. Res. Bull.* 1998, 33, 1275-1281.
- [14] S. B. HARMON, S. C. SEVOV
Synthesis and Characterization of a New Three-Dimensional Organically Templated Zinc Phosphate, $\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$, with a Chain of Corner-Linked ZnO_4 -Tetrahedra; *Chem. Mater.* 1998, 10, 3020-3023.

- [15] S. NEERAJ, S. NATARAJAN, C. N. RAO
A Novel Open-Framework Zinc Phosphate with Intersecting Helical Channels; *Chem. Commun.* 1999, 165-166.
- [16] T. E. GIER, G. D. STUCKY
Low-Temperature Synthesis of Hydrated Zinco(beryllo)-Phosphate and Arsenate Molecular Sieves; *Nature* 1991, 349, 508-510.
- [17] M. ESTERMANN, L. B. MCCUSKER, C. BAERLOCHER, A. MERROUCHE, H. KESSLER
A Synthetic Gallophosphate Molecular Sieve with a 20-Tetrahedral-Atom Pore Opening; *Nature* 1991, 352, 320-323.
- [18] T. LOISEAU, G. FÉREY
Oxyfluorinated Microporous Compounds. VII. Synthesis and Crystal Astructure of ULM-5, a New Fluorinated Gallophosphate $\text{Ga}_{16}(\text{PO}_4)_{14}(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2\text{F}_7 \cdot [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3]_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 16-Membered Rings and both Bonding and Encapsulated F⁻; *J. Solid State Chem.* 1994, 111, 403-415.
- [19] A. M. CHIPPINDALE, A. R. COWLEY
Heteroatom-substituted Microporous Gallium Phosphates; *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 21, 271-279.
- [20] X. BU, T. E. GIER, P. FENG, G. D. STUCKY
Template Control of Framework Topology and Charge in New Phosphate- and Arsenate-based Sodalite Analogs; *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 20, 371-379.
- [21] A. R. COWLEY, A. M. CHIPPINDALE
CGS: Cobalt and Zinc Gallophosphates with a New Open-Framework Topology; *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 28, 163-172.
- [22] W. T. A. HARRISON, T. E. GIER, G. D. STUCKY
Synthese und Ab-Initio-Strukturbestimmung von $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$, einem mikroporösen Zinkoborat aus „Kondensierten“ Dreiring- und Fünfring-Baueinheiten; *Angew. Chem.* 1993, 105, 788-790; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1993, 32, 724-726.

- [23] R. KNIEP, G. GÖZEL, B. EISENMANN, C. RÖHR, M. ASBRAND, M. KIZILYALLI
Borophosphate: Eine vernachlässigte Verbindungsklasse. Die Kristallstrukturen von $M^{II}[BPO_5]$ ($M^{II} = Ca, Sr$) und $Ba_3[BP_3O_{12}]$; *Angew. Chem.* 1994, 106, 791-793; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994, 33, 749-751.
- [24] M. TARAMASSO, G. PEREGO, B. NOTARI
In Proc. 5th Int. Conf. Zeolites
Hrsg. L. V. Rees, Heyden, Philadelphia, 1980 S. 40-48.
- [25] G. COUDURIER, J. C. VÉDRINE
Catalytic and Acidic Properties of Boron Pentasil Zeolites; *Pure Appl. Chem.* 1986, 10, 1389-1396.
- [26] R. SZOSTAK
Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification
Van Nostrand Reinhold, New York, 1989 S. 68ff.
- [27] D. S. SANTILLI, S. I. ZONES
In Synthesis of Microporous Materials: Vol. 1: Molecular Sieves
Hrsg. M. L. Occelli, H. E. Robson, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, S. 373-383.
- [28] P. NGOKOLI-KEKELE, M.-A. SPRINGUEL-HUET, P. P. MAN, J. THORET,
J. FRAISSARD, D. R. CORBIN
 ^{128}Xe NMR Study of Borosilicalites: Boron Content Dependence of Xenon-Surface Interactions; *Microporous Mesoporous Mater.* 1998, 25, 35-41.
- [29] K. H. LI
 $\text{Rb}_2[\text{Ga}_4(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: A New Gallium Phosphate Containing Four-, Five-, and Six-Coordinated Gallium Atoms; *Inorg. Chem.* 1996, 35, 7440-7442.
- [30] G. E. R. SCHULZE
Die Kristallstruktur von BPO_4 und BaSO_4 ; *Z. Phys. Chem.* 1934, B24, 215-240.

- [31] J. D. MACKENZIE, W. L. ROTH, R. H. WENTORF
New High Pressure Modifications of BPO_4 and BAsO_4 ; *Acta. Crystallogr.* 1959, 12, 79.
- [32] F. DACHILLE, L. S. DENT GLASSER
High Pressure Modifications of BPO_4 and BAsO_4 , Quartz Analogues; *Acta. Crystallogr.* 1959, 12, 820-821.
- [33] P. K. SEN GUPTA, G. H. SWIHART, R. DIMITRIJEVIC, M. B. HOSSAIN
The Crystal Structure of Lüneburgite; *Amer. Mineral.* 1991, 76, 1400-1407.
- [34] P. B. MOORE, S. GHOSE
A Novel Face-Sharing Octahedral Trimer in The Crystal Structure of Seamanite; *Amer. Mineral.* 1971, 56, 1527-1538.
- [35] H. S. VAN KLOOSTER
Über das Verhalten der Metabor- und der Metaphosphorsäure in den Schmelzen Ihrer Alkalisalze; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1911, 122-134.
- [36] T. Y. TIEN, F. A. HUMMEL
Lithium Oxid Systems XI. $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$; *J. Am. Ceram. Soc.* 1961, 44(8), 393.
- [37] A. G. BERGMANN, L. N. MIKHALKOVICH
Interaction of Metaphosphates and Metaborates during Crystallisation from Melts; *Russ. J. Inorg. Chem.* 1969, 14(11), 1669.
- [38] A. G. BERGMANN, A. M. GASANALIEW, A. S. TRUNIN
The $\text{Na}|\text{B}_4\text{O}_7-\text{PO}_3-\text{P}_2\text{O}_7$ -System; *Russ. J. Inorg. Chem.* 1969, 14(6), 881-883.
- [39] A. G. BERGMANN, L. N. MIKHALKOVICH
The $\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ System; *Russ. J. Inorg. Chem.* 1970, 15(6), 859-860.
- [40] H. BAUER
Über eine Reihe isotyper Erdalkaliboratphosphate und -arsenate vom Typus $2\text{MeO} \cdot \text{X}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964, 183-190.

- [41] H. BAUER
Über eine Reihe isotyper Erdkaliboratphosphate und -arsenate vom Typus $2\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{X}_2\text{O}_5$.II, Die Verbindungen $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ und $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1966, 5-6, 225-312.
- [42] P. RAMAMOORTHY, T. J. ROCKETT
Phase Relations in The System Calcium Oxide - Boron Trioxide - Phosphorous Pentoxide at 900 °C; *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, 57, 501-502.
- [43] P. TARTE, U. DE WISPELAERE-SCHRÖDER
Synthesis and Characterisation of a Lead Borophosphate and Boroarsenate, PbBPO_5 and PbAsO_5 ; *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. 2* 1982, 295, 351.
- [44] A. RULMONT, P. TARTE
Lanthanide Borogermanates LnBGeO_5 : Synthesis and Structural Study by X-Ray Diffractometry and Vibrational Spectroscopy; *J. Solid State Chem.* 1988, 75, 244-250.
- [45] A. A. VORONKOV, YU. A. PYATENKO
X-Ray Diffraction Study of The Atomic Structure of Stillwellite $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$; *Sov. Phys. Crystallogra. (engl. Transl.)* 1967, 12, 214-220.
- [46] Y. SHI, J. K. LIANG, H. ZHANG, Q. L. LIU, X. L. CHEN, J. L. YANG, W. D. ZHUANG, G. H. RAO
Crystal Structure and Thermal Decomposition Studies of Barium Borophosphate - $\text{Ba}[\text{BPO}_5]$; *J. Solid State Chem.* 1998, 135, 43-51.
- [47] J. LIEBERTZ, S. STÄHR
Zur Existenz und Einkristallzüchtung von $\alpha\text{-Zn}_3[\text{BPO}_7]$ und $\alpha\text{-Mg}_3[\text{BPO}_7]$; *Z. Kristallogr.* 1982, 160, 135-137.
- [48] K. BLUHM, C. H. PARK
Die Synthese und Kristallstruktur des Borat-Phosphats, $\alpha\text{-Zn}_3(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$; *Z. Naturforsch.* 1997, 52b, 102-106.

- [49] K. K. PALKINA, S. I. MAKSIMOVA, N. T. CHIBISKOVA, B. F. DZHURINSKII, L. Z. GOKHMAN
Synthesis and Structure of Mixed Rare Earth Borophosphates, $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$; *Inorg. Mater.* 1984, 20, 919-923.
- [50] Y. SHI, J. K. LIANG, Y. Q. GUO, J. L. YANG, W. D. ZHUANG, G. H. RAO
Phase Relation in the System $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$; *J. Alloys and Compounds* 1996, 242, 118-121.
- [51] Y. SHI, J. K. LIANG, H. ZHANG, J. L. YANG, W. D. ZHUANG, G. H. RAO
X-Ray Powder Diffraction and Vibrational Spectra Studies of Rare Earth Borophosphates $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ (Ln: La, Nd, Gd and Dy); *J. Solid State Chem.* 1997, 129, 45-52.
- [52] C. HAUF
Borophosphate der Alkalimetalle: Intermediäre Phasen in den Systemen $\text{M}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$; *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1997.
- [53] R. KNIEP, H. G. WILL, I. BOY, C. RÖHR
 6_1 -Helices aus Tetraederbändern $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$: Isotype Borophosphate $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und ihre Dehydratisierung zu mikroporösen Phasen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]$; *Angew. Chem.* 1997, 109, 1052-1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1013-1014.
- [54] F. LIEBAU
Structural Chemistry of Silicates
Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [55] J. B. FARMER
Metal Borates; *Adv. Inorg. Radiochem.* 1982, 25, 187-237.
- [56] G. HELLER
A Survey of Structural Types of Borates and Polyborates; *Top. Curr. Chem.* 1986, 31, 39-98.

- [57] D. E. C. CORBRIDGE
The Structural Chemistry of Phosphates; *Bull. Soc. Fr. Minéral.Cristallogr.* 1971, 94, 271-299.
- [58] A. DURIF
Crystal Chemistry of condensed Phosphates
Plenum Press, New York and London, 1995.
- [59] R. P. BONTCHEV, S. C. SEVOV
The First Borophosphate with Planar BO_3 Groups Connected to PO_4 Tetrahedra, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6910-6911.
- [60] C. J. WARREN, R. C. HAUSHALTER, D. J. ROSE, J. ZUBIETA
Three Dimensional Organic/Inorganic Composite Materials: Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of The Open-Framework Oxovanadium Borophosphate $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_3)]_2[(\text{VO})_5(\text{H}_2\text{O})\{\text{O}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Chem. Mater.* 1997, 9, 2694-2696.
- [61] C. J. WARREN, R. C. HAUSHALTER, D. J. ROSE, J. ZUBIETA
The First Oxometalate Borophosphate Polyanion: Hydrothermal Synthesis and Structure of $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{NH}_3)]_2[\text{Na}(\text{VO})_{10}\{\text{HO}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\text{H}\}_5] \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem. Comm.* 1998, 1, 4-6.
- [62] R. P. BONTCHEV, J. DO, A. J. JACOBSON
Templated Synthesis of Vanadium Borophosphate Cluster Anions; *Angew. Chem.* 1999, 111, 2063-2066; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 1937-1940.
- [63] C. HAUF, I. BOY, R. KNIEP
Crystal Structure of Dimagnesium (monohydrogenmonophosphate-dihydrogenmonoborate-monophosphate), $\text{Mg}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$; *Z. Kristallogr. NCS* 1999, 214, 3-4.
- [64] R. P. BONTCHEV, J. DO, A. J. JACOBSON
Synthesis and Characterization of a Borophosphate Anion containing a Single Vanadium Atom: $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}]_2\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2231-2233.

- [65] C. HAUF, T. FRIEDRICH, R. KNIEP
Crystal Structure of Pentasodium Catena-(diborato-triphosphate)
 $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$; *Z. Kristallogr.* 1995, 210, 446.
- [66] C. HAUF, A. YILMAZ, M. KIZILYALLI, R. KNIEP
Borophosphates: Hydrothermal and Microwave-Assisted Synthesis of
 $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$; *J. Solid State Chem.* 1998, 140, 154-156.
- [67] C. H. PARK, K. BLUHM
Synthese und Kristallstruktur von Triblei-Diphosphato-Borat-Phosphat,
eine Verbindung mit einem $\frac{1}{\infty}[(\text{PO}_4)_2\text{BPO}_4]^{6-}$ -Anion; *Z. Naturforsch.* 1995,
50b, 1617-1622.
- [68] R. KNIEP, I. BOY, H. ENGELHARDT
 $\text{RbFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$: Ein neues Borophosphat mit offen-verzweigten Vierer-
Einfach-Tetraederketten; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, 625, 1512-1516.
- [69] C. HAUF, R. KNIEP
Crystal Structure of Lithium catena-[monoboro-mono-dihydrogendibo-
rate-monohydrogenphosphate], $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$; *Z. Kristallogr. NCS* 1997,
212, 313-314.
- [70] C. HAUF, R. KNIEP
Crystal Structure of Diammonium catena-(monoboro-mono-dihydrogen-
diborate monophosphate), $\text{NH}_4[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$; *Z. Kristallogr.* 1996, 211,
705-706.
- [71] C. HAUF, R. KNIEP
Crystal Structure of Tripotassium catena-[triboro-monohydrogen-
phosphate bis(monohydrogenborate)], $\text{K}_3[\text{B}_5\text{PO}_{10}(\text{OH})_3]$; *Z. Kristallogr.*
1996, 211, 707-708.
- [72] S. C. SEVOV
Synthese und Struktur von $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$: Das erste Metall-
borophosphat mit einer offenen Gerüststruktur; *Angew. Chem.* 1996,
108, 2814-2816; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 2630-2632.

- [73] R. KNIEP, G. SCHÄFER
Isotype Borophosphate $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$): Verbindungen mit Tetraeder-Schichtverbänden; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999, im Druck.
- [74] R. KNIEP, H. ENGELHARDT
 $Na_{1.89}Ag_{0.11}[BP_2O_7(OH)]$, $Na_2[BP_2O_7(OH)]$ - Isotype Borophosphate mit Tetraeder-Schichtpaketen; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 1291-1297.
- [75] C. HAUF, R. KNIEP
 $Rb[B_2P_2O_8(OH)]$ und $Cs[B_2P_2O_8(OH)]$: Die Ersten Borophosphate mit dreidimensional Vernetzter Anionenteilstruktur; *Z. Naturforsch.* 1997, 52b, 1432-1435.
- [76] INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY
International Tables Vol. C
The Kynoch Press, England (1995).
- [77] H. M. RIETVELD
A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures
J. Appl. Cryst. 1969, 2, 65-71.
- [78] R. A. YOUNG
The Rietveld Method - IUCR Monographs on Crystallography 5
Oxford University Press, Oxford 1993.
- [79] R. ALLMANN
Röntgenpulverdiffraktometrie - Clausthaler Tektonische Hefte 29
Verlag Sven von Loga, Köln 1994.
- [80] H. KRISCHNER, B. KOPPELHUBER-BITSCHNAU
Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung
5. neubearbeitete Auflage
Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden 1994.
- [81] R. L. MÖBBAUER
Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ^{191}Ir ; *Z. Phy.* 1958, 151, 124-143.

- [82] R. L. MÖBBAUER
Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung in ^{191}Ir ; *Z. Naturforsch.* 1959, 14a, 211-216.
- [83] P. GÜTLICH, R. LINK, A. TRAUTWEIN
Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry
Springer Verlag, Berlin 1978.
- [84] P. GÜTLICH
Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I;
Chem. Unserer Zeit 1970, 4, 133-144.
- [85] P. GÜTLICH
Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II;
Chem. Unserer Zeit 1971, 5, 131-141.
- [86] H. WEGENER
Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie
Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1986.
- [87] H. ENGELHARDT
Borophosphate: Darstellung und strukturelle Charakterisierung
intermediärer Phasen in den Systemen $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$); *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt 1997.
- [88] H. A. LEVI, G. C. LISENSKY
Crystal Structure of Sodium Decahydrate (Glauber's Salt) and Sodium
Tetraborate Decahydrate (Borax). Redetermination by Neutron
Diffraction; *Acta Cryst.* 1978, B34, 3502-3510.
- [89] H. M. ONDIK
The Structures of Anhydrous Sodium Trimetaphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ and
the Monohydrate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *Acta Cryst.* 1965, 18, 226-232.
- [90] I. D. BROWN
On the Geometry of O-H \cdots O Hydrogen Bonds; *Acta. Cryst.* 1976, A32,
24-31.

- [91] M. CATTI, G. FERRARIS
Very Short Hydrogen Bonds and Crystallographic Symmetry; *Acta Cryst.* 1976, *B32*, 2754-2756.
- [92] I. VENCATO, L. DE FARIAS MOREIRAY, E. MATTIEVICH, Y. P. MASCARENHASY
The Crystal Structure of Synthetic $\text{Fe}_7(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5$; *J. Braz. Chem. Soc.* 1994, *1*, 43-51.
- [93] J. BORENSZTAJN
Structures cristallines de la métavariscite et de la métastrengite; *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crïstallogr.* 1966, *89*, 428-438.
- [94] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
Georg Thieme Verlag Stuttgart und New York, 4.überar. Aufl. 1991.
- [95] K. NAKAMOTO
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry
John Wiley ans Sons Inc., New York, 5. Aufl. 1997.
- [96] D. E. C. CORBRIDGE, E. J. LOWE
The Infrared Spectra of Some Inorganic-Phosphorous Compounds; *J. of chem. Soc. (London)* 1954, 493-502.
- [97] G. GÖZEL
Preparation and Structural Investigation of Alkaline-Earth Metal Borophosphates; *PhD-Thesis*, Middle East Technical University Ankara - Turkey 1993.
- [98] L. J. BELLAMY, L. BEECHER
The Infrared Spectra of Organo-Phosphorous Compounds. Part III. Aliphatic Acids and Compounds related to Natura Products; *J. of chem. Soc. (London)* 1953, 728-732.
- [99] J. R. D. DEBORD, W. M. REIFF, R. C. HAUSHALTER, J. ZUBIETA
The First Organically Templated Layered Iron Phosphate: Hydrothermal Synthesis, Structure, Magnetic Properties and the Mössbauer Spectrum of $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_{0.5}[\text{Fe}(\text{OH})(\text{PO}_4)]$; *J. Solid State Chem.* 1996, *125*, 186-191.

- [100] M. GABELICA-ROBERT, M. GOREAUD, P. LABBE, B. RAVEAU
The Pyrophosphate NaFeP_2O_7 : A Cage Structure; *J. Solid State Chem.* 1982, 45, 389-395.
- [101] C. G. SALENTINE
Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a New Potassium Borate, $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *Inorg. Chem.* 1987, 26, 128-132.
- [102] J. LINDÉN, M. LIPPMAN, P. KAREN, A. KJEKSHUS, M. KARPPINEN
A ^{57}Fe Mößbauer Study of The Cubic Perovskite-Type Phase $\text{LaBa}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+w}$ ($-0.20 < w < 0.83$); *J. Solid State Chem.* 1998, 138, 87-97.
- [103] D. RIOU, PH. LABBE, M. H. GOREAUD
The diphosphate KFeP_2O_7 : Structure and Possibilities for Insertion in The Host Framework; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1988, 25, 215-229.
- [104] W. H. BAUR, A. A. KHAN
On the Crystal Chemistry of Salt Hydrates. VI. The Crystal Structures of Disodium Hydrogen Orthoarsenate Heptahydrate and of Disodium Hydrogen Orthophosphate Heptahydrate; *Acta Cryst.* 1970, 26, 1584-1596.
- [105] H. EFFENBERGER
Synthesis and Crystal Structure of $\text{Na}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{HPO}_4)$; *Z. Kristallogr.* 1985, 172, 97-104.
- [106] A. F. WELLS
Structural Inorganic Chemistry V. ed
Claredon Press - Oxford, 1984.
- [107] B. E. ROBERTSON, V. CALVO
The Crystal Structure and Phase Transformation of $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$; *Acta Crystallogr.* 1967, 22, 665-672.
- [108] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 21 - 880
JCPDS - International Centre for Diffraction Data
PDF-2 Database Sets 1 - 46
Newtown Square, Pennsylvania - USA, 1996.

- [109] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 20 - 0045
*JCPDS - International Centre for Diffraction Data
PDF-2 Database Sets 1 - 46*
Newtown Square, Pennsylvania - USA, 1996.
- [110] G. L. SHOEMAKER, E. KOSTINER, J. B. ANDERSON
The Crystal Structure of Potassium Copper(II) Phosphate KCuPO_4 , an Example of a Three-Dimensional Network; *Z. Kristallogr.* 1980, 152, 317-332.
- [111] W. KLEBER
Einführung in die Kristallographie 17. Auflage, Seite 295
Verlag Technik GmbH - Berlin, 1990.
- [112] E. R. HOVESTREYDT
Gitterkonstanten aus den d -Werten der Intensitätsmaxima von 25 Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate; *J. Appl. Crystallogr.* 1983, 16, 651.
- [113] L. ELAMMARI, B. ELOUADI
Structure of $\alpha\text{-LiZnPO}_4$; *Acta Cryst.* 1989, C45, 1864-1867.
- [114] S. ABID, M. RZAIGUI
Synthesis and Structural Investigation of a New Cyclohexaphosphate $\text{Na}_4\text{ZnP}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1995, 32, 927-935.
- [115] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 30 - 0775
*JCPDS - International Centre for Diffraction Data
PDF-2 Database Sets 1 - 46*
Newtown Square, Pennsylvania - USA, 1996.
- [116] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 10 - 0173
*JCPDS - International Centre for Diffraction Data
PDF-2 Database Sets 1 - 46*
Newtown Square, Pennsylvania - USA, 1996.
- [117] H.-M. SCHWUNK, P. MOSER, W. JUNG
Das Kupfer(II)-oxidphosphat $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ in einer neuen, orthorhombischen Modifikation durch Oxidation einer Ti/Cu/P -Legierung; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1998, 624, 1262-1266.

- [118] A. BOUDJADA, A. DURIF, J. C. GUITEL
Structure Cristalline d'un Monophosphate Acide mixte de Nickel-Sodium Tetrahydrate $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_4$; *Acta. Cryst.* 1978, *B34*, 17-20.
- [119] P. B. MOORE, T. ARAKI
The $\text{Fe}(\text{II})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$ Homologous Series. II. The crystal Structure of $\text{Fe}(\text{II})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2$; *Amer. Mineral.* 1975, *60*, 454-459.
- [120] M. B. KORZENSKI, G. L. SCHIMEK, J. W. KOLIS, G. J. LONG
Hydrothermal Synthesis, Structure, and Characterization of a Mixed-Valent Iron (II/III) Phosphate, $\text{NaFe}_{3.67}(\text{PO}_4)_3$: A New Variation of the Alluaudite Structure Type; *J. Solid. State. Chem.* 1998, *139*, 152-160.
- [121] C. HAAS, D. F. HORNIG
Inter- and Intramolecular Potentials and The Spectrum of Ice; *J. Chem. Phys.* 1960, *32*, 1763-1769.
- [122] D. F. HORNIG, H. F. WHITE, F. P. REDING
The Infrared Spectra of Crystalline H_2O , D_2O , and HDO ; *Spectrochim. Acta.* 1958, *12*, 338-349.
- [123] R. MASSE, J. C. GUITEL, A. DURIF
Structure Cristalline d'une Nouvelle Variante de Pyrophosphate de Nickel $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$; *Mat. Res. Bull.* 1979, *14*, 337-341.
- [124] POWDER DIFFRACTION FILE NR. 11 - 0500
JCPDS - International Centre for Diffraction Data
PDF-2 Database Sets 1 - 46
Newtown Square, Pennsylvania - USA, 1996.
- [125] F. STOWASSER, *Persönliche Mitteilung*, Universität Bochum 1999.
- [126] R. SCHMIDT, B. EISENMANN, R. KNIEP, P. GÜTLICH, R. SEIDEL
 $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Darstellung, Kristallstruktur und Mößbauer-Untersuchung; *Z. Naturforsch.* 1990, *45b*, 1225-1261.

- [127] R. SCHMIDT, R. KNIEP
 $\text{Zn}_4\text{Fe}^{\text{II}}_5(\text{PO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Eine reduzierte und „aufgefüllte“ Variante der $\text{Zn}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Struktur; *Z. Naturforsch.* 1990, 45b, 1225-1261.
- [128] J. KROGH-MOE
The Crsytal Structure od Lithium Diborate $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; *Acta. Cryst.* 1962, 15, 190-193.
- [129] A. RULMONT, P. TARTE, S. KHORARI, M. ALMOU
Vibrational Spectrum of Trisodium Calcium Pentaborate $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{B}_5\text{O}_{10})$ and probabale Occurence of the discrete Pentaborate $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{5-}$ in some glassy metaborates; *Eur. J. Solid State Chem.* 1996, 6, 537-550.
- [130] S. B. HARMON, S. C. SEVOV
Synthesis and Characterization of a New Three-Dimensional Organically Templated Zinc Phosphate, $\text{Zn}_6(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)$, with a Chain of Corner-Linked ZnO_4 -Tetrahedra; *Chem. Mater.* 1998, 10, 3020-3023.
- [131] J. V. SMITH, F. RINALDI
Framework Structures Formed from Parallel Four- and Eight-Membered Rings; *Mineral. Mag.* 1962, 33, 202-212.
- [132] J. V. SMITH
Topochemistry of Zeolites and related Materials, 1. Topology and Geometry; *Chem. Rev.* 1988, 88, 149-183.
- [133] G. O. BRUNNER, W. M. MEIER
Framework Density Distribution of Zeolite-Type Tetrahedral Nets; *Nature* 1989, 337, 146-147.
- [134] D. R. PEACOR
High-Temperature Single Crystal Study of The Cristobalite Inversion; *Z. Kristallogr.* 1973, 138, 274-298.

- [135] H. KÖNIG, R. HOPPE, M. JANSEN
Zur Kenntnis von $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 449, 91-101.
- [136] W. SCHNEIDER, G. B. CARPENTER
Bond Lengths and Thermal Parameters of Potassium Metaborate, $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3$; *Acta Crystallogr. Sect. B* 1970, 26, 1189-1191.
- [137] G. E. GURR, P. W. MONTGOMERY, C. D. KNUDSEN, B. T. GORRES
The Crystal Structure of Trigonal Diboron Trioxide; *Acta Crystallogr. Sect. B* 1970, 26, 906-915.
- [138] E. A. GENKINA, Y. A. MALINOVSKII
Refinement of the Structure of Pinnoit; *Acta Crystallogr. Sect. C* 1967, 23, 500-501.
- [139] M. A. SIMONOV, Y. K. EGOROV-TISMENKO, N. V. BELOV
Refined Crystal Structure of Vimsite $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_4]$; *Kristallografiya* 1976, 21, 592-594.
- [140] J. SCHAEFER, K. BLUHM
 $\text{CuTm}_2[\text{B}_2\text{O}_5]_2$: Das erste Metaborat mit einem zweidimensionalen $[\text{B}_4\text{O}_5]^{4-}$ -Anion; *Z. Naturforsch.* 1995, 50b, 630-634.
- [141] A. WIESCH, K. BLUHM
 $\text{NiHo}_2[\text{B}_2\text{O}_5]_2$: Das erste Nickellanthanoidborat mit einem zweidimensionalen $[\text{B}_4\text{O}_5]^{4-}$ -Anion; *Z. Naturforsch.* 1996, 51b, 677-680.
- [142] J. SCHAEFER, K. BLUHM
 $\text{CuLn}_2[\text{B}_2\text{O}_5]_2$ (Ln= Er^{3+} , Lu^{3+}): Zwei Kupferlanthanoidborat mit einem zweidimensionalen $[\text{B}_4\text{O}_5]^{4-}$ -Anion; *Z. Naturforsch.* 1995, 50b, 1141-1145.
- [143] M. MAREZIO, J. REMEIKA
Polymorphism of LiMO_2 Compounds and High-Pressure Single-Crystal Synthesis of LiBO_2 ; *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 3348-3353.

- [144] S. MENCHETTI, C. SABELLI
The Crystal Structure of $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$; *Acta Crystallogr. Sec. B* 1978, 34, 45-49.
- [145] J. A. KONNERT, J. R. CLARK, C. L. CHRIST
Crystal Structure of Strontioginorite $(\text{Sr}, \text{Ca})_2[\text{B}_{14}\text{O}_{20}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; *Am. Mineral.* 1970, 55, 1911-1931.
- [146] R. KNIEP
Orthophosphate im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$; *Angew. Chem.* 1986, 98, 520-529; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1986, 25, 525-534.
- [147] R. KNIEP, H. ENGELHARDT, C. HAUF
A First Approach to Borophosphate Structural Chemistry; *Chem. Mater.* 1998, 10, 2930-2934.
- [148] M. BEUCHER
Données Cristallographique sur un Ultraphosphate de Calcium $\text{CaP}_4\text{O}_{11}$; *Mater. Res. Bull.* 1969, 4, 15-18.
- [149] D. N. SHASHKIN, M. A. SIMONOV, N. V. BELOV
Crystal Structure of Calciborite CaB_2O_4 ; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1970, 195, 345-349.
- [150] C. J. E. KEMPSTER, H. D. MEGAW, E. W. RADOSLOVICH
The Structure of Anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ I. Structure Analysis; *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 1005-1017.
- [151] C. J. E. KEMPSTER, H. D. MEGAW, E. W. RADOSLOVICH
The Structure of Anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ II. Description and Discussion; *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 1017-1035.
- [152] G. SCHÄFER
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, in Vorbereitung.
- [153] H. ENGELHARDT
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, in Vorbereitung.

- [154] K. FISCHER
The Crsytal Structure Determination of The Zeolite Gismondite
 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *Am. Mineral.* 1963, 48, 664-672.
- [155] G. ARTIOLI, R. RINALDI, Å. KVICK, J. V. SMITH
Neutron Diffraction Structure Refinement of The Zeolite Gismondine at
15K; *Zeolites* 1986, 6, 361-366.
- [156] W. M. MEIER, D. H. OLSEN, CH. BAERLOCHER
Atlas of Zeolite Structure Types, 4. Auflage
Elsevier, London 1996.
- [157] J. J. PLUTH, J. V. SMITH
A Hydrated Aluminophosphate with both $4\cdot 8^2$ and 6^3 Sheets in the 4-
connected Framework; *Nature* 1985, 318, 165-166.
- [158] J. J. PLUTH, J. V. SMITH
Hydrated Aluminophosphate ($\text{AlPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) with PO_4 , AlO_4 and
 $\text{AlO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ Groups and Encapsulated Water; *Acta Crystallogr. Sect. C*
1986, 42, 1118-1120.
- [159] J. M. BENNETH, W. J. DYTRYCH, J. J. PLUTH, J. W. RICHARDSON, J. V.
SMITH
Structural Features of Aluminophosphat Materials with $\text{Al}/\text{P}=1$; *Zeolites*
1986, 6, 349-359.
- [160] J. V. SMITH
Enumeration of 4-connected 3-dimensional Nets and Classification of
Framework Silicates, II. Perpendicular and Near-Perpendicular Linkages
from $4\cdot 8^2$, $3\cdot 12^2$ and $4\cdot 6\cdot 12$ Nets; *Am. Mineral.* 1978, 63, 960-969.
- [161] S. OLIVER, A. KUPERMANN, G. A. OZIN
Ein Neues Modell für die Bildung von Alumophosphaten: Umwandlung
eines Linearen Kettenalumophosphats in Ketten-, Schicht- und Gerüst-
verbindungen; *Angew. Chem.* 1998, 110, 48-64; *Angew. Chem. Int. Ed.*
1998, 37, 46-62.

-
- [162] K. BREUER, J. H. TELES, D. DEMUTH, H. HIBST, A. SCHÄFER, S. BRODE, H. DOMGÖRGEN.
Zinksilicate: Hochwirksame heterogene Katalysatoren für die Addition primärer Alkohole an Alkine und Allene; *Angew. Chem.* 1999, *111*, 1497-1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, *38*, 1401-1405.

Verwendete Rechenprogramme

- [P1] WinXPOW
Software Package for STOE Powder Diffraction System (STADI P)
Version 1.03
FA. STOE & CIE GmbH, Darmstadt 1998.
- [P2] G. M. SHELDRIK, C. KRÜGER, R. GODDARD
SHELXS-86 Program for the Solution of the Crystal Structures
Universität Göttingen
Acta. Crystallogr. Sect. A 1990, 46, 467-473.
- [P3] G. M. SHELDRIK, C. KRÜGER, R. GODDARD
SHELXL-93 Program for the Crystal Structure Refinement
Universität Göttingen
- [P4] G. M. SHELDRIK
SHELX97 Program Package for the Solution and Refinement of the Crystal Structures
Universität Göttingen 1998.
- [P5] SIEMENS
 ψ -SCAN (XEMP - Empirical Absorption Corrections - Version 5.2 MSDOS)
Siemens Analytical Xray Inst. Inc. 1990.
- [P6] L. M. GELATO, E. PARTHÉ
TIDY - Program for Standardization of Crystal Structure Data
J. Appl. Crystallogr. 1993, 20, 139-143.
- [P7] J. SCHNEIDER
WYRIET Version 3 - Powder Profile Refinement and Structure Analysis
Package for Personal Computers
Universität München
- [P8] A. SAKTHIVEL, R. A. YOUNG
DBWS-9006, Release 9.4.91- Program for the Rietveld Analysis of X-Ray
and Neutron Powder Diffraction Patterns
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA 1990.

-
- [P9] K. BRANDENBURG
DIAMOND Version 2.1a
Crystal Impact GbR, Bonn 1998.
- [P10] E. -W. MÜLLER
MOSFUN: A New and Versatile Mössbauer Fitting Programm;
Mössbauer Effect Reference and Data Journal 1991, 4, 89.

8 Anhang

8.1 Kristallographische Daten, Lage-, Auslenkungsparameter, Bindungslängen und -winkel

8.1.1 $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Tieftemperatur-MessungTab. 8.1: Tieftemperatur-Messung bei 198 K. Kristallographische 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	$P 6_122$ (Nr. 178)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 935.8(1)$ $c = 1583.3(1)$
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	1200.7(2)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	2.742
Kristallfarbe	gelb grün
Kristallabmessungen [mm^3]	0.35 x 0.15 x 0.15
Diffraktometer	SIEMENS P4, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	2.93
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-13 \leq h \leq 1$ $-11 \leq k \leq 13$ $-21 \leq l \leq 22$
Abtastung	ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	7005
Zahl der unabhängigen Reflexe	1176
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1157
R_{int}	0.0345
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, ψ -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	1.180
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$]	$R1=0.0256$, $wR2=0.0697$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0262$, $wR2=0.0691$
Restelektrondichte [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.491 / -0.732

Tab. 8.2: 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	0.1937(1)	0.3875(3)	0.2500	0.0339(5)
Ni	6b	0.55448(3)	0.10896(5)	0.2500	0.0092(1)
B	6b	0.8474(2)	0.6949(4)	0.2500	0.0083(6)
P	12c	0.39080(7)	0.17067(8)	0.41472(4)	0.0094(1)
O1	12c	0.2146(2)	0.0223(2)	0.3999(1)	0.0107(3)
O2	12c	0.2920(2)	0.4928(3)	0.1106(1)	0.0131(4)
O3	12c	0.3880(2)	0.3196(2)	0.3805(1)	0.0116(3)
O4	12c	0.4197(2)	0.1833(2)	0.5126(1)	0.0097(3)
O5	12c	0.6183(2)	0.1370(2)	0.1232(1)	0.0116(3)
O6	6a	0.1378(5)	0.0000	0.0000	0.063(1)

Tab. 8.3: 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	0.0397(9)	0.035(1)	0.0254(9)	0.000	0.0045(8)	0.0176(5)
Ni	0.0094(2)	0.0094(2)	0.0088(2)	0.000	0.0005(1)	0.0047(1)
B	0.0091(1)	0.010(1)	0.006(1)	0.000	-0.001(1)	0.0051(7)
P	0.0100(3)	0.0094(2)	0.0082(2)	0.0001(2)	0.0005(2)	0.0045(2)
O1	0.0114(8)	0.0072(7)	0.0118(8)	0.0001(6)	-0.0017(6)	0.0033(6)
O2	0.0116(8)	0.0151(8)	0.0128(7)	-0.0015(7)	-0.0006(6)	0.0067(7)
O3	0.0170(9)	0.0086(8)	0.0106(7)	0.0004(6)	0.0009(7)	0.0073(7)
O4	0.0087(7)	0.0118(8)	0.0070(6)	-0.0008(5)	0.0008(6)	0.0040(6)
O5	0.0112(8)	0.0152(9)	0.0088(7)	0.0007(6)	0.0019(6)	0.0068(7)
O6	0.039(2)	0.051(3)	0.103(4)	0.037(3)	0.019(2)	0.026(1)

Tab. 8.4: 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	146.1(3) 2x	O1 - B - O1	102.5(3)	
	- O4	147.6(3) 2x	O1 - B - O4	112.6(1) 2x	
			O1 - B - O4	113.8(1) 2x	
			O4 - B - O4	102.0(3)	
P	- O1	155.3(2)	O1 - P - O3	105.7(1)	
	- O3 _{term}	150.8(2)	O1 - P - O4	106.4(1)	
	- O4	156.8(2)	O1 - P - O5	110.6(1)	
	- O5 _{term}	150.6(2)	O3 - P - O4	111.6(1)	
			O3 - P - O5	115.7(1)	
			O4 - P - O5	106.5(1)	
Ni	- O2 _{H2O}	210.7(2) 2x	O2 - Ni - O2	90.5(1)	Na - O2 _{H2O} 240.4(2) 2x
	- O3	206.5(2) 2x	O2 - Ni - O3	175.7(1) 2x	- O5 254.8(3) 2x
	- O5	207.4(3) 2x	O2 - Ni - O3	89.0(1) 2x	- O6 _{H2O} 250.1(4) 2x
			O2 - Ni - O5	82.9(1) 2x	
			O2 - Ni - O5	88.2(1) 2x	
<i>O6: Kristallwasser</i>			O3 - Ni - O3	91.8(1)	
<i>innerhalb der $\frac{1}{\infty}$-Kanäle</i>			O3 - Ni - O5	101.3(2) 2x	
<i>O2: Koordinationswasser</i>			O3 - Ni - O5	87.5(1) 2x	
			O5 - Ni - O5	167.4(1)	

8.1.2 NaFe(H₂O)₂[BP₂O₈]·H₂OTab. 8.5: Kristallographische Daten von NaFe(H₂O)₂[BP₂O₈]·H₂O und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> 6 ₁ 22 (Nr. 178)
Gitterkonstanten [pm]	a = 946.7(2) c = 1586.1(1)
Volumen der EZ [10 ⁶ pm ³]	1231.1(2)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [g/cm ³]	2.651
Kristallfarbe	hellgrau-violett
Kristallabmessungen [mm ³]	0.20 x 0.10 x 0.10
Diffraktometer	Philips PW1100, MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	2.335
Meßbereich [°]	5 ≤ 2θ ≤ 50
Miller-Index-Bereich	-10 ≤ h ≤ 8 0 ≤ k ≤ 10 0 ≤ l ≤ 17
Abtastung	θ/2θ - scan
Zahl der gemessenen Reflexe	1780
Zahl der unabhängigen Reflexe	540
Zahl der Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o)	470
R _{int}	0.0723
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, ψ-scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P3]
Zahl der freien Parameter	75
Goodness-of-Fit on F ²	1.116
R-Werte [für Reflexe mit F _o ≥ 4σ(F _o)]	R1=0.0491, wR2=0.105
R-Werte (für alle Daten)	R1=0.0601, wR2=0.112
Restelektrondichte [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	0.379 / -0.835

Tab. 8.6: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$] für $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. ($U_{\text{äqui}}$ 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	0.1950(6)	0.390(1)	0.2500	0.085(3)
Fe	6b	0.5508(1)	0.1016(2)	0.2500	0.0101(6)
B	6b	0.8478(9)	0.696(2)	0.2500	0.010(4)
P	12c	0.3891(3)	0.1674(3)	0.4154(2)	0.0121(7)
O1	12c	0.2158(8)	0.0203(7)	0.3998(4)	0.010(2)
O2	12c	0.2949(8)	0.4909(8)	0.1120(4)	0.016(2)
O3	12c	0.3884(9)	0.3148(8)	0.3807(4)	0.013(2)
O4	12c	0.4201(7)	0.1820(7)	0.5122(4)	0.008(2)
O5	12c	0.6199(8)	0.1355(8)	0.1219(4)	0.012(2)
O6	6a	0.129(2)	0.0000	0.0000	0.143(9)

Tab. 8.7: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$] für $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0.109(6)	0.085(8)	0.054(6)	0.000	0.008(5)	0.042(4)
Fe	0.0112(9)	0.011(1)	0.008(1)	0.000	0.0019(8)	0.0053(6)
B	0.012(7)	0.007(8)	0.009(9)	0.000	0.001(7)	0.003(4)
P	0.015(1)	0.012(1)	0.008(1)	0.001(1)	0.002(1)	0.005(1)
O1	0.008(4)	0.006(3)	0.014(4)	-0.003(3)	-0.006(3)	0.001(3)
O2	0.015(4)	0.018(4)	0.012(4)	-0.006(3)	-0.005(3)	0.006(3)
O3	0.018(4)	0.009(4)	0.012(3)	0.000(3)	0.001(3)	0.006(3)
O4	0.004(4)	0.008(4)	0.007(3)	0.001(3)	0.000(3)	-0.001(3)
O5	0.019(4)	0.012(4)	0.009(3)	0.002(3)	0.002(3)	0.011(3)
O6	0.09(1)	0.09(2)	0.25(3)	0.01(2)	0.048(8)	0.045(7)

Tab. 8.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O1	145.6(1) 2x	O1 - B - O1	104(1)	
	- O4	149.8(1) 2x	O1 - B - O4	112.7(1) 2x	
			O1 - B - O4	113.0(1) 2x	
			O4 - B - O4	101(1)	
P	- O1	155.2(4)	O1 - P - O3	106.3(4)	
	- O3 _{term}	150.3(4)	O1 - P - O4	107.8(4)	
	- O4	155.6(4)	O1 - P - O5	110.5(4)	
	- O5 _{term}	149.6(4)	O3 - P - O4	111.6(4)	
			O3 - P - O5	114.7(4)	
			O4 - P - O5	105.9(4)	
Fe - O2 _{H2O}		221.6(2) 2x	O2 - Fe - O2	88.7(2)	Na - O2 _{H2O} 238.6(2) 2x
- O3		208.9(2) 2x	O2 - Fe - O3	175.8(2) 2x	- O5 257.9(3) 2x
- O5		210.9(3) 2x	O2 - Fe - O3	89.2(2) 2x	- O6 _{H2O} 259.1(4) 2x
			O2 - Fe - O5	82.2(2) 2x	
			O2 - Fe - O5	87.0(2) 2x	
O6: Kristallwasser			O3 - Fe - O3	93.1(2)	
<i>innerhalb der $\frac{1}{\infty}$-Kanäle</i>			O3 - Fe - O5	101.3(2) 2x	
O2: Koordinationswasser			O3 - Fe - O5	89.3(2) 2x	
			O5 - Fe - O5	164.9(4)	

8.1.3 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tab. 8.9: Kristallographischen Daten von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ und Angaben zur Datensammlung. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P 6_122$ (Nr. 178)
Gitterkonstanten [pm]	$a = 946.2(2)$ $c = 1583.5(1)$
Volumen der EZ [10^6 pm^3]	1227.8(4)
Formeleinheiten pro EZ	6
röntgenogr. Dichte [g/cm^3]	2.736
Kristallfarbe	farblos
Kristallabmessungen [mm^3]	0.30 x 0.15 x 0.15
Diffraktometer	SIEMENS P4, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ [mm^{-1}]	3.499
Meßbereich [°]	$5 \leq 2\theta \leq 60$
Miller-Index-Bereich	$-1 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 14$ $-1 \leq l \leq 22$
Abtastung	ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3217
Zahl der unabhängigen Reflexe	1196
Zahl der Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$	1020
R_{int}	0.0615
Korrekturen	Lorentz, Polarisation Absorption (empirisch, ψ -scan) [P5]
Lösung der Struktur	Direkte Methoden SHELXS-86 [P2]
Verfeinerung der Struktur	SHELXL93 [P3]
Zahl der freien Parameter	75
Goodness-of-Fit on F^2	1.142
R-Werte [für Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$]	$R1=0.0409$, $wR2=0.0828$
R-Werte (für alle Daten)	$R1=0.0544$, $wR2=0.0905$
Restelektronendichte [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	0.676 / -0.552

Tab. 8.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$] für $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. ($U_{\text{äqui}}$ 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	0.1931(3)	0.3861(5)	0.2500	0.049(1)
Zn	6b	0.54946(4)	0.09891(9)	0.2500	0.0140(2)
B	6b	0.8469(4)	0.6938(9)	0.2500	0.014(1)
P	12c	0.3893(1)	0.1684(1)	0.41444(8)	0.0113(2)
O1	12c	0.2152(4)	0.0206(4)	0.4003(2)	0.0155(7)
O2	12c	0.2935(4)	0.4908(4)	0.1124(2)	0.0190(7)
O3	12c	0.3853(4)	0.3151(4)	0.3799(2)	0.0166(7)
O4	12c	0.4187(4)	0.1834(4)	0.5124(2)	0.0135(6)
O5	12c	0.6201(4)	0.1371(4)	0.1234(2)	0.0157(7)
O6	6a	0.1340(9)	0.0000	0.0000	0.097(4)

Tab. 8.11: Anisotrope Auslenkungsparameter [$\cdot 10^4 \text{ pm}^2$] für $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0.063(2)	0.051(2)	0.029(2)	0.000	0.01(2)	0.026(1)
Zn	0.0136(3)	0.0138(4)	0.0146(3)	0.000	0.0005(3)	0.0069(2)
B	0.016(2)	0.015(3)	0.012(3)	0.000	-0.001(2)	0.008(2)
P	0.0108(5)	0.0103(5)	0.0115(4)	-0.0002(4)	0.0010(4)	0.0044(4)
O1	0.016(2)	0.011(1)	0.019(2)	-0.001(1)	-0.002(1)	0.006(1)
O2	0.015(2)	0.021(2)	0.019(2)	-0.003(1)	-0.000(1)	0.007(1)
O3	0.023(2)	0.009(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.007(1)
O4	0.013(2)	0.017(1)	0.011(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.007(1)
O5	0.015(1)	0.019(2)	0.015(1)	0.001(1)	0.005(1)	0.01(1)
O6	0.048(4)	0.068(6)	0.18(1)	0.047(7)	0.024(4)	0.034(3)

Tab. 8.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel [pm, °] in der Kristallstruktur von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle.)

B	- O1	146.6(1) 2x	O1 - B - O1	102.8(5)	
	- O4	147.4(1) 2x	O1 - B - O4	112.5(2) 2x	
			O1 - B - O4	113.5(2) 2x	
			O4 - B - O4	102.6(5)	
P	- O1	155.4(3)	O1 - P - O3	105.8(2)	
	- O3 _{term}	151.0(3)	O1 - P - O4	107.8(2)	
	- O4	157.0(3)	O1 - P - O5	111.1(2)	
	- O5 _{term}	150.4(3)	O3 - P - O4	111.1(2)	
			O3 - P - O5	115.4(2)	
			O4 - P - O5	106.5(2)	
Zn	- O2 _{H2O}	222.0(3) 2x	O2 - Zn - O2	88.2(2)	Na - O2 _{H2O}
	- O3	206.6(3) 2x	O2 - Zn - O3	174.2(1) 2x	- O5
	- O5	208.8(3) 2x	O2 - Zn - O3	88.1(1) 2x	- O6 _{H2O}
			O2 - Zn - O5	81.2(2) 2x	238.5(4) 2x
			O2 - Zn - O5	86.3(2) 2x	253.2(6) 2x
			O3 - Zn - O3	95.8(2)	260.0(5) 2x
<i>O6: Kristallwasser</i>			O3 - Zn - O5	102.2(1) 2x	
<i>innerhalb der $\frac{1}{\infty}$-Kanäle</i>			O3 - Zn - O5	89.4(1) 2x	
<i>O2: Koordinationswasser</i>			O5 - Zn - O5	162.8(2)	

8.2 Atomkoordinaten der Verbindungen aus Rietveldverfeinerungen

8.2.1 $\text{LiNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tab. 8.13: Atomkoordinaten von $\text{LiNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P6_1$. (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z
Li	6a	0.3091(74)	0.0424(77)	0.4072(55)
Ni	6a	0.1118(6)	0.5646(14)	0.5373(18)
B	6a	0.2990(42)	0.1220(70)	0.0466(45)
P1	6a	0.2152(21)	0.3895(25)	0.0304(19)
P2	6a	0.3913(25)	0.2218(20)	0.2034(22)
O1	6a	0.0368(36)	0.3585(37)	-0.0016(33)
O2	6a	0.1515(40)	0.5336(44)	0.4065(46)
O3	6a	0.2185(24)	0.1142(37)	0.5575(30)
O4	6a	0.1912(37)	0.2292(34)	0.0180(33)
O5	6a	0.1857(38)	0.1696(40)	0.2184(37)
O6	6a	0.2422(45)	0.4173(49)	0.1345(44)
O7	6a	0.3962(36)	0.0749(33)	0.2333(32)
O8	6a	0.3869(48)	0.5109(40)	0.0020(44)
O9	6a	0.4238(55)	0.2345(49)	0.1051(50)
O10	6a	0.4689(36)	0.1802(34)	0.4047(34)
O11	6a	0.7120(35)	0.2216(32)	0.0050(30)

8.2.2 $\text{LiCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tab. 8.14: Atomkoordinaten von $\text{LiCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P6_1$. (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z
Li	6a	0.2917(119)	0.1329(125)	0.4202(114)
Co	6a	0.1071(18)	0.5496(30)	0.5447(30)
B	6a	0.3584(15)	0.1693(16)	0.0939(16)
P1	6a	0.2057(50)	0.3898(54)	0.0396(50)
P2	6a	0.3810(42)	0.2286(37)	0.2106(35)
O1	6a	0.0841(68)	0.3737(84)	0.0142(60)
O2	6a	0.1287(74)	0.5506(85)	0.4150(66)
O3	6a	0.2121(86)	0.0814(73)	0.5774(51)
O4	6a	0.1713(95)	0.1989(84)	0.0305(60)
O5	6a	0.1802(86)	0.1825(85)	0.2195(64)
O6	6a	0.2050(84)	0.4233(84)	0.1412(72)
O7	6a	0.3234(78)	0.0110(72)	0.2599(76)
O8	6a	0.3436(70)	0.4875(69)	0.0121(63)
O9	6a	0.4745(78)	0.3067(81)	0.1073(76)
O10	6a	0.4404(75)	0.1896(78)	0.4175(71)
O11	6a	0.6841(83)	0.2019(66)	0.0099(75)

8.2.3 $\text{LiFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tab. 8.15: Atomkoordinaten von $\text{LiFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P6_1$. (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z
Li	6a	0.2052(146)	0.0712(129)	0.4574(121)
Fe	6a	0.1030(10)	0.5632(20)	0.5412(17)
B	6a	0.3048(63)	0.1513(137)	0.0189(76)
P1	6a	0.2191(30)	0.3808(32)	0.0341(33)
P2	6a	0.3944(33)	0.2148(33)	0.2066(30)
O1	6a	0.0302(58)	0.3495(62)	0.0044(57)
O2	6a	0.1439(68)	0.5296(75)	0.4013(70)
O3	6a	0.2273(37)	0.0853(67)	0.5574(50)
O4	6a	0.1743(73)	0.1826(65)	0.0316(64)
O5	6a	0.2084(63)	0.1772(74)	0.2318(69)
O6	6a	0.2955(42)	0.4574(46)	0.1341(43)
O7	6a	0.3952(48)	0.0707(55)	0.2465(44)
O8	6a	0.3828(63)	0.5144(70)	0.0008(66)
O9	6a	0.4126(56)	0.2125(53)	0.0053(37)
O10	6a	0.4523(49)	0.1804(54)	0.4187(53)
O11	6a	0.6957(54)	0.2110(44)	0.0169(48)

8.2.4 $\text{LiMn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Tab. 8.16: Atomkoordinaten von $\text{LiMn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P6_1$. (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z
Li	6a	0.1997(100)	0.1373(107)	0.4351(99)
Mn	6a	0.1053(8)	0.5426(13)	0.5149(15)
B	6a	0.3096(59)	0.1672(84)	0.0374(66)
P1	6a	0.2151(22)	0.3751(24)	0.0057(22)
P2	6a	0.3834(20)	0.2104(20)	0.1687(19)
O1	6a	0.0863(37)	0.4046(32)	0.0135(34)
O2	6a	0.1168(42)	0.4971(45)	0.3879(47)
O3	6a	0.2370(38)	0.1870(34)	0.5490(36)
O4	6a	0.1815(47)	0.2059(52)	-0.0034(50)
O5	6a	0.2151(10)	0.0049(51)	0.0011(45)
O6	6a	0.2403(45)	0.4554(38)	0.1074(40)
O7	6a	0.2950(39)	0.0068(35)	0.2465(33)
O8	6a	0.3638(44)	0.5265(45)	-0.0174(40)
O9	6a	0.4145(34)	0.2396(49)	0.0762(41)
O10	6a	0.4543(38)	0.1904(36)	0.3950(34)
O11	6a	0.7165(35)	0.2135(32)	-0.0020(37)

8.3 F_o-F_c-Tabellen

Die Fo-Fc-Tabellen der in dieser Arbeit strukturell geklärten und veröffentlichten Verbindungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter den jeweiligen CSD-Nummern angefordert werden.

Verbindung	CSD-Nummer
NaFe[BP ₂ O ₇ (OH) ₃]	407796
K ₂ Fe ₂ [B ₂ P ₄ O ₁₆ (OH) ₂]	407797
Na ₄ Cu ₃ [B ₂ P ₄ O ₁₅ (OH) ₂]·(HPO ₄) ₂	409059
K ₆ Cu ₂ [B ₄ P ₈ O ₂₈ (OH) ₆]	408834
Fe[B ₂ P ₂ O ₇ (OH) ₅]	408230
K[B ₆ PO ₁₀ (OH) ₄]	410777
K[ZnBP ₂ O ₈]	410869

Die Fo-Fc-Tabellen der noch nicht in Zeitschriften veröffentlichten Verbindungen sind im zweiten Band dieser Arbeit zusammengestellt und stehen im

Dekanat des Fachbereichs Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
Petersenstr. 20
64287 Darmstadt

zur Verfügung.

Lebenslauf

Name	Insan Boy
Geburtsdatum	15. 12. 1967
Geburtsort	Tanjung Balai - Asahan, Indonesien
Familienstand	ledig
Nationalität	Indonesisch
Eltern	Boy Chiang Pong, Goldschmied, verstorben 1981 Ten Yun Tjaw, Hausfrau

Schulbildung

1974 - 1980	Grundschule SD Sisingamangaraja Tanjung Balai-Asahan, Indonesien
1980 - 1983	Mittelschule SMP RK Budi Murni 1, Medan, Indonesien
1983 - 1986	Oberschule SMA RK St. Thomas 1, Medan, Indonesien
Januar 1987 - Dezember 1987	Studienkolleg an der staatlichen Johannes-Gutenberg- Universität, Mainz

Akademische Ausbildung

Oktober 1988	Beginn des Chemie-Studiums an der TH Darmstadt
April 1991	Abschluß der Diplomvorprüfung
Juni 1994	Abschluß der Diplomhauptprüfung
November 1994 - Juni 1995	Diplomarbeit bei Cerdec AG, Frankfurt/Main Thema: Versatzoptimierung und Reaktionsmechanismen bei der Bildung von Zirkon-Ruß-Einschluß-Pigmenten unter Leitung von Prof. Dr. R. Kniep

Juni 1996 Beginn der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von
Prof. Dr. R. Kniep

Berufserfahrung

Juli 1995 - Mitarbeiter in der Abteilung Forschung und
Oktober 1995 Entwicklung Fa. Cerdec AG, Frankfurt/Main

November 1995 Aufenthalt in Indonesien
- April 1996

Seit Juni 1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt

Insan Boy

08. Oktober 1999

Ludwigshöhstr. 28

64285 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.