

Templatgesteuerte Synthesen von Borophosphaten

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gerd Schäfer

aus Heppenheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Kniep
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. F. Klein
Tag der Einreichung:	27.04.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	18.06.2001

Darmstadt 2001

D 17

Folgende Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. I. Boy, H. Engelhardt, C. Hauf, R. Kniep, G. Schäfer
Borophosphate: Neue Verbindungen in den Systemen $M_xO_y-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$
(Posterbeitrag A18)
*9. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie:
Syntheseprinzipien in der Festkörperchemie*
23.–25. September **1998**, Saarbrücken.
2. I. Boy, H. Engelhardt, R. Kniep, G. Schäfer
Zincoborophosphates: $K[ZnBP_2O_8]$ und $A[ZnBP_2O_8]$ ($A = NH_4^+, Rb^+, Cs^+$): A
new class of microporous compounds with framework topology (Posterbeitrag
P115)
VIIth European Conference on Solid State Chemistry
15.–18. September **1999**, Madrid.
3. R. Kniep, G. Schäfer, H. Engelhardt, I. Boy
 $K[ZnBP_2O_8]$ und $A[ZnBP_2O_8]$ ($A = NH_4^+, Rb^+, Cs^+$): Zinkoborophosphate als
neue Klasse von Verbindungen mit Tetraeder-Gerüststrukturen
Angew. Chem. **1999**, *111*, 3857–3861;
Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, *38*, 3641–3644.
4. 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. **2000**, *626*, 141–147.
5. R. Kniep, I. Boy, H. Engelhardt, G. Schäfer
Borophosphates with Open Framework Structures (Posterbeitrag)
The International Workshop on Advances in Materials Science and Technology
Abstract in *Proceedings–Structural Materials*, p. 167
3.–6. April **2000**, Singapur und
*10. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie:
Anorganische Funktionsmaterialien*
26.–29. September **2000**, Münster.
6. R. Kniep, G. Schäfer, H. Borrmann
Crystal structure of ammonium [monozinco-monoboro-diphosphate],
 $NH_4[ZnBP_2O_8]$
Z. Kristallogr. NCS **2000**, *215*, 335–336.

7. G. Schäfer, H. Borrmann, R. Kniep
Synthesis and crystal structure of $\text{NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$), a metallo-borophosphate analogue of the zeolite gismondine
Micropor. Mesopor. Mater. **2000**, *41*, 161–167.
8. G. Schäfer, H. Borrmann, R. Kniep
 $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$): Synthesis and Crystal Structure of Novel Open Framework Borophosphates
Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, *627*, 61–67.

Co-Autorschaft bei folgenden Veröffentlichungen zum Thema Borophosphate:

1. I. Boy, G. Schäfer, R. Kniep
Crystal structure of sodium nickel diaqua *catena*-[monoboro-diphosphate] monohydrate, $\text{NaNi}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, at 293 K and 198 K
Z. Kristallogr. NCS **2001**, *216*, 11–12.
2. I. Boy, G. Schäfer, R. Kniep
Crystal structure of sodium iron(II) diaqua *catena*-[monoboro-diphosphate] monohydrate, $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, and of potassium iron(II) diaqua *catena*-[monoboro-diphosphate] hemihydrate, $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
Z. Kristallogr. NCS **2001**, *216*, 13–14.
3. I. Boy, G. Schäfer, R. Kniep
 $(\text{Ni}_{3-x}\text{Mg}_x)[\text{B}_3\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1.5$): A Novel Borophosphate-Hydrate Containing Isolated Six-Membered Rings of Tetrahedra
Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, *627*, 139–143.
4. I. Boy, F. Stowasser, G. Schäfer, R. Kniep
 $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$: A Novel Open-Framework Borophosphate and its Reversible Dehydration to Microporous Sodium Zincoborophosphate $\text{Na}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ with CZP Topology
Chem. Eur. J. **2001**, *7*, 834–839.
5. Y.-X. Huang, G. Schäfer, W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso, W. Schnelle, J.-T. Zhao, R. Kniep
Two Novel Open-Framework Borophosphates: $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.55}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{III}}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$
Chem. Mater., eingereicht.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 3. Januar bis 31. August 1998 am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt und danach, bis 23. März 2001, am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Kniep durchgeführt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Kniep danke ich für die interessante Themenstellung und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit

Der Max-Planck-Gesellschaft möchte ich für ein Doktoranden-Stipendium danken.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. B. Eisenmann, Herrn Dr. C. Cordier und Herrn Dr. W. Carrillo-Cabrera für Ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. Yu. N. Grin möchte ich für Diskussionen bezüglich kristallographischer Fragestellungen und den Herren Dr. H. Borrmann und Dr. R. Cardoso für die Röntgen-Einkristall-Datensammlungen und stete Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Dr. W. Schnelle möchte ich für die Durchführung der Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten und seine Hilfsbereitschaft danken, Frau S. Müller und Herrn Dr. R. Niewa für die Thermoanalysen, Frau Dipl.-Ing. M. Eckert, den Herren Dr. R. Ramlau und H. Schneider für die Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop, Frau Dipl.-Chem. U. Schmidt für die chemischen Analysen und Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Schwarz für die Hilfe bei den Messungen der Infrarot- und optischen Spektren.

Meinen Kolleginnen und Kollegen MSc. Y.-X. Huang, Dr. O. Hochrein, Dr. I. Boy und Dr. H. Engelhardt möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Mein ganz persönlicher Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Literaturübersicht	4
3	Experimenteller Teil	10
3.1	Darstellung und Handhabung der Verbindungen	10
3.2	Charakterisierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte	11
3.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	11
3.2.2	Einkristall-Röntgendiffraktometrie	12
3.2.3	Rietveld-Verfeinerung	12
3.2.4	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse	13
3.2.5	Induktiv-gekoppelte Plasma-optische Atomemissionsspektroskopie und C-/N-/O-Analyse	13
3.2.6	Messungen der magnetischen Suszeptibilität	14
3.2.7	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	14
3.2.8	Optische Reflexions-Spektroskopie	14
3.2.9	Thermische Analysen	15
4	Ergebnisse	16
4.1	α -NH ₄ [(Zn _{1-x} Co _x)BP ₂ O ₈] ($0 \leq x \leq 0.14$)	16
4.1.1	Darstellung	16
4.1.2	Kristallstrukturbestimmung	19
4.1.3	Kristallstrukturbeschreibung	23
4.1.4	Magnetische Suszeptibilität	30
4.1.5	Optische- und Infrarot-spektroskopische Untersuchungen	30
4.1.6	Thermischer Abbau	32
4.2	β -NH ₄ [ZnBP ₂ O ₈]	37
4.2.1	Darstellung	37

4.2.2	Kristallstrukturbestimmung	39
4.2.3	Kristallstrukturbeschreibung	41
4.3	$\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$)	47
4.3.1	Darstellung	47
4.3.2	Kristallstrukturbestimmung	50
4.3.3	Kristallstrukturbeschreibung	57
4.3.4	Magnetische Suszeptibilität	63
4.3.5	Optische- und Infrarot-spektroskopische Untersuchungen	64
4.3.6	Thermischer Abbau	66
4.4	$\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)	73
4.4.1	Darstellung	73
4.4.2	Kristallstrukturbestimmung	75
4.4.3	Kristallstrukturbeschreibung	80
4.4.4	Infrarot-spektroskopische Untersuchungen	87
4.4.5	Thermischer Abbau	88
4.5	$\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$)	91
4.5.1	Darstellung	91
4.5.2	Kristallstrukturbestimmung	94
4.5.3	Kristallstrukturbeschreibung	99
4.5.4	Infrarot-spektroskopische Untersuchung	106
4.5.5	Thermischer Abbau	107
4.6	$\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$	110
4.6.1	Darstellung	110
4.6.2	Kristallstrukturbestimmung	111
4.6.3	Kristallstrukturbeschreibung	119
4.6.4	Infrarot-spektroskopische Untersuchungen	137
4.6.5	Thermischer Abbau	138
5	Diskussion	140
5.1	Strukturchemische Einordnung der dargestellten Verbindungen	140
5.1.1	Metallo-Borophosphate $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) und $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$	140
5.1.2	Verbindungen der Zusammensetzung $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$)	145
5.1.3	Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$, $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ und $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$	148

5.2	Strukturbeziehungen und Struktursystematik	156
6	Zusammenfassung und Ausblick	161
7	Anhang	164
7.1	Allgemeine Angaben zur Röntgenstrukturanalyse	164
7.1.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	164
7.1.2	Rietveld-Verfeinerung	165
7.2	Tabellarischer Anhang	166
7.2.1	Verwendete Chemikalien	166
7.2.2	Atom-Lageparameter für $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn, Ni, Cu, Zn}$)	167
7.3	$F_o - F_c$ -Tabellen	170
	Literaturverzeichnis	171

1 Einleitung und Problemstellung

Die Verbindungsklasse der Borophosphate umfasst ternäre oder höhere Verbindungen der Systeme $M_xO_y-B_2O_3-P_2O_5(-H_2O)$, wobei M für Metall-Ionen, Ammonium-Ionen und protonierte Amine steht [1]. Obwohl erste Untersuchungen schon 1911 durch *van Kloosters* durchgeführt wurden [2] und die strukturelle Analogie zu Silicaten 1934 durch die Kristallstrukturanalyse von α -BPO₄ [3] erkannt wurde (die Isosterie-Beziehung $BPO_4 \longleftrightarrow \text{„Si}_2O_4\text{“}$ zeigt sich in gleichen Kristallstruktur-Typen), erfolgte eine systematische Untersuchung der Borophosphate erst ab 1994 [1, 4]. Die Kristallchemie der Borophosphate weist mit über Sauerstoff-Ecken verknüpften tetraedrischen Borat- und Phosphat-Baugruppen sowie protonierten Spezies Ähnlichkeiten mit der der Silicate auf. Da Bor auch trigonal-planar von Sauerstoff koordiniert vorliegen kann, ergibt sich eine größere Vielfalt von Verknüpfungsmustern in Borophosphaten.

Die katalytischen Eigenschaften von BPO₄ sind schon seit längerem bekannt und immer noch Gegenstand aktueller Arbeiten [5–7]. Zusätzlich wurde das Anwendungspotential von BPO₄, bzw. dotierten Varianten [8] und Borophosphaten in einer Reihe von Patenten und Publikationen beschrieben. Zusammenfassend wurde die Eignung in folgenden Anwendungsgebieten festgestellt:

- katalytische Aktivität von BPO₄ in Dehydratisierungsreaktionen und Isomerisierungen [5–7]
- Anwendungen in der Optik (Lumineszenz-Eigenschaften, Speichermaterial für Röntgenstrahlung) [9–11]
- piezoelektrische Anwendungen [12]
- Korrosionsschutz für Metalloberflächen [13]
- Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Akkus [14, 15].

Im Falle der Untersuchungen zur Katalyse fällt auf, daß sich bisherige Untersuchungen auf BPO₄ beschränkten, das in der thermodynamisch stabilen Modifikation die dichte Cristobalit-Struktur besitzt und demzufolge eine sehr geringe Oberfläche aufweist. Die erwähnten Ähnlichkeiten mit der Kristallchemie der (Alumo-)Silicate sollten aber auch Zeolith-analoga Strukturen mit deutlich größeren Oberflächen und deren Formselektivität in katalytischen Reaktionen ermöglichen. Dies wird durch die rege Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Phosphate mit den höheren Homologen des Bors gestützt. Nach der Entdeckung der porösen Aluminiumphosphate durch *Wilson et al.* 1982 [16] wurden in der Folgezeit eine große Anzahl von Aluminiumphosphaten, vor allem die für Redox-Katalyse interessanten Metall-substituierten Varianten [17–22] und Gallium-Phosphate untersucht [23, 24]. Einige dieser Verbindungen, wie z. B. das

Aluminium-Phosphat VPI – 5 [25] oder das Gallium-Phosphat Cloverit [26] weisen eine beträchtliche Porosität auf. Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von Metall- und Metallo-Phosphaten mit offenen Gerüststrukturen untersucht [27–33].

Zur Modifizierung der katalytischen Eigenschaften von Zeolithen wurde in der Vergangenheit versucht, Aluminium in den Gerüsten durch Bor zu ersetzen, sowohl durch nachträgliche Substitution als auch durch direkte Inkorporation während der Synthese. Dies gelang vor allem für die Silicium-reichen Pentasile (z. B. ZSM–5 und SSZ–24) [34–36]. Die Bor-substituierten Phasen sind in der Literatur unter dem Namen Boralite bekannt [37]. Über die Existenz mikroporöser Aluminium-Borate wurde ebenfalls berichtet [37].

Neben dem potentiellen Einsatz von Borophosphaten mit porösen Gerüststrukturen in der heterogenen Katalyse stellen Anwendungen im Bereich der Optik ein weiteres aussichtsreiches Anwendungsfeld dar. Für Borate wurde eine im Vergleich zu anderen oxidischen Materialien erhöhte Tendenz zur Ausbildung von *azentrischen* Kristallstrukturen festgestellt [38]. Dies konnte für Materialien mit nicht-linear optischen Eigenschaften (prominente Vertreter stellen β -BaB₂O₄ (BBO) und LiB₃O₅ (LBO) dar [38, 39], die bereits in Anwendungen im Bereich der UV-Laser gefunden haben) ausgenutzt werden. Mit den *azentrischen* Erdalkalimetall-Borophosphaten M^{II}[BPO₅] (M^{II} = Ca, Sr, Ba) [4, 40] liegt ein geeignetes Wirtsmaterial vor, das nach Dotierung mit Europium-Ionen aussichtsreiche Lumineszenz Eigenschaften zeigt [9–11]. Ein SHG (*S*econd *H*armonic *G*eneration) Effekt konnte für Na₅[B₂P₃O₁₃] [41] und Cr₂[BP₃O₁₃] [42] nachgewiesen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, unter Einsatz von Templaten zu versuchen, neue Metall-Borophosphate mit offenen Gerüststrukturen herzustellen und zu charakterisieren. Weiterhin sollte untersucht werden, ob Zeolith-analoge Kristallstrukturen mit tetradrischen Gerüsten hergestellt werden können. In diesem Zusammenhang wäre der Einbau von redox-aktiven Übergangsmetall-Ionen in derartige Gerüste für später folgende katalytische Untersuchungen interessant. Da die meisten der porösen Phosphate der höheren Homologen des Bors [32] und viele Zeolithe [43] unter Verwendung von Templat-Molekülen (im wesentlichen Tetraalkylammonium Ionen oder protonierte Amine/Diamine) hergestellt werden, sollte eine systematische Untersuchung erfolgen, mit dem Ziel, diese Syntheseprinzipien für Borophosphate anzuwenden. Weiterhin sollte versucht werden, offene Gerüststrukturen mit interstitiellen Ammonium-Ionen herzustellen, die eine, verglichen mit protonierten Aminen, einfachere Möglichkeit darstellen, nach erfolgreicher Synthese durch eine nachfolgende chemische oder thermische Behandlung unter Ausbildung sog. H-Formen entfernt zu werden. Im Falle der Alkalimetall-/Erdalkalimetall-Zeolithe gelingt eine direkte Synthese der Ammonium-Form sehr selten; deshalb folgt der eigentlichen Synthese ein Ionenaustauschprozess, um nach der anschließenden Entfernung von Ammoniak-Molekülen die Brønsted-sauren

H-Formen der Zeolithe zu erhalten [43].

Zur Darstellung der Verbindungen wurde die Hydrothermalsynthese gewählt, da im Falle von Hochtemperatur- oder Mikrowellensynthesen die eingesetzten Template zerstört würden. Die erhaltenen Verbindungen wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung (ICP-AES, C-/N-/O-Analyse, EDX) und ihres thermischen Verhaltens (DTA/TG, DSC) untersucht. Die Kristallstrukturen wurden mit Röntgen-Einkristalldiffraktometrie, bei isotypen Verbindungen auch über Röntgen-Pulverdaten durch Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Als Ergänzung zu den Kristallstrukturbestimmungen wurden IR-Spektren in Transmission und optische Spektren in diffuser Reflexion gemessen, sowie temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten bestimmt.

2 Literaturübersicht

Die Literaturübersicht stellt die bislang bekannten, strukturell charakterisierten Borophosphate vor. In der Natur kennt man zwei Borophosphat-Mineralen, den Lüneburgit [44] ($\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$) und Seamanit [45] ($\text{Mn}_3(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_4][\text{PO}_4]$). Die ersten Untersuchungen zu synthetischen Borophosphaten wurden in den Systemen Alkalimetall– B_2O_3 – P_2O_5 durch *van Klooster* 1911 durchgeführt. Die Darstellung der von ihm entdeckten Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{BPO}_5]$ [2] konnte allerdings später nicht reproduziert werden. 1966 beschrieb *Bauer* die Darstellung der isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}[\text{BPO}_5]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), allerdings ohne eine strukturelle Untersuchung [46,47]. Erst 1982 wurde von *Tarte* mit der Entdeckung der isotypen Verbindung $\text{Pb}[\text{BPO}_5]$ eine Isotypiebeziehung zum *azentrischen* Stillwellit-Typ (Mineral Stillwellit: $\text{Ce}[\text{BSiO}_5]$ [48]) angenommen [49], die für die Calcium- und Strontium-Verbindungen von *Kniep et al.* 1994 [4] und für die Barium-Verbindung von *Shi et al.* 1998 [40] durch Rietveld-Verfeinerungen von Röntgen-Pulverdaten bestätigt wurden. 1982 wurde über die Existenz der ebenfalls durch Hochtemperatur-Synthese hergestellten isotypen Verbindungen $\text{Zn}_3[\text{BPO}_7]$ und $\text{Mg}_3[\text{BPO}_7]$ berichtet, die jeweils in einer Hoch- und Tieftemperatur Modifikation vorkommen sollen, allerdings nur unter Angabe von Zellparametern und möglichen Raumgruppen [50]. Die Kristallstruktur der Tieftemperatur Modifikation α - $\text{Zn}_3[\text{BPO}_7]$ wurde 1997 von *Bluhm* und *Park* gelöst [51]. Schon 1994 wurde bei Versuchen zur Darstellung von $\text{Ba}[\text{BPO}_5]$ ein weiteres Barium-Borophosphat $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$ entdeckt [4]; eine Bleiverbindung gleicher Summenformel wurde später von *Bluhm* und *Park* synthetisiert [52].

Das ab etwa 1994 einsetzende Interesse an einer systematischen Untersuchung der Verbindungsklasse der Borophosphate führte in der Folgezeit zu einer größeren Anzahl von Publikationen zu Darstellung, Kristallstrukturen, optischen und anderen physikalischen Eigenschaften von Forschergruppen vor allem aus Deutschland, China und den USA. Präparativ wurde vermehrt die Hydrothermalsynthese zur Darstellung neuer Verbindungen angewendet und die Untersuchungen auf quarternäre Systeme ausgedehnt. Eine ausführliche Untersuchung von Borophosphaten in den ternären Systemen $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$ – B_2O_3 – P_2O_5 (– H_2O) ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ und NH_4^+) [41] führte zu einer Reihe neuer Borophosphate. Im Rahmen dieser Arbeit [41] wurde mit der Darstellung der isotypen Verbindungen $\text{Rb}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ und $\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ [41, 53] über die bislang einzigen Verbindungen mit einem anionischen Borophosphat Gerüst berichtet; weiterhin wurde der Einsatz der Hydrothermalsynthese für die Darstellung neuer Borophosphate stimuliert [41]. Von *Boy* [54] wurden die quarternären Systeme $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$ – $\text{M}^{\text{II}}\text{O}/\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ – B_2O_3 – P_2O_5 (– H_2O) ($\text{M}^{\text{I}}_2 = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}$) und danach von *Engelhardt* [55] die Systeme $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$ – $\text{M}^{\text{II}}\text{O}/\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ – B_2O_3 – P_2O_5 (– H_2O) ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{V}, \text{Fe}$) untersucht. *Sevov*

beschrieb das erste Templat-haltige Borophosphat, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ [56] und in der folgenden Zeit erschien eine größere Anzahl von Publikationen über Oxo-Vanadium-Borophosphate [57–66], die alle oligomere Borophosphat Teilstrukturen aufweisen.

In einem ersten Vorschlag zur Struktursystematik der Borophosphate wurden die bis dahin strukturell charakterisierten Verbindungen bezüglich ihres molaren B : P Verhältnisses, ihres Hydratisierungsgrades und der „Dimensionalität“ der Anionenteilstrukturen eingeteilt [1]. Die Kristallchemie der Borate wurde in drei Übersichtsartikeln ausführlich diskutiert [67–69], die der Phosphate in den Monographien von *Corbridge* [70] und *Durif* [71]. In Analogie zu den Silicaten und den SiO_2 -Modifikationen [72] kann das neutrale Borophosphat BPO_4 , von dem zwei Modifikationen (Cristobalit-Typ [3] und Quarz-Typ [73]) bekannt sind, als das den höchsten Kondensationsgrad aufweisende Borophosphat mit ausschließlich tetraedrischen Baugruppen aufgefaßt werden. In Tabelle 2.1 sind alle strukturell charakterisierten ternären und quarternären Borophosphate zusammengestellt. Die Verbindungen sind in Anlehnung an die Struktursystematik der Silicate, die von *Liebau* diskutiert wurde [72], bezüglich der „Dimensionalität“ der Anionenteilstrukturen eingeteilt. Wie im Falle der Silicate wurden in der Kristallchemie der Borophosphate isolierte und oligomere Anionen, Ringe, Ketten, Bänder, Schichten und Gerüste gefunden [1]. Durch die Möglichkeit des Bors, auch trigonal-planar koordiniert zu werden, konnten Verknüpfungsmuster realisiert werden, die Analoga ausschließlich in der Borat-Chemie haben.

Tab. 2.1: Übersicht der bislang strukturell charakterisierten Borophosphate.

Verbindung	Aufbau der Anionenteilstruktur
Insel	
$\text{Mn}_3(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_4][\text{PO}_4]$ [45] (Seamanit)	isolierte $\text{B}(\text{OH})_4^{3-}$ - und PO_4^{3-} -Tetraeder
$\text{Zn}_3[\text{BO}_3][\text{PO}_4]$ [51], $\text{Co}_3[\text{BO}_3][\text{PO}_4]$ [74]	isolierte BO_3^{3-} und PO_4^{3-} -Baugruppen
$\text{Ln}_7\text{O}_6[\text{BO}_3][\text{PO}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ [75], $\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ [76, 77])	isolierte BO_3^{3-} und PO_4^{3-} -Baugruppen
Gruppe	
$\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$ [44] (Lüneburgit)	dimere Baugruppen $\{[\text{O}_3\text{PO}_{2/2}\text{B}(\text{OH})_3]^{3-}\}$
$\text{Co}_5[\text{BP}_3\text{O}_{14}]$ [78]	dimere Baugruppen $\{[\text{O}_2\text{BO}_{2/2}\text{PO}_3]^{4-}\}$

Fortsetzung Tabelle 2.1.

Verbindung	Aufbau der Anionenteilstruktur
	Gruppe
NaFe[BP ₂ O ₇ (OH) ₃] [79] NaAl[BP ₂ O ₇ (OH) ₃] [80] NaGa[BP ₂ O ₇ (OH) ₃] [81] Mg ₂ [BP ₂ O ₇ (OH) ₃] [82]	trimere Baugruppen {[(HO)O ₂ PO _{2/2} B(OH) ₂ O _{2/2} PO ₃] ⁴⁻ }
CsV ₃ (H ₂ O) ₂ [B ₂ P ₄ O ₁₆ (OH) ₄] [83] Na ₄ Cu ₃ [B ₂ P ₄ O ₁₅ (OH) ₂] · 2HPO ₄ [84]	trimere Baugruppen {[O ₃ PO _{2/2} B(OH) ₂ O _{2/2} PO ₃] ⁵⁻ } {[B ₂ P ₄ O ₁₅ (OH) ₂] ⁶⁻ } Anionen und isolierte HPO ₄ -Tetraeder
Cr ₂ [BP ₃ O ₁₂] [85] (C ₂ H ₁₀ N ₂) ₂ [Na(VO) ₁₀ {BP ₂ O ₈ (OH) ₂ }] ₅ · 22.5H ₂ O [58] (C ₂ H ₁₀ N ₂) ₂ [(VO) ₅ (H ₂ O){BP ₂ O ₁₀ }] · 1.5H ₂ O [57] (C ₄ H ₁₂ N ₂) ₆ [(VO) ₂ BP ₂ O ₁₀] · nH ₂ O (n = 2, 6, 14) [60] N ₁₄ [Na{(VO) ₂ BP ₂ O ₁₀ }] ₅ · nH ₂ O [60] A ₁₇ [A{(VO) ₂ BP ₂ O ₁₀ }] ₆ · nH ₂ O (A = NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺) [60] (C ₆ H ₂₂ N ₃) ₄ H[M(VO) ₁₂ - {O ₃ POB(O) ₂ OPO ₃ }] ₆ · nH ₂ O (M = NH ₄ ⁺ , K ⁺) [61, 66] (NH ₄) ₂ (C ₃ H ₁₂ N ₃) ₈ [V ₂ P ₂ BO ₁₂] ₆ · 15H ₂ O [65] (NH ₄) ₂ (C ₂ H ₁₀ N ₂) ₆ - (Sr(H ₂ O) ₅) ₂ [V ₂ BP ₂ O ₁₂] ₆ · 10H ₂ O [62] (NH ₄) ₂ (C ₃ H ₁₂ N ₂) ₆ - (Sr(H ₂ O) ₄) ₂ [V ₂ P ₂ BO ₁₂] ₆ · 17H ₂ O [62] (NH ₄) ₃ (C ₄ H ₁₄ N ₂) _{4.5} - (Sr(H ₂ O) ₅) ₂ (Sr(H ₂ O) ₄)- [V ₂ P ₂ BO ₁₂] ₆ · 10H ₂ O [62]	vierkernige Baugruppen {[BP ₃ O ₁₂] ⁶⁻ } trimere Baugruppe {[(HO)O ₂ PO _{2/2} B(O) ₂ O _{2/2} PO ₂ (OH)] ⁵⁻ } trimere Baugruppe {[O ₃ PO _{2/2} B(O) ₂ O _{2/2} PO ₃] ⁷⁻ }
(NH ₄) ₅ [V ₃ BP ₃ O ₁₉] · H ₂ O [63] (C ₃ H ₆ N ₂) _{3.8} (H ₃ O) _{1.2} [(VO) ₄ (BO) ₂ (PO ₄) ₅] · 0.3H ₂ O [64] (C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂ [VO(PO ₃ OH) ₄ (B ₃ O ₃ OH)] · 4H ₂ O [59]	fünfkernige Baugruppe {[BO ₄ (PO ₃) ₃] ⁸⁻ } siebenkernige Baueinheit {[B ₂ P ₅ O ₂₁] ¹¹⁻ } siebenkernige Baugruppe {[(PO ₃ OH) ₄ (B ₃ O ₃ OH)] ¹⁴⁻ }

Fortsetzung Tabelle 2.1.

Verbindung	Aufbau der Anionenteilstruktur
Ring	
(Ni _{3-x} Mg _x)[B ₃ P ₃ O ₁₂ (OH) ₆] · 6H ₂ O (x ≈ 1.5) [86] K ₆ Cu ₂ [B ₄ P ₈ O ₂₈ (OH) ₆] [87]	unverzweigte Ringe {[B ₃ P ₃ O ₁₂ (OH) ₆] ⁶⁻ } Sechser-Ringe {B ₄ P ₂ O ₁₈ }, die mit HPO ₄ -Gruppen offen und cyclisch verzweigt sind
Kette	
Ca[BPO ₅], Sr[BPO ₅] [4] Ba[BPO ₅] [40], Pb[BPO ₅] [49]	cyclisch verzweigte $\frac{1}{\infty}$ {[BPO ₅] ²⁻ } Kette
Ba ₃ [BP ₃ O ₁₂] [4] Pb ₃ [BP ₃ O ₁₂] [52]	zweifach offen-verzweigte $\frac{1}{\infty}$ {[BP ₃ O ₁₂] ⁶⁻ } Kette
Li[B ₃ PO ₆ (OH) ₃] [88]	$\frac{1}{\infty}$ {[B ₃ PO ₆ (OH) ₃] ⁻ } Kette [†]
(NH ₄) ₂ [B ₃ PO ₇ (OH) ₂] [89]	$\frac{1}{\infty}$ {[B ₃ PO ₇ (OH) ₂] ²⁻ } Kette [†]
K ₃ [B ₅ PO ₁₀ (OH) ₃] [90]	$\frac{1}{\infty}$ {[B ₅ PO ₁₀ (OH) ₃] ³⁻ } Kette [†]
Na ₅ [B ₂ P ₃ O ₁₃] [91]	cyclisch-verzweigte $\frac{1}{\infty}$ {[B ₂ P ₃ O ₁₃] ⁵⁻ } Kette
Fe[B ₂ P ₂ O ₇ (OH) ₅] [92]	unverzweigte $\frac{1}{\infty}$ {[B ₂ P ₂ O ₇ (OH) ₅] ³⁻ } Kette
M ^I M ^{III} [BP ₂ O ₈ (OH)] (M ^I = Rb, Cs; M ^{III} = V, Fe) [93–95]	einfach offen-verzweigte $\frac{1}{\infty}$ {[BP ₂ O ₈ (OH)] ⁴⁻ } Kette
Band	
M ^I _x M ^{II} _y (H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈] · zH ₂ O [54, 55, 96–99] (M ^I = Li, Na, K, Rb, Cs; M ^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; x = 0.35–1, y = 1–1.3, z = 0.2–1)	helicales $\frac{1}{\infty}$ {[BP ₂ O ₈] ³⁻ } Band
K[B ₆ PO ₁₀ (OH) ₄] [100]	$\frac{1}{\infty}$ {[B ₆ PO ₁₀ (OH) ₄] ⁻ } Band [†]
Schicht	
Co(C ₂ H ₁₀ N ₂)[B ₂ P ₃ O ₁₂ (OH)] [56] Rb ₂ Co ₃ (H ₂ O) ₂ [B ₄ P ₆ O ₂₄ (OH) ₂] [101]	$\frac{2}{\infty}$ {[B ₂ P ₃ O ₁₂ (OH)] ⁴⁻ } Schicht
Na _{1-x} Ag _x [BP ₂ O ₇ (OH)] (x = 0 und 0.11) [102]	$\frac{2}{\infty}$ {[BP ₂ O ₇ (OH)] ²⁻ } Schicht
Gerüst	
M ^I [B ₂ P ₂ O ₈ (OH)] (M ^I = Rb, Cs) [53]	$\frac{3}{\infty}$ {[B ₂ P ₂ O ₈ (OH)] ⁻ } Gerüst
K[ZnBP ₂ O ₈] [54, 103]	$\frac{3}{\infty}$ {[ZnB ₂ P ₂ O ₈ (OH)] ⁻ } Gerüst [‡]
M ^I [ZnBP ₂ O ₈] (M ^I = Rb, Cs) [55, 103]	$\frac{3}{\infty}$ {[ZnB ₂ P ₂ O ₈ (OH)] ⁻ } Gerüst [‡]

[†]Die Anionenteilstrukturen enthalten sowohl trigonal-planar, als auch tetraedrisch koordiniertes Bor.

[‡]Am Aufbau der anionischen Gerüste sind Zinkat-, Borat- und Phosphat-Tetraeder beteiligt.

In der Kristallchemie der Borophosphate können einige prinzipielle Eigenschaften hervorgehoben werden:

1. In keiner der bislang bekannten Kristallstrukturen wurden P–O–P Verknüpfungen gefunden.
2. Strukturelle Besonderheiten aus der Kristallchemie der Borate, wie z. B. Dreier-Ringe oder gemischte trigonal-planare und tetraedrische Koordination treten auch in Borophosphaten auf, z. B. in ternären Alkalimetall-Borophosphaten mit einem molaren B : P Verhältnis ≥ 3 .
3. In Analogie zur Kristallchemie der Metall-Phosphate werden für zweifach und dreifach positiv geladene Metall-Ionen bevorzugt M–O–P Verknüpfungen ausgebildet.

Wie Eingangs erwähnt, wurde ein erster Versuch einer Klassifizierung der Strukturchemie der Borophosphate auf Basis des Hydratisierungsgrades (Unterscheidung wasserfreie und wasserhaltige Verbindungen), des molaren B : P Verhältnisses und der „Dimensionalität“ der Anionenteilstruktur vorgenommen. In den damals bekannten Verbindungen wurde für die wasserfreien Borophosphate ein molares B : P Verhältnis im Bereich 0.33–1.0 und für die wasserhaltigen im Bereich 0.33–5.0 gefunden. Von *Boy* wurde in Anlehnung an Arbeiten im Bereich der Aluminium- [104] und Alumophosphate [170] ein struktureller Zusammenhang zwischen verschiedenen Anionenteilstrukturen durch hypothetische Kondensationsschritte kleiner Baugruppen diskutiert. Ausgehend von einer trimeren Baugruppe $\{[BP_2O_x(OH)_y]^{z-}\}$, die bereits in einer Vielzahl von Verbindungen gefunden wurde, können demnach sukzessive größere Anionenteilstrukturen aufgebaut werden, die ein B : P Verhältnis von 0.5 aufweisen. Weiterhin wurden von *Boy* und *Engelhardt* der Einfluss der Ionenradien der Metalle und des molaren Verhältnisses der verschieden geladenen Metall-Ionen auf die „Dimensionalität“ der Anionenteilstruktur diskutiert. Es wurde der gleiche Einfluss dieser Parameter gefunden, der auch für die Kristallchemie der Silicate in [72] diskutiert wurde. Demnach führt die Erhöhung der Ladung der Metall-Ionen zu niedriger kondensierten Anionenteilstrukturen, ein gleicher Effekt konnte in den von *Boy* und *Engelhardt* beschriebenen Verbindungen durch eine Verringerung des molaren Verhältnisses Alkalimetall-Ion : Übergangsmetall-Ion beobachtet werden.

Die vor allem von den Gruppen um *Haushalter* und *Jacobson* beschriebenen Vanadium(IV/V) Borophosphate [57–66] zeigen strukturelle Eigenheiten, die sie von den übrigen Borophosphaten unterscheiden. Die Verknüpfung von quadratischen Pyramiden VO_5 oder Koordinationsoktaedern VO_6 mit drei- bis siebenkernigen oligomeren Borophosphat-Anionen führt zu Oxo-Vanadiumborophosphat-Clustern. In Abbildung

2.1 sind zwei verschiedene Cluster gezeigt. Einige dieser Verbindungen wurden durch Lösungskristallisation bei Raumtemperatur erhalten. Daraus lässt sich folgern, dass entsprechende Cluster-Anionen bereits in Lösung vorliegen [59].

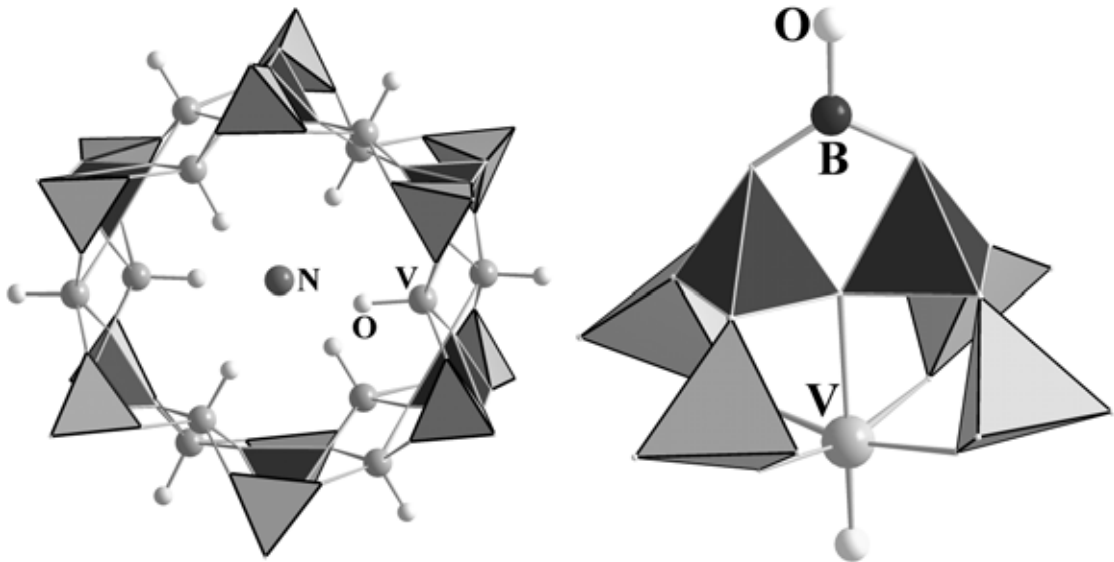


Abb. 2.1: Links: Cluster-Anion $\{[(\text{NH}_4)\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]^{17-}\}$ aus der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_6[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [62]; rechts: Cluster-Anion $\{[\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})]^{4-}\}$ aus der Kristallstruktur von $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}]_2\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [59]. Dunkelgraue Tetraeder: BO_4 , hellgraue Tetraeder: PO_4/HPO_4 .

3 Experimenteller Teil

3.1 Darstellung und Handhabung der Verbindungen

Zur Darstellung neuer Borophosphate wurden Hydrothermal- [105] und Solvothermal-synthesen unter vorwiegend nichtwäßrigen Bedingungen [106] durchgeführt. Die Verbindungen wurden meist als Kristalle mit für die Kristallstrukturbestimmung ausreichender Größe erhalten. In einigen Fällen konnten die Reaktionsprodukte nur in Form mikrokristalliner Pulver erhalten werden. Als Edukte wurden vorwiegend Metallchloride, Diamine und Diamin-Hydrogenphosphate, Phosphorsäure, Borsäure und Borsäureanhydrid verwendet. Eine Tabelle mit den verwendeten Chemikalien, deren Hersteller und Reinheitsgrad, befindet sich im Anhang. Alle Reaktionen wurden in Teflon-Autoklaven (ROTH BOLA-Aufschlußgefäß, Innenvolumen: 10 oder 20 ml) (Abbildung 3.1.1) oder bei Reaktionstemperaturen oberhalb 170 °C in Edelstahl-Autoklaven mit Teflon-Tiegel (BERGHOF, Innenvolumen: 25 ml) durchgeführt.

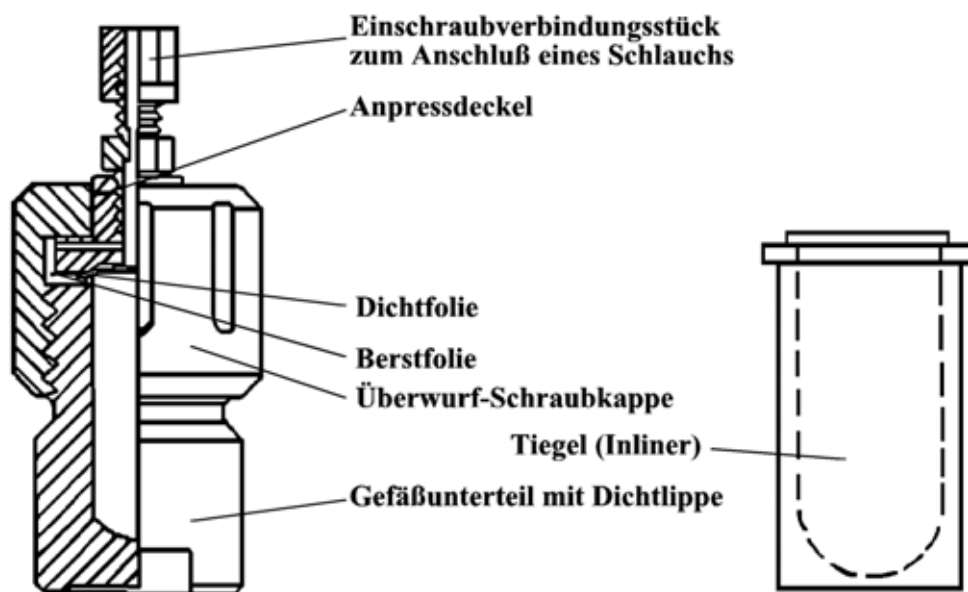


Abb. 3.1.1: Für Synthesen bis 170 °C verwendetes Aufschlußgefäß.

Zur Darstellung der Borophosphate wurden die Edukte auf 0.01 g genau eingewogen. Hierbei erfolgte die Einwaage der Edukte meist in der Reihenfolge Metallchlorid, B_2O_3 bzw. H_3BO_3 , Zugabe von etwa 5 ml entionisiertem Wasser, gefolgt von dem jeweiligen Diamin oder Diamin-Hydrogenphosphat und zuletzt Phosphorsäure. Anschließend wurden die Edukte unter Rühren und Erwärmen in 10–20 ml entionisiertem Wasser gelöst oder suspendiert. Die Mischungen wurden auf ein Volumen von 5–20 ml

eingengt und dabei mit zusätzlicher Phosphorsäure oder 37 % HCl der gewünschte pH-Wert eingestellt. Dabei bildeten sich meist hochviskose, klare Gele, die unmittelbar in die Autoklaven überführt und zwei Tage bis zwei Wochen im Trockenschrank bei 100–250 °C und autogenem Druck gehalten wurden. Alle Hydrothermalsynthesen wurden im sauren Bereich (pH 0–4) durchgeführt. Bei den Solvothermalreaktionen unter vorwiegend nichtwässrigen Bedingungen wurde anstelle des entionisierten Wassers Ethylenglycol ($C_2H_4(OH)_2$) als Lösungsmittel verwendet.

Nach Beendigung der Reaktionen wurden die festen Reaktionsprodukte im Vakuum abfiltriert, mehrfach mit entionisiertem Wasser gewaschen und für wenige Stunden bis einige Tage bei 60 °C getrocknet.

Die Diamin-Hydrogenphosphate wurden aus äquimolaren Mischungen des jeweiligen Diamins und Phosphorsäure hergestellt. Dazu wurden die Edukte in entionisiertem Wasser unter Rühren gelöst und ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die festen Reaktionsprodukte wurden im Vakuum abfiltriert, mit Aceton gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Phasenreinheit wurde durch Vergleich von gemessenen und aus Literaturdaten berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen überprüft.

3.2 Charakterisierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

3.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren (STOE STADI P2 und STADI MP, jeweils mit linearem ortsempfindlichen Detektor; $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung, gebogener Germanium (111) Monochromator) oder der Guinier-Technik (HUBER Image Foil Guinier Camera G670; $CoK_{\alpha 1}$ -Strahlung, gebogener Quarz (101) Monochromator bzw. $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung, gebogener Germanium (111) Monochromator) gemessen. Die in einer Achatreischale gemörserten Proben wurden entweder in Glas-Kapillaren (Außendurchmesser 0.2–0.5 mm; Wanddicke 0.1 mm) oder in Flachbett-Probenträger gefüllt. Zur Auswertung wurde ein Programm-Paket der Firma STOE [P1] verwendet. Die erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit Diffraktogrammen, die aus Strukturdaten berechnet wurden oder mit Einträgen aus der PDF Datenbank verglichen. Für die Berechnung der Pulverdiffraktogramme wurde eine *pseudo*-Voigt-Funktion mit einem Mischungsparameter $\eta = 0.5$ verwendet. Die Absorptionskoeffizienten aus den Literaturdaten bzw. aus den Einkristall-Verfeinerungen wurden mit dem bei der Pulvermessung verwendeten Kapillardurchmesser multipliziert.

Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit einer Heizvorrichtung durchgeführt, die auf dem Pulverdiffraktometer STADI MP montiert war. Die gemörserten Proben wurden in Quarzglas-Kapillaren (Außendurchmesser 0.3 mm;

Wanddicke 0.1 mm) gefüllt. Die Kapillaren wurden offen im Ofen plaziert.

3.2.2 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Geeignete Einkristalle zur Röntgenstrukturbestimmung wurden unter einem Stereomikroskop bzw. Mikroskop mit gekreuzten Polarisationsfiltern ausgewählt. Die Kristalle wurden mit Kanadabalsam oder einem Zweikomponentenkleber auf die Spitze einer ausgezogenen Glas-Kapillare (Durchmesser 0.2 mm, Wandstärke 0.01 mm) aufgeklebt. Danach wurden Drehkristallaufnahmen und Schichtaufnahmen mit der Weißenberg- (CuK_α -Strahlung, Filmtechnik) oder Präzessions- und De Jong-Boumann-Methode (MoK_α -Strahlung, Imaging Plate) angefertigt. Aus den Beugungsaufnahmen wurde eine Aussage zur Kristallqualität getroffen und die Gitterkonstanten, Bravaisgitter-Typ und Auslöschungsbedingungen bestimmt.

Die Datensammlungen erfolgten an einem Vierkreisdiffraktometer mit Szintillationszähler (SIEMENS P4), einem Vierkreisdiffraktometer mit Flächenzähler (RIGAKU AFC7 mit MERCURY CCD-Detektor), jeweils MoK_α -Strahlung, oder einem Einkreisdiffraktometer mit Flächenzähler (STOE IPDS) mit AgK_α -Strahlung. Nach der Datenreduktion und Korrektur der Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte wurden zur Raumgruppenbestimmung die systematischen Auslöschungen untersucht [P2] und anschließend mittels direkter Methoden die Vorzeichenbestimmung [P3] und die Struktur-Verfeinerung nach dem *Least-Squares*-Verfahren [P4] durchgeführt. Die Absorptionskorrekturen wurden bei Messungen mit dem Vierkreisdiffraktometer anhand von ψ -scans und im Falle des Vierkreisdiffraktometers mit CCD-Detektor auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Daten, die mit dem Imaging-Plate Diffraction System (IPDS) gemessen wurden, konnten aufgrund der geringen Kristallgröße und der härteren AgK_α -Strahlung ohne Absorptionskorrektur zur Struktur-Lösung und -Verfeinerung verwendet werden. In einigen Fällen wurden die Strukturmodelle auf zusätzlich vorhandene Symmetrieelemente mit dem Programm Platon [P5] untersucht. Allgemeine Angaben zu den Gütefaktoren der Strukturverfeinerungen befinden sich im Anhang. Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden entweder mit dem Programm Diamond [P6] oder DRAWxtl [P7] und POV-Ray [P8] erstellt.

3.2.3 Rietveld-Verfeinerung

Da die isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) nur als mikrokristalline Pulver erhalten werden konnten, wurden, um die Phasereinheit der Reaktionsprodukte und die Strukturmodelle zu überprüfen, die Kristallstrukturen anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit der Rietveld-Methode verfeinert [107, 108]. Als Strukturmodell wurden dafür die Daten aus der Einkristall-

Strukturbestimmung der isotypen Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ verwendet. In allen Fällen wurde zunächst der Untergrund der Pulverdiffraktogramme mit einer Chebyshev Polynom-Funktion und danach die Reflexprofile mit der modified Thomson-Cox-Hastings *pseudo*-Voigt-Funktion [109] angepaßt. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GSAS [P9] durchgeführt. Die thermischen Auslenkungsparameter wurden aufgrund der großen Anzahl von freien Parametern nicht verfeinert.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse

Die Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten mit Geräten des Typs PHILIPS XL 30 oder JEOL JSM-6400 mit angeschlossener EDX-Einheit. Die Proben wurden hierzu mit Hilfe elektrisch leitender Kohlenstoff-Pads auf Messing- oder Aluminium-Träger aufgebracht. Zur Untersuchung der Morphologie von Kristallen und Kristallaggregaten wurden die Proben vorher zusätzlich mit einer dünnen Schicht aus Gold besputtert oder mit einer Kohlenstoffschicht versehen. Die Beschleunigungsspannung für die EDX-Messungen betrug 15–25 kV, die Meßzeit wurde den jeweiligen Proben so angepaßt, daß eine optimale Zählrate erreicht wurde. Die semi-quantitative Bestimmung der Elemente wurde mit der ZAF-Methode durchgeführt. Bor konnte mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

3.2.5 Induktiv-gekoppelte Plasma-optische Atomemissionsspektroskopie und C-/N-/O-Analyse

Die quantitative Bestimmung der Metall-, Bor- und Phosphorgehalte wurde mit Hilfe der induktiv-gekoppelten Plasma-optischen Atomemissionsspektroskopie durchgeführt (VARIAN Vista RL, Anregung mit einem Ar-Plasma, radiale Beobachtung). Dazu wurden etwa 10–30 mg Substanz in einem HCl/HNO_3 Gemisch aufgelöst und ohne weitere Vorbereitung als Aerosol mit einem Trägergas (Ar) in das Spektrometer eingetragen. Die Kalibrierung erfolgte jeweils mit Matrix-angepaßten Standard-Lösungen.

Kohlenstoff wurde quantitativ mit einem Verbrennungs-Verfahren (LECO C200 carbon analyzer), Stickstoff und Sauerstoff mit einer Trägergas-Heißextraktions-Methode bestimmt (LECO TC-436 DR, Ofen: EF 500). Hierzu wurden jeweils etwa 10–15 mg Substanz in Zinn-Kapseln gefüllt und mit Verbrennungshilfen versetzt (Kohlenstoff-Bestimmung: Eisen und Kupfer, Stickstoff-/Sauerstoff-Bestimmung: Zinn-Pillen). In beiden Geräten wird die Probe in einem HF-Ofen quantitativ in die Gasphase überführt.

3.2.6 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Die magnetischen Suszeptibilitäten von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ und Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) wurden mit einem SQUID-Magnetometer (QUANTUM DESIGN MPMS XL 7) bestimmt. Hierzu wurden mikrokristalline Proben (Substanzmenge jeweils ca. 30 mg) in ein Duran-Glasröhrchen (Innendurchmesser: 4 mm; Wanddicke: 1 mm) eingewogen. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden im Temperaturbereich von 2–350 K und bei externen Feldern von 100 Oe bis 70 kOe gemessen. Die erhaltenen Daten wurden um den diamagnetischen Beitrag des Glasröhrchens und des vorher mit $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ experimentell bestimmten diamagnetischen Beitrags des formalen Anions ${}^3_{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ korrigiert und durch Kurvenanpassung über das Curie-Weiss-Gesetz ausgewertet.

3.2.7 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Für die Messung von Infrarot-Spektren wurden die Proben mit KBr vermischt (100–200 mg KBr : 1–2 mg Substanz; KBr: MERCK, *Uvasol* für die IR-Spektroskopie) und anschließend Preßlinge aus den Mischungen hergestellt. Die Spektren (BRUKER IFS 66v/S; Globar (MIR), KBr-Strahlenteiler, DTGS-Detektor; Programm Opus/IR 3.0.3) wurden in einer evakuierten Probenkammer im Bereich 4000–400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} in Transmissionsanordnung gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten und Spektren bereits bekannter Borophosphate.

3.2.8 Optische Reflexions-Spektroskopie

Optische Spektren von Borophosphaten wurden in diffuser Reflexion gemessen (VARIAN Cary 500, Programm Cary Win UV Scan 2.0, 1999). Hierzu wurden die Proben in einer Kugelschwingmühle mit BaSO_4 als Weißstandard etwa 90 min homogenisiert (Massen-Verhältnis Substanz : BaSO_4 1 : 10 bis 1 : 5) und in einen flachen Probenträger eingebracht. Als Referenz diente der reine Weißstandard, der vorher ebenfalls etwa 90 min in der Kugelschwingmühle gemahlen wurde. Die Daten wurden durch die Intensitätsdaten des reinen Weißstandards dividiert. Die so erhaltenen diffusen Reflektivitäten wurden anschließend in Kubelka-Munk Einheiten umgerechnet und zur qualitativen Auswertung mit Literaturdaten verglichen.

3.2.9 Thermische Analysen

Differenz-Thermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Proben wurden mit einer Differenz-Thermoanalyse-Apparatur durchgeführt (NETZSCH STA 409; Pt-Pt/Rh-Thermoelement). Alle Messungen erfolgten mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 5 °C/min in einer statischen Luft- bzw. dynamischen Sauerstoff-Atmosphäre. Dazu wurden etwa 30 mg pulverisierte Substanz in einem offenen Korund-Tiegel (Referenz: Leer-Tiegel) eingewogen. Die Auswertung erfolgte mit einem Programm der Firma NETZSCH (Proteus 4.0 beta, NETZSCH-Gerätebau 1999). Von allen Proben wurden nach der Messung Röntgen-Pulverdiffraktogramme zur Identifizierung kristalliner Zwischen- und Endprodukte beim thermischen Abbau gemessen. Kalorimetrische Messungen wurden mit einer DSC-Apparatur durchgeführt (NETZSCH DSC 204; Pt-Pt/Rh-Thermoelement). Hierzu wurden etwa 10–20 mg Substanz in ein Aluminium-Pfännchen eingewogen und anschließend mit einem Aluminium-Deckel verschlossen. Die Messungen wurden mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 10 °C/min durchgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 α -NH₄[(Zn_{1-x}Co_x)BP₂O₈] ($0 \leq x \leq 0.14$)

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwei Verbindungen mit der Summenformel NH₄[ZnBP₂O₈] hergestellt und charakterisiert werden. Beide Verbindungen weisen sehr ähnliche Kristallstrukturen auf und wurden z. T. zusammen als Reaktionsprodukt erhalten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verbindungen mit dem Präfix α (dieses Kapitel) bzw. β (Kapitel 4.2) bezeichnet.

4.1.1 Darstellung

Die Darstellung von α -NH₄[ZnBP₂O₈] erfolgte unter milden hydrothermalen Bedingungen. Hierzu wurden 2.33 g ZnO, 1.00 g B₂O₃ und 7.55 g (NH₄)₂HPO₄ (molares Verhältnis 2 : 1 : 4) in etwa 20 ml deionisiertem Wasser suspendiert und unter Rühren auf 100 °C erwärmt, 8 ml 85 % H₃PO₄ langsam zugetropft und das resultierende klare Gel (pH = 1.5) auf 14 ml eingengt. Das Gel wurde in einem Teflon-Autoklaven ($V = 20$ ml) mit einem Füllungsgrad von 70 % drei Tage bei 170 °C gehalten. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. α -NH₄[ZnBP₂O₈] wird unter diesen Bedingungen phasenrein in Form schiefwinkliger Prismen mit einer Kantenlänge bis zu 0.4 mm erhalten. Durch partielle Substitution von ZnO durch CoO konnte eine Mischkristallreihe mit der allgemeinen Formel α -NH₄[(Zn_{1-x}Co_x)BP₂O₈] ($0 \leq x \leq 0.14$) dargestellt werden. In einer typischen Reaktion wurden 1.860 g ZnO, 0.428 g CoO, 0.995 g B₂O₃ und 7.546 g (NH₄)₂HPO₄ in 15 ml deionisiertem Wasser suspendiert, unter Rühren erwärmt, langsam 10 ml 85 % H₃PO₄ zugetropft und auf 16 ml eingengt. Das blaue, trübe Gel (pH = 1.5) wurde in einem Teflon-Autoklaven ($V = 20$ ml) mit einem Füllungsgrad von 80 % drei Tage bei 165 °C gehalten. Als Reaktionsprodukt wurden blaue, schiefwinkliger Prismen mit einer Kantenlänge von maximal 0.08 mm erhalten (Abbildung 4.1.1).

Die Phasenreinheit der Produkte wurde zunächst mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie (Guinier-Technik, CoK _{α 1}-Strahlung, Quarz-Monochromator bzw. CuK _{α 1}-Strahlung, Germanium-Monochromator) überprüft (Abbildungen 4.1.2 und 4.1.3). An allen Reaktionsprodukten wurden chemische Analysen durchgeführt (ICP-AES und N-/O-Analyse). Zur weiteren Untersuchung der Zusammensetzung der Cobalt-enthaltenen Reaktionsprodukte wurden zusätzlich energiedispersive Röntgenanalysen durchgeführt. Hierzu wurden Einkristalle verschiedener Größe ausgewählt oder von mikrokristallinen Pulvern Preßlinge hergestellt. In Übereinstimmung mit den ICP-AES-Untersuchungen konnte für die mikrokristallinen Pulver ein x -Parameter von 0.06 bestimmt werden,

während der Cobalt-Gehalt bei EDX-Untersuchungen in den Einkristallen 0.14(2) (Mittelwert für sechs Einkristalle) und in einem Preßling aus ausgewählten Kristallen 0.10 betrug. Die EDX-Analyse des Einkristalls, der für die Röntgen-Einkristalluntersuchungen verwendet wurde, ergab einen x -Parameter von 0.12. Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle 4.1.1 zusammengefaßt.

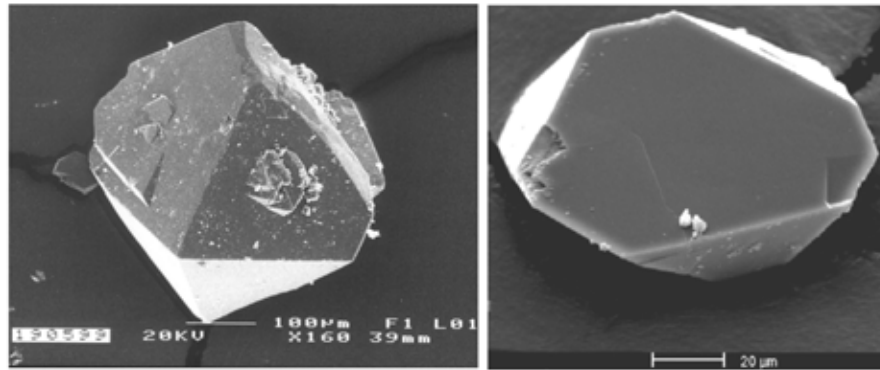


Abb. 4.1.1: Links: rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Kristalls von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$; rechts: $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{BP}_2\text{O}_8]$.

Tab. 4.1.1: $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$): Ergebnisse der chemischen Analysen (ICP-AES, N-/O-Analyse und EDX). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

	$\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$	$\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$
ICP-AES (mol. Verh. Zn:Co:B:P)	1.12(1):—:1:2.09(2)	0.95(1):0.05(1):0.96(1):1.88(1)
N-/O-Analyse (mol. Verh. N:O)	1.06(3):8.1(7)	0.96(5):7.3(3)
EDX-Analyse [†] (mol. Verh. Zn:Co)	—	0.856(2):0.14(2)
EDX-Analyse [‡] (mol. Verh. Zn:Co)	—	0.94:0.06

[†] Ausgewählte Einkristalle.

[‡] Preßling aus mikrokristallinem Pulver.

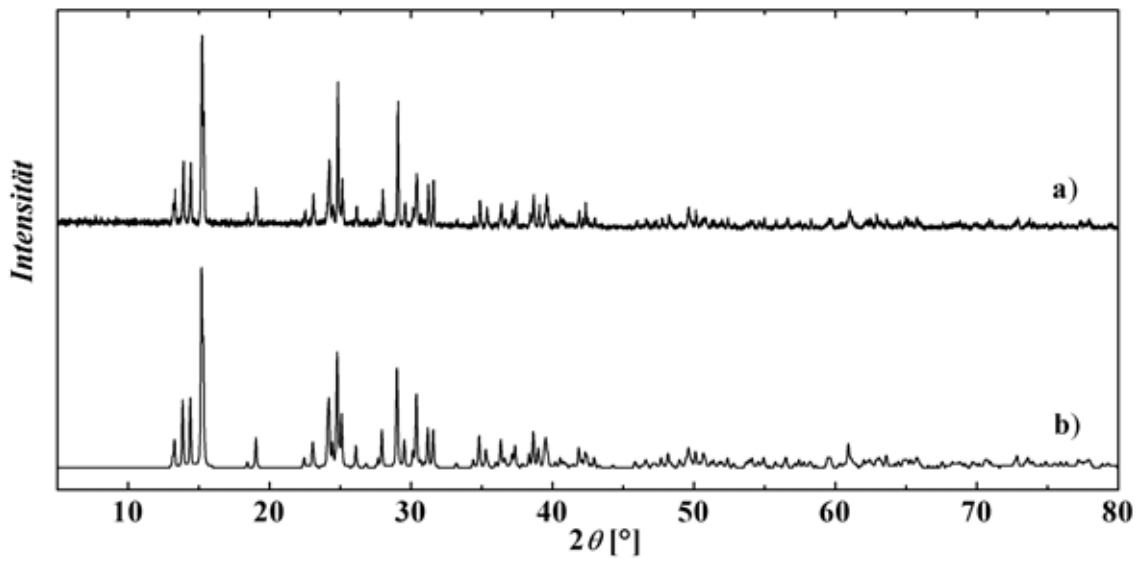


Abb. 4.1.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von α -NH₄[ZnBP₂O₈] (a) und das aus Einkristalldaten berechnete Diffraktogramm (b); CuK_{α1}-Strahlung.

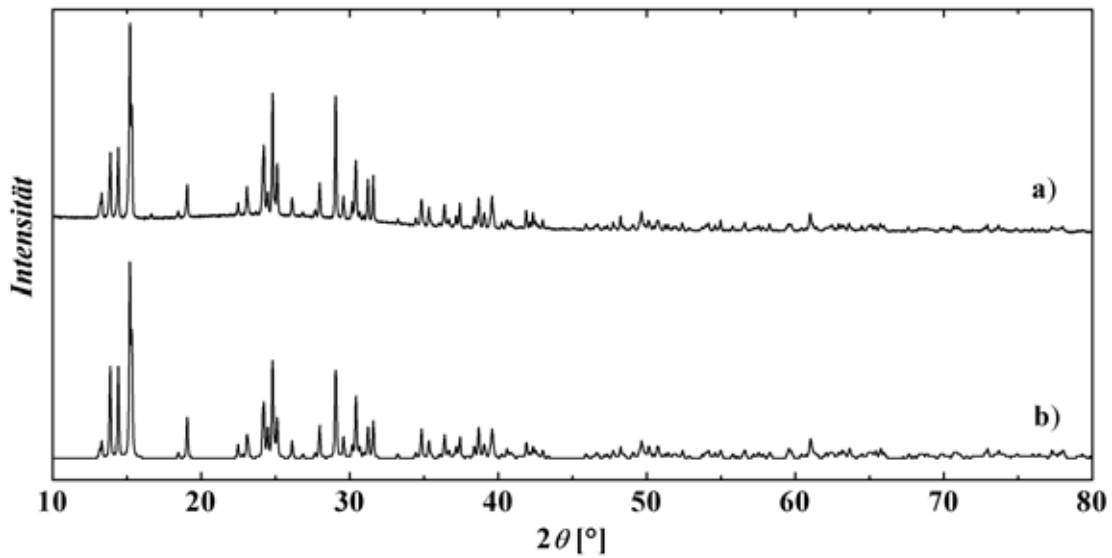


Abb. 4.1.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von α -NH₄[(Zn_{0.95}Co_{0.05})BP₂O₈] (a) und das aus Einkristalldaten von α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈] berechnete Diffraktogramm (b); CuK_{α1}-Strahlung.

4.1.2 Kristallstrukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung von α -NH₄[ZnBP₂O₈] wurde ein geeigneter Einkristall zunächst mit Hilfe von Drehkristall-Aufnahmen (CuK_α-Strahlung) ausgewählt. Die Gitterparameter wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (SIEMENS P4) aus 57 Reflexen nach dem *Least-Squares*-Verfahren bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden anschließend die Intensitäten von 4758 Reflexen im Winkelbereich $2\theta = 6.06$ – 60° bestimmt. Die Absorptionskorrektur wurde mit ψ -scans von 20 Reflexen durchgeführt ($T_{\min} = 0.890$, $T_{\max} = 0.963$).

Die Gitterparameter von α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈] wurden anhand von 2080 Reflexen mit einem Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Detektor bestimmt (RIGAKU AFC7). Die Intensitätsdaten wurden im Bereich $2\theta = 6.06$ – 58.54° bestimmt (ϕ -scan: 360° , 60° - ω -scan bei $\chi = 90^\circ$, 0.3° Schritte, mit 80 s Belichtungszeit pro Schritt, Detektorabstand = 35 mm, 2θ -offset = 10°). Aufgrund der geringen Kristallgröße wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 4.1.2 aufgeführt. Durch direkte Methoden gelang die Lösung des Vorzeichenproblems. Daraus konnten die Positionen von Zink, Phosphor und einigen Sauerstoff-Atomen bestimmt werden. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen führten zu den restlichen Lagen der *nicht*-Wasserstoff-Atome. Nach Verfeinerung der Atomlageparameter einschließlich anisotroper thermischer Auslenkungsparameter konnten die verbleibenden Wasserstoff Lageparameter bestimmt werden. Ihre Verfeinerung erfolgte dann mit Einschränkungen (N–H Abstände 86 pm, H–N–H Winkel nahe Tetraederwinkel und $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$). Nach mehreren *Least-Squares*-Zyklen (Full-Matrix-Verfeinerung) war die Differenz-Fourier-Synthese konturlos. Tabelle 4.1.3 enthält Atom- und isotrope/äquivalente thermische Auslenkungsparameter und Tabelle 4.1.4 anisotrope thermische Auslenkungsparameter. Für die Verfeinerung der Kristallstruktur von α -NH₄[(Zn_{1-x}Co_x)BP₂O₈] ($x = 0.12$) wurden die Lageparameter von Zink statistisch mit Zink und Cobalt besetzt und der Besetzungsparameter zunächst verfeinert. Da der Besetzungsparameter bei einem dreifach höheren Wert konvergierte (0.36; EDX-Analyse, Tabelle 4.1.1: 0.12), wurden er auf den Wert aus der EDX-Analyse fixiert. Tabelle 4.1.2 enthält Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten von α -NH₄[(Zn_{1-x}Co_x)BP₂O₈] ($x = 0.12$). Atomlageparameter und isotrope/äquivalente thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.1.5 und anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tabelle 4.1.6 aufgeführt.

Tab. 4.1.2: α -NH₄[ZnBP₂O₈] und α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈]: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung.

Verbindung	:	α -NH ₄ [ZnBP ₂ O ₈]	α -NH ₄ [(Zn _{0.88} Co _{0.12})BP ₂ O ₈]
Kristallsystem	:		triklin
Raumgruppe	:		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [pm, °]	:	$a = 743.7(1)$	743.19(11)
	:	$b = 761.2(1)$	759.97(5)
	:	$c = 785.0(1)$	784.02(2)
	:	$\alpha = 119.05(2)$	118.994(1)
	:	$\beta = 101.59(1)$	101.660(1)
	:	$\gamma = 103.43(1)$	103.431(1)
Volumen der Elementarzelle	:	351.18(9)	350.01(6)
VEZ [10 ⁶ pm ³]	:		
Zahl der Formeleinheiten Z	:		2
Röntgen. Dichte ρ [g/cm ³]	:	2.687	2.688
Diffraktometer	:	SIEMENS P4	RIGAKU AFC7 CCD
			MoK _{α} -Strahlung
			Graphit-Monochromator
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ [mm ⁻¹]	:	3.969	3.834
Kristallgröße [mm ³]	:	0.1 × 0.2 × 0.2	0.02 × 0.06 × 0.10
2 θ -Bereich [°]	:	6.06–60	6.06–58.54
Miller-Index-Bereich	:	$-10 \leq h \leq 10$	$-9 \leq h \leq 9$
		$-9 \leq k \leq 9$	$-9 \leq k \leq 6$
		$-11 \leq l \leq 11$	$-9 \leq l \leq 10$
Abtastmodus	:	ω -2 θ	ϕ, ω
Zahl der gemessenen Reflexe	:	4758	2732
Zahl der unabhängigen Reflexe	:	1968	1292
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$:	1892	1273
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$:	0.0315/0.0410	0.0235/0.0270
Korrekturen	:		Lorentz, Polarisation, Absorption
		(empirisch, ψ -scan)	—
Strukturlösung	:		SHELXS 97-2 [P3]
Strukturverfeinerung	:		SHELXL 97-2 [P4]
Maximale Zahl freier Parameter	:	121	127
R -Werte (Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$)	:	$R1 = 0.0224$	0.0479
		w $R2 = 0.0628$	0.0799
R -Werte (alle Daten)	:	$R1 = 0.0264$	0.0496
		w $R2 = 0.0638$	0.0804
Goodness-of-Fit (für F^2)	:	1.162	1.389
Restelektronendichte	:	0.801/–0.720	0.42/–0.53
(max./min.) [e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³]	:		

Tab. 4.1.3: α -NH₄[ZnBP₂O₈]: Atomlageparameter und isotrope (U_{iso}) bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} [pm²·10⁴]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Zn	2 i	0.19425(3)	0.29590(3)	0.74170(3)	0.01644(7)
B	2 i	0.3003(3)	0.0779(3)	0.0734(3)	0.0144(3)
P1	2 i	0.03339(7)	0.11359(8)	0.27534(7)	0.01368(10)
P2	2 i	0.45319(7)	0.78103(7)	0.08724(7)	0.01392(10)
O1	2 i	0.0184(2)	0.9000(2)	0.2476(2)	0.0208(3)
O2	2 i	0.0783(2)	0.2990(2)	0.4979(2)	0.0198(3)
O3	2 i	0.2021(2)	0.1931(2)	0.2091(2)	0.0178(3)
O4	2 i	0.4033(2)	0.1818(3)	0.7199(2)	0.0213(3)
O5	2 i	0.4471(2)	0.2484(2)	0.0767(2)	0.0176(3)
O6	2 i	0.5903(2)	0.0088(2)	0.8304(2)	0.0165(2)
O7	2 i	0.7357(2)	0.4166(2)	0.0160(2)	0.0209(3)
O8	2 i	0.8378(2)	0.0972(2)	0.1396(2)	0.0181(3)
N	2 i	0.2704(4)	0.6598(4)	0.4070(4)	0.0365(5)
H1	2 i	0.183(4)	0.659(5)	0.463(4)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$
H2	2 i	0.296(4)	0.544(4)	0.387(4)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$
H3	2 i	0.228(4)	0.641(5)	0.295(3)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$
H4	2 i	0.378(3)	0.763(4)	0.493(4)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$

Tab. 4.1.4: α -NH₄[ZnBP₂O₈]: anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [pm²·10⁴]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	0.01615(11)	0.01655(12)	0.01578(11)	0.00894(9)	0.00481(8)	0.00613(9)
B	0.0129(8)	0.0154(8)	0.0147(8)	0.0078(7)	0.0059(6)	0.0061(7)
P1	0.01297(19)	0.0151(2)	0.01290(19)	0.00749(16)	0.00518(15)	0.00580(16)
P2	0.0141(2)	0.0144(2)	0.0149(2)	0.00872(17)	0.00613(16)	0.00613(16)
O1	0.0189(6)	0.0198(6)	0.0283(7)	0.0158(6)	0.0102(5)	0.0081(5)
O2	0.0238(7)	0.0220(7)	0.0126(6)	0.0080(5)	0.0064(5)	0.0115(6)
O3	0.0182(6)	0.0168(6)	0.0230(6)	0.0113(5)	0.0132(5)	0.0086(5)
O4	0.0226(7)	0.0279(7)	0.0203(6)	0.0157(6)	0.0084(5)	0.0151(6)
O5	0.0182(6)	0.0163(6)	0.0189(6)	0.0091(5)	0.0104(5)	0.0062(5)
O6	0.0175(6)	0.0164(6)	0.0154(6)	0.0083(5)	0.0048(5)	0.0086(5)
O7	0.0203(6)	0.0156(6)	0.0223(6)	0.0080(5)	0.0105(5)	0.0037(5)
O8	0.0155(6)	0.0183(6)	0.0161(6)	0.0076(5)	0.0024(5)	0.0068(5)

Tab. 4.1.5: α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈]: Atomlageparameter und isotrope (U_{iso}) bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Zn, Co	2 i	0.30563(9)	0.20424(10)	0.75852(9)	0.01224(18)
B	2 i	0.2004(8)	0.4237(9)	0.4293(9)	0.0120(11)
P1	2 i	0.04687(18)	-0.2814(2)	0.4122(2)	0.0108(3)
P2	2 i	0.53379(18)	0.6141(2)	0.7755(2)	0.0105(3)
O1	2 i	0.3376(5)	0.5976(5)	0.6397(5)	0.0131(7)
O2	2 i	0.5795(5)	0.8001(6)	0.9976(5)	0.0158(8)
O3	2 i	0.0907(5)	-0.4912(5)	0.3305(5)	0.0128(7)
O4	2 i	0.7015(5)	0.6930(5)	0.7090(5)	0.0135(7)
O5	2 i	0.2358(5)	-0.0830(5)	0.5155(5)	0.0154(8)
O6	2 i	-0.0523(5)	-0.2511(5)	0.5761(5)	0.0139(7)
O7	2 i	0.5185(5)	0.4007(6)	0.7486(6)	0.0161(8)
O8	2 i	-0.0962(5)	-0.3183(6)	0.2192(6)	0.0163(8)
N	2 i	0.2304(8)	0.8394(9)	1.0923(8)	0.0317(13)
H1	2 i	0.261(7)	0.815(8)	1.185(6)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$
H2	2 i	0.124(5)	0.743(7)	0.992(6)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$
H3	2 i	0.325(6)	0.847(8)	1.045(7)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$
H4	2 i	0.220(7)	0.963(6)	1.146(7)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$

Tab. 4.1.6: α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈]: anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn, Co	0.0124(3)	0.0124(3)	0.0116(3)	0.0069(3)	0.0035(3)	0.0048(2)
B	0.011(3)	0.015(3)	0.015(3)	0.010(2)	0.008(3)	0.008(2)
P1	0.0107(6)	0.0110(6)	0.0119(7)	0.0069(6)	0.0046(6)	0.0046(5)
P2	0.0094(6)	0.0118(6)	0.0105(7)	0.0062(5)	0.0038(5)	0.0043(5)
O1	0.0100(17)	0.0135(17)	0.0115(19)	0.0060(15)	-0.0006(15)	0.0038(14)
O2	0.0196(19)	0.0196(19)	0.0100(19)	0.0081(16)	0.0054(16)	0.0106(16)
O3	0.0144(17)	0.0129(17)	0.0098(18)	0.0052(15)	0.0028(15)	0.0069(15)
O4	0.0144(18)	0.0115(17)	0.018(2)	0.0079(16)	0.0105(16)	0.0073(15)
O5	0.0164(18)	0.0111(17)	0.017(2)	0.0058(16)	0.0101(16)	0.0035(15)
O6	0.0141(17)	0.0119(17)	0.016(2)	0.0077(16)	0.0081(16)	0.0038(15)
O7	0.0140(18)	0.0138(18)	0.023(2)	0.0117(17)	0.0079(17)	0.0053(15)
O8	0.0179(19)	0.0224(19)	0.016(2)	0.0136(17)	0.0060(17)	0.0124(16)

4.1.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{BP}_2\text{O}_8]$ enthalten ein $\infty^3\{[\text{M}^{\text{II}}\text{BP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ Gerüst anion aus eckenverknüpften Borat-, Phosphat- und Zinkat- bzw. Cobaltat-Tetraedern. Die Kristallstrukturen werden durch Tetraeder-Vierer-Ringe als charakteristische Baueinheiten (*secondary building units*, SBU [110]) aufgebaut. Drei verschiedene Tetraeder-Vierer-Ringe, $\subset\text{M}^{\text{II}}\text{-P-M}^{\text{II}}\text{-P}\supset$, $\subset\text{P-B-P-B}\supset$ und $\subset\text{M}^{\text{II}}\text{-P-B-P}\supset$, jeweils mit der Konformation UUDD^1 treten in geordneter Weise auf (Abbildung 4.1.4 rechts). Die Verknüpfung der Tetraeder-Vierer-Ringe führt in einem ersten formalen Schritt zu 4.8^2 -Netzen², deren dreidimensionale Verknüpfung das Gerüst anion ergibt. Die Zentren der Tetraeder-Vierer-Ringe $\subset\text{M}^{\text{II}}\text{-P-M}^{\text{II}}\text{-P}\supset$, $\subset\text{P-B-P-B}\supset$ sind nahezu planar angeordnet und am Aufbau der 4.8^2 -Netze beteiligt. Die Vierer-Ringe mit drei verschiedenen Tetraederzentren $\subset\text{M}^{\text{II}}\text{-P-B-P}\supset$ resultieren aus der Verknüpfung der 4.8^2 -Netze senkrecht [101] mit einer Stapelfolge $ABAB$ und weisen einen stark vom idealen Torsions-Winkel abweichenden Wert von 50° auf. Die Netze mit dem Symbol B ergeben sich durch eine Translation der Netze A senkrecht [101] (Abbildung 4.1.5). Direkte Verknüpfungen von Zinkat- und Borat-Tetraedern treten nicht auf. Als weiteres charakteristisches Bauelement ergeben sich entlang [101] verlaufende doppel-kurbelwellenartige Vierer-Ring-Bänder (Abbildung 4.1.4 links).

Die Gerüst-Topologie der beiden isotypen Verbindungen entspricht der des Zeolith-Minerals Gismondin ($\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, *IZA-Code GIS*) [110], wobei in $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) allerdings die Tetraederzentren M^{II} , B und P geordnet vorliegen (Abbildung 4.1.6). Die Kristallstrukturen weisen Kanäle auf, die entlang [101] und [110] verlaufen, sich dreidimensional durchdringen und von Tetraeder-Achter-Ringen begrenzt werden (Abbildung 4.1.7). In der Kristallstruktur treten vier unterschiedliche Tetraeder-Achter-Ringe auf, mit minimalen/maximalen Öffnungen (kristallographische Abstände $\text{O}\cdots\text{O}$) von 351/896 pm ($\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$) bzw. 349/886 pm ($\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{BP}_2\text{O}_8]$) (Abbildung 4.1.8).

Die Ammonium-Ionen sind in Hohlräumen („Gismondin-Käfig“) durch vier Wasserstoff-Brücken (Abstandsintervall $\text{N}\cdots\text{O}_{(\text{Gerüst})}$: 288–307 pm für beide Verbindungen) fixiert. Die Hohlräume bestehen aus vier Achter-Ringen und zwei kurzen Stücken der doppel-kurbelwellenartigen Vierer-Ring-Bänder aus jeweils drei Vierer-Ringen (Abbildung 4.1.9).

¹Konformation bezüglich der Ausrichtung der Tetraederspitzen, UUDD : up-up-down-down

²Schläfli-Symbolik [111]

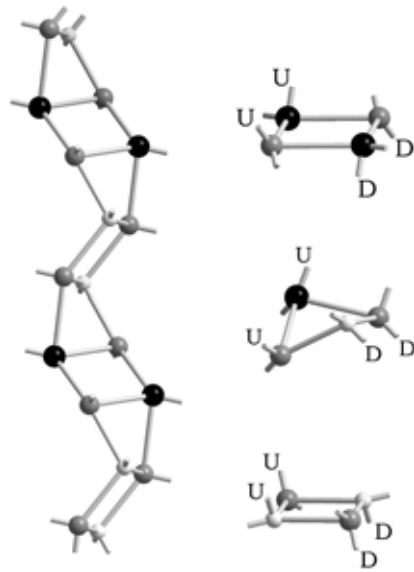


Abb. 4.1.4: Topologie, Konformation und Verknüpfung der Tetraeder-Vierer-Ringe in der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$). Die Darstellung zeigt nur die Zentren der tetraedrischen Baueinheiten. Links: Doppel-kurbelwellenartiges Band aus Tetraeder-Vierer-Ringen; rechts: Vierer-Ringe mit UUUDD-Konformation. Schwarze Kugeln: M^{II} , graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor.

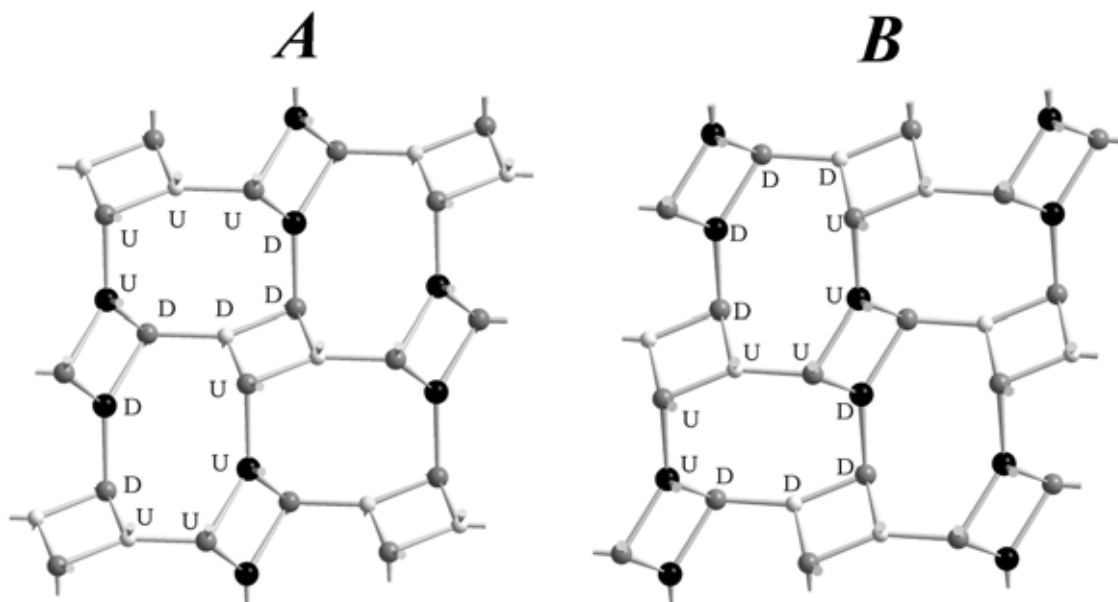


Abb. 4.1.5: 4.8^2 -Netze in der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$). Schwarze Kugeln: M^{II} , graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor. Die Buchstaben A und B stehen für die Stapelfolge der Netze.

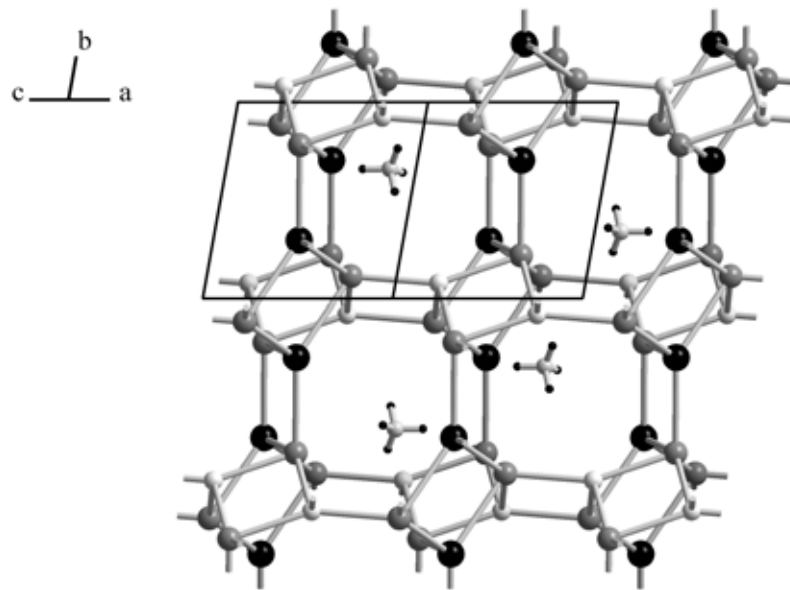


Abb. 4.1.6: Gerüst-Topologie (Verknüpfung der Tetraeder-Zentren) in der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) mit Blick entlang [101]. Große schwarze Kugeln: M^{II} , graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor, kleine hellgraue Kugeln: Stickstoff, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

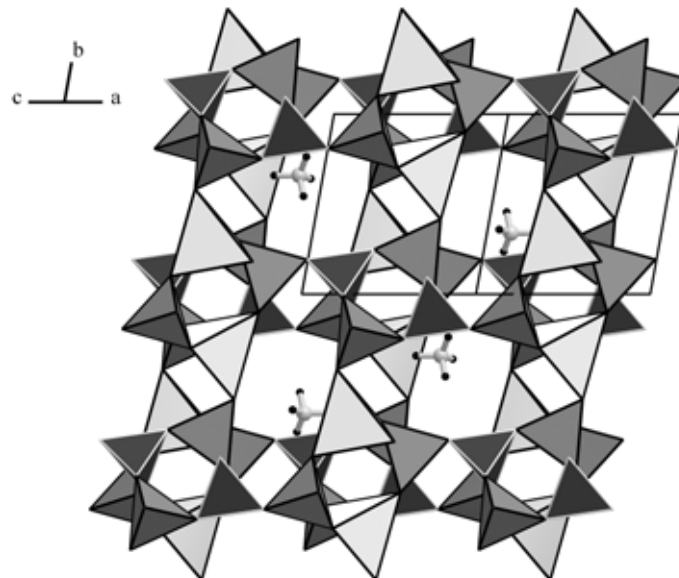


Abb. 4.1.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) in Polyeder-Darstellung mit Blick entlang [101]. Hellgrau: $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ -Tetraeder, dunkelgrau mit weißen Kanten: BO_4 -Tetraeder, grau: PO_4 -Tetraeder, hellgraue Kugeln: Stickstoff, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

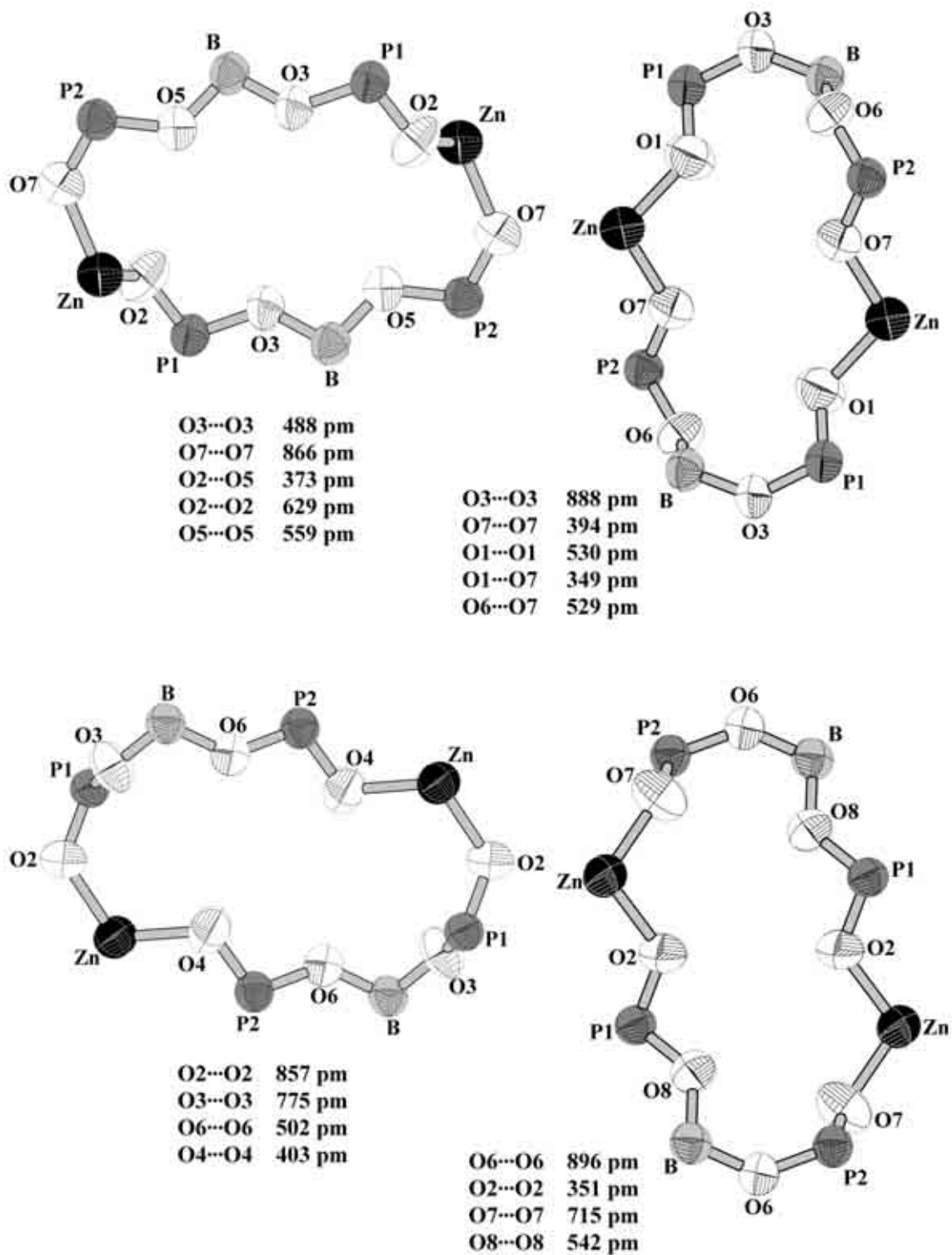


Abb. 4.1.8: Elliptische Tetraeder-Achter-Ringe in der Kristallstruktur von α -NH₄[ZnBP₂O₈]. In der Abbildung sind die Ring-Glieder als Schwingungsellipsoide dargestellt (99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Oben: Blick entlang [101], unten: Blick entlang [110].

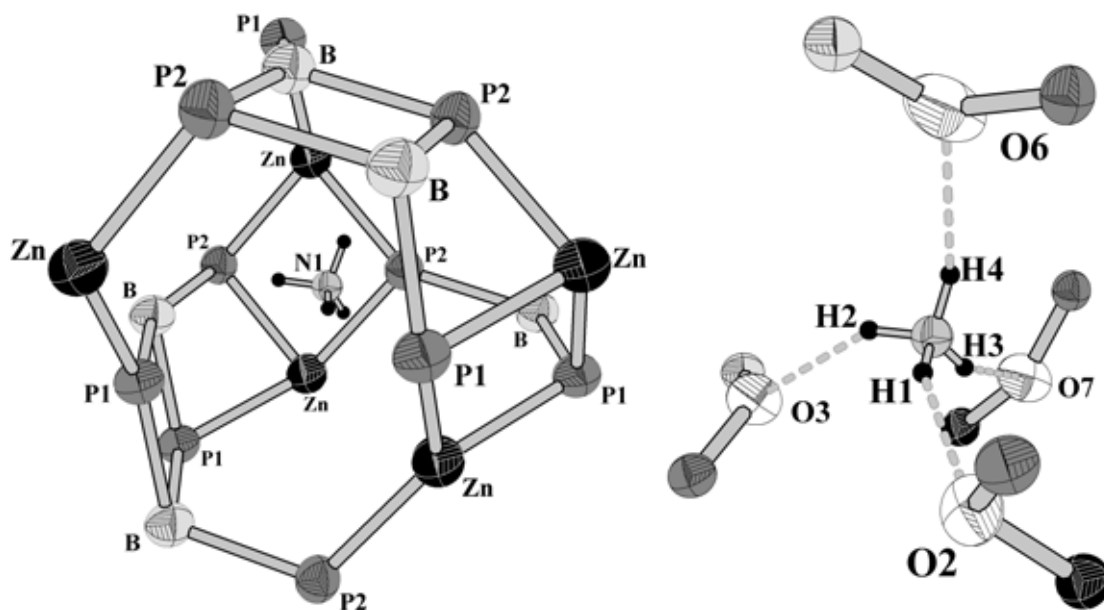


Abb. 4.1.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Links: „Gismondin-Käfig“ mit einem Ammonium-Ion in perspektivischer Darstellung. Rechts: Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium-Ion und Sauerstoff-Funktionen des Gerüsts innerhalb eines „Gismondin-Käfigs“ (Schwingeellipsoide mit jeweils 99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die B–O Abstände und O–B–O Winkel liegen mit Werten zwischen 146.2–147.5 ($\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$) und 144.5–148.0 pm ($\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{BP}_2\text{O}_8]$) bzw. 104.7–113.1 und 104.3–113.3° im Bereich entsprechender Werte in bereits bekannten Borophosphaten ($\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [97]: B–O 146.6–147.4 pm, O–B–O 102.6–113.5°; $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103]: 145.2–147.1 pm, O–B–O 103.1–113.8°). Gleiches gilt für die P–O Abstände und O–P–O Winkel, die mit 150.5–156.1 und 150.4–156.0 pm bzw. 104.6–115.0 und 104.7–115.1° vergleichbar mit Literaturdaten anderer Borophosphate sind ($\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [97]: P–O 150.4–157.0 pm, O–P–O 105.8–115.4°; $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103]: 150.9–154.4 pm, O–P–O 101.6–112.9°). Die Winkel um verbrückende Sauerstoff-Funktionen B–O–P variieren zwischen 127.8–135.4 bzw. 127.1–134.9° ($\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103]: B–O–P 131.5–141.2°). Die interatomaren Zn–O (192.6–195.2 pm) bzw. (Zn,Co)–O Abstände (192.5–195.0 pm) und die Winkel im Bereich 106.4–116.9° bzw. 106.3–116.9° zeigen typische Werte für tetraedrisch koordiniertes Zn^{II} und Co^{II} ($(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ [112]: Zn–O 194.0–196.4 pm, O–Zn–O 104.9–115.9°; $\text{NH}_4[\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]$ ($x \approx 0.12$) [113]: (Zn,Co)–O 189.7–201.4 pm, O–(Zn,Co)–O 99.4–118.9°). Die Bindungswinkel P–O–Zn und P–O–(Zn, Co) betragen 120.4–128.3° und 120.1–128.2° ($\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103]: 119.6–137.5°). Die Abstände und Winkel sind in den Tabellen 4.1.7 und 4.1.8 zusammengestellt.

Die Netzwerkdichten (framework density (FD) [110], Zahl der Tetraeder-Zentren pro 1000 Å³) betragen für α -NH₄[ZnBP₂O₈] 22.78 und für α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈] 22.86 und sind somit vergleichbar mit der von Cristobalit (23.0) [114].

Tab. 4.1.7: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für α -NH₄[ZnBP₂O₈] (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle(n)).

Zn-	O7	192.56(15)	O7-Zn-O4	116.86(7)	O7-Zn-O1	106.36(7)
	O4	194.68(15)	O7-Zn-O2	106.42(7)	O4-Zn-O1	107.25(7)
	O2	194.86(14)	O4-Zn-O2	112.54(6)	O2-Zn-O1	106.84(7)
	O1	195.23(15)				
P1-	O1	150.50(15)	O2-P1-O3	106.11(9)		
	O2	151.94(15)	O1-P1-O8	112.49(8)		
	O3	155.75(14)	O2-P1-O8	105.13(8)		
	O8	155.90(14)	O3-P1-O8	106.92(8)		
			O1-P1-O2	115.03(9)		
			O1-P1-O3	110.60(8)		
P2-	O7	150.68(15)			O7-P2-O4	112.30(9)
	O4	151.83(15)			O7-P2-O6	110.97(8)
	O6	154.97(14)			O4-P2-O6	104.63(8)
	O5	156.09(14)			O7-P2-O5	108.52(8)
					O4-P2-O5	110.26(8)
					O6-P2-O5	110.13(8)
B-	O8	146.2(2)	O8-B-O3	113.14(15)	B-O3-P1	132.12(13)
	O3	146.3(2)	O8-B-O6	110.23(15)	B-O5-P2	127.82(12)
	O6	146.8(2)	O3-B-O6	108.77(15)	B-O6-P2	135.37(12)
	O5	147.5(2)	O8-B-O5	111.87(15)	B-O8-P1	129.92(13)
			O3-B-O5	104.66(15)	P1-O1-Zn	127.47(9)
			O6-B-O5	107.89(15)	P1-O2-Zn	122.58(9)
					P2-O4-Zn	120.36(9)
					P2-O7-Zn	128.25(9)
N-	H1	86(2)	H1-N-H2	103.0(18)		
	H2	89(2)	H1-N-H3	112.3(19)		
	H3	80(2)	H2-N-H3	107.6(19)		
	H4	83(2)	H1-N-H4	111.0(19)		
			H2-N-H4	103.3(18)		
			H3-N-H4	118(2)		
Wasserstoff-Brücken						
N...O6		301 pm	∠ N-H1...O6			147°
N...O1		307 pm	∠ N-H2...O1			125°
N...O5		288 pm	∠ N-H3...O5			139°
N...O4		296 pm	∠ N-H4...O4			155°

Tab. 4.1.8: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈].

Zn, Co–	O5	192.5(3)	O5–Zn, Co–O8	116.91(16)	O5–Zn, Co–O7	106.29(14)
	O8	194.8(3)	O5–Zn, Co–O2	106.45(15)	O8–Zn, Co–O7	107.37(15)
	O2	195.0(3)	O8–Zn, Co–O2	112.23(15)	O2–Zn, Co–O7	107.04(15)
	O7	195.0(3)				
P1–	O5	150.8(4)	O5–P1–O8	112.1(2)		
	O8	151.6(4)	O5–P1–O3	111.02(19)		
	O3	154.8(3)	O8–P1–O3	104.7(2)		
	O6	155.6(3)	O5–P1–O6	108.3(2)		
			O8–P1–O6	110.4(2)		
			O3–P1–O6	110.31(19)		
P2–	O7	150.4(4)			O7–P2–O2	115.1(2)
	O2	151.5(4)			O7–P2–O4	110.74(19)
	O4	155.1(3)			O2–P2–O4	106.0(2)
	O1	156.0(3)			O7–P2–O1	112.4(2)
				O2–P2–O1	105.1(2)	
				O4–P2–O1	106.95(19)	
B–	O1	144.5(7)	O1–B–O3	110.6(4)	B–O3–P1	134.9(3)
	O3	146.8(6)	O1–B–O4	113.3(4)	B–O4–P2	132.2(3)
	O4	147.7(6)	O3–B–O4	107.8(4)	B–O6–P1	127.1(3)
	O6	148.0(6)	O1–B–O6	112.7(4)	B–O1–P2	129.9(3)
		O3–B–O6	107.7(4)	P1–O8–Zn, Co	120.1(2)	
		O4–B–O6	104.3(4)	P1–O5–Zn, Co	128.2(2)	
				P2–O7–Zn, Co	127.7(2)	
				P2–O2–Zn, Co	122.4(2)	
N–	H1	83(3)	H1–N–H2	113(2)		
	H2	84(3)	H1–N–H3	109(2)		
	H3	87(3)	H2–N–H3	109(2)		
	H4	86(3)	H1–N–H4	110(2)		
			H2–N–H4	109(2)		
			H3–N–H4	107(2)		
Wasserstoff-Brücken						
N···O5	307 pm			∠ N–H1···O5	140°	
N···O3	301 pm			∠ N–H2···O3	161°	
N···O2	288 pm			∠ N–H3···O2	155°	
N···O4	296 pm			∠ N–H4···O4	160°	

4.1.4 Magnetische Suszeptibilität

Die magnetischen Eigenschaften von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ wurden im Temperaturbereich 2–350 K bei einem externen Magnetfeld von 10 kOe bestimmt. Der diamagnetische Anteil χ_0 des $\infty^3\{[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ Anions wurde zuvor experimentell aus den Daten von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ bestimmt und zur Korrektur der Daten der Cobalt-substituierten Verbindung verwendet. Die Analyse der Suszeptibilitätsdaten von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ zeigt im gesamten gemessenen Temperaturbereich ein Curie-Weiss-Verhalten mit einer Curie-Temperatur $\theta_P = -2$ K und einem effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} = 4.44 \mu_B/\text{Co-Atom}$, das typisch ist für high-spin Co^{II} in tetraedrischer Koordination (4.2–4.7 $\mu_B/\text{Co-Atom}$ [115]). Die Anpassung der Daten an das Curie-Weiss-Gesetz wurden im Temperaturbereich 20–320 K vorgenommen.

4.1.5 Optische- und Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Das FTIR-Spektrum von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (KBr-Preßling; 1 mg Substanz : 100 mg KBr) wurde im Wellenzahlenbereich $\tilde{\nu} = 4000\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ gemessen (Abbildung 4.1.10). Da aufgrund der niedrigen Symmetrie der Kristallstruktur eine Simulation des Spektrums nicht möglich war, und sich die typischen Schwingungsfrequenzen von isolierten P–O- und B–O-Schwingungen überschneiden, wurden nur die N–H-Schwingungen im Bereich $3300\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet [116]. Diese Daten sind in Tabelle 4.1.9 zusammengefaßt.

Ein in diffuser Reflexion gemessenes optisches Spektrum von der Cobalt-substituierten Verbindung $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$, das die tetraedrische Koordination von Co^{II} bestätigt, ist in Abbildung 4.1.11 dargestellt. Es zeigt eine Absorptionsbande, die in drei Maxima aufgespalten ist. Die Lagen der Maxima sind in Tabelle 4.1.10 zusammengestellt und mit den Daten von $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0.5}[\text{CoPO}_4]$ [117] verglichen. Die Lage der Absorptionsbande und ihre Aufspaltung in drei Maxima ist typisch für verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff koordinierte (high-spin) Co^{II} Ionen und entspricht einem tetraedrischen ν_3 Übergang ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \longrightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ [118, 119]. Der Schwerpunkt der aufgespaltenen Absorptionsbande in $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ liegt bei $\approx 587 \text{ nm}$.

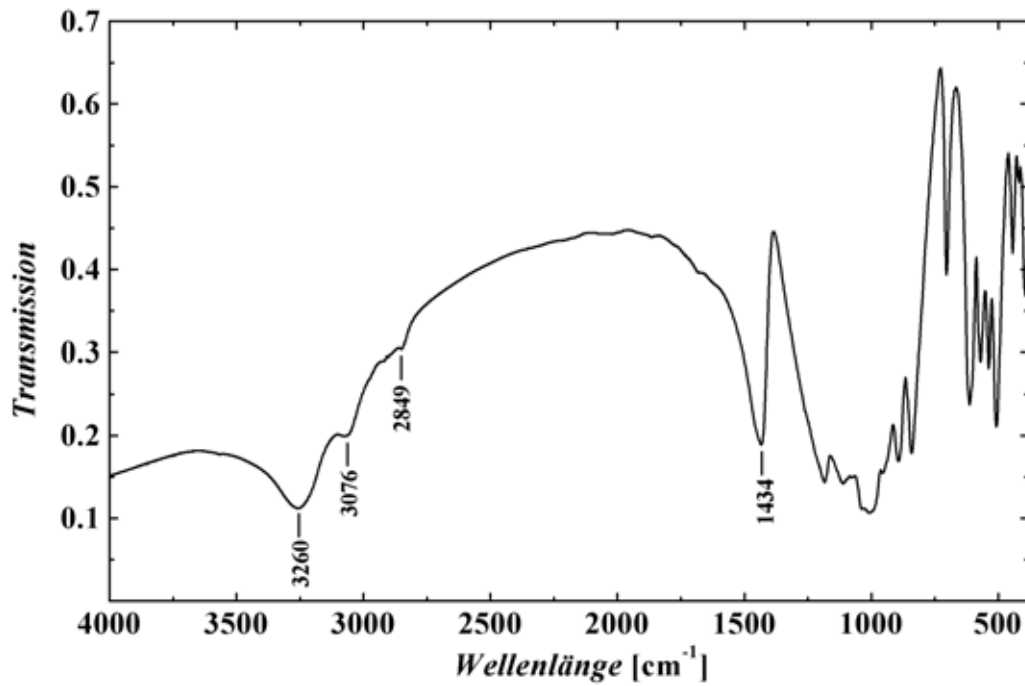


Abb. 4.1.10: FTIR-Spektrum von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$.

Tab. 4.1.9: Daten zu den FTIR-Spektren von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$.

Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Intensität [†] , Bandenform [‡]	Zuordnung [116]
$\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$		
3260	m, br	ν_3 (N-H)
3076	w, sr	ν_1 (N-H)
2849	w, sr	$2\nu_4$ (N-H)
1434	s, sp	ν_4 (N-H)
$\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$		
3246	m, br	ν_3 (N-H)
3074	m, br	ν_1 (N-H)
2843	w, sr	$2\nu_4$ (N-H)
1430	s, sp	ν_4 (N-H)

[†]vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak

[‡]br = broad, sp = sharp, sr = shoulder

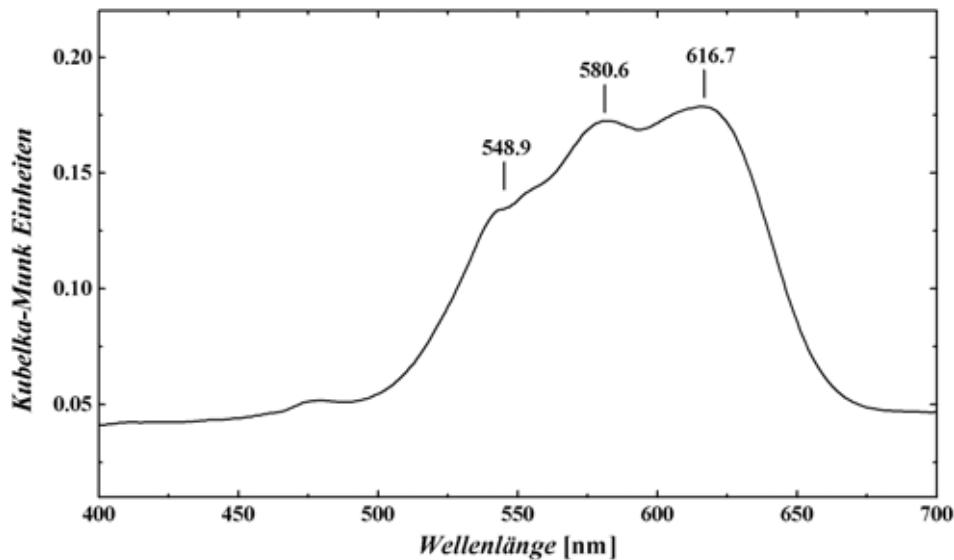


Abb. 4.1.11: Optisches Spektrum von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$; Messung in diffuser Reflexion, Auftragung in Kubelka-Munk Einheiten (Kubelka-Munk Funktion: $F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$; R_∞ = diffuse Reflektivität).

Tab. 4.1.10: Daten zum optischen Spektrum von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$.

Wellenlänge λ [nm]		Zuordnung [118, 119]
$\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$	$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0.5}[\text{CoPO}_4]$	
548.9	548.7	ν_3
580.6	589.6	"
616.7	634.5	"

4.1.6 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ wurde mit Differenz-Thermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und dynamischer Differenz Kalorimetrie (DSC) untersucht. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug bei den DTA-TG-Messungen jeweils $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, alle Messungen wurden unter statischer Luftatmosphäre in offenen Korund-Tiegeln mit einem Leer-Tiegel als Referenz bis zu einer Maximaltemperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Aufheizkurve für $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ ist in Abbildung 4.1.12 dargestellt. Beide Verbindungen zeigen im gemessenen Temperaturbereich mehrere endotherme Effekte ($\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$: 565 , 619 und $928\text{ }^\circ\text{C}$; $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$: 548 , 587 , 610 und $943\text{ }^\circ\text{C}$; Peaktemperaturen, weitere exotherme Effekte in den Abkühlkurven bei 882 , 852 und $797\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. 913 und $883\text{ }^\circ\text{C}$). Der scharfe endotherme Peak bei $928\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$;

α -NH₄[(Zn_{0.95}Co_{0.05})BP₂O₈]: 943 °C) entspricht einem Schmelzvorgang. Die TG-Kurven beider Verbindungen zeigen einen zweistufigen Massenverlust im Temperaturbereich 520–620 °C von 9.0 % (1. Stufe: 7.2 %, 2. Stufe: 1.8 %; berechnet für den Verlust von NH₃ und 1/2 H₂O pro Formeleinheit: 9.47 % für die reine Zinkverbindung) und 10.01 % (berechnet: 9.17 % für α -NH₄[(Zn_{0.95}Co_{0.05})BP₂O₈]). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der abgekühlten Proben zeigen beide das Reflexmuster von α -BPO₄ [3] und α -Zn₂P₂O₇ [120] (Abbildung 4.1.13).

Das thermische Verhalten von α -NH₄[ZnBP₂O₈], speziell im Bereich der 1. Stufe in der TG-Kurve, wurde weiterhin mit temperaturabhängigen Röntgen-Pulvermessungen untersucht. Die Messungen sollten darüber Aufschluß geben, ob α -NH₄[ZnBP₂O₈] zumindest partiell calciniert werden kann. Hierzu wurde eine Menge von wenigen mg der gepulverten Probe in eine Quarzglas-Kapillare (Außendurchmesser: 0.2 mm) gefüllt und in einen Ofen, der auf einem Pulverdiffraktometer (STOE STADI MP, CuK _{α 1}-Strahlung, gekrümmter Ge(111)-Monochromator) montiert war, eingebracht. Die Messungen wurden bis zu einer maximalen Temperatur von 960 °C durchgeführt. Im Bereich 400–570 °C (1. Stufe in der TG-Kurve) wurden 10 °C Schritte gewählt, danach größere Schritte zwischen 50 und 250 °C. Für die Messungen wurde die gewünschte Temperatur eingestellt, fünf Minuten gewartet und danach jeweils 30 min gemessen. Das aus diesen Messungen ermittelte thermische Verhalten ist in Abbildung 4.1.14 schematisch zusammengefaßt. Demnach ändern sich die Abmessungen der Elementarzelle³ der bei Zimmertemperatur bestimmten Struktur von α -NH₄[ZnBP₂O₈] bei Erhitzen über 400 °C stark anisotrop (Tabelle 4.1.11). Bei einer Temperatur von 520 °C werden die Reflexlagen von α -NH₄[ZnBP₂O₈], α -BPO₄ [3] und γ -Zn₂P₂O₇ [121] nebeneinander beobachtet, ab 530 °C ausschließlich die Reflexlagen von α -BPO₄ und γ -Zn₂P₂O₇. Bei etwa 900 °C wandelt sich γ -Zn₂P₂O₇ in β -Zn₂P₂O₇ [121] um, bei 960 °C, korrespondierend mit dem scharfen endothermen Effekt in der DTA-Aufheiz-Kurve, findet ein Schmelzvorgang statt, der nur noch den (101)-Reflex von α -BPO₄ im Röntgen-Pulverdiffraktogramm erkennen läßt. Beim Abkühlen kristallisieren α -BPO₄ und β -Zn₂P₂O₇ aus der Schmelze aus (Abbildung 4.1.15). Die gleiche Abfolge von verschiedenen Modifikationen von Zn₂P₂O₇ wurde bei der thermischen Zersetzung von NH₄ZnPO₄ beobachtet [121]. Die Übergangstemperatur der Kristallstruktur von α -NH₄[ZnBP₂O₈] in die „Hochtemperatur“-Struktur α' -NH₄[ZnBP₂O₈] wurde mittels DSC-Messung (verschlossene Aluminium-Pfanne, 10 °C/min Aufheizgeschwindigkeit) auf 195.7 °C (Abbildung 4.1.16: Peaktemperatur, onset: 182.2 °C, endothermer Effekt, $\Delta H = 1.8$ kJ/mol) bestimmt. Die sich daran anschließende Abkühlmessung zeigte in diesem Temperaturbereich (50–220 °C) keinen scharfen thermischen Effekt. Ein zweite Messung der gleichen Probe zeigt einen deutlich verbreiteten endothermen Peak in der Aufheizkurve mit gleicher Onset-Temperatur. Als strukturelle Ursache für diesen ther-

³Die Zellverfeinerung wurde mit dem ITO-Algorithmus [P1] aus 37 Reflexen durchgeführt.

mischen Effekt kann eine Änderung von interatomaren Winkeln im anionischen Gerüst in Betracht gezogen werden.

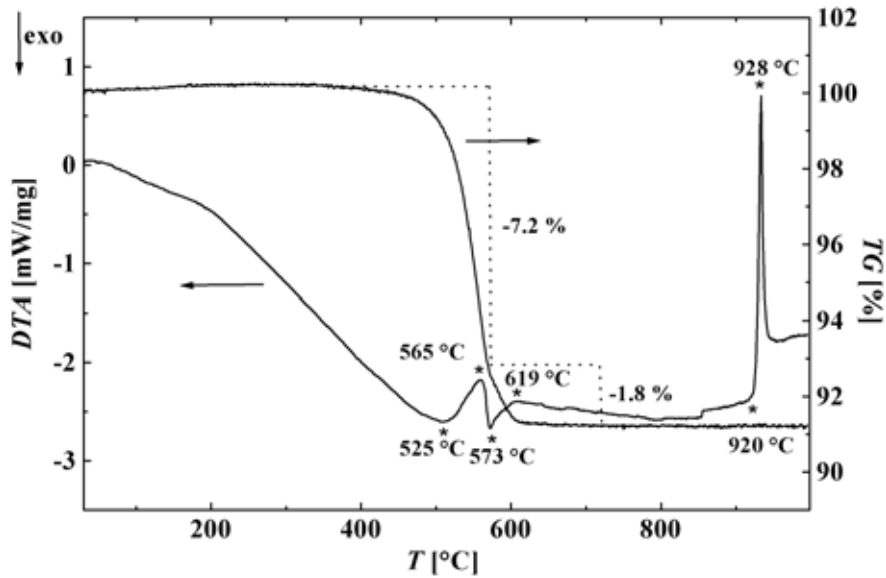


Abb. 4.1.12: DTA-TG Diagramm (Aufheizkurve) von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Onset- und Peaktemperaturen in der DTA-Kurve sind mit Sternen gekennzeichnet. Der Effekt bei 573°C wird als Onset interpretiert, da bei dieser Temperatur die zweite Stufe in der TG-Kurve beginnt.

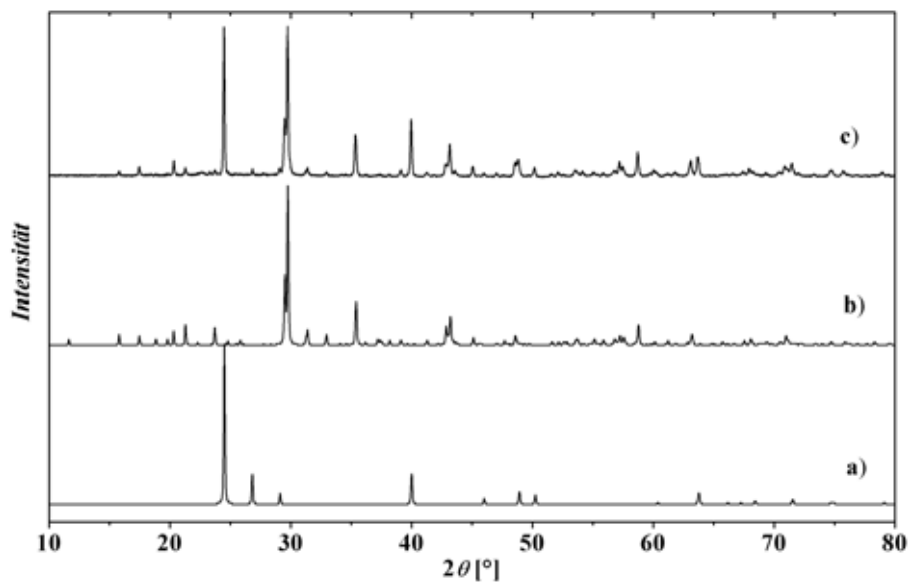


Abb. 4.1.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der nach dem Aufheizen von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ auf 1000°C erhaltenen Probe (c), verglichen mit den berechneten Diffraktogrammen von $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120] (b) und $\alpha\text{-BPO}_4$ [3] (a); $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

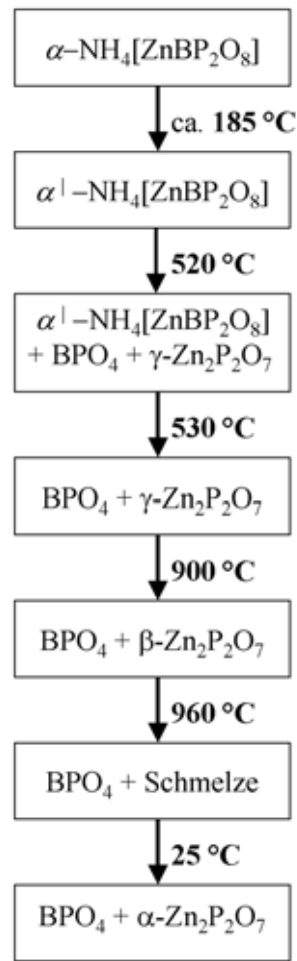


Abb. 4.1.14: Schematische Darstellung des thermischen Abbaus von α -NH₄[ZnBP₂O₈], die angegebenen Temperaturen wurden aus temperaturabhängigen Röntgen-Pulvermessungen ermittelt; CuK_{α1}-Strahlung.

Tab. 4.1.11: α -NH₄[ZnBP₂O₈]: aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen erhaltene Gitterkonstanten ($T = 25(2)$ und $400(2)$ °C, weitere Details im Text).

	$T = 25(2)$ °C	$T = 400(2)$ °C
a [pm]	741.8(3)	1017.0(10)
b [pm]	760.6(5)	1229.4(13)
c [pm]	783.5(4)	787.8(8)
α [°]	119.18(2)	91.77(6)
α [°]	101.62(2)	90.74(11)
α [°]	103.37(2)	106.80(9)
VEZ [10^6 pm ³]	348.9(4)	942.3(24)

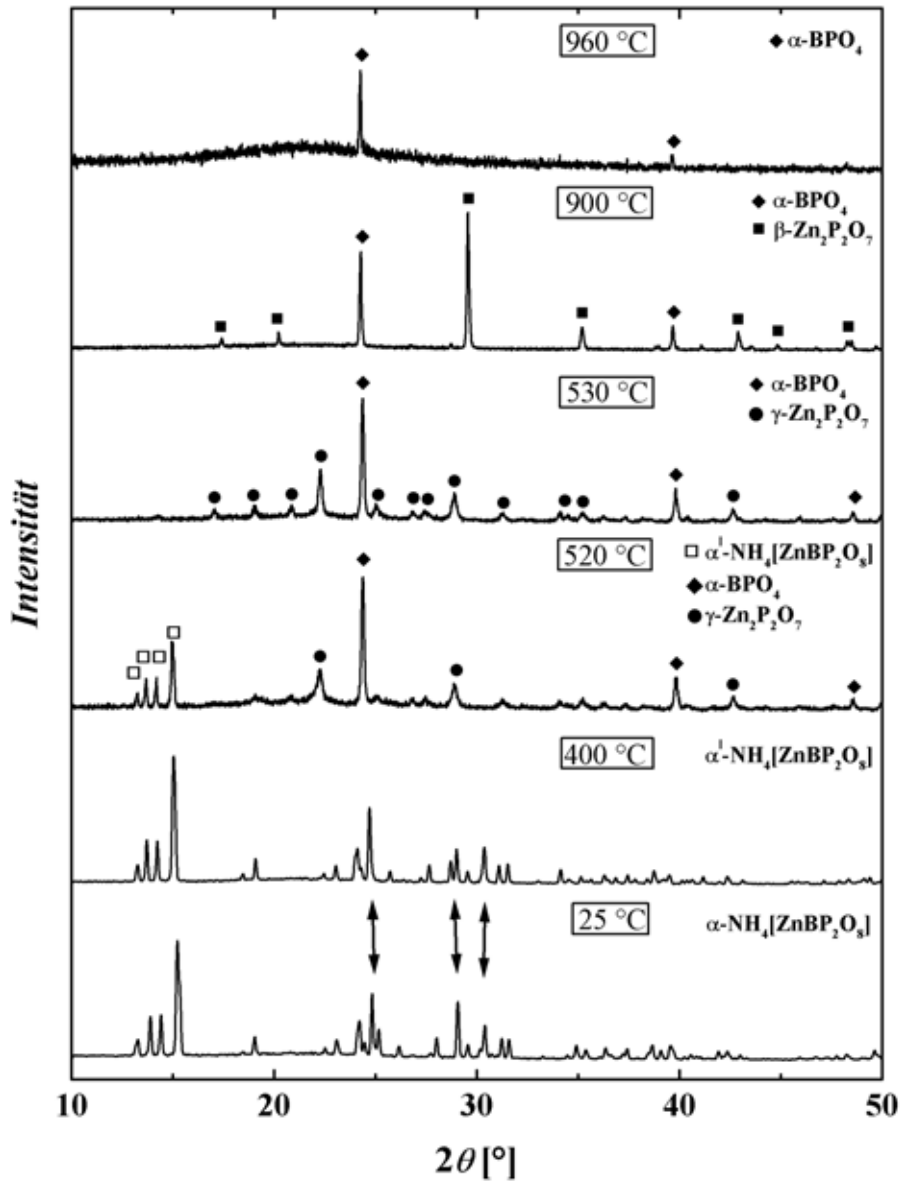


Abb. 4.1.15: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von α -NH₄[ZnBP₂O₈], gemessen bei 25, 400, 520, 530, 900 und 960 °C; CuK_{α1}-Strahlung (siehe Abbildung 4.1.14).

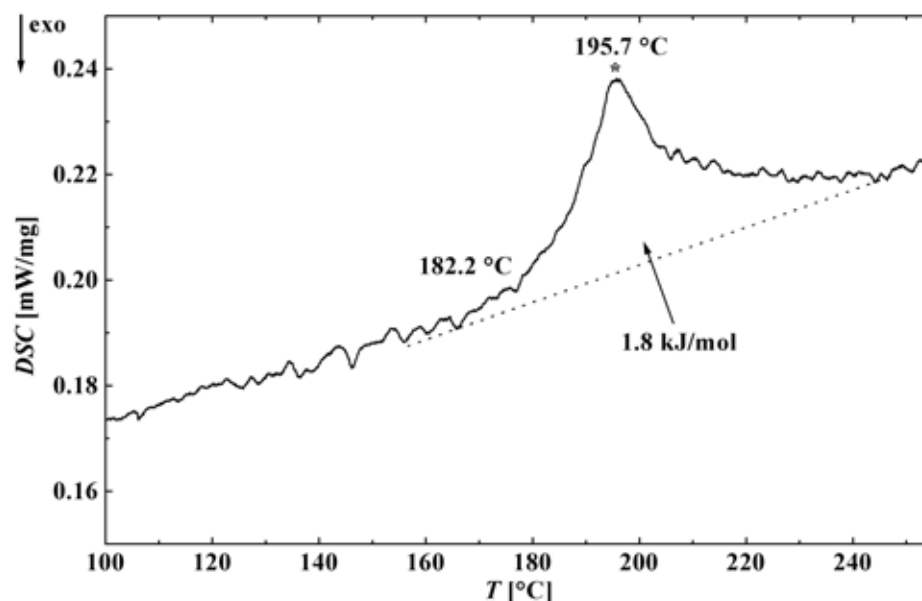


Abb. 4.1.16: DSC-Aufheizkurve einer Probe von α -NH₄[ZnBP₂O₈], Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min.

4.2 β -NH₄[ZnBP₂O₈]

4.2.1 Darstellung

Zur Darstellung von β -NH₄[ZnBP₂O₈] wurden 1.163 g ZnO, 0.497 g B₂O₃ und 3.773 g (NH₄)₂HPO₄ in 6 g Ethylenglycol suspendiert und unter Rühren wurden anschließend bei Zimmertemperatur 6 ml 85 % H₃PO₄ langsam zugetropft. Etwa 8 ml der erhaltenen hochviskosen Suspension (pH = 1.5) wurden in einen Teflon-Autoklaven ($V = 10$ ml, Füllungsgrad ≈ 80 %) überführt und einen Tag bei 165 °C gehalten. Das kristalline Reaktionsprodukt wurde von der Mutterlauge durch Filtration getrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. β -NH₄[ZnBP₂O₈] wird unter diesen Bedingungen in Form schiefwinkliger Prismen mit abgerundeten Kanten und Flächen bis zu einer maximalen Kantenlänge von 0.25 mm (Abbildung 4.2.1), allerdings nicht phasenrein, erhalten. Bei allen Versuchen bestand der größte Teil der Reaktionsprodukte aus α -NH₄[ZnBP₂O₈]. Da die Kristallite beider Verbindungen unter dem Lichtmikroskop nicht getrennt werden konnten, musste auf eine quantitative chemische Analyse verzichtet werden. Eine EDX-Analyse bestätigte die Anwesenheit von Zink und Phosphor. Abbildung 4.2.2 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines typischen Reaktionsprodukts und den aus Einkristall-Daten berechneten Diffraktogrammen von β -NH₄[ZnBP₂O₈] und α -NH₄[ZnBP₂O₈].

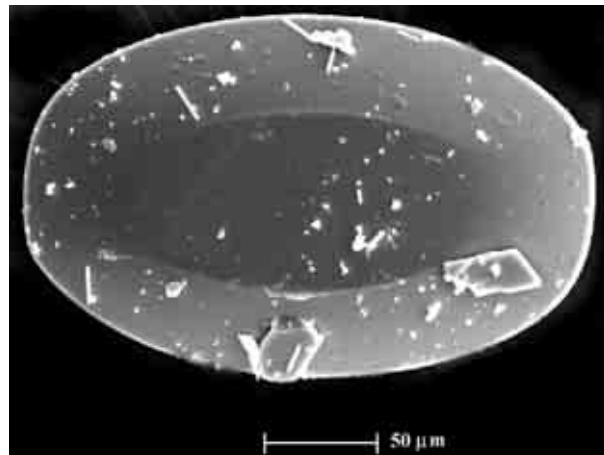


Abb. 4.2.1: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Kristalls mit abgerundeten Kanten und Flächen von β - $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Im unteren Bereich des Kristalls sind zwei aufgewachsene kleine, schiefwinklige Kristalle von α - $\text{NH}_4[(\text{ZnBP}_2\text{O}_8)]$ zu erkennen

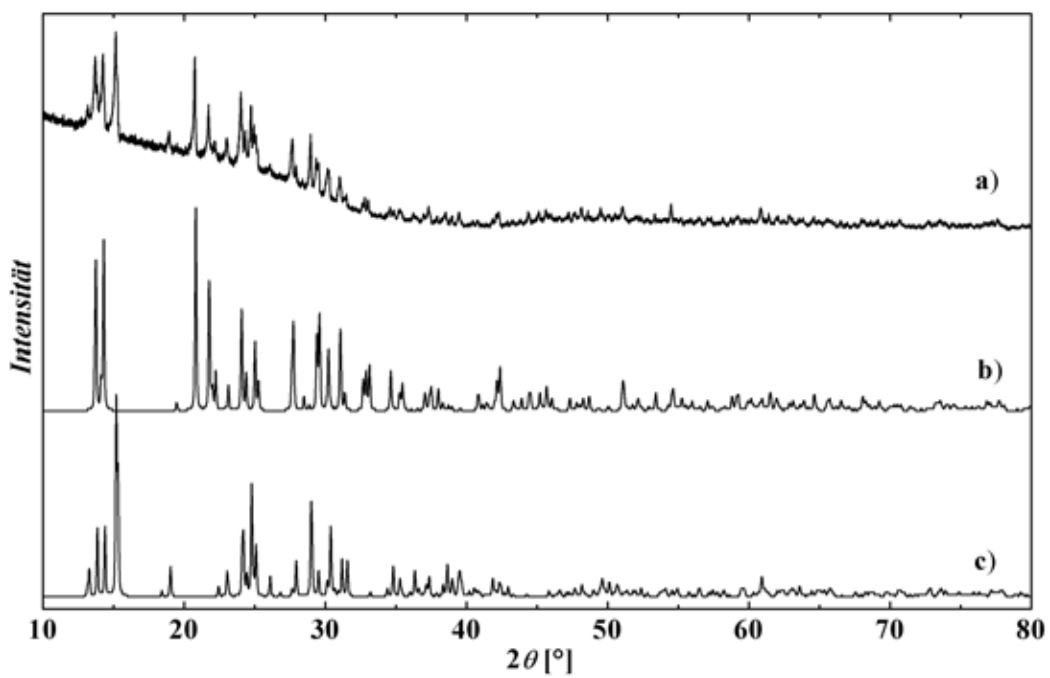


Abb. 4.2.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm eines typischen Reaktionsproduktes (a), die aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramme von β - $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (b) und α - $\text{NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (c); $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

4.2.2 Kristallstrukturbestimmung

Ein zur Strukturbestimmung geeigneter Einkristall wurde unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren ausgewählt. Anschließende Präzessions-Aufnahmen (MoK_α-Strahlung) ergaben ein C-zentriertes monoklines Gitter. Die Gitterparameter wurden aus 4216 Reflexen nach dem *Least-Squares*-Verfahren bestimmt. Zur Strukturbestimmung wurden 8548 Reflexe im Bereich $2\theta = 4.48$ – 59.68° gemessen (ϕ -scan: 360° , 60° - ω -scan bei $\chi = 90^\circ$, 0.5° Schritte mit 40 s Belichtungszeit pro Schritt, Detektorabstand = 35 mm, 2θ -offset = 10°), von denen 1649 als unabhängig und 1580 im Bereich $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet galten. Die Absorptionskorrektur wurde auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt. Angaben zur Datensammlung und kristallographische Daten sind in Tabelle 4.2.1 aufgeführt. Die Kristallstruktur wurde durch direkte Methoden in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) gelöst. Die anschließende Verfeinerung lieferte alle *nicht*-Wasserstoff-Atome; nach Verfeinerung der Atomlagen mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern konnten alle Wasserstoff-Atomlagen aus der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die anschließende Verfeinerung erfolgte mit Einschränkungen (N–H Abstände 86 pm, H–N–H Winkel nahe Tetraederwinkel und $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$). Die Wasserstoff-Atome H1, H2, H4, H6, H7 und H8, die sich auf der allgemeinen Lage $8f$ befinden, sind auf jeweils zwei Positionen fehlgeordnet. Tabelle 4.2.2 enthält die Atomlagen und isotrope/äquivalente thermischen Auslenkungsparameter, Tabelle 4.2.3 anisotrope thermische Auslenkungsparameter.

Tab. 4.2.1: β -NH₄[ZnBP₂O₈]: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung.

Verbindung	:	β -NH ₄ [ZnBP ₂ O ₈]
Kristallsystem	:	monoklin
Raumgruppe	:	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten [pm, °]	:	$a = 1284.8(3)$
	:	$b = 1289.6(3)$
	:	$c = 851.87(12)$
	:	$\beta = 91.024(3)$
Volumen der Elementarzelle VEZ [10^6 pm ³]	:	1411.2(4)
Zahl der Formeleinheiten Z	:	8
Röntgen. Dichte ρ [g/cm ³]	:	2.675
Diffraktometer	:	RIGAKU AFC7 CCD
		MoK _α -Strahlung,
		Graphit-Monochromator
Absorptionskoeffizient μ_{MoK_α} [mm ⁻¹]	:	3.951
Kristallgröße [mm ³]	:	$0.05 \times 0.125 \times 0.25$
2θ -Bereich [°]	:	4.48–59.68
Miller-Index-Bereich	:	$-17 \leq h \leq 17; -17 \leq k \leq 17; -11 \leq l \leq 11$

Fortsetzung von Tab. 4.2.1:

Abtastmodus	:	ϕ, ω
Zahl der gemessenen Reflexe / unabhängige Reflexe	:	8548 / 1649
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ($R_{\text{int}}/R_{\sigma}$)	:	1580 (0.0252/0.0258)
Korrekturen	:	Lorentz, Polarisation, Absorption (auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe)
Strukturlösung / -verfeinerung	:	SHELXS 97-2 [P3] / SHELXL 97-2 [P4]
Maximale Zahl freier Parameter	:	138
R -Werte (Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$)	:	$R1 = 0.0396, wR2 = 0.0706$
R -Werte (alle Daten)	:	$R1 = 0.0449, wR2 = 0.0726$
Goodness-of-Fit (für F^2)	:	1.350
Restelektronendichte (max./min.) [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	:	0.526/−0.526

Tab. 4.2.2: β -NH₄[ZnBP₂O₈]: Atomlageparameter und isotrope (U_{iso}) bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter (U_{eq}) [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Zn	8 <i>f</i>	0.12436(3)	0.19147(3)	0.56717(4)	0.01217(12)
B	8 <i>f</i>	0.3072(3)	0.1082(3)	0.0743(4)	0.0105(7)
P1	8 <i>f</i>	0.30153(6)	0.08082(6)	0.40616(9)	0.00976(18)
P2	8 <i>f</i>	0.37061(6)	0.31392(6)	0.06278(9)	0.00938(17)
O1	8 <i>f</i>	0.13839(19)	0.33476(17)	0.5069(3)	0.0185(5)
O2	8 <i>f</i>	0.15967(17)	0.47517(17)	0.0308(2)	0.0147(5)
O3	8 <i>f</i>	0.18562(17)	0.09411(18)	0.4205(3)	0.0157(5)
O4	8 <i>f</i>	0.19634(17)	0.12996(17)	0.0655(2)	0.0143(5)
O5	8 <i>f</i>	0.32812(18)	0.33617(18)	0.2218(3)	0.0180(5)
O6	8 <i>f</i>	0.33593(18)	0.07667(19)	0.2342(3)	0.0186(5)
O7	8 <i>f</i>	0.37084(17)	0.19639(17)	0.0245(3)	0.0164(5)
O8	8 <i>f</i>	0.48017(16)	0.35280(18)	0.0392(3)	0.0172(5)
N1	4 <i>e</i>	0	0.0346(3)	0.25	0.0200(9)
H1 [†]	8 <i>f</i>	0.052(5)	0.057(2)	0.206(13)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N1})$
H2 [†]	8 <i>f</i>	−0.005(10)	0.056(2)	0.344(4)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N1})$
H3	4 <i>e</i>	0	−0.032(2)	0.25	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N1})$
H4 [†]	8 <i>f</i>	−0.056(6)	0.054(2)	0.200(13)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N1})$
N2	4 <i>e</i>	0	0.3981(3)	0.25	0.0250(10)
H5	4 <i>e</i>	0	0.463(2)	0.25	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N2})$
H6 [†]	8 <i>f</i>	−0.050(7)	0.373(2)	0.192(14)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N2})$
H7 [†]	8 <i>f</i>	0.058(6)	0.374(2)	0.211(17)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N2})$
H8 [†]	8 <i>f</i>	−0.006(12)	0.372(2)	0.343(4)	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N2})$

[†]Besetzungsfaktor 0.5

Tab. 4.2.3: β -NH₄[ZnBP₂O₈]: anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [pm²·10⁴]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	0.01210(19)	0.01302(19)	0.01138(19)	-0.00068(14)	-0.00029(13)	-0.00066(15)
B	0.0115(16)	0.0104(15)	0.0096(15)	-0.0006(13)	0.0003(13)	0.0026(13)
P1	0.0111(4)	0.0096(4)	0.0086(4)	0.0010(3)	-0.0006(3)	0.0006(3)
P2	0.0088(4)	0.0092(3)	0.0100(4)	0.0010(3)	-0.0016(3)	-0.0003(3)
O1	0.0226(13)	0.0125(11)	0.0201(12)	0.0016(9)	-0.0069(10)	-0.0034(9)
O2	0.0167(11)	0.0116(10)	0.0158(11)	-0.0050(9)	0.0034(9)	-0.0023(9)
O3	0.0130(11)	0.0201(12)	0.0138(11)	-0.0039(9)	-0.0009(9)	0.0019(9)
O4	0.0120(11)	0.0193(11)	0.0116(10)	0.0025(9)	-0.0008(9)	0.0029(9)
O5	0.0216(13)	0.0233(12)	0.0091(11)	-0.0013(9)	0.0001(9)	0.0046(10)
O6	0.0155(12)	0.0310(13)	0.0093(10)	0.0045(10)	0.0017(9)	0.0083(10)
O7	0.0168(12)	0.0107(10)	0.0219(12)	-0.0009(9)	0.0066(10)	-0.0012(9)
O8	0.0077(11)	0.0174(12)	0.0263(13)	0.0031(10)	-0.0037(9)	-0.0020(9)

4.2.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von β -NH₄[ZnBP₂O₈] enthält, wie die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen α -NH₄[ZnBP₂O₈] und α -NH₄[(Zn_{0.88}Co_{0.12})BP₂O₈], als charakteristische Baueinheiten Vierer-Ring-Baugruppen, in denen Borat-, Phosphat- und Zinkat-Tetraeder über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft sind. Die Baugruppen treten in drei verschiedenen, geordneten Varianten auf: \subset Zn-P-Zn-P \supset , \subset P-B-P-B \supset und \subset Zn-P-B-P \supset , jeweils mit der Konformation UUDD (Abbildung 4.2.3 rechts). Allerdings ist hier auch die gemischte Vierer-Ring-Baugruppe \subset Zn-P-B-P \supset planar. Die Verknüpfung der Tetraeder-Vierer-Ringe führt in einem ersten formalen Schritt zu 4.8²-Netzen, die, bezüglich der Ausrichtung der freien Tetraederspitzen, der in den Kristallstrukturen der Feldspat-Familie beobachteten entsprechen [72]. Die Stapelung der einzelnen 4.8²-Netze entlang [001] mit der Sequenz $A\bar{A}A\bar{A}$, wobei \bar{A} als Symbol für ein in der Ausrichtung invertiertes Netz steht, stellt eine in der Kristallchemie der *Tecto*-Alumosilicate nicht beobachtete Variante dieses Typs von 4.8²-Netz dar (Abbildung 4.2.4). An der Generierung der 4.8²-Netze sind nur die Vierer-Ring-Baugruppen \subset Zn-P-Zn-P \supset , \subset P-B-P-B \supset beteiligt, der dritte Typ, \subset Zn-P-B-P \supset , resultiert aus der Verknüpfung der 4.8²-Netze zu dem $\overset{3}{\infty}$ {[ZnBP₂O₈]⁻} Gerüstion (Abbildung 4.2.5). Die Kristallstruktur enthält elliptische Achter-Ring-Kanäle, die aus vier Phosphat-, zwei Borat- und zwei Zinkat-Tetraedern gebildet werden und senkrecht zu [001] verlaufen (Abbildung 4.2.6). Die minimalen/maximalen Abmessungen der Achter-Ringe von β -NH₄[ZnBP₂O₈] (kristallographische Abstände O···O) betragen 347/914 pm. Dieses eindimensionale Kanalsystem wird durch weitere Öffnungen aus Tetraeder-Achter-Ringen, ebenfalls aus zwei Zinkat-, zwei Borat- und vier Phosphat-Tetraedern gebil-

det und mit minimalen/maximalen $O \cdots O$ Abständen von 496/864 pm, entlang [010] zweidimensional verknüpft (Abbildung 4.2.7). Das Gerüstanion enthält als weitere charakteristische Baugruppe entlang [001] verlaufende doppel-kurbelwellenartige Vierer-Ring-Bänder (Abbildung 4.2.3 links).

Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Ammonium-Ionen befinden sich in zwei unterschiedlichen Hohlräumen und sind jeweils über Wasserstoff-Brücken mit Sauerstoff-Funktionen des anionischen Gerüsts ${}^3_{\infty}\{[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ verknüpft. Das zu N1 gehörende Ammonium-Ion befindet sich, um die Achse N1–H3 rotations-fehlgeordnet in einem Hohlraum aus drei Tetraeder-Achter-Ringen, zwei Sechser-Ringen und einem Vierer-Ring (Abstandsintervall $\text{N} \cdots \text{O}_{(\text{Gerüst})}$: 287–324 pm). Das zweite Ammonium-Ion befindet sich in einem Hohlraum aus drei Achter-Ringen, zwei Sechser-Ringen und neun Vierer-Ringen und ist um die Achse N2–H5 rotations-fehlgeordnet (Abstandsintervall $\text{N} \cdots \text{O}_{(\text{Gerüst})}$: 291–314 pm). In den Abbildungen 4.2.8 und 4.2.9 sind beide Käfige mit der lokalen Anordnung der darin enthaltenen Ammonium-Ionen gezeigt.

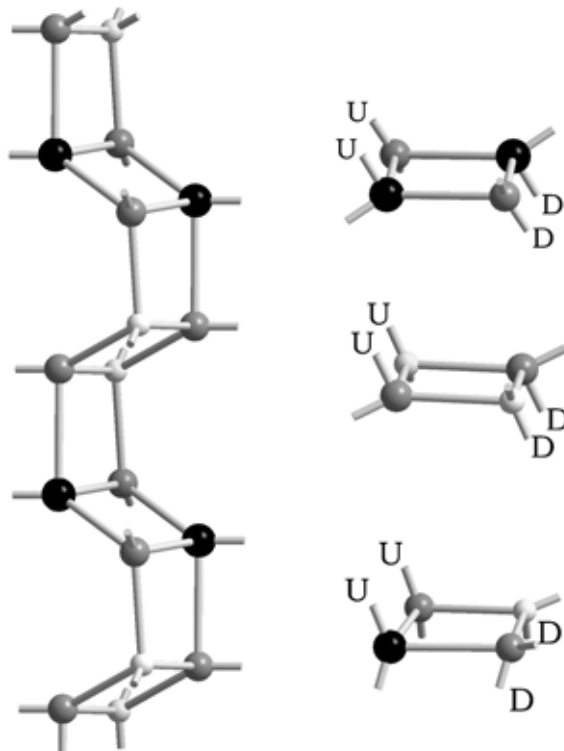


Abb. 4.2.3: Topologie, Konformation und Verknüpfung der Tetraeder-Vierer-Ringe in der Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Die Darstellung zeigt nur die Zentren der tetraedrischen Baueinheiten. Links: Doppel-kurbelwellenartiges Band aus Tetraeder-Vierer-Ringen; rechts: Vierer-Ringe mit UUUUUU Konformation. Schwarze Kugeln: Zink, graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor.

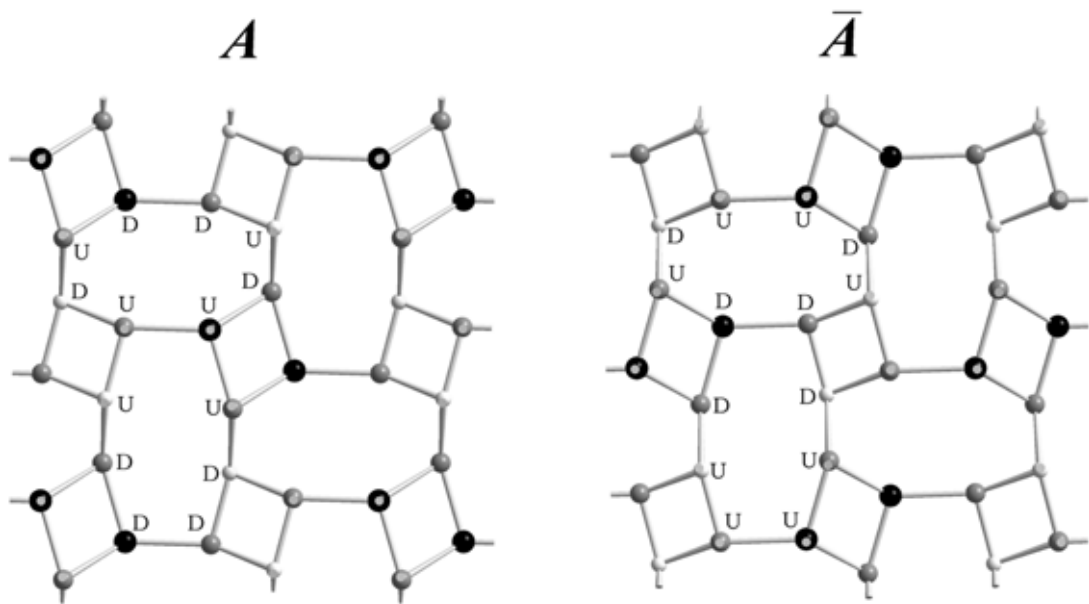


Abb. 4.2.4: 4.8^2 -Netze in der Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, mit Blick entlang $[001]$. Schwarze Kugeln: Zink, graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor. Die Buchstaben A und \bar{A} stehen für die Stapelfolge der Netze.

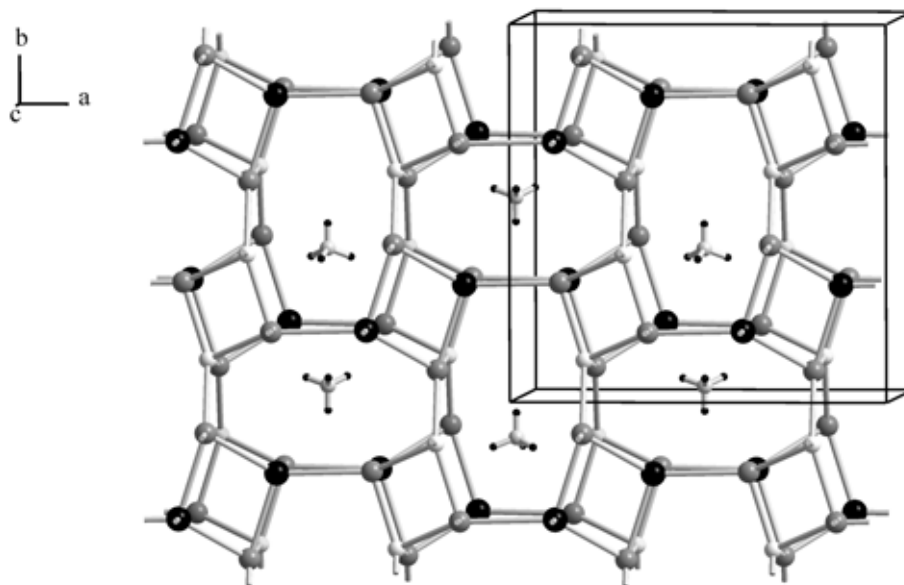


Abb. 4.2.5: Gerüst-Topologie (Verknüpfung der Tetraeder-Zentren) in der Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, mit Blick entlang $[001]$. Schwarze Kugeln: Zink, graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor, hellgraue Kugeln: Stickstoff, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

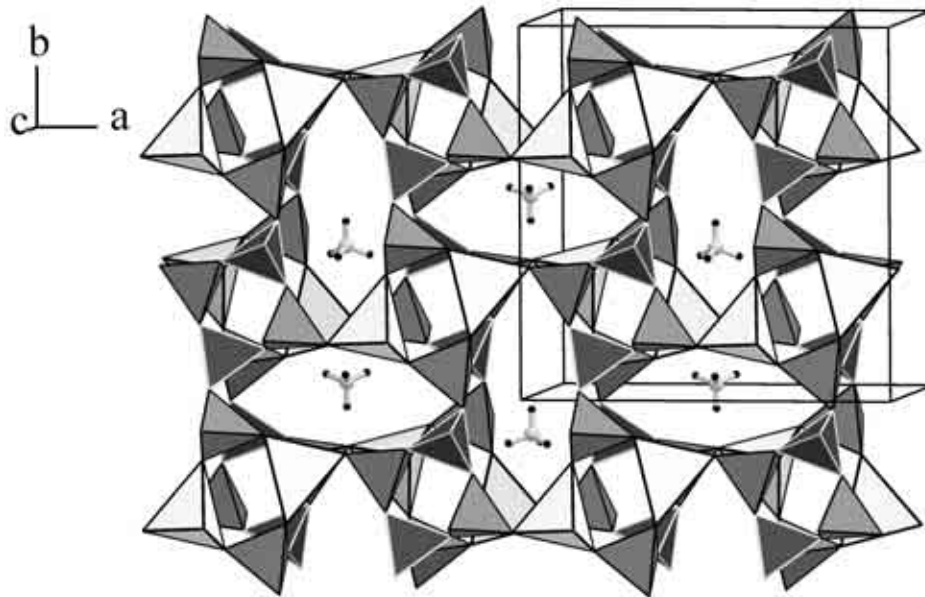


Abb. 4.2.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ in Polyeder-Darstellung mit Blick entlang [001]. Hellgrau: ZnO_4 -Tetraeder, dunkelgrau mit weißen Kanten: BO_4 -Tetraeder, grau: PO_4 -Tetraeder, hellgraue Kugeln: Stickstoff, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

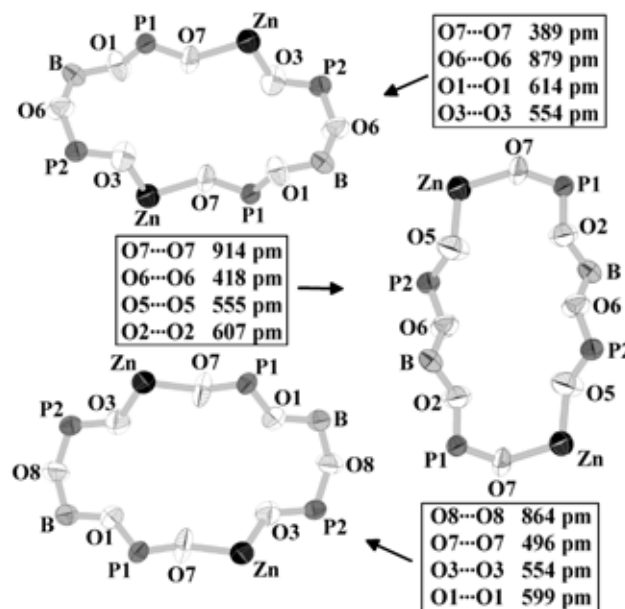


Abb. 4.2.7: Elliptische Tetraeder-Achter-Ringe in der Kristallstruktur von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Oben und mitte: Blick entlang [001], unten: Blick entlang [010]. Die Ring-Glieder sind als Schwingungsellipsoide (99 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) dargestellt.

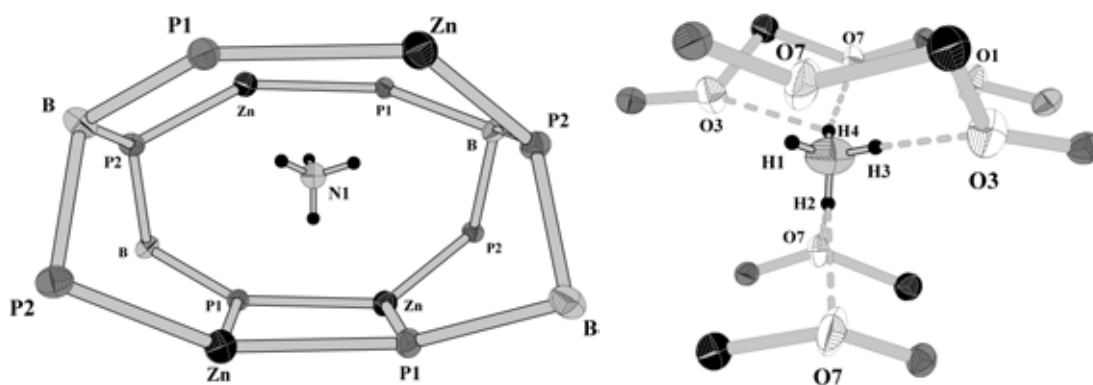


Abb. 4.2.8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -NH₄[ZnBP₂O₈]. Links: Hohlraum mit Ammonium-Ion 1 (N1), rechts: Wasserstoff-Brücken zwischen NH₄⁺-Ion 1 und dem anionischen Gerüst (Schwingungsellipsoide mit jeweils 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

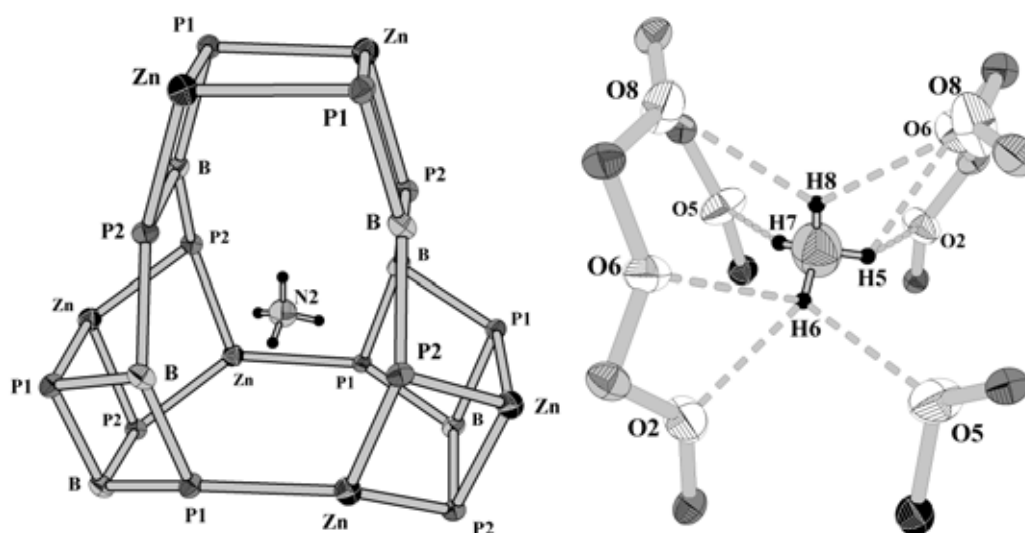


Abb. 4.2.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von β -NH₄[ZnBP₂O₈]. Links: Hohlraum mit Ammonium-Ion 2 (N2), rechts: Wasserstoff-Brücken zwischen NH₄⁺-Ion 2 und dem anionischen Gerüst (Schwingungsellipsoide mit jeweils 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die interatomaren Abstände (Tabelle 4.2.4) in den BO₄-Baugruppen sind mit 145.3–146.8 pm, die Winkel mit 102.8–113.9° vergleichbar mit denen in der isotypen Verbindung K[ZnBP₂O₈] [54, 103] (145.2–147.1 pm und 103.1–113.8°). Gleiches gilt für die P–O Abstände und O–P–O Winkel, die mit 149.7–155.7 pm bzw. 101.8–114.3° den entsprechenden Werten in K[ZnBP₂O₈] übereinstimmen (150.0–155.6 pm, 101.6–114.2°). Die interatomaren Zn–O Abstände (192.2–194.7 pm) und die Winkel im Bereich 97.3–114.0° zeigen typische Werte für tetraedrisch koordiniertes Zn^{II} (α -NH₄[ZnBP₂O₈]:

Zn–O 192.5–195.0 pm, O–Zn–O 106.3–116.9°). Die Bindungswinkel B–O–P an den verbrückend wirkenden Sauerstoff-Funktionen liegen mit 130.9–143.6° im Bereich bekannter Werte in Metallo-Borophosphaten (K[ZnBP₂O₈] 131.5–141.2°).

Die Netzwerkdichte beträgt für β -NH₄[ZnBP₂O₈] 22.68 und liegt damit im Bereich der für Feldspäte typischen Werte, z. B. Anorthit (Ca[Al₂Si₂O₈]) 23.37 [122, 123].

Tab. 4.2.4: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für β -NH₄[ZnBP₂O₈].

Zn–	O5	192.2(2)	O5–Zn–O1	113.41(10)	O5–Zn–O8	110.20(10)
	O1	192.7(2)	O5–Zn–O3	110.82(9)	O1–Zn–O8	109.97(10)
	O3	194.7(2)	O1–Zn–O3	113.99(10)	O3–Zn–O8	97.29(9)
	O8	194.9(2)				
P1–	O3	150.6(2)	O3–P1–O1	111.93(14)		
	O1	151.9(2)	O3–P1–O6	112.48(13)		
	O6	153.8(2)	O1–P1–O6	109.68(14)		
	O2	154.4(2)	O3–P1–O2	112.69(13)		
			O1–P1–O2	107.74(13)		
			O6–P1–O2	101.78(13)		
P2–	O5	149.7(2)			O5–P2–O8	114.34(14)
	O8	151.1(2)			O5–P2–O7	112.32(13)
	O7	155.0(2)			O8–P2–O7	106.93(13)
	O4	155.7(2)			O5–P2–O4	109.88(13)
					O8–P2–O4	104.89(13)
					O7–P2–O4	108.05(13)
B–	O4	145.3(4)	O4–B–O6	109.4(3)	B–O2–P1	139.8(2)
	O6	146.2(4)	O4–B–O2	113.9(3)	B–O6–P1	143.6(2)
	O2	146.7(4)	O6–B–O2	107.1(2)	B–O4–P2	130.9(2)
	O7	146.8(4)	O4–B–O7	112.7(3)	B–O7–P2	133.9(2)
			O6–B–O7	110.6(3)	P1–O1–Zn	127.33(14)
			O2–B–O7	102.8(2)	P1–O3–Zn	122.47(13)
					P2–O5–Zn	134.10(15)
					P2–O8–Zn	140.56(15)
N1–	H1	83(3)	H1–N1–H2	112(2)		
	H2	85(3)	H1–N1–H3	111(2)		
	H3	85(3)	H2–N1–H3	109(2)		
	H4	86(3)	H1–N1–H4	111(2)		
			H2–N1–H4	107(2)		
			H3–N1–H4	107(2)		
	N2–	H5	83(3)	H6–N2–H8	108(2)	
H6		87(3)	H7–N2–H8	107(2)		
H7		87(3)	H5–N2–H6	112(2)		
H8		86(3)	H5–N2–H7	111(2)		
			H6–N2–H7	106(2)		
			H5–N2–H8	113(2)		

Fortsetzung von Tabelle 4.2.4.

Wasserstoff-Brücken			
N1···O4	324 pm	↘ N1–H1···O4	176°
N1···O8	288 pm	↘ N1–H1···O8	116°
N1···O8	288 pm	↘ N1–H2···O8	164°
N1···O8	296 pm	↘ N1–H3···O8	130°
N1···O3	287 pm	↘ N1–H4···O3	178°
N2···O5	312 pm	↘ N2–H5···O6	125°
N2···O1	291 pm	↘ N2–H6···O1	160°
N2···O7	314 pm	↘ N2–H7···O2	142°
N2···O2	297 pm	↘ N2–H7···O2	121°
N2···O1	291 pm	↘ N2–H8···O1	123°
N2···O7	314 pm	↘ N2–H8···O7	155°

4.3 $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$)

Bei Versuchen neue Ammonium-Cobalt-Borophosphate herzustellen, wurden zwei ähnliche Phasen gefunden. Die Kristalle beider Phasen weisen hexagonale bipyramidale oder hexagonal trapezoedrische Morphologie auf, die optischen Spektren, Röntgen-Beugungsaufnahmen und thermische Analysen unterscheiden sich nur in Details. Zur Vereinfachung werden die Abkürzungen NHC0–1 und NHC0–2 im Folgenden verwendet.

4.3.1 Darstellung

Zwei Phasen mit der Zusammensetzung $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) (hier mit „NHC0–1“ und „NHC0–2“ bezeichnet) wurden unter milden hydrothermalen Bedingungen bei $T = 165\text{--}170$ °C in Teflon-Autoklaven bei geringer Variation der Reaktionsbedingungen hergestellt. Zur Darstellung von NHC0–1 wurde eine Mischung von 1.855 g CoCl_2 , 0.497 g B_2O_3 und 3.773 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (molares Eduktverhältnis 2 : 1 : 4) in etwa 20 ml entionisiertem Wasser suspendiert, unter Rühren bei $T = 100$ °C eingeeht und dabei 1.5 ml 37 % HCl langsam zugetropft. Das resultierende trübe blaue Gel ($\text{pH} = 1$) wurde in einem Teflon-Autoklaven ($V = 20$ ml, Füllungsgrad ≈ 60 %) bei $T = 165$ °C für drei Tage zur Reaktion gebracht. Das entstandene Reaktionsprodukt, violette Kristallaggregate und Kristalle mit hexagonal bipyramidalem und hexagonal trapezoedrischem Habitus (Gesamtlänge einzelner Kristalle bis ca. 400 μm) wurde unter Vakuum von der Mutterlauge abfiltriert und einen Tag bei $T = 60$ °C an der Luft getrocknet.

Für die Darstellung von NHC0–2 wurden 1.070 g CoO als Cobalt-Quelle verwendet. Diese Reaktionsmischung wurde mit 4 ml 85 % Phosphorsäure anstelle von konzentrier-

ter Salzsäure angesäuert. So konnte die Reaktion unter Ausschluß von Chlorid-Ionen durchgeführt werden. Die weitere Präparation war identisch mit der von NHC_o-1. Als Reaktionsprodukt wurden kleinere Kristalle mit gleichem Habitus aber mit einer bläulich violetten Farbe erhalten. Reaktionen in Ethylenglycol als Lösungsmittel sowohl mit, als auch ohne Chlorid-Ionen führten zu amorphen (pink farbenen) Cobaltphasen und etwa 30 μm großen verzwilligten Kristallen von α -BPO₄ [3]. Reaktionen in Wasser bei einer Temperatur von 225 °C (oberhalb des ersten thermischen Effekts in den DTA-Aufheizkurven von NHC_o-1 und NHC_o-2, s.u.) führten zu Mischungen von Co₇(PO₄)(HPO₄)₄ [124] und Co₃(HPO₄)₂(OH)₂ [125].

Für beide Ammonium-Cobalt-Borophosphat-Hydrate besteht nach licht- und stereoelektronenmikroskopischen Untersuchungen eine Tendenz zur Ausbildung von Verwachsungen bzw. Verzwilligungen. Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen zeigen verschiedene Typen von Verwachsungen, von denen hier stellvertretend eine Variante gezeigt wird (Abbildung 4.3.1). In einigen Fällen wurden auch helle Streifen \perp [001] beobachtet, die auf ein „Ausgasen“ von volatilen Bestandteilen an den Grenzen einzelner Domänen eines polysynthetischen Zwillings interpretiert werden können. Abbildung 4.3.2 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NHC_o-1, NHC_o-2 und das aus den Daten der Einkristall-Strukturverfeinerung von NHC_o-1 berechneten Diffraktogramm. Die chemischen Analysen für beide Phasen zeigen eine deutliche Abweichung von der zunächst angenommenen Zusammensetzung mit $x = 1$, die der Zusammensetzung NH₄Co(H₂O)₂[BP₂O₈] · H₂O entspricht. Bei mehreren Proben, von denen chemische Analysen durchgeführt wurden, konnte reproduzierbar festgestellt werden, daß verglichen mit den berechneten Werten für $x = 1$ zuwenig Stickstoff und zuviel Cobalt vorhanden ist. Deshalb wurde im Folgenden eine (idealisierte) Zusammensetzung $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) angenommen, die mit den Ergebnissen der chemischen und thermischen Analysen weitgehend in Einklang steht. Die chemische Analyse für NHC_o-1 entspricht einer auf Bor bezogenen molaren Zusammensetzung N_{0.63}Co_{1.27}BP₂, die für NHC_o-2 N_{0.88}Co_{1.26}BP_{2.1}. Die Stickstoff-Analysen für NHC_o-2 zeigen einen höheren Stickstoffanteil, der allerdings unter der Annahme, daß Ammonium-Ionen und nicht Ammoniak-Moleküle (dafür spricht der niedrige pH-Wert, bei dem die Reaktionen durchgeführt wurden) Teil der Struktur sind, nicht zu einem vollständigen Ladungsausgleich führt. Die Ergebnisse der chemischen Analysen beider Modifikationen von $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) sind in Tabelle 4.3.1 zusammengefaßt.

Tab. 4.3.1: $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{(3-x)/2}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1 und NHCo-2): Ergebnisse der chemischen Analysen und Vergleich mit den berechneten Zusammensetzungen für $x = 0.5$ und $x = 1.0$. Alle Angaben sind in Massen-%, die Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

	NHCo-1	NHCo-2	berechnet für $x = 0.5$	berechnet für $x = 1.0$
Co	22.3(3)	21.7(5)	22.4	17.8
B	3.24(1)	3.15(1)	3.29	3.26
P	18.51(5)	19.12(5)	18.86	18.67
N	2.65(3)	3.58(3)	2.13	4.22

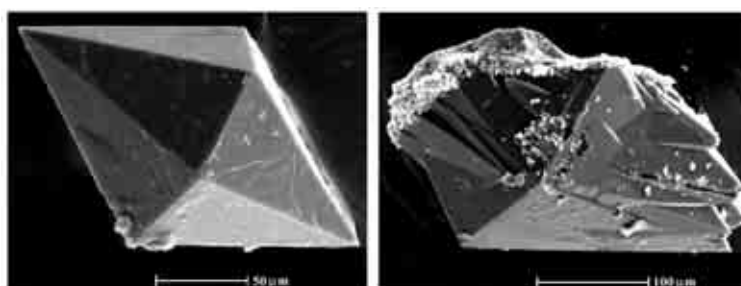


Abb. 4.3.1: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von Reaktionsprodukten NHCo-1. Links: Kristall mit hexagonal bipyramidalem Habitus; rechts: verwachsenes Kristallaggregat.

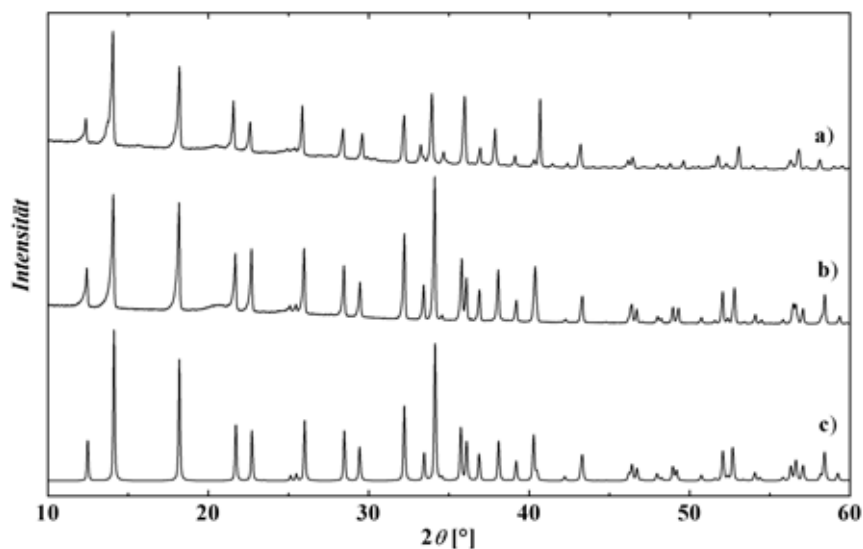


Abb. 4.3.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NHCo-2 (a), NHCo-1 (b) und dem aus den Daten der Einkristall-Strukturverfeinerung von NHCo-1 berechneten Diffraktogramm (c); $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.3.2 Kristallstrukturbestimmung

Zunächst wurden mehrere Kristalle beider Phasen mittels Präzessions- und/oder De Jong-Boumann-Filmaufnahmen untersucht (STOE Reciprocal Lattice Explorer, MOLECULAR DYNAMICS Imaging Plates, MoK_α -Strahlung). Für NHC_o-1 ergab die Auswertung der Schichtaufnahmen ein primitives hexagonales Gitter mit einer Laue-Symmetrie $6/mmm$ und der Auslöschungsbedingung Reflexe $(000l)$ nur für $l = 6n$ vorhanden. Entsprechende Filmaufnahmen, die von Kristallen der Phase NHC_o-2 angefertigt wurden, zeigten eine verdoppelte a - und b -Achse, sowie eine vervierfachte c -Achse (Abbildung 4.3.3).

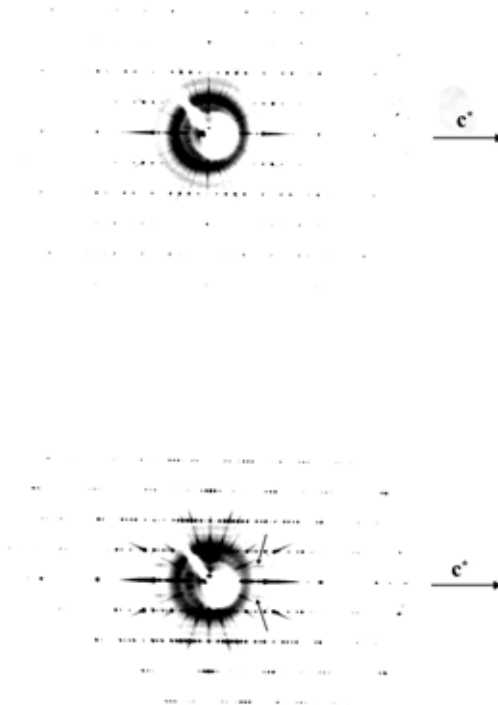


Abb. 4.3.3: Präzessions-Aufnahmen der $(h0l)$ bzw. $(0kl)$ Schicht von NHC_o-1 (oben) und NHC_o-2 (unten). Belichtungszeit jeweils ca. 24 Stunden, MoK_α -Strahlung. Auf der unteren Schichtaufnahme ist eine Verdopplung der kristallographischen c -Achse deutlich zu erkennen. Die weiteren Überstruktur-Reflexe zwischen den Schichtlinien mit hoher Intensität haben eine deutlich geringere Intensität. Einige der Überstrukturreflexe im Zentrum der Aufnahme sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die Gitterkonstantenbestimmung für NHC0-1 erfolgte aus den Winkelwerten von 7761 mit einem Vierkreisdiffraktometer mit Flächenzähler gemessenen Reflexen (RIGAKU AFC7 mit MERCURY-CCD-Detektor, MoK_α -Strahlung). Die Reflex-Intensitäten wurden im Winkelbereich $2.62^\circ \leq 2\theta \leq 67.22^\circ$ vermessen (ϕ -Scan: 360° , 60° - ω -Scan bei $\chi = 90^\circ$; 0.5° Schrittweite bei 30 s Belichtungszeit pro Schritt; Detektorabstand: 35 mm; 2θ -Offset: 10°). Nach Durchführung der Datenreduktion mit Korrekturen für Lorentz- und Polarisierungseffekte wurde die Absorption auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe korrigiert. Die Angaben zur Datensammlung und -verfeinerung sowie die kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.3.2 zusammengefaßt.

Die Kristallstruktur wurde zuerst in der Raumgruppe $P6_522$ (Nr. 179) gelöst und verfeinert. Dieses Strukturmodell enthält eine zweite zusätzliche Cobalt-Lage, die statistisch besetzt ist und in der zunächst als isotyp vermuteten Kristallstruktur von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96] nicht enthalten ist (Abbildung 4.3.4).

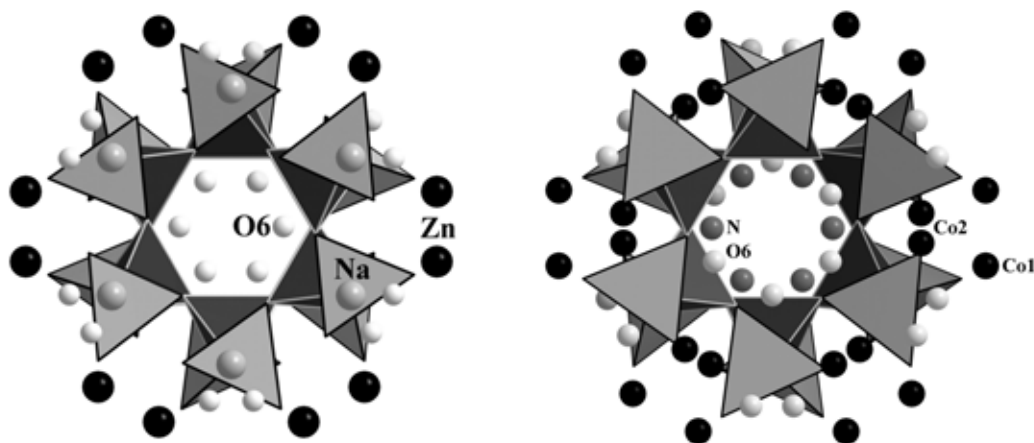


Abb. 4.3.4: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [97] (Blick entlang $[001]$). Rechts: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $P6_522$ mit Blick entlang $[001]$. Man beachte die unterschiedlichen Lagen der M^{II} Ionen. Grau: PO_4 -Tetraeder, dunkelgrau mit hellen Kanten: BO_4 -Tetraeder.

Da diese Lage unmittelbar neben einer der zweizähligen Drehachsen liegt und deshalb ein „Pärchen“ von Cobalt-Lagen erzeugt wird, wurde ein weiteres Strukturmodell in der Raumgruppe $P6_5$ (Nr. 170) (Laue-Gruppe $6/m$) verfeinert, in der die zweizähligen Drehachsen $\perp [001]$ nicht enthalten sind. In der niedriger symmetrischen Raumgruppe spaltete die zusätzliche Cobalt-Lage in zwei kristallographisch unabhängige, allgemeine (statistisch besetzte) Lagen auf. Da in diesem Fall für das gleiche Strukturmodell wie in der Raumgruppe $P6_522$ eine größere Anzahl von Parametern zur Beschreibung nötig sind und die Cobalt-„Split-Lage“ so nicht vermieden werden kann,

wurde ein Zwillings-Modell in Betracht gezogen.

Dazu wurde eine zweizählige Drehachse entlang der kurzen Diagonalen in der hexagonalen Basis als Zwillingsselement eingeführt. Das Zwillingsgesetz hierfür lautet:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

Bei einer Verfeinerung unter Berücksichtigung dieses Zwillingsgesetzes [126] tritt nur noch ein Peak in der Differenz-Fourier-Synthese auf, also *eine* partiell besetzte Cobalt-Lage, die mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern stabil verfeinert werden konnte, nachdem der z -Lageparameter von Co1 fixiert wurde, um starke Korrelationen zwischen Co1 und Co2 zu verhindern. Der vorgenommene Symmetrie-Abbau und dessen Einfluß auf die Co2 Lage ist schematisch in Abbildung 4.3.5 wiedergegeben. Ein weiterer Hinweis auf eine mögliche (partielle) *pseudo*-meroedrische Verzwilligung lieferten die statistischen Testmethoden nach Yeates [127] und Britton [128]. Die Ergebnisse beider Tests sind in Übereinstimmung mit der Verfeinerung der Kristallstruktur in der niedrigeren Laue-Symmetrie $6/m$ zu sehen, die durch die zweizählige Drehachse entlang der kurzen Diagonalen in der hexagonalen Basis (alternativ: Positionierung der zweizähligen Drehachse entlang a , b , a^* , b^* oder eine Spiegelebene in der hexagonalen Basis) die höhere Laue-Symmetrie $6/mmm$ im Beugungsgitter simuliert. Der Test nach Yeates [P10] für $\{(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1) ergab einen gemittelten Erwartungswert der Wahrscheinlichkeitsverteilung $\langle H \rangle$ von 0.015912 und einen gemittelten quadrierten Erwartungswert $\langle H^2 \rangle$ von 0.000519 und mit

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} - \alpha \quad (4.2)$$

und

$$\langle H^2 \rangle = \frac{(1 - 2\alpha^2)}{3} \quad (4.3)$$

einen vorläufigen Wert für α

$$(\alpha = \text{Volumenanteil}(\text{Individuum1}) = [1 - \text{Volumenanteil}(\text{Individuum2})]) \quad (4.4)$$

von 0.482(2), während die entsprechende Verfeinerung des Datensatzes bei einem Wert von 0.500(4) konvergierte. Das Ergebnis des Tests nach Britton [P11] lieferte ebenfalls einen Wert für α von 0.48 und ist graphisch in Abbildung 4.3.6 dargestellt.

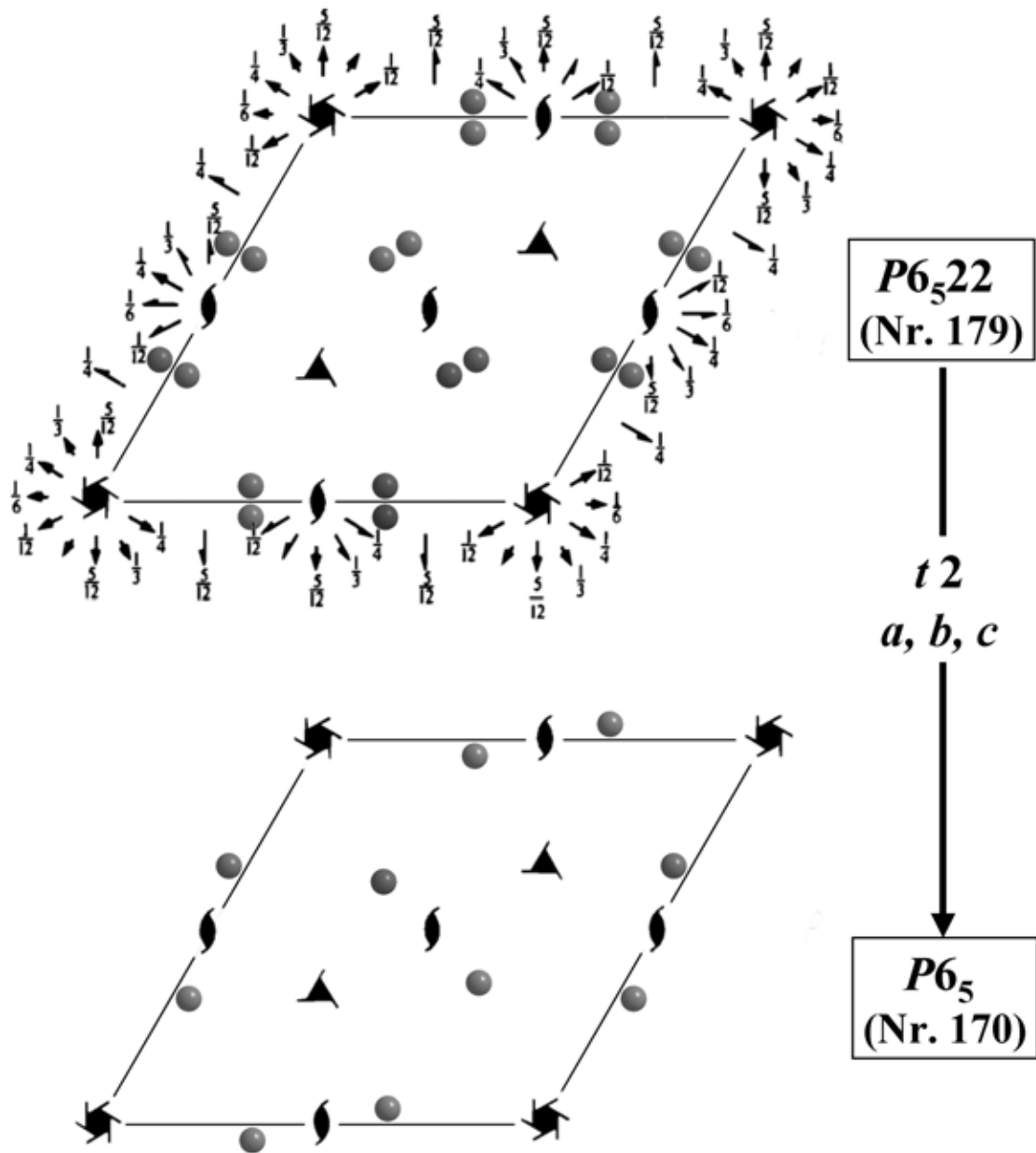


Abb. 4.3.5: Schematische Darstellung des Symmetrie-Abbaus und dessen Einfluss auf die Co₂ Lage in der Verfeinerung der Kristallstruktur von $\{(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHC_o-1).

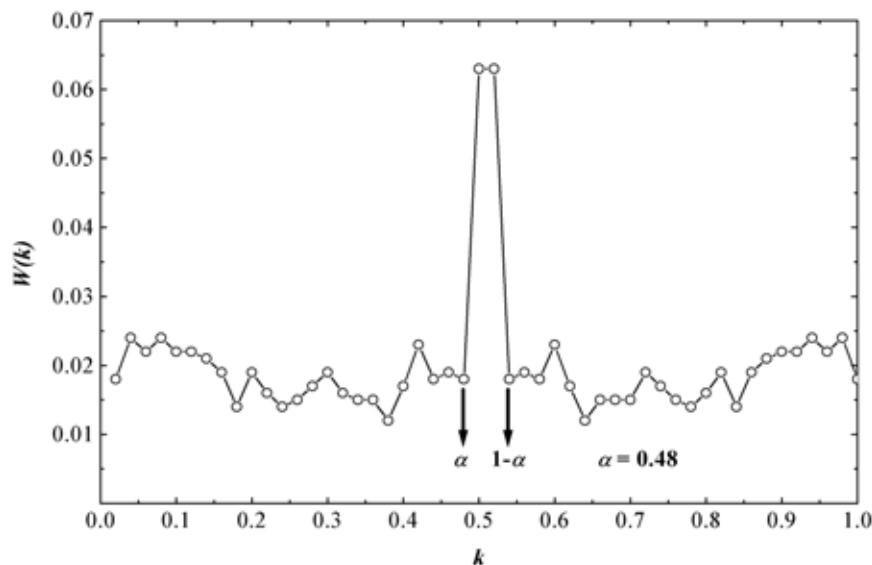


Abb. 4.3.6: Graphische Darstellung der Ergebnisse des statistischen Tests nach Britton für $\{(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1).

Die Verfeinerungen in den Raumgruppen $P6_522$ und $P6_5$ führten zu nahezu identischen R -Werten, doch sollte dem Zwillingsmodell in der niedriger symmetrischen Laue-Gruppe der Vorzug gegeben werden, da hiermit ein Teil der Lagefehlordnung, die Cobalt-, „Split-Lage“, eliminiert werden kann. Die Besetzungsfehlordnung und die großen thermischen Auslenkungsparameter der Sauerstoff- und der Stickstoff-Lage im helicalen Kanal bleibt aber auch im Zwillingsmodell bestehen. Eine *iso*-Flächen Darstellung der $F_o - F_c$ Differenz-Fourier-Daten [P12], die bei der Verfeinerung ohne die Lagen O11 und N1 erhalten wurde, ist in Abbildung 4.3.7 gezeigt. Die Abbildung läßt zwei diskrete Atomlagen (Peak 1 und Peak 2) im helicalen Kanal erkennen.

Weiterhin kann die Besetzung der zusätzlichen Cobalt-Lage Co2 nur ungenau aus der Einkristallverfeinerung erhalten werden, da Cobalt die schwerste Atomsorte in NHCo-1 ist und somit der Skalierungsfaktor unmittelbar von der Besetzung dieser Lage abhängig ist. Deshalb wurden die Besetzungen der Lagen Co2, O11 und N1 auf idealisierte Werte fixiert, die zu einer Summenformel $\{(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ führen, und welche weitgehend mit den chemischen und thermogravimetrischen Analysen in Einklang stehen. Im vorliegenden Strukturmodell wurden aufgrund von Korrelationen, die sich durch die höhere *pseudo*-Symmetrie ergeben, nur für Co1, Co2, P1 und P2 anisotrope thermische Auslenkungsparameter verfeinert, während für alle anderen Atomlagen isotrope thermische Auslenkungsparameter berücksichtigt wurden ($R_1 = 0.0352$, $wR_2 = 0.0893$, im Vergleich dazu das „Einkristall“-Modell in der Raumgruppe $P6_522$, in dem ebenfalls nur für die Cobalt- und Phosphor-Atome anisotrope thermische Auslenkungsparameter verfeinert wurden: $R_1 = 0.0385$, $wR_2 = 0.0954$).

Eine weitere Möglichkeit, die Lagefehlordnung von Co_2 zu vermeiden, besteht darin, die Kristallstruktur als Drilling mit einer (nahezu) perfekten hexagonalen Metrik in einer orthorhombischen Raumgruppe (hier die maximale Untergruppe $C222_1$ (Nr. 20)) zu beschreiben. Die Auslöschungsbedingungen für Reflexe $(00l)$ (siehe Abbildung 4.3.3 oben) erlauben dies in diesem Fall nicht, wenn keine zusätzlichen, sehr schwachen Achsen-Reflexe vorhanden sein sollten. Sowohl auf den Schichtaufnahmen, die mit der Präzessions-Technik angefertigt wurden, als auch aus der Datensammlung mit Vierkreisdiffraktometer wurden keine Reflexe gefunden, die die Auslöschungsbedingungen für Reflexe $(00l)$ verletzen. Die Atomlageparameter, die für ein solches Drillingsmodell bei einer entsprechenden Verfeinerung erhalten wurden, zeigten eine hohe Korrelation und speziell für die Atomlagen, die sich im helicalen Kanal befinden, deutlich höhere thermische Auslenkungsparameter als bei den Strukturmodellen im hexagonalen Kristallsystem. Für NHCo-1 wurden zudem weder bei den Einkristall-Untersuchungen, noch auf Guinier-Filmen ($\text{CrK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) Hinweise auf eine Überstruktur oder Abweichungen von der hexagonalen Metrik gefunden. Atomlageparameter und isotrope bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter für das Zwillingsmodell in der Raumgruppe $P6_5$ sind in Tabelle 4.3.3, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tabelle 4.3.4 zusammengefasst.

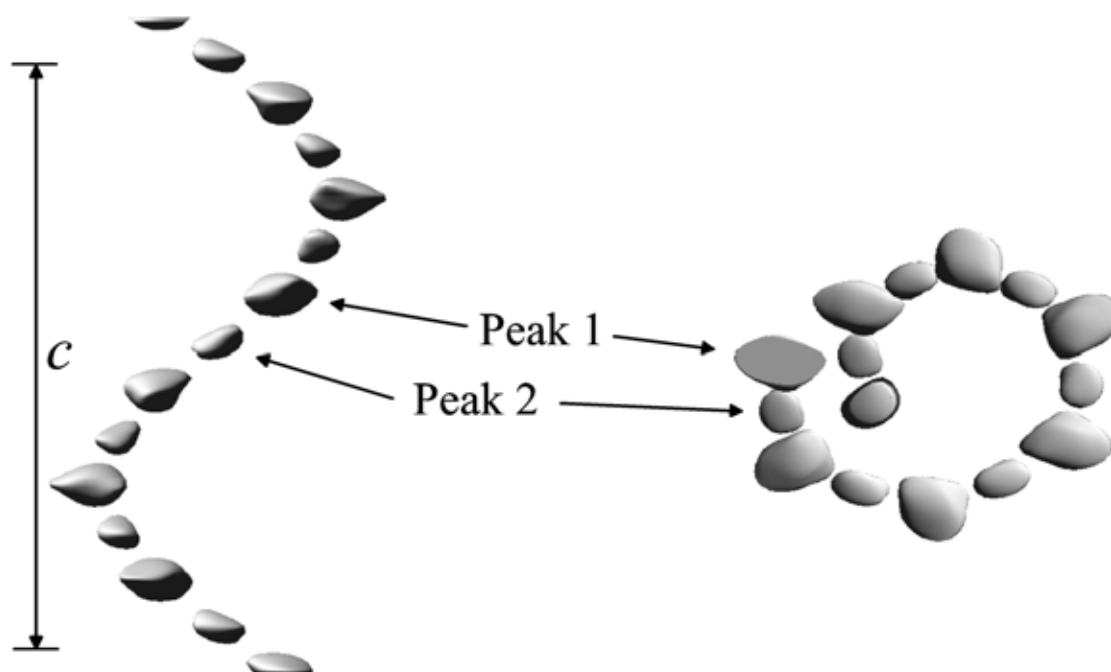


Abb. 4.3.7: Iso-Flächen Darstellung ($0.72 \text{ e}/\text{\AA}^3$) der $F_o - F_c$ Differenz-Fourier-Daten in einem helicalen Kanal der Kristallstruktur von NHCo-1 . Links: Blick \perp $[001]$, rechts: Blick \parallel $[001]$.

Tab. 4.3.2: $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHC0-1): Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung.

Kristallsystem	:	hexagonal
Raumgruppe	:	$P6_5$ (Nr. 170)
Gitterkonstanten [pm]	:	$a = 9.4914(2)$
	:	$c = 15.5825(4)$
Volumen der Elementarzelle VEZ [10^6 pm^3]	:	1215.70(5)
Zahl der Formeleinheiten Z	:	6
Röntgen. Dichte ρ [g/cm^3]	:	2.634
Diffraktometer	:	RIGAKU AFC7 CCD Mo K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo}K_\alpha}$ [mm^{-1}]	:	3.055
Kristallgröße [mm^3]	:	$0.235 \times 0.235 \times 0.415$
2θ -Bereich [$^\circ$]	:	2.62–67.22
Miller-Index-Bereich	:	$-14 \leq h \leq 14$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 22$
Abtastmodus	:	ϕ, ω
Zahl der gemessenen Reflexe	:	17215
unabhängigen Reflexe	:	2818
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$:	2760
R_{int}/R_σ	:	0.0165/0.0224
Korrekturen	:	Lorentz, Polarisation, Absorption (auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe)
Strukturlösung	:	SHELXS 97-2 [P3]
Strukturverfeinerung	:	SHELXL 97-2 [P4]
Maximale Zahl freier Parameter	:	90
α	:	0.500(4)
Flack x -Parameter [†] [129]	:	-0.02(2)
R -Werte (Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$)	:	$R1 = 0.0354, wR2 = 0.0911$
R -Werte (alle Daten)	:	$R1 = 0.0366, wR2 = 0.0916$
Goodness-of-Fit (für F^2)	:	1.093
Restelektronendichte (max./min.) [$\text{e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	:	0.715/-0.430

[†]da bei einer Verfeinerung die Werte von zwei der drei Flack-Parameter [129] nach jedem Verfeinerungs-Zyklus auf den Startwert zurückgesetzt wurden, mußte auf ihre Verfeinerung verzichtet werden. Daher ist nur ein Flack-Parameter, der konventionell von SHELXL-97 am Ende der Verfeinerung berechnet wird, hier aufgeführt [130].

Tab. 4.3.3: $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHC_o-1): Atomlageparameter und isotrope (U_{iso}) äquivalente thermische Auslenkungsparameter (U_{eq}) [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Co1	6 <i>a</i>	0.55152(14)	0.44930(14)	0.09453(11)	0.01439(10)
Co2 [†]	6 <i>a</i>	1.0412(4)	0.6727(4)	0.1023(2)	0.0346(7)
B	6 <i>a</i>	0.8522(10)	1.1520(10)	0.0935(7)	0.0113(5)
P1	6 <i>a</i>	0.1666(2)	0.3848(2)	0.09165(7)	0.0100(3)
P2	6 <i>a</i>	0.6170(3)	0.8299(2)	0.09910(7)	0.0122(3)
O1	6 <i>a</i>	0.5874(7)	0.8237(7)	-0.0019(3)	0.0157(9)
O2	6 <i>a</i>	0.1828(6)	0.4128(6)	0.1888(3)	0.0122(8)
O3	6 <i>a</i>	0.7920(7)	0.9776(7)	0.1155(3)	0.0208(10)
O4	6 <i>a</i>	0.0221(5)	0.2123(5)	0.0769(3)	0.0082(7)
O5	6 <i>a</i>	0.3182(6)	0.3922(6)	0.0564(3)	0.0224(10)
O6	6 <i>a</i>	0.6255(5)	0.6861(5)	0.1329(3)	0.0143(8)
O7	6 <i>a</i>	0.4844(6)	0.8529(5)	0.1397(3)	0.0213(9)
O8	6 <i>a</i>	0.1291(5)	0.5089(5)	0.0553(3)	0.0155(8)
O9	6 <i>a</i>	0.4927(7)	0.1944(7)	0.0630(3)	0.0324(11)
O10	6 <i>a</i>	0.8125(7)	0.5289(7)	0.1368(3)	0.0330(12)
O11 [‡]	6 <i>a</i>	0.122(3)	-0.069(3)	0.086(2)	0.124(8)
N [‡]	6 <i>a</i>	0.166(3)	0.016(4)	0.0235(19)	0.098(7)

[†]Besetzung auf 0.25 fixiert.

[‡]Besetzung auf 0.5 fixiert.

Tab. 4.3.4: $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHC_o-1): anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co1	0.0156(4)	0.0155(4)	0.01284(18)	0.0043(3)	0.0049(3)	0.00835(14)
Co2	0.0435(17)	0.0272(13)	0.0365(16)	-0.0052(12)	-0.0126(13)	0.0203(13)
P1	0.0079(6)	0.0088(6)	0.0111(7)	0.0030(5)	-0.0002(6)	0.0027(6)
P2	0.0132(7)	0.0126(6)	0.0106(7)	-0.0036(6)	0.0008(6)	0.0063(6)

4.3.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHC_o-1) enthält — wie alle anderen Vertreter dieses Verbindungstyps mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{A}^{\text{I}}_x\text{M}^{\text{II}}_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97] — ein chirales

Gerüst, das aus eckenverknüpften Borat- und Phosphat-Tetraedern, sowie M^{II} -Koordinationsoktaedern aufgebaut ist. Die Verknüpfung von BO_4 - und PO_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken führt zu helicalen Tetraeder-Bändern ${}^1_{\infty}\{[BP_2O_8]^{3-}\}$, die um 6_5 -Schraubenachsen angeordnet sind und Kanäle $\parallel [001]$ bilden. Die Bänder werden von Tetraeder-Vierer-Ringen aus alternierenden BO_4 - und PO_4 -Tetraedern aufgebaut und über BO_4 -Tetraeder miteinander verknüpft (Abbildung 4.3.8). Mit jeweils zwei terminalen Sauerstoff-Funktionen besetzen die PO_4 -Tetraeder die Ränder der helicalen Bänder. Sowohl die B–O (143.9–149.6 pm), als auch die P–O Abstände (150.2–159.5 pm) zeigen eine gute Übereinstimmung mit bekannten Werten in Borophosphaten. Gleiches gilt für die Bindungswinkel innerhalb der tetraedrischen Baugruppen und die B–O–P Winkel an den verbrückenden Sauerstoff-Atomen. Tabelle 4.3.5 listet eine Auswahl von interatomaren Abständen und Winkeln auf. Die helicalen Borophosphat-Bänder werden von $CoO_4(H_2O)_2$ Koordinationsoktaedern zu einem dreidimensionalen, chiralen anionischen Oktaeder-Tetraeder Gerüst ${}^3_{\infty}\{Co(H_2O)_2[BP_2O_8]^{-}\}$ verknüpft (Abbildung 4.3.8).

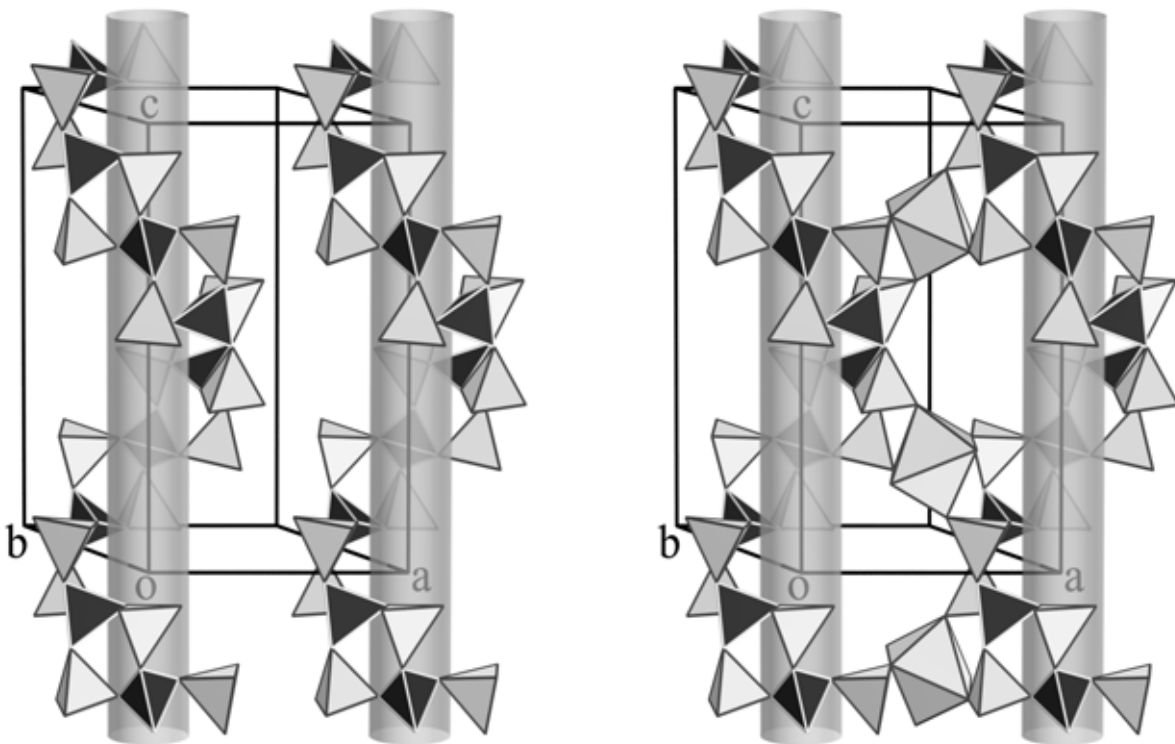


Abb. 4.3.8: Links: helicales, anionisches Band ${}^1_{\infty}\{[BP_2O_8]^{3-}\}$ in der Kristallstruktur von $(NH_4)_{0.5}Co_{1.25}(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5 H_2O$, rechts: Verknüpfung der Bänder ${}^1_{\infty}\{[BP_2O_8]^{3-}\}$ über $Co(H_2O)_2O_4$ Koordinationsoktaeder.

Die NH_4^+ -Ionen und $\text{O}11_{\text{H}_2\text{O}}$ -Positionen befinden sich statistisch besetzt in den zentralen helicalen Kanälen. Die interatomaren Abstände von Stickstoff- zu Sauerstoff-Atomen aus der Kanalwand im Bereich 275.9–315.3 pm deuten auf das Vorliegen von jeweils fünf Wasserstoff-Brücken der Ammonium-Ionen zu benachbarten Sauerstoff-Atomen hin (vergl.: vier $\text{N} \cdots \text{O}$ Abstände im Bereich 288–307 pm in $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$). Da aber Wasserstoff-Positionen während der Kristallstrukturverfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, sind keine weiteren Aussagen möglich.

Da die Stickstoff-Lage nur halb besetzt ist, sind für den Ladungsausgleich weitere Cobalt-Ionen vorhanden, die am Rand der Tetraederbänder plaziert und von fünf Sauerstoff-Liganden in einem Abstandsintervall von 197.6–239.3 pm verzerrt trigonal-bipyramidal umgeben sind (Abbildung 4.3.9 links). Eine vergleichbar verzerrte, trigonal-bipyramidale Koordination von Cobalt-Ionen tritt im Natrium-Cobalthydrogenphosphat-Hydrat $\text{Na}_4\text{Co}_3[\text{HPO}_4]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [131] auf, mit Co-O Abständen im Bereich 199.4–239.7 pm und vergleichbaren Abweichungen der Winkel von einer idealen trigonalen Bipyramide. Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1) enthält oligomere Einheiten aus je drei von Co1 zentrierten $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4$ Koordinationsoktaedern (Abbildung 4.3.9 rechts), die über Ecken bzw. Kanten mit einer zentralen trigonalen $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_2$ Bipyramide verknüpft sind (Abbildung 4.3.10). Die Cobalt-zentrierte trigonalen Bipyramide ist über zwei μ^2 -aqua Liganden mit einem der drei Cobalt-Koordinationsoktaeder kantenverknüpft. Der sich dadurch ergebende kurze $\text{Co} \cdots \text{Co}$ Abstand von 311.7(3) pm ist vergleichbar mit den Abständen 303.3 und 315.1 pm in kantenverknüpften Cobalt-zentrierten Oktaedern und trigonalen Bipyramiden in $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [132]. Zwei der verbleibenden Ecken der trigonalen Bipyramide sind über μ^3 -oxo Liganden mit jeweils einem Cobalt-Koordinationsoktaeder und einem Phosphat-Tetraeder verknüpft. Die verbleibende terminale Ecke wird von einem $\text{O}11_{\text{H}_2\text{O}}$ Wassermolekül aus dem helicalen Kanal gebildet.

Die vollständige Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1) kann ausgehend von den 6_5 -Schraubenachsen radialschalig entwickelt werden (Abbildung 4.3.11): Ammonium-Ionen und Wassermoleküle ordnen sich um die 6_5 -Schraubenachsen an, gefolgt von den ${}^1_{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ Bänder-Anionen und den verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten Co2 Zentren. Die äußere Schale wird von den $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_4$ Koordinationsoktaedern gebildet, die gleichzeitig die ${}^1_{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ Bänder-Anionen miteinander verknüpfen (Abbildung 4.3.12).

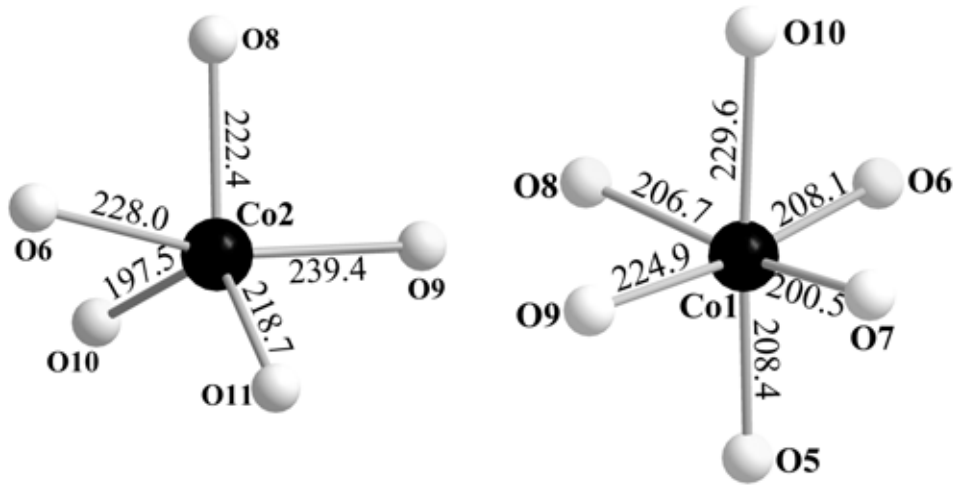


Abb. 4.3.9: Co^{II} -Koordination in der Kristallstruktur von NHCo-1 . Links: verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination um Co2 ; rechts: verzerrt oktaedrische Koordination um Co1 .

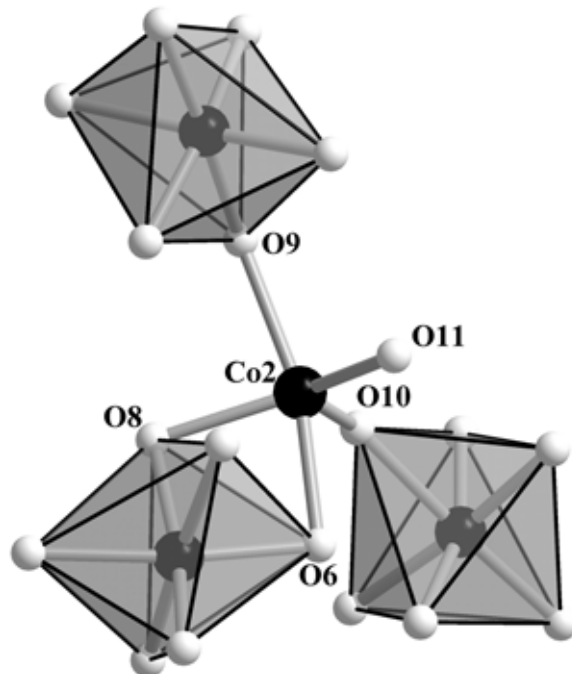


Abb. 4.3.10: Oligomere Baugruppen aus kanten- und eckenverknüpften Co^{II} Ionen in der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1).

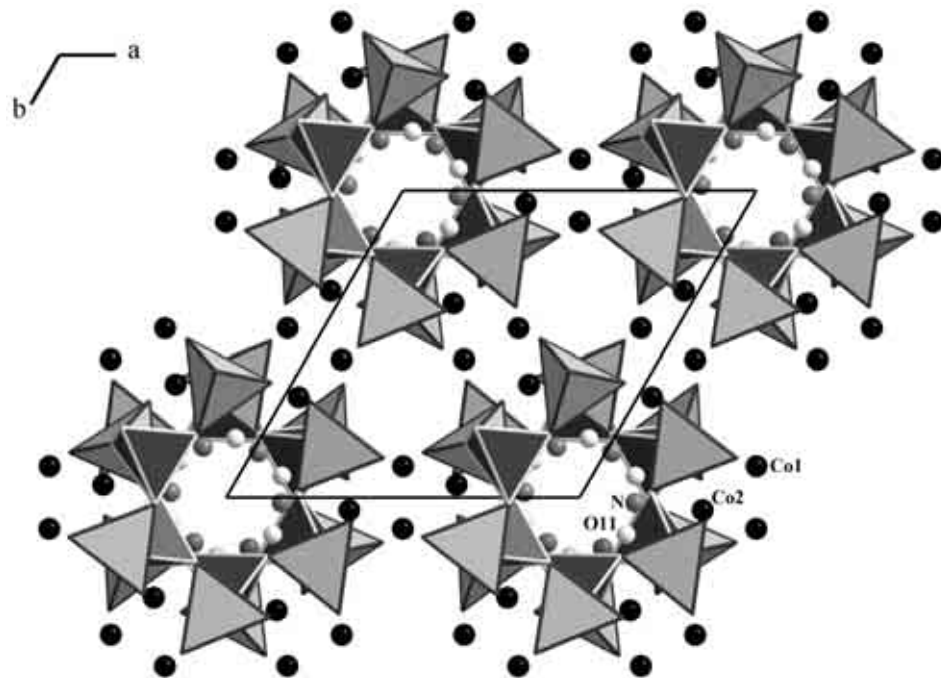


Abb. 4.3.11: Radialschalige Entwicklung der Kristallstruktur von NHCo-1 um die 6_5 -Schraubenachsen (Blick \parallel [001]).

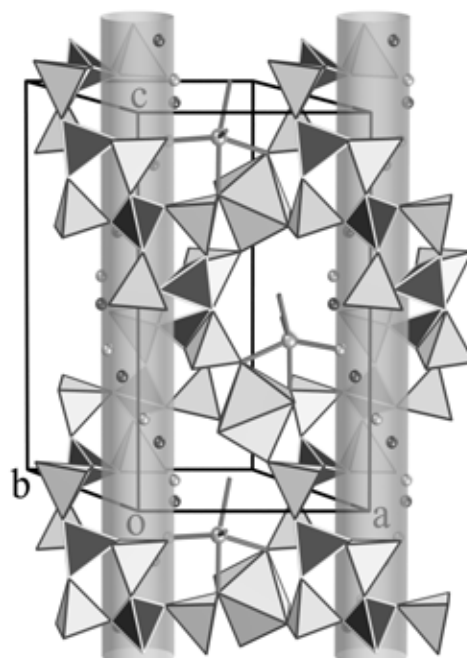


Abb. 4.3.12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 4.3.5: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (NHC_o-1).

Co1-	O7	200.5(5)	O7-Co1-O8	163.23(12)	O10-Co2-O11	117.1(6)	
	O8	206.7(5)	O7-Co1-O8	101.3(2)	O10-Co2-O8	105.9(2)	
	O6	207.9(4)	O8-Co1-O6	88.59(18)	O11-Co2-O8	134.6(7)	
	O5	208.5(5)	O7-Co1-O5	92.2(2)	O11-Co2-O8	134.6(7)	
	O9	224.9(5)	O8-Co1-O5	100.2(2)	O10-Co2-O6	84.6(2)	
	O10	229.5(6)	O6-Co1-O5	95.94(12)	O11-Co2-O6	89.6(10)	
			O7-Co1-O9	80.9(2)	O8-Co2-O6	80.03(18)	
			O8-Co1-O9	87.89(12)	O10-Co2-O9	104.4(3)	
	Co2-	O10	197.6(7)	O6-Co1-O9	173.66(18)	O11-Co2-O9	96.4(9)
		O11	217.6(24)	O5-Co1-O9	89.88(19)	O8-Co2-O9	86.3(2)
O8		222.3(5)	O7-Co1-O10	87.68(19)	O6-Co2-O9	165.3(2)	
O6		228.0(6)	O8-Co1-O10	80.58(19)			
O9		239.3(6)	O6-Co1-O10	80.58(18)	Co1-O8-Co2	93.06(19)	
			O5-Co1-O10	176.42(19)	Co1-O9-Co2	128.1(3)	
			O9-Co1-O10	93.64(16)	Co1-O10-Co2	141.4(3)	
P1-	O8	150.2(4)	O8-P1-O5	114.9(3)	O6-P2-O7	114.2(3)	
	O5	150.9(5)	O8-P1-O2	106.2(2)	O6-P2-O3	103.9(3)	
	O2	153.2(5)	O5-P1-O2	110.0(3)	O7-P2-O3	112.8(3)	
	O4	153.9(5)	O8-P1-O4	110.1(2)	O6-P2-O1	113.6(3)	
			O5-P1-O1	108.5(3)	O7-P2-O1	105.9(3)	
			O3-P1-O4	106.9(2)	O3-P2-O1	106.9(3)	
P2-	O6	150.2(4)					
	O7	151.8(5)					
	O3	156.9(6)					
	O1	159.5(5)					
B1-	O4	143.9(8)	O4-B1-O2	112.7(7)	P2-O3-B1	126.8(5)	
	O2	146.9(9)	O4-B1-O1	113.2(7)	P2-O1-B1	129.8(5)	
	O1	147.0(10)	O2-B1-O1	101.7(2)	P1-O4-B1	128.4(5)	
	O3	149.6(9)	O4-B1-O3	102.3(2)	P1-O2-B1	131.0(3)	
			O2-B1-O3	116.5(7)			
			O1-B1-O3	110.8(7)			

Ein verwertbarer Datensatz der Überstruktur Modifikation NHC_o-2 konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen werden, deshalb werden hier nur einige Überlegungen bezüglich der Kristallstruktur diskutiert. Die Überstruktur-Zelle, die anhand von Präzessions-Aufnahmen dokumentiert werden konnte, sollte eine Ausordnung der in NHC_o-1 statistisch besetzten Atom-Lagen Co2, N1 und O11_{H₂O} ermöglichen. Die Schichtaufnahme in Abbildung 4.3.3 zeigt die „Dominanz“ des anionischen $\frac{1}{\infty}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ Gerüsts, das weiterhin die Periodizität der *sub*-Zelle von NHC_o-1 haben sollte, da die Auslöschungsbedingung für starke Reflexe (00*l*) nur vorhanden für $n = 6l$ eine *c*-Achse von etwa 1560 pm impliziert. Weiterhin legt ein Vergleich der

magnetischen Momente beider Modifikationen und ein optisches Spektrum (Abbildung 4.3.15) eine Änderung der Koordinationszahl von Co2 5 \rightarrow 4 nahe.

4.3.4 Magnetische Suszeptibilität

Die temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften von NHC_o-1 und NHC_o-2 wurden im Temperaturbereich 2–300 (NHC_o-1) bzw. bis 350 K (NHC_o-2) in einem äußeren Magnetfeld von 10 kOe bestimmt. Beide Verbindungen zeigen einen Curie-Weiss-Paramagnetismus im gemessenen Temperaturbereich mit einer Curie-Weiss-Temperatur $\theta_p = -14$ K und einem effektiven magnetischen Moment $\mu_{\text{eff}} = 5.24 \mu_B/\text{Co-Atom}$ für NHC_o-1 bzw. $\theta_p = -10$ K und $\mu_{\text{eff}} = 5.00 \mu_B/\text{Co-Atom}$ für NHC_o-2. Die effektiven magnetischen Momente für beide Verbindungen liegen damit zwischen typischen Werten für tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte high-spin Co^{II}-Zentren [115]. In Abbildung 4.3.13 sind die inversen molaren Suszeptibilitäten $1/\chi_m$ als Funktion von T für NHC_o-1 und NHC_o-2 und zum Vergleich dazu die entsprechenden Daten von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ (tetraedrisch koordinierte high-spin Co^{II}-Zentren; $\mu_{\text{eff}} = 4.44 \mu_B/\text{Co-Atom}$) (Kapitel 4.1.4) und $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96] (oktaedrisch koordinierte high-spin Co^{II}-Zentren; $\mu_{\text{eff}} = 5.48 \mu_B/\text{Co-Atom}$) dargestellt. Die unterschiedlichen Steigungen der Meßwerte spiegeln die unterschiedlichen Koordinationen von high-spin Co^{II}-Ionen in den vier Verbindungen wider. Die Daten für die Curie-Weiss-Temperaturen und effektiven magnetischen Momente sind in Tabelle 4.3.6 gegenübergestellt.

Tab. 4.3.6: Zusammenstellung der magnetischen Momente μ_{eff} [$\mu_B/\text{Co-Atom}$] und Curie-Weiss-Temperaturen θ_p [K], die für NHC_o-1, NHC_o-2, $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96] und $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ (Kapitel 4.1.4) experimentell ermittelt wurden, sowie die Temperaturbereiche der Kurvenanpassung ($H_{\text{extern}} = 10$ kOe).

	μ_{eff} [$\mu_B/\text{Co-Atom}$]	θ_p [K]	T -Bereich [K]	KZ(Co)
$\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96]	5.48	-10	50–400	6
NHC _o -1	5.24	-14	50–300	5 und 6
NHC _o -2	5.00	-10	50–350	4 und 6
$\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ (Kapitel 4.1.4)	4.44	-2	20–320	4

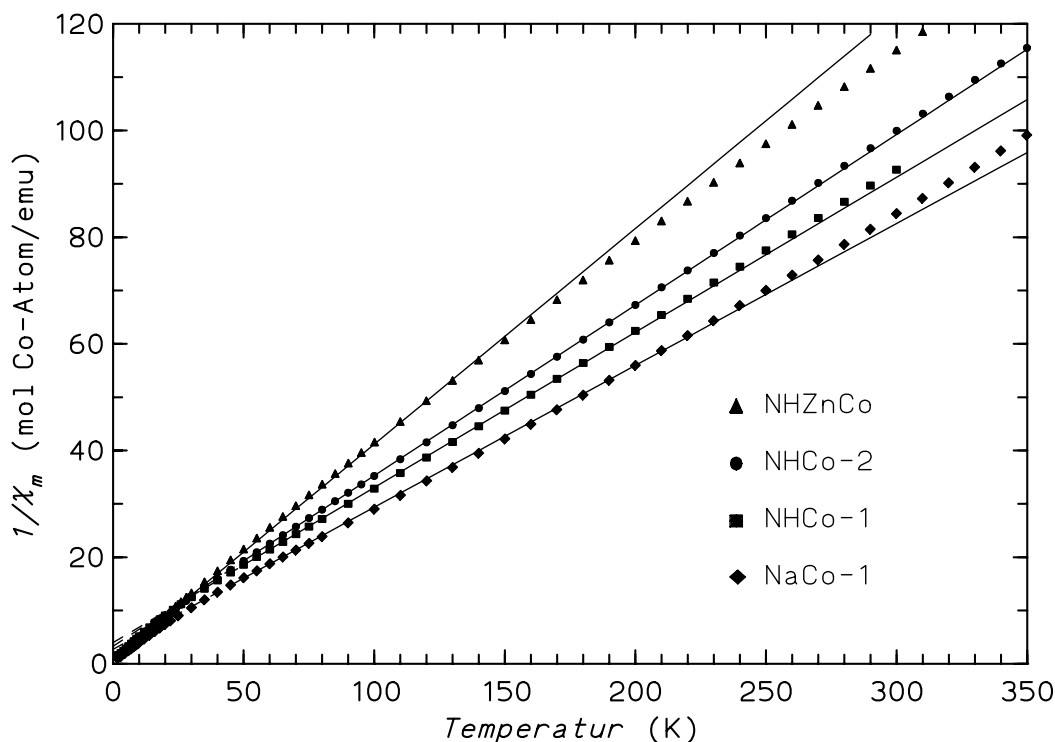


Abb. 4.3.13: Inverse molare magnetische Suszeptibilität $1/\chi_m$ von NHC0-1, NHC0-2, α -NH₄[(Zn_{0.95}Co_{0.05})BP₂O₈] (Kapitel 4.1.4) und NaCo(H₂O)₂[BP₂O₈] · H₂O [96] in einem externen magnetischen Feld von 10 kOe. Durchgezogene Linien: Anpassung mit einem Curie-Weiss-Gesetz; gestrichelte Linien: Extrapolation zu tieferen Temperaturen; weitere Zuordnung im Diagramm.

4.3.5 Optische- und Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Die FTIR-Spektren der KBr-Preßlinge von NHC0-1 und NHC0-2 (1 mg Substanz : 100 mg KBr) sind in Abbildung 4.3.14 gezeigt. Die Bandenlagen der N-H- und O-H-Schwingungen sind in Tabelle 4.3.7 zusammengestellt.

Von NHC0-1 und NHC0-2 wurden optischen Spektren im Wellenlängenbereich 400–750 nm in diffuser Reflexion gemessen und mit den Spektren von α -NH₄[(Zn_{0.95}Co_{0.05})-BP₂O₈] (verzerrte Co^{II}O₄ Tetraeder) (Kapitel 4.1) und NaCo(H₂O)₂[BP₂O₈] · H₂O [96] (verzerrte Co^{II}(H₂O)₂O₄ Oktaeder) verglichen (Abbildung 4.3.15). Die Lagen der Absorptionsmaxima sind in Tabelle 4.3.8 zusammengefasst und zeigen den Wechsel der Cobalt-Koordination in NHC0-1 und NHC0-2 von einer gemischten sechs- und fünffach zu einer sechs- und vierfachen Koordination.

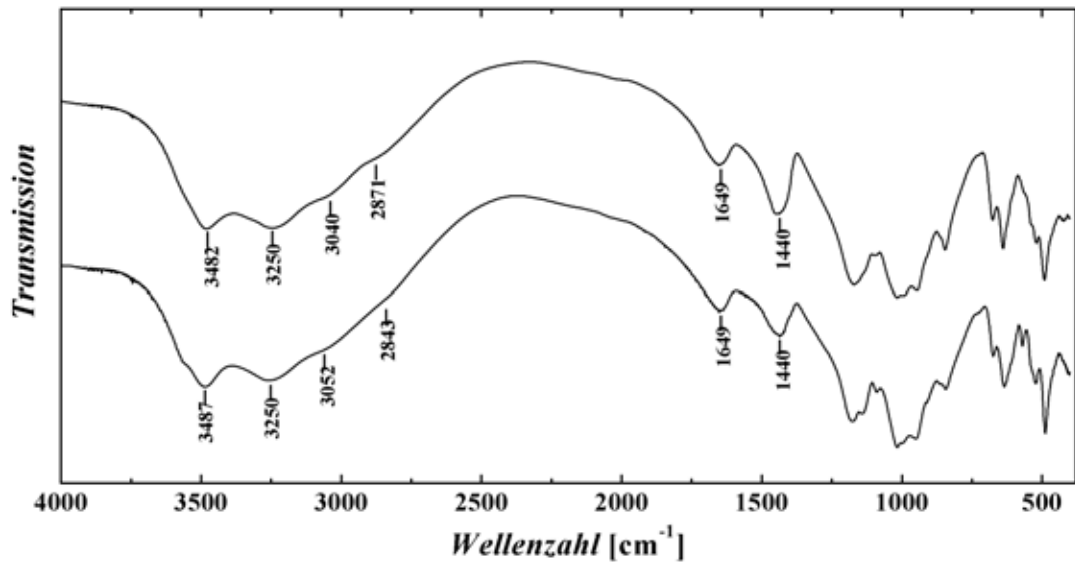


Abb. 4.3.14: FTIR-Spektren von NHC0-1 (unten) und NHC0-2 (oben).

Tab. 4.3.7: Daten zu den FTIR-Spektren von NHC0-1 und NHC0-2.

Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Intensität [†] , Bandenform [‡]	Zuordnung [116]
NHC0-1		
3482	s,br	O-H-Streckschwingung
3250	s,br	ν_3 (N-H)
3040	m,sr	ν_1 (N-H)
2871	w,sr	$2\nu_4$ (N-H)
1649	m,sp	O-H-Deformationsschwingung
1440	m,sp	ν_4 (N-H)
NHC0-2		
3487	s,br	O-H-Streckschwingung
3250	s,br	ν_3 (N-H)
3052	m,sr	ν_1 (N-H)
2843	w,sr	$2\nu_4$ (N-H)
1649	m,sp	O-H-Deformationsschwingung
1440	m,sp	ν_4 (N-H)

[†]vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak

[‡]br = broad, sp = sharp, sr = shoulder

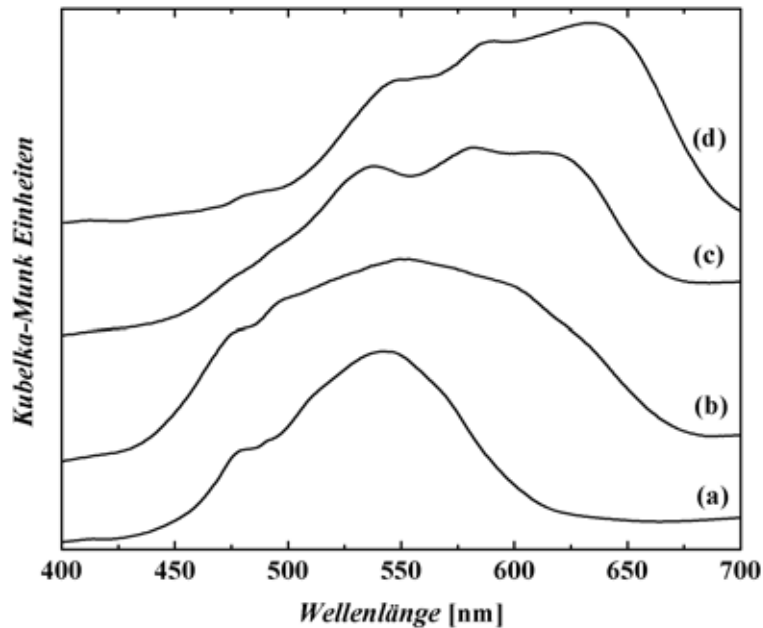


Abb. 4.3.15: Optische Reflexionsspektren von $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96] (a), NHC_o-1 (b), NHC_o-2 (c) und $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ (Kapitel 4.1.5)(d).

Tab. 4.3.8: Bandenlagen der optischen Reflexionsspektren von $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96], NHC_o-1, NHC_o-2 und $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ (Kapitel 4.1.5).

Wellenlänge λ [nm]			
NHC _o -1	NHC _o -2	$\text{NH}_4[(\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{BP}_2\text{O}_8]$ (4.1)	$\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [96]
478	476	549	481
498	495	581	492
551	538	617	542
600	582		
	619		

4.3.6 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten beider Phasen wurde mit Differenzthermoanalyse (DTA) und thermogravimetrischen Messungen (TG) untersucht (NETZSCH STA 409 EP; statische Luftatmosphäre, offene Korund-Tiegel, 5 °C/min Aufheiz- und Abkühlrate, als Referenz leere Korund-Tiegel, Probenmenge ca. 30 mg). Beide Phasen zeigen ein komplexes thermisches Verhalten mit fünf- (NHC_o-1) bzw. dreistufigem (NHC_o-2) Massenverlust in einem Temperaturbereich von 100–650 °C (NHC_o-1: $\Delta m = 18.2\%$; NHC_o-2: $\Delta m = 18.5\%$; berechnet für $x = 0.5$: 17.7 % und $x = 1$: 24.1 %; Berechnung des Massenverlusts für $x = 0.5$: -0.5NH_3 , $-2.75\text{H}_2\text{O}$ und $x = 1$: $-\text{NH}_3$, $-3.5\text{H}_2\text{O}$; siehe Abbildung

4.3.16). Die DTA-Aufheizkurven beider Phasen zeigen jeweils zwei endotherme Effekte zwischen 150 und 210 °C (Peaktemperaturen für NHCö-1: 164 und 207 °C; NHCö-2: 180 und 198 °C). In der Aufheizkurve von NHCö-1 tritt ein weiterer endothermer Effekt bei 301 °C und in NHCö-2 bei 445 °C auf. Beiden Phasen ist ein exothermer Effekt bei einer (Peak-) Temperatur von 618 bzw. 631 °C gemeinsam. In den Abkühlkurven beider Phasen tritt kein sichtbarer thermischer Effekt auf. Als Reaktionsprodukte wurden nach Erhitzen bis 1000 °C jeweils eine Mischung von α -BPO₄ [3] und α -Co₂P₂O₇ [133] röntgenographisch nachgewiesen (Abbildung 4.3.17).

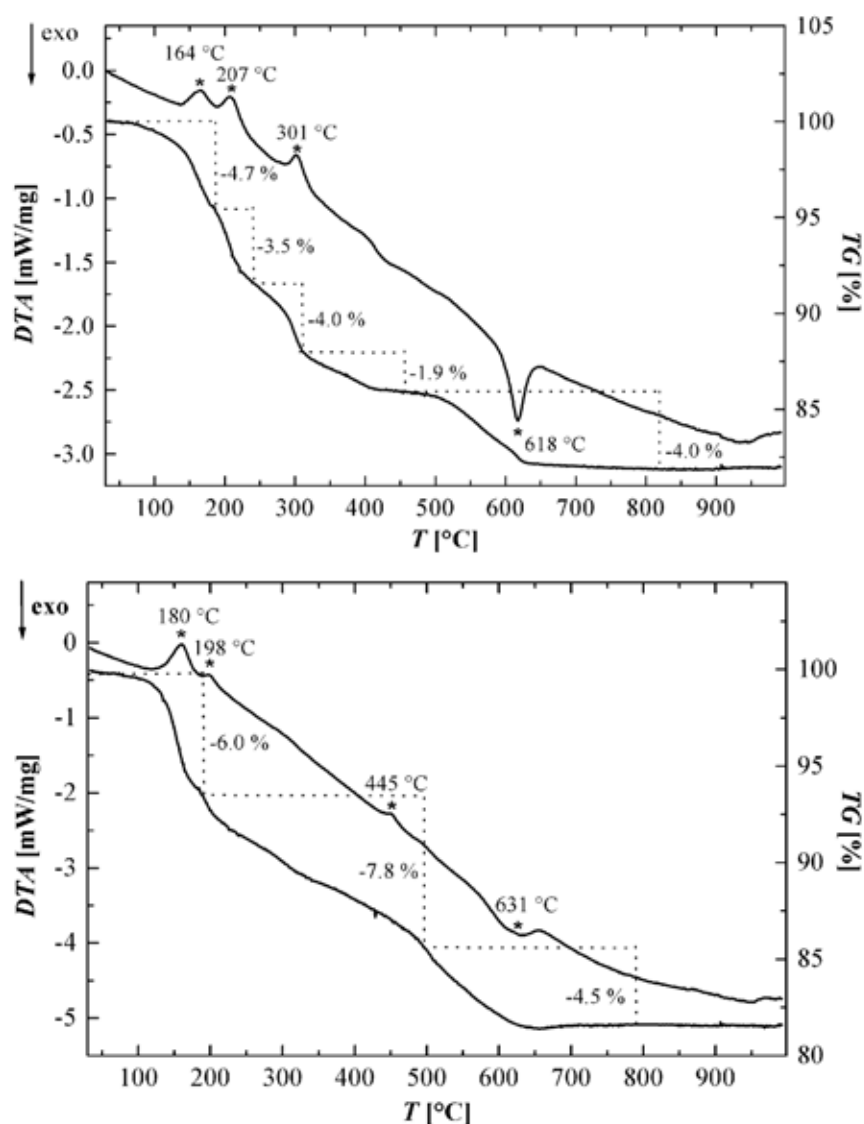


Abb. 4.3.16: DTA-TG-Messungen (Aufheizkurven) von NHCö-1 (oben) und NHCö-2 (unten), $T_{\text{max}} = 1000$ °C, statische Luftatmosphäre.

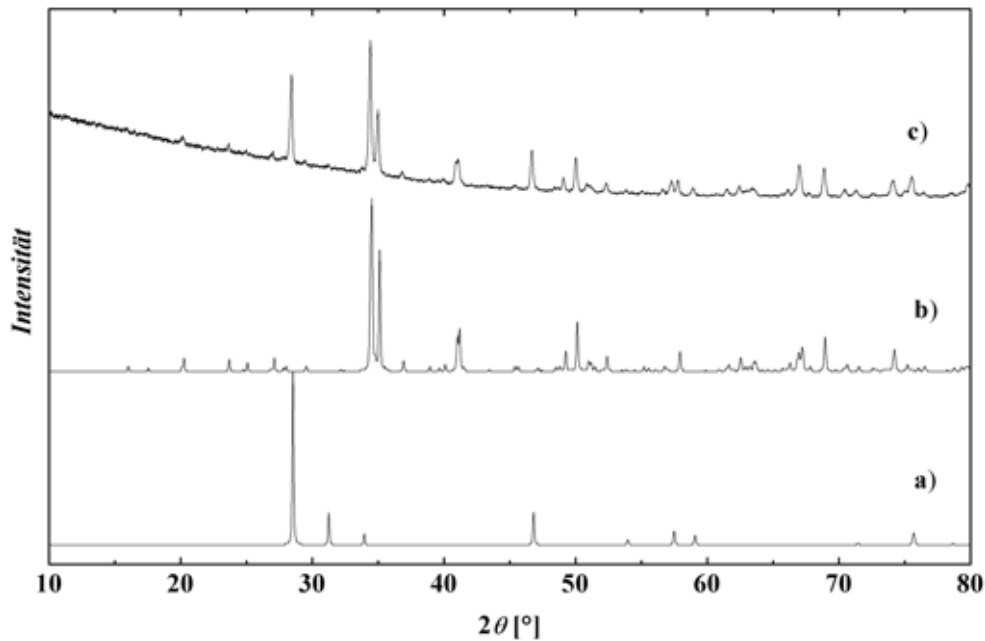


Abb. 4.3.17: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der nach dem Aufheizen von NHCō-1 auf 1000 °C in einer statischen Luftatmosphäre erhaltenen Probe (c), verglichen mit den berechneten Diffraktogrammen von α -Co₂P₂O₇ [133] (b) und α -BPO₄ [3] (a); CoK_{α1}-Strahlung.

Für NHCō-1 wurden weiterhin Messungen in der DTA-TG Apparatur bis 185, 225 und 320 °C vorgenommen und die Produkte anschließend röntgenographisch untersucht (Abbildung 4.3.18). Die entstandenen partiell dehydratisierten Phasen zeigten alle einen Farbwechsel von violett (frisch hergestelltes NHCō-1) nach blau. Die Proben wurden unmittelbar nach Beendigung der Thermoanalysen in Glas-Kapillare gefüllt, da bei längerem Stehenlassen der Proben an der Luft ein Farbwechsel zurück von blau nach violett beobachtet werden konnte (Rehydratisierung?). Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben, die bis 185 bzw. 225 °C erhitzt wurden, zeigen die ursprünglichen Reflexlagen von NHCō-1, während die Probe, die bis 320 °C erhitzt wurde, nicht mehr die ursprünglichen Reflexe zeigt. Alle drei Proben wurden danach für etwa zwei Tage offen an der Laborluft stehen gelassen. Danach wurden erneut Röntgen-Pulverdiffraktogramme gemessen (Abbildung 4.3.18). Im Falle der beiden Proben, die bis 185 bzw. 225 °C erhitzt wurden, zeigten die Pulverdiffraktogramme die gleichen Reflexlagen und den gleichen Intensitätenverlauf, wie NHCō-1 unmittelbar nach der Präparation, während die Phasenumwandlung bei 320 °C einem irreversiblen Reaktionsschritt entspricht.

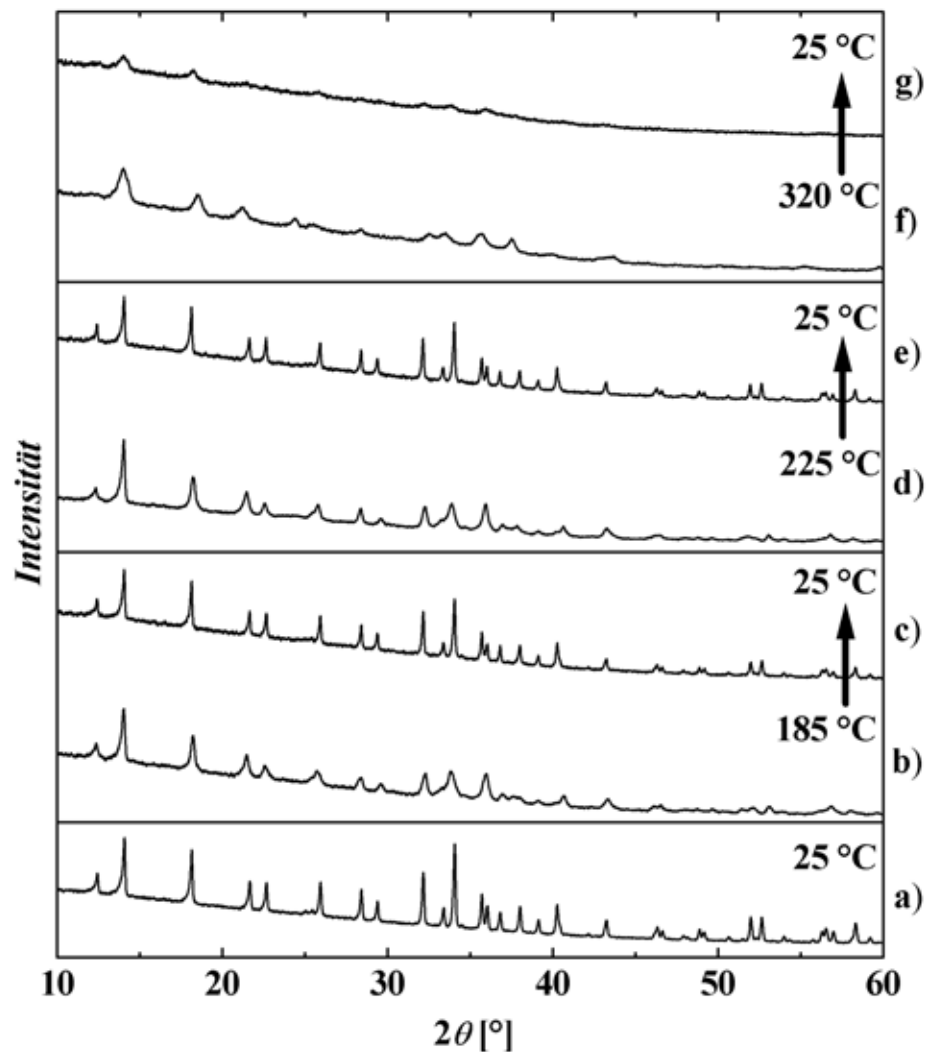


Abb. 4.3.18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NHC0-1 bei Zimmertemperatur (a), 185 °C (b), anschließend abgekühlte Probe (c), auf 225 °C erhitzte Probe (d), anschließend abgekühlt (e), auf 320 °C erhitzte Probe (f), anschließend abgekühlte Probe (g); $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Um die Möglichkeit eines reversiblen De-/Rehydratisierungsprozesses weiter zu überprüfen, wurde eine Probe von NHC0-1 in der DTA-TG Apparatur unter Luftatmosphäre auf 185 °C erhitzt, danach der Tiegel mit Substanz für 20 Stunden an der (feuchten) Laborluft stehengelassen und erneut in der Apparatur auf 185 °C erhitzt. Dabei ergab sich bei der zweiten Messung ein Massenverlust von etwa 70 % ($\Delta m = 3.1$ %) des Massenverlusts der „frischen“ Probe ($\Delta m = 4.4$ %), während sich der zugehörige endotherme Peak in der DTA-Kurve von zunächst 163 °C nach 151 °C (Peaktemperaturen) verschiebt (Abbildung 4.3.19).

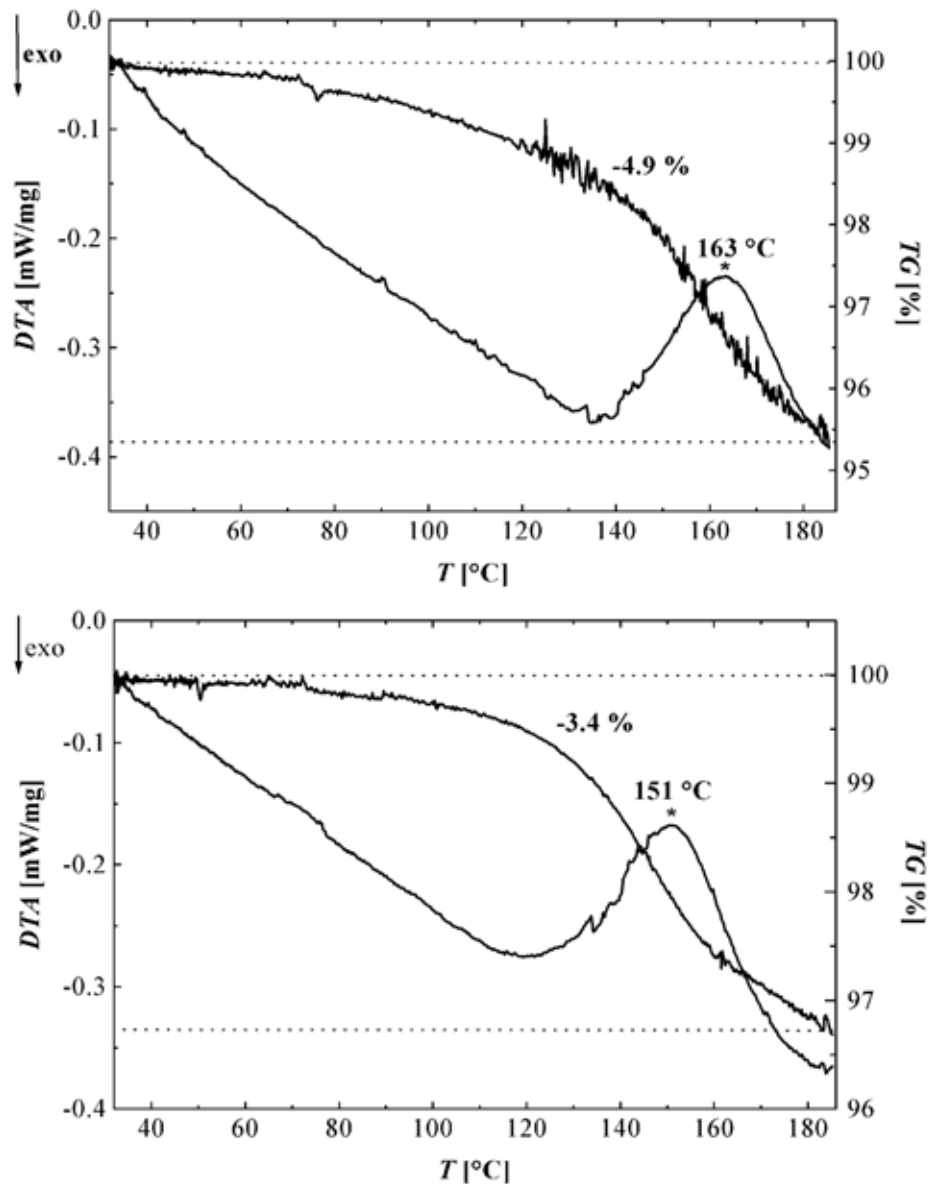


Abb. 4.3.19: DTA-TG-Messungen von NHC0-1 bis 185°C in einer statischen Luftatmosphäre. Oben: erste Messung, unten: zweite Messung nach 20 h an Luft; weitere Erläuterungen im Text.

Somit kann ein reversibler, zumindest partieller De-/Rehydratisierungsprozess für NHC0-1 angenommen werden. Abbruchmessungen, die bei 185 , 215 und 465°C für NHC0-2 in der DTA-TG Apparatur, gefolgt von Röntgen-Pulveruntersuchungen, durchgeführt wurden, zeigen ein ähnliches Verhalten (Abbildung 4.3.20). Die Reversibilität der *partiellen* Dehydratisierung von NHC0-2 ist demnach bis zu einer Temperatur von mindestens 215°C gegeben.

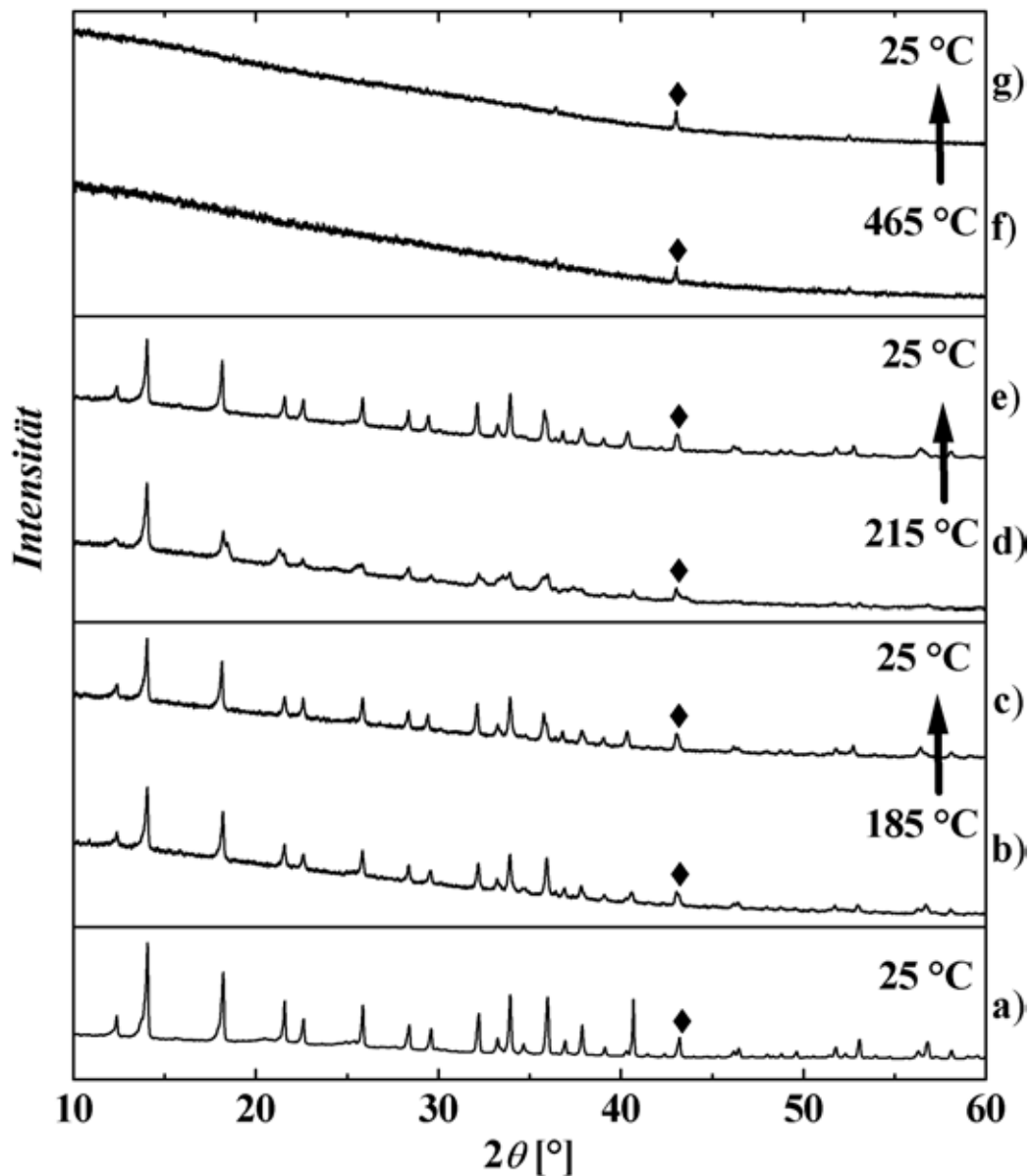


Abb. 4.3.20: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NHC0-2 bei Zimmertemperatur (a), 185 °C (b), anschließend abgekühlte Probe (c), auf 215 °C erhitzte Probe (d), anschließend abgekühlt (e), auf 465 °C erhitzte Probe (f), anschließend abgekühlte Probe (g); $\text{Co}K_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Zur weiteren Untersuchung der thermischen Eigenschaften von NHC0-1 wurde eine Menge von etwa 110 mg fein verriebenem Pulver in einen Platin-Tiegel gefüllt, in eine Strömungsapparatur überführt und für 24 Stunden auf 185 °C unter strömendem Argon erhitzt. Das erhaltene blaue Pulver wurde anschließend in einer Schutzgasbox für ein Röntgen-Pulvermessung vorbereitet (Flachbett-Proben-träger, Probe beidseitig mit Mylar-Folie abgedeckt). Die anschließende Messung zeigte, daß die (partiell) de-

hydratisierte Probe sehr schnell Wasser aus der Luft aufnimmt, da sich nach ca. 30 Minuten außerhalb der Schutzgasbox die Reflexlagen und Intensitätsverläufe änderten, bis schließlich nach ca. einer Stunde die Ausgangssubstanz NHCo-1 im Pulverdiffraktogramm beobachtet werden konnte und die Farbe der Probe wieder nach violett gewechselt war. Das partiell dehydratisierte blaue Pulver zeigt bezüglich der Reflexlagen und -intensitäten zwar Gemeinsamkeiten mit thermisch unbehandeltem NHCo-1 , doch ist mit dem Verlust volatiler Bestandteile (Kristallwasser) eine strukturelle Veränderung verbunden. Die Gitterkonstanten der partiell dehydratisierten Substanz wurden zu $a = 963.3(9)$ pm und $c = 1481.0(17)$ pm bestimmt ([P1], TREOR-Algorithmus) und zeigen eine Aufweitung der hexagonalen Basis und einer Kontraktion der c -Achse. Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des unter strömendem Argon partiell dehydratisierten Produkts zeigt deutliche Unterschiede zu dem Produkt, das unter Luftatmosphäre bei 185 °C erhalten wird (Abbildung 4.3.21). Die nach der anschließenden Rehydratisierung *beider* Proben gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigten die gleichen Reflexmuster wie das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung NHCo-1 . Die Ursache für die unterschiedlichen Reflexmuster der in Luft bzw. Argon partiell dehydratisierten Proben konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

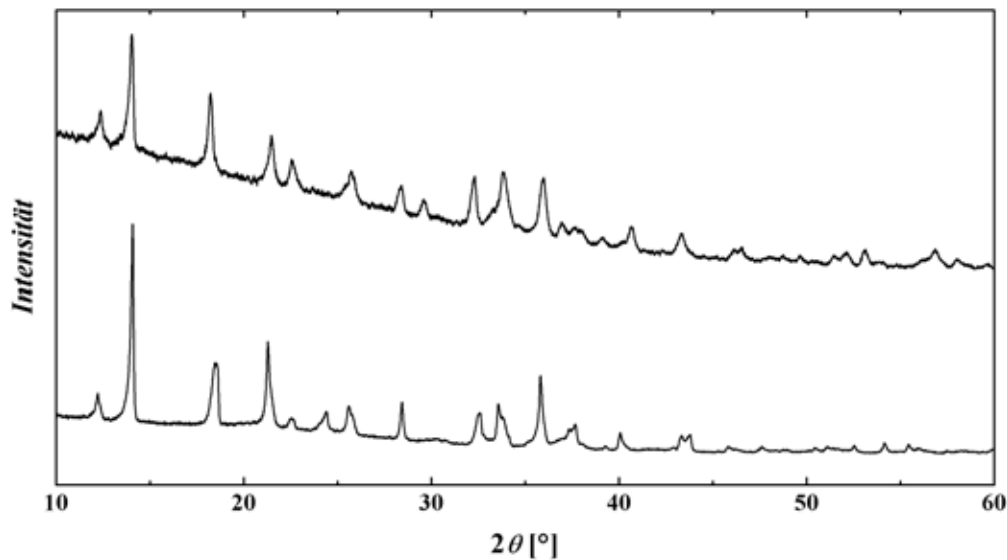


Abb. 4.3.21: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von NHCo-1 , in einer statischen Luftatmosphäre auf 185 °C erhitzt (oben) und unter strömendem Argon auf die gleiche Temperatur erhitzt (unten); $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.4 $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$)

4.4.1 Darstellung

Die Darstellung der isotypen Verbindungen $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn}$) wurde unter milden hydrothermalen Bedingungen aus Mischungen des jeweiligen Metalchlorids bzw. -chloridhydrats, 1,2-Ethandiamin, H_3BO_3 und 85 % H_3PO_4 in den molaren Verhältnissen 1 : 3 : 4 : 4 (Gesamteinwaage: 4 g) durchgeführt. Die salzsauren Lösungen (pH 0–4) der Edukte wurden nach Einengen auf 10 ml in Form stark übersättigter Lösungen in Teflon-Autoklaven ($V = 20$ ml, Füllungsgrad ≈ 50 %) überführt und ein bis zwei Tage bei 170 °C unter autogenem Druck gehalten. Die Reaktionsprodukte wurden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Verbindungen wurden als feinkristalline Pulver erhalten. Von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ konnten kleine, farblose prismatische Einkristalle unter Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ bei pH 0 nach zwei Wochen hydrothormaler Behandlung erhalten werden, wobei die Fluorid-Quelle das Kristallwachstum positiv beeinflusst (Abbildung 4.4.1). Die Phasenreinheit der Verbindungen wurde durch Röntgen-Pulveruntersuchungen überprüft. Metall-, Bor- und Phosphor-Gehalte wurden durch ICP-AES-Messungen bestimmt, weiterhin die Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalte. Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle 4.4.1 zusammengefaßt. Den z. T. geringen Abweichungen von gemessenen und berechneten Werten liegen vermutlich röntgen-amorphe Anteile in den Reaktionsprodukten zugrunde, die auch in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen als erhöhter Untergrund im Bereich von $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ zu erkennen sind (Abbildung 4.4.2).

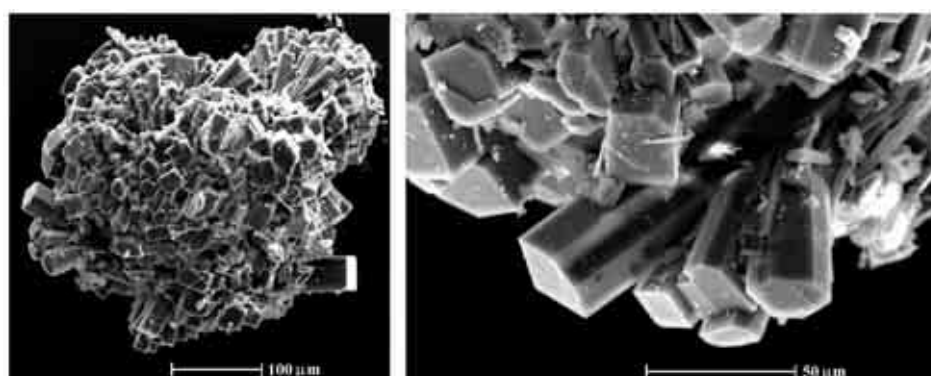


Abb. 4.4.1: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen eines Kristallaggregats von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$.

Tab. 4.4.1: $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$): Ergebnisse der chemischen Analysen. Angaben in Massen-%, Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Verbindung (M^{II})	M^{II}	B	P	C	N
	obs./calc.	obs./calc.	obs./calc.	obs./calc.	obs./calc.
Mg	5.7(2)/5.9	5.44(7)/5.27	20.8(3)/22.7	5.96(12)/5.86	6.4(4)/6.8
Mn	12.8(2)/12.4	5.04(5)/4.90	21.5(3)/21.1	5.27(11)/5.45	6.42(5)/6.36
Fe	12.6(2)/12.7	4.98(7)/4.9	20.9(3)/21.05	5.27(11)/5.44	6.1(3)/6.4
Ni	13.3(2)/13.2	5.19(7)/4.87	20.8(4)/20.9	5.29(11)/5.41	6.1(2)/6.3
Cu	14.67(8)/14.15	4.88(4)/4.81	20.44(3)/20.69	5.22(10)/5.35	6.35(3)/6.24
Zn	14.77(4)/14.50	5.06(7)/4.79	20.3(1)/20.6	5.25(10)/5.33	6.4(1)/6.2

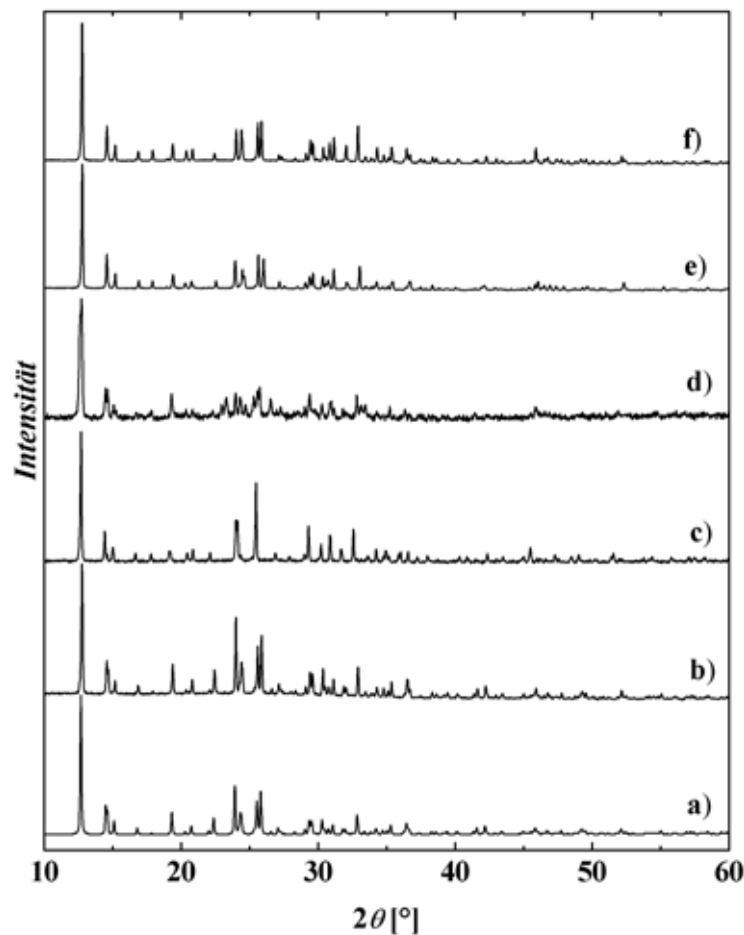


Abb. 4.4.2: Aus Einkristall-Daten berechnetes Diffraktogramm von $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (a) und Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$. $M^{II} = Mg$ (b), $M^{II} = Mn$ (c), $M^{II} = Fe$ (d), $M^{II} = Ni$ (e), $M^{II} = Zn$ (f); $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.4.2 Kristallstrukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurden unter einem Lichtmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren ausgewählt. Zur Bestimmung der Atomlagen wurden die Intensitäten der Reflexe im Winkelbereich $2.9^\circ \leq 2\theta \leq 48.4^\circ$ gemessen (Tabelle 4.4.2). Die Lageparameter von Magnesium, Phosphor und Sauerstoff wurden mit direkten Methoden ermittelt. Aus anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten alle verbleibenden *nicht*-Wasserstoff-Atome lokalisiert werden. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern waren über Differenz-Fourier-Synthesen alle Wasserstoff-Lagen aufzufinden und wurden mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Atompositionen und isotrope/äquivalente thermische Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.4.3, anisotrope thermische Auslenkungsparameter in Tabelle 4.4.4 aufgeführt. Die Isotypie-Beziehung der Kristallstrukturen von $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) wurden, da diese Verbindungen nur als mikrokristalline Pulver hergestellt werden konnten, durch Rietveld-Verfeinerungen überprüft. Unter Verwendung der kristallographischen Daten und Atomlageparameter von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ als Startmodell wurden die Kristallstrukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Profilform der Reflexe wurde durch die modified Thomson-Cox-Hastings *pseudo*-Voigt-Funktion [109] angepaßt. Die starke Asymmetrie der Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln konnte mit der Finger-Korrektur [134] besser beschrieben werden, die entsprechende Verfeinerung der Atomlagen führte aber zu Strukturmodellen mit schlechteren interatomaren Abständen und Winkeln. Die maximale Anzahl der in der Strukturverfeinerung gleichzeitig verfeinerten Lageparameter betrug zwischen 70 und 85. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GSAS [P9] durchgeführt. In der Tabelle 4.4.5 sind die Angaben zur Strukturverfeinerung und kristallographischen Daten zusammengefaßt. Abbildung 4.4.3 zeigt das beobachtete und berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie das Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$. Die Tabellen mit den Atomlagen befinden sich im Anhang. Für $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurden nur die Gitterkonstanten aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm verfeinert.

Tab. 4.4.2: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung.

Kristallsystem	:	orthorhombisch
Raumgruppe	:	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterkonstanten [†] [pm]	:	$a = 936.81(2)$
	:	$b = 1221.86(3)$
	:	$c = 2089.28(5)$
Volumen der Elementarzelle VEZ [10^6 pm^3]	:	2391.5(1)
Zahl der Formeleinheiten Z	:	8
Röntgen. Dichte ρ [g/cm^3]	:	2.277
Diffraktometer	:	STOE IPDS Ag K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Ag}K_\alpha}$ [mm^{-1}]	:	0.33
Kristallgröße [mm^3]	:	$0.036 \times 0.040 \times 0.190$
2θ -Bereich [$^\circ$]	:	2.9–48.4
Abtastmodus	:	ϕ
ϕ -Bereich [$^\circ$]	:	0–300
Schrittweite $\Delta\phi$ [$^\circ$]	:	0.4
Aufnahmezeit pro Schritt [min]	:	8
Miller-Index-Bereich	:	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 15$ $-29 \leq l \leq 29$
Zahl der gemessenen Reflexe	:	23992
Zahl der unabhängigen Reflexe	:	3382
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$:	2018
R_{int}/R_σ	:	0.1057/0.1043
Korrekturen	:	Lorentz, Polarisation
Strukturlösung	:	SHELXS 97-2 [P3]
Strukturverfeinerung	:	SHELXL 97-2 [P4]
Maximale Zahl freier Parameter	:	217
R -Werte (Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$)	:	$R1 = 0.0373$, $wR2 = 0.0480$
R -Werte (alle Daten)	:	$R1 = 0.0806$, $wR2 = 0.0516$
Goodness-of-Fit (für F^2)	:	0.967
Restelektronendichte (max./min.) [$\text{e } 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	:	0.55/–0.65

[†]Aufgrund der systembedingten Ungenauigkeit wurden die Gitterkonstanten aus Röntgen-Pulverdaten entnommen.

Tab. 4.4.3: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Mg	8 <i>c</i>	0.17669(10)	0.18978(8)	0.40637(4)	0.0087(2)
P1	8 <i>c</i>	0.47461(7)	0.22129(7)	0.47704(3)	0.00887(14)
P2	8 <i>c</i>	-0.10040(7)	0.67180(7)	0.24719(4)	0.01037(15)
P3	8 <i>c</i>	0.28077(7)	0.43515(7)	0.36694(3)	0.00762(14)
B1	8 <i>c</i>	0.4576(3)	0.2638(3)	0.34705(13)	0.0073(6)
B2	8 <i>c</i>	0.1426(3)	0.5918(3)	0.29527(14)	0.0076(6)
O1	8 <i>c</i>	-0.14404(19)	-0.02551(17)	0.59837(9)	0.0120(4)
O2	8 <i>c</i>	0.3253(2)	0.17862(18)	0.47714(8)	0.0129(4)
O3	8 <i>c</i>	-0.00794(19)	-0.19821(17)	0.53029(8)	0.0114(5)
O4	8 <i>c</i>	0.19969(19)	0.35825(17)	0.41045(9)	0.0124(4)
O5	8 <i>c</i>	0.3865(2)	0.36596(17)	0.32569(9)	0.0114(4)
O6	8 <i>c</i>	-0.08319(19)	0.75482(17)	0.30286(9)	0.0122(5)
O7	8 <i>c</i>	0.50409(18)	-0.07702(16)	0.73822(8)	0.0088(4)
O8	8 <i>c</i>	0.1760(2)	0.48170(18)	0.31588(9)	0.0159(5)
O9	8 <i>c</i>	0.57228(19)	0.27971(19)	0.68251(8)	0.0137(5)
O10	8 <i>c</i>	0.51253(19)	0.28153(17)	0.41243(9)	0.0113(4)
O11	8 <i>c</i>	-0.25245(18)	0.62637(17)	0.25501(9)	0.0128(4)
O12	8 <i>c</i>	0.5817(2)	0.1225(2)	0.48067(10)	0.0190(5)
H9	8 <i>c</i>	0.625(3)	0.119(3)	0.5091(16)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{O12})$
O13	8 <i>c</i>	0.36441(18)	0.17088(17)	0.34519(7)	0.0063(4)
C1	8 <i>c</i>	0.3261(3)	0.0912(3)	0.62011(14)	0.0235(8)
H1	8 <i>c</i>	0.410(2)	0.0683(6)	0.5974(6)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C1})$
H4	8 <i>c</i>	0.2910(9)	0.1566(16)	0.6001(5)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C1})$
C2	8 <i>c</i>	0.2137(3)	0.0025(3)	0.61542(14)	0.0178(7)
H2	8 <i>c</i>	0.2549(10)	-0.0663(18)	0.6239(3)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C2})$
H3	8 <i>c</i>	0.1411(18)	0.0151(4)	0.6457(8)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C2})$
N1	8 <i>c</i>	0.1528(3)	0.0039(2)	0.54972(12)	0.0173(6)
H6	8 <i>c</i>	0.2167(12)	0.0112(18)	0.5238(5)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N1})$
H7	8 <i>c</i>	0.097(2)	0.0545(14)	0.5464(3)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N1})$
H11	8 <i>c</i>	0.111(2)	-0.0533(13)	0.5430(4)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N1})$
N2	8 <i>c</i>	0.3641(3)	0.1152(2)	0.68700(11)	0.0190(6)
H5	8 <i>c</i>	0.2903(15)	0.1295(18)	0.7077(5)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N2})$
H8	8 <i>c</i>	0.419(2)	0.1687(15)	0.68816(14)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N2})$
H10	8 <i>c</i>	0.404(2)	0.0609(13)	0.7031(5)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N2})$

Tab. 4.4.4: Mg(C₂H₁₀N₂)[B₂P₃O₁₂(OH)]: anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [pm²·10⁴]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mg	0.0092(4)	0.0094(6)	0.0076(4)	-0.0009(4)	0.0003(4)	-0.0009(4)
P1	0.0104(3)	0.0089(4)	0.0073(3)	-0.0013(3)	-0.0023(3)	0.0003(3)
P2	0.0088(3)	0.0114(4)	0.0109(3)	0.0006(3)	-0.0015(3)	-0.0010(3)
P3	0.0091(3)	0.0056(4)	0.0081(3)	0.0006(3)	-0.0005(3)	0.0010(3)
B1	0.0064(12)	0.0090(19)	0.0065(13)	-0.0005(12)	0.0028(11)	0.0007(12)
B2	0.0056(14)	0.0071(18)	0.0101(13)	-0.0012(12)	0.0003(11)	0.0010(12)
O1	0.0116(10)	0.0076(12)	0.0167(10)	-0.0018(9)	0.0047(8)	-0.0011(8)
O2	0.0118(9)	0.0189(12)	0.0081(8)	0.0020(9)	-0.0039(8)	-0.0056(8)
O3	0.0123(10)	0.0119(13)	0.0100(9)	-0.0041(8)	0.0045(8)	-0.0036(8)
O4	0.0153(10)	0.0080(12)	0.0138(9)	0.0007(8)	0.0056(8)	0.0001(8)
O5	0.0151(10)	0.0089(12)	0.0100(9)	0.0012(8)	0.0027(8)	0.0023(9)
O6	0.0098(10)	0.0124(14)	0.0145(9)	-0.0040(9)	-0.0061(8)	0.0040(8)
O7	0.0080(8)	0.0066(11)	0.0119(10)	0.0006(8)	0.0035(7)	0.0010(7)
O8	0.0211(11)	0.0080(13)	0.0185(10)	0.0003(9)	-0.0104(9)	0.0026(9)
O9	0.0108(10)	0.0154(13)	0.0149(10)	-0.0049(9)	0.0047(7)	-0.0031(9)
O10	0.0121(9)	0.0121(12)	0.0097(8)	0.0002(9)	-0.0039(7)	-0.0057(9)
O11	0.0093(8)	0.0213(12)	0.0078(8)	0.0027(9)	-0.0020(8)	-0.0035(8)
O12	0.0228(11)	0.0200(14)	0.0141(10)	-0.0064(10)	-0.0094(9)	0.0111(10)
O13	0.0068(9)	0.0059(11)	0.0064(8)	-0.0028(8)	0.0016(7)	-0.0012(8)
C1	0.0190(15)	0.038(3)	0.0139(15)	0.0026(14)	-0.0021(12)	-0.0066(15)
C2	0.0163(16)	0.021(2)	0.0157(14)	0.0010(12)	-0.0020(12)	-0.0025(13)
N1	0.0160(13)	0.0178(17)	0.0183(12)	-0.0012(11)	-0.0017(11)	0.0011(12)
N2	0.0236(15)	0.0153(16)	0.0182(13)	-0.0029(11)	-0.0017(11)	-0.0036(12)

Tab. 4.4.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der isotypen Verbindungen $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mn, Ni, Cu, Zn$). Von der Eisen(II)-Verbindung wurden nur die Gitterkonstanten verfeinert.

M^{II}	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
a [pm]	931.91(4)	935.1(3)	939.99(3)	941.38(3)	935.06(2)
b [pm]	1234.26(4)	1224.8(3)	1221.29(3)	1198.02(3)	1221.33(2)
c [pm]	2129.75(7)	2088.0(6)	2074.05(7)	2110.01(6)	2094.39(4)
VEZ [10^6 pm ³]	2449.7(2)	2391.4(9)	2381.0(1)	2379.67(5)	2391.8(1)
Meßbereich [°]	10–80	–	10–80	10–89.99	10–80
Meßpunkte	3500	–	3500	8000	3500
Parameterzahl [†]	70	–	70	85	70
R_P	0.0309	–	0.0747	0.0520	0.0634
wR_P	0.0395	–	0.0977	0.0757	0.0827
reduced χ^2	1.691	–	4.97	8.415	2.965
average $D-wd$	0.963	–	0.96	0.970	0.974

[†]Die unterschiedlichen Parameterzahlen ergeben sich durch die Anzahl der verwendeten Koeffizienten zur Beschreibung des Untergrundes und der Profilform

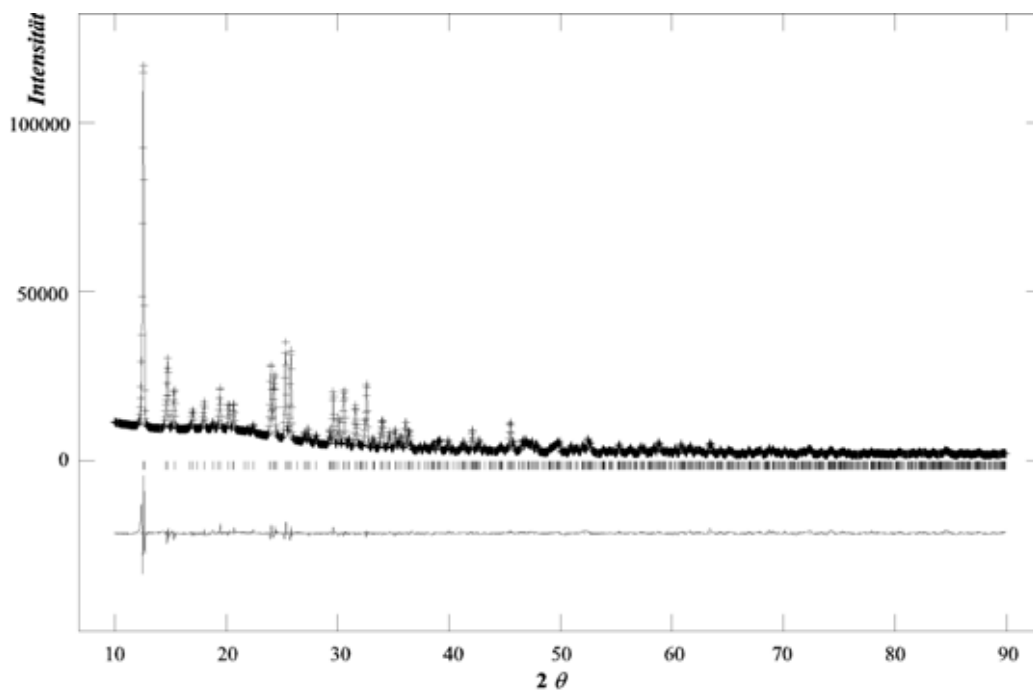


Abb. 4.4.3: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil (unten) der Rietveld-Verfeinerung von $Cu(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$. Erlaubte Reflex-Positionen sind durch senkrechte Striche gekennzeichnet (Mitte), $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.4.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) wurde von *Sevov* mit $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ beschrieben. Sie enthält eine zweidimensional vernetzte Anionenteilstruktur, die aus tetraedrischen Borat-, Phosphat- und Hydrogenphosphat-Baugruppen besteht. Als charakteristische Verknüpfungselemente treten Dreier-Ringe aus einem Phosphat-Tetraeder und zwei Borat-Tetraedern und Neuner-Ringe bestehend aus vier Phosphat- und fünf Borat-Tetraedern auf (Abbildung 4.4.4). Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt ausschließlich über Ecken. P–O–P Sequenzen werden in Übereinstimmung mit den bisher bei Borophosphaten vorliegenden Beobachtungen auch hier nicht ausgebildet. Die Sauerstoff-Atome der Borat-Gruppen wirken innerhalb der Anionenteilstruktur verknüpfend, die Hydrogenphosphat-Gruppen sind über ein Sauerstoff-Atom an die Tetraeder-Schichten gebunden. Die Tetraeder-Schichten werden durch Wasserstoff-Brücken ($M^{\text{II}} = \text{Mg}$: O12···O4: 254.0 pm, Winkel O12–H9···O4: 162.6°) miteinander verknüpft (Abbildung 4.4.5). Die interatomaren Abstände und Winkel innerhalb des $\infty^2\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ Schichtanions entsprechen denen in vergleichbaren Borophosphaten. Die B–O Abstände bzw. O–B–O Winkel in $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ liegen im Bereich von 142.3–150.0 pm und 102.5–115.0° (isotype Verbindung $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ [56]: B–O 142.8–149.4 pm O–B–O 102.9–114.4°). Die Abstände P–O reichen von 149.3–157.8 pm, der Abstand P–O12_{OH} beträgt 157.2 pm und die Winkel O–P–O innerhalb der Phosphat-Tetraeder liegen zwischen 102.7 und 114.7° und sind ebenfalls den Abständen und Winkeln in $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ [56] sehr ähnlich. Die Winkel um die verbrückend wirkenden Sauerstoff-Atome B–O–P betragen 123.7–132.8°.

Die M^{II} -Ionen werden von sechs Sauerstoff-Atomen benachbarter Borat-, Phosphat- und Hydrogenphosphat-Tetraeder verzerrt oktaedrisch bzw. tetragonal-bipyramidal koordiniert. Jeweils fünf Sauerstoff-Atome werden dabei von einer Tetraeder-Schicht bereitgestellt, die sechste Koordinationsstelle (O3) aus einer benachbarten Tetraeder-schicht (Abbildung 4.4.6). Der Abstand $M^{\text{II}}\text{--O13}$ zeigt dabei jeweils den größten Wert innerhalb der Koordinationspolyeder, wobei O13 mit zwei Borat-Tetraedern verknüpft ist und somit insgesamt dreifach-verbrückend wirkt. Die Abstände Mg–O liegen im Bereich 203.3–218.6 pm mit einem Abstand Mg–O13 von 218.6 pm. Die Umgebung der Kupfer-Ionen in $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ entspricht einer verzerrt tetragonal-bipyramidalen [4+2] Koordination (Jahn-Teller-Effekt) mit zwei deutlich elongierten *trans*-ständigen Cu–O Abständen (*äquatoriale* Abstände 196.3–205.7 pm, *axiale* Abstände 230.0–233.1 pm).

Die Verknüpfung der Tetraeder-Schichtverbände mit den M^{II} -Koordinationspolyedern führt zu einer offenen Gerüst-Struktur, die entlang [010] verlaufende Kanäle

aufweist, die in geordneter Weise von Ethylendiammonium-Ionen besetzt sind (Abbildung 4.4.7). Die minimalen/maximalen Abmessungen der Kanäle in $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (kristallographisch ermittelte $O \cdots O$ -Abstände) betragen 461/810 pm (Abbildung 4.4.8). Die Protonen am Stickstoff sind in Wasserstoff-Brücken zu den Tetraeder-Schichten einbezogen. Die Abstände $N \cdots O_{Gerüst}$ liegen im Bereich 280.3–308.1 pm, die Winkel $N-H \cdots O_{Gerüst}$ zwischen 120.7 und 177.1° (Abbildung 4.4.9). Aufgrund ihrer Ladung sind die Ethylendiammonium-Ionen als fester Bestandteil der Struktur anzusehen.

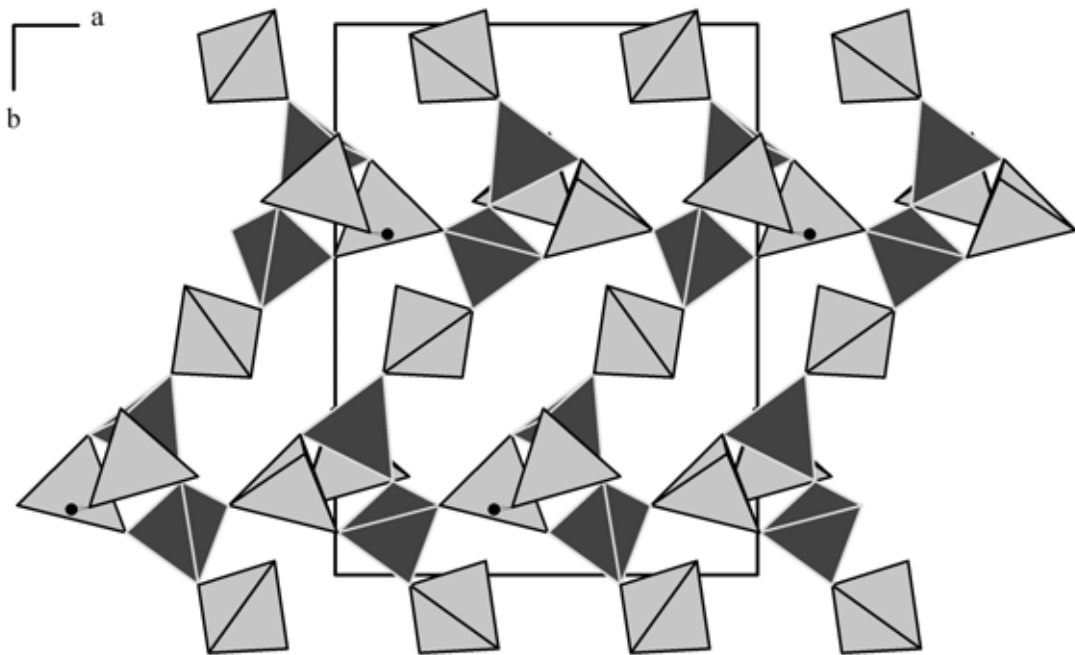


Abb. 4.4.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ mit Blick auf ein $\frac{2}{\infty}\{[B_2P_3O_{12}(OH)]^{4-}\}$ Schichtanion ($\parallel [001]$). Grau: PO_4 -Tetraeder, dunkelgrau mit hellen Kanten: BO_4 -Tetraeder, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

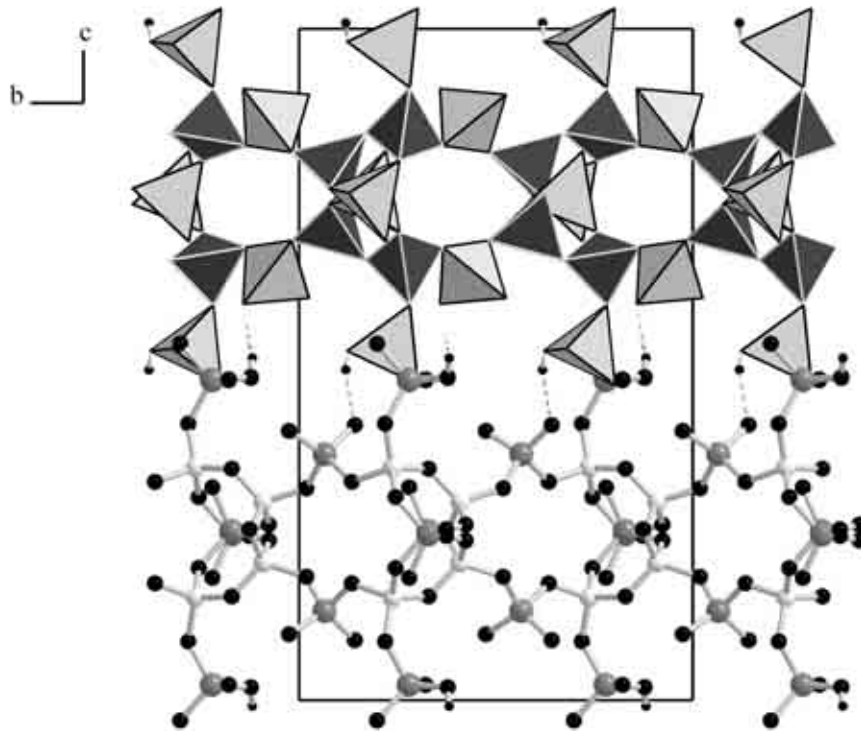


Abb. 4.4.5: Verknüpfung der $\infty^2\{[B_2P_3O_{12}(OH)]^{4-}\}$ Schichtanionen über Wasserstoff-Brücken in der Kristallstruktur von $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (Blick $\parallel [100]$). Jeweils ein Schichtverband ist in Polyeder- bzw. Kugel-Stab-Darstellung dargestellt.

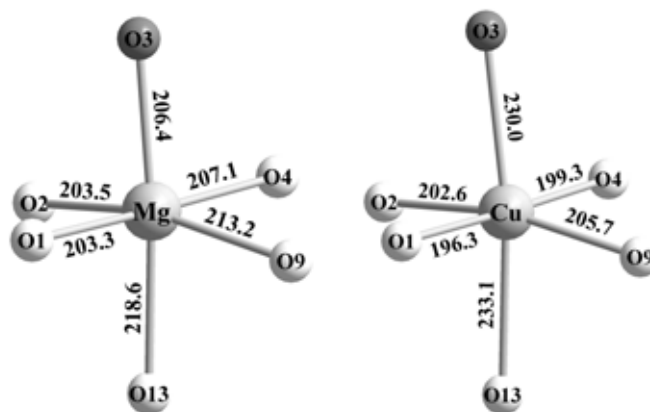


Abb. 4.4.6: Koordinationspolyeder um M^{II} Ionen (links: $M^{II} = Mg$, rechts: $M^{II} = Cu$). Die kleinen hellgrauen Kugeln entsprechen Sauerstoff-Liganden aus einer Tetraederschicht, die dunkelgraue Kugel einem Sauerstoff-Liganden aus einer zweiten, benachbarten Tetraederschicht.

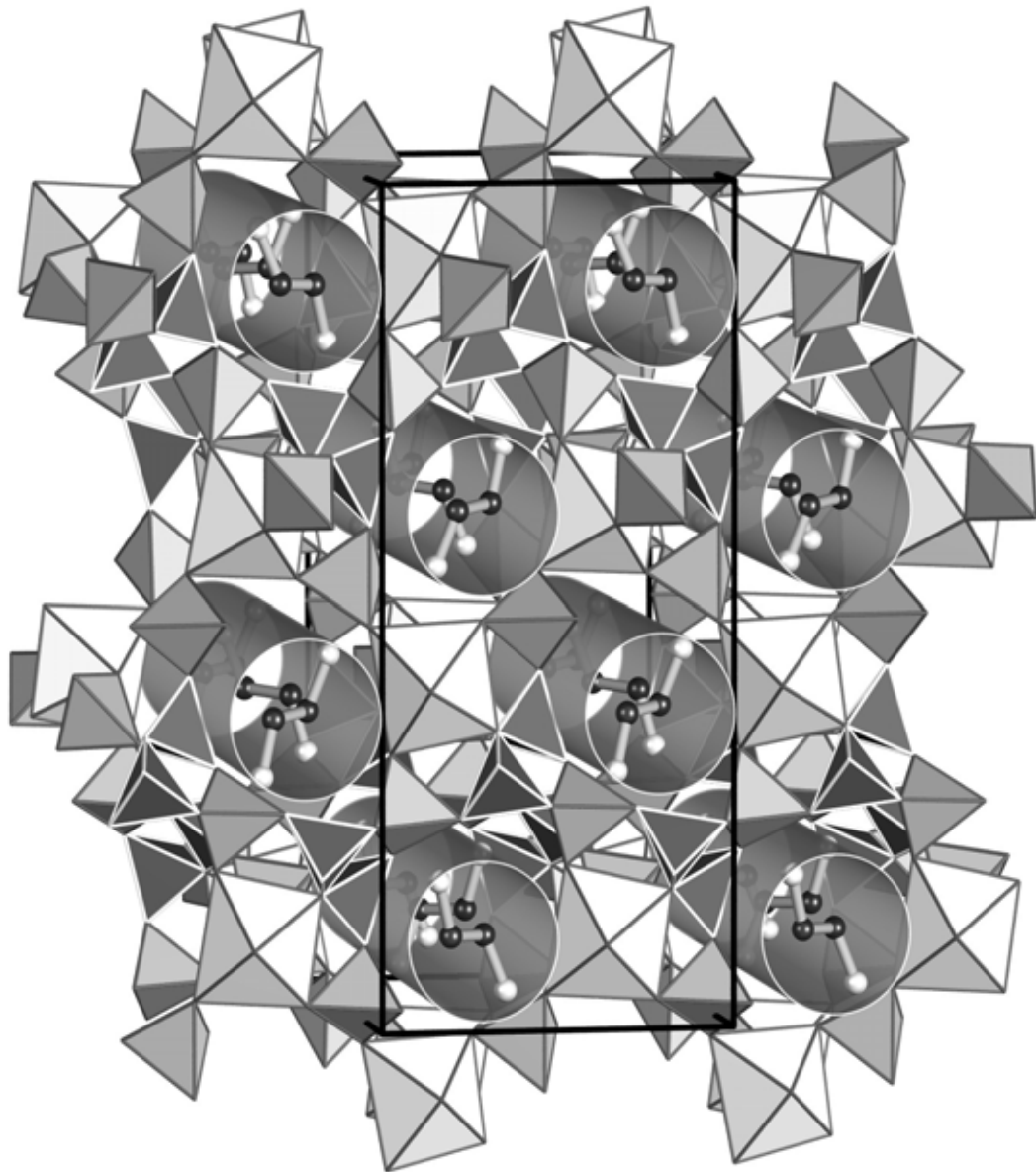


Abb. 4.4.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mg$) mit Blick auf die mit Etylendiammonium-Ionen gefüllten Kanäle ($\parallel [010]$). Hellgrau: $M^{II}O_6$ -Oktaeder, grau: PO_4 -Tetraeder, dunkelgrau mit hellen Kanten: BO_4 -Tetraeder, hellgraue Kugeln: Stickstoff, dunkelgraue Kugeln: Kohlenstoff.

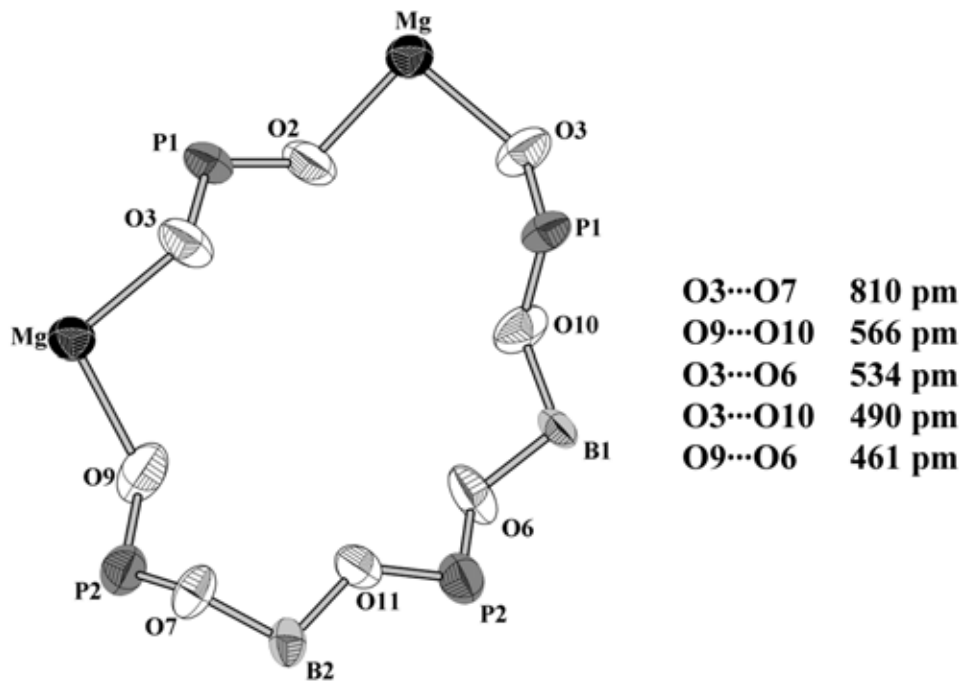


Abb. 4.4.8: Ring in der Kristallstruktur von $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mg$), welcher die entlang $[010]$ verlaufenden Kanäle begrenzt.

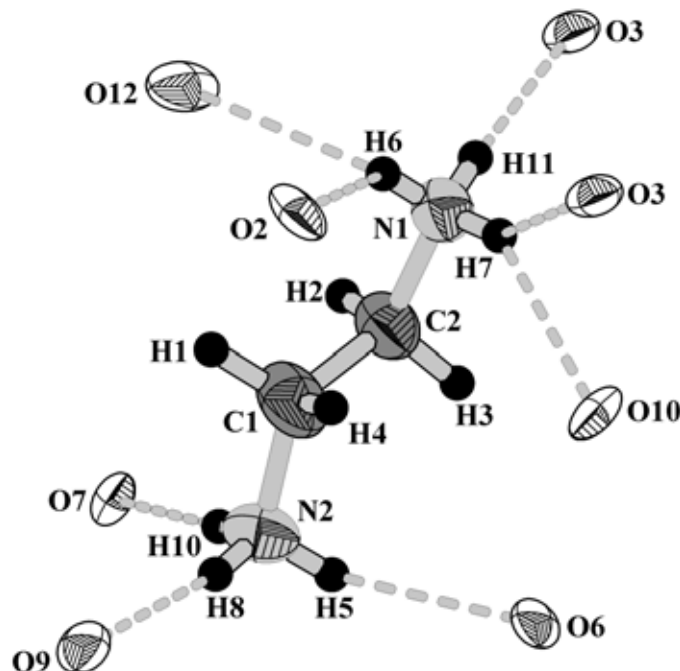


Abb. 4.4.9: Fixierung der Ethylen diammonium-Ionen über Wasserstoff-Brücken $N-H \cdots O_{Gerüst}$.

Die Gitterkonstanten c (senkrecht zu den $\infty^2\{[B_2P_3O_{12}(OH)]^{4-}\}$ Schichtanionen) in der isotypen Reihe nehmen mit steigendem Ionenradius der beteiligten M^{II} -Spezies um $\approx 2\%$ zu, während die Gitterkonstanten a und b (in Richtung der $\infty^2\{[B_2P_3O_{12}(OH)]^{4-}\}$ Schichtanionen) nahezu konstant bleiben (Abbildung 4.4.10).

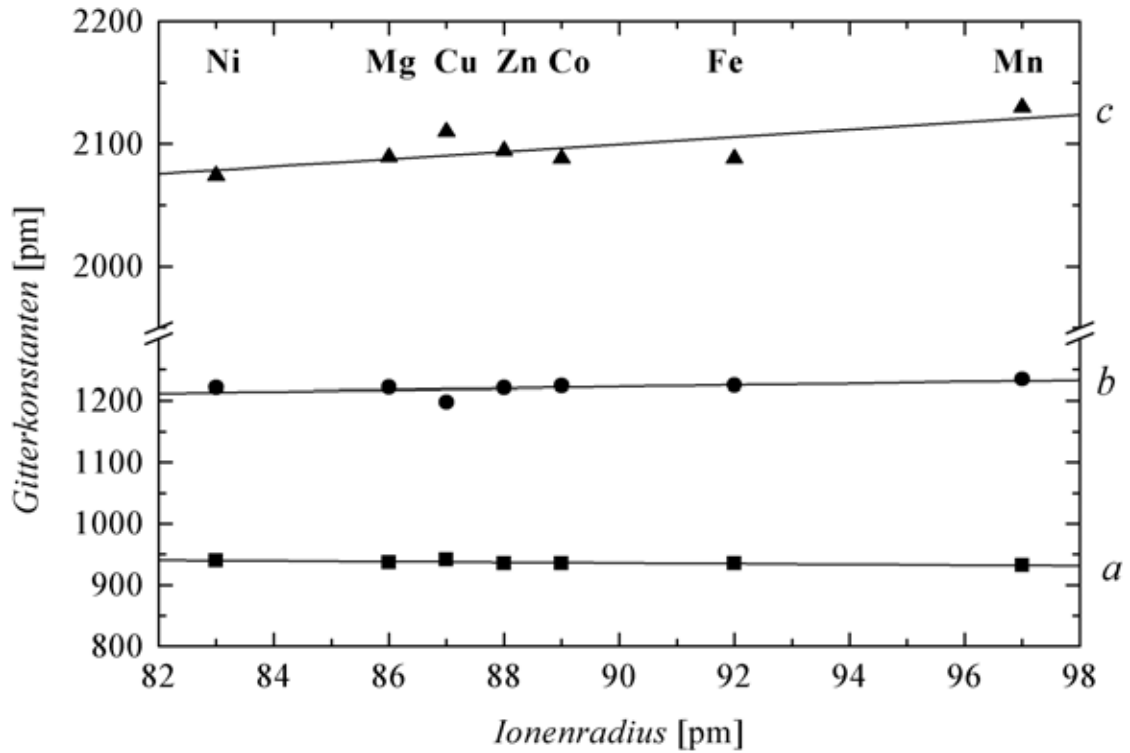


Abb. 4.4.10: Gitterkonstanten der Verbindungen $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co$ [56], Ni, Cu, Zn) als Funktion der M^{II} Ionenradien nach *Shannon* [135]. Durchgezogene Linien: lineare Regression.

Tab. 4.4.6: Mg(C₂H₁₀N₂)[B₂P₃O₁₂(OH)]: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°].

Mg–	O1	203.3(2)	O1–Mg–O2	94.14(9)	O3–Mg–O9	101.44(8)
	O2	203.55(19)	O1–Mg–O3	88.01(9)	O4–Mg–O9	84.82(9)
	O3	206.4(2)	O2–Mg–O3	93.53(8)	O1–Mg–O13	89.32(8)
	O4	207.1(2)	O1–Mg–O4	177.28(9)	O2–Mg–O13	82.38(7)
	O9	213.17(19)	O2–Mg–O4	88.03(9)	O3–Mg–O13	174.94(9)
	O13	218.64(19)	O3–Mg–O4	90.22(9)	O4–Mg–O13	92.60(8)
			O1–Mg–O9	93.51(9)	O9–Mg–O13	83.00(7)
		O2–Mg–O9	163.40(9)			
P1–	O2	149.3(2)	O2–P1–O3	114.72(11)		
	O3	151.8(2)	O2–P1–O12	109.26(13)		
	O12	157.2(2)	O3–P1–O12	109.34(11)		
	O10	157.8(2)	O2–P1–O10	112.03(10)		
O3–P1–O10			106.16(11)			
O12–P1–O10			104.83(12)			
P2–	O9	149.9(2)			O9–P2–O11	113.66(11)
	O11	153.75(19)			O9–P2–O7	111.25(11)
	O7	154.7(2)			O11–P2–O7	107.16(11)
	O6	155.2(2)				O9–P2–O6
					O11–P2–O6	104.63(11)
					O7–P2–O6	106.02(11)
P3–	O1	149.7(2)	O1–P3–O4	113.82(11)		
	O4	151.2(2)	O1–P3–O8	111.03(12)		
	O8	155.7(2)	O4–P3–O8	108.80(11)		
	O5	156.1(2)	O1–P3–O5	111.61(11)		
O4–P3–O5			108.30(12)			
O8–P3–O5			102.66(11)			
B1–	O13	143.3(4)	O13–B1–O10	110.7(2)		
	O10	147.6(3)	O13–B1–O5	112.7(2)		
	O5	148.3(4)	O10–B1–O5	108.2(2)		
	O6	150.0(3)	O13–B1–O6	113.8(2)		
O10–B1–O6			107.9(2)			
O5–B1–O6			103.2(2)			
B2–	O13	142.3(4)			O13–B2–O8	115.0(2)
	O8	144.7(4)			O13–B2–O7	112.8(2)
	O7	148.5(3)			O8–B2–O7	102.5(2)
	O11	150.0(3)				O13–B2–O11
					O8–B2–O11	109.2(2)
					O7–B2–O11	106.1(2)
			P1–O2–Mg	128.06(12)	B1–O10–P1	130.15(17)
			P1–O3–Mg	131.29(12)	B1–O6–P2	126.22(18)
			P2–O9–Mg	129.47(12)	B1–O5–P3	125.04(17)
			P3–O1–Mg	132.94(12)	B2–O13–B1	125.9(2)
			P3–O4–Mg	130.17(12)	B2–O7–P2	123.70(19)
			B1–O13–Mg	112.97(16)	B2–O11–P2	129.41(17)
			B2–O13–Mg	117.59(16)	B2–O8–P3	132.84(18)

Fortsetzung von Tab. 4.4.6:

O12–	H9	72(3)	P1–O12–H9	117(3)
C1–	N2	147.2(4)	N1–C2–C1	108.6(3)
C1–	C2	151.4(5)	N2–C1–C2	111.8(2)
C2–	N1	148.7(4)		
Wasserstoff-Brücken				
	O···O	↘ O–H···O	N···O	↘ N–H···O
O12–H9···O4	254.0	163	N1–H6···O2	307.7
			N1–H6···O12	299.5
			N1–H7···O10	303.8
			N1–H7···O3	302.5
			N1–H11···O3	292.1
			N2–H5···O6	308.1
			N2–H8···O9	280.3
			N2–H10···O7	289.5
				131
				121
				148
				143
				176
				138
				170
				177

4.4.4 Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Die FTIR-Spektren von $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ und $Cu(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (1 mg Substanz : 100 mg KBr) sind in Abbildung 4.4.11 gezeigt. Die Bandenlagen der C–H-, N–H- und O–H-Schwingungen sind in Tabelle 4.4.8 zusammengestellt.

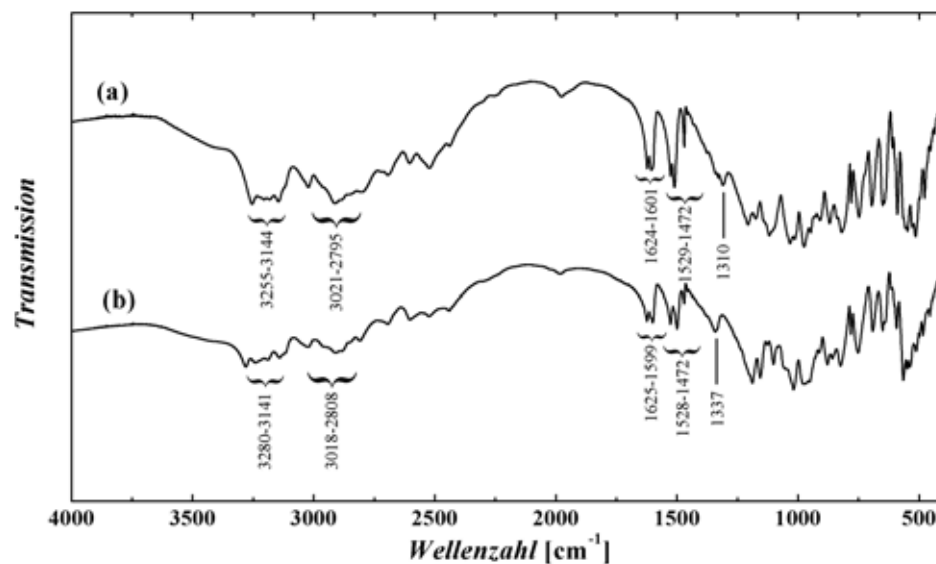


Abb. 4.4.11: FTIR-Spektren von $Cu(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (a) und $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (b).

Tab. 4.4.8: Daten zu den FTIR-Spektren von $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ und $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$.

Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Intensität [†] , Bandenform [‡]	Zuordnung [116, 136]
$\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}$		
3255–3144	m,sp	N–H-Streckschwingungen
3021–2795	m,br/sp	C–H-Streckschwingungen
1624 und 1601	s,sp	O–H-Deformationsschwingungen
1529–1472	s/m,sp	N–H-Deformationsschwingungen
1310	w,br	C–H-Deformationsschwingung
$\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$		
3280–3141	m,sp	N–H-Streckschwingungen
3018–2808	m,br/sp	C–H-Streckschwingungen
1625 und 1599	s,sp	O–H-Deformationsschwingungen
1528–1472	s/m,sp	N–H-Deformationsschwingungen
1337	w,br	C–H-Deformationsschwingung

[†]vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak

[‡]br = broad, sp = sharp, sr = shoulder

4.4.5 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten der Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) wurde mit DTA-TG-Methoden in einer statischen Luftatmosphäre untersucht. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, die Maximaltemperatur $1000\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$. Als Probengefäße dienten Korund-Tiegel (Referenz: leerer Korund-Tiegel). Der thermische Abbau schließt die formale Abgabe eines Moleküls Ethylendiamin und 1.5 Moleküle Wasser pro Formeleinheit ein. Exemplarisch ist hier nur die DTA-TG-Aufheizkurve von $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ gezeigt (Abbildung 4.4.12). Der thermische Abbau nach oder während der Abgabe der Ethylendiammonium-Ionen dicht oberhalb der Stabilitätsbereiche, die zwischen $351\text{ }^\circ\text{C}$ (Cu-Verbindung) und $459\text{ }^\circ\text{C}$ (Mg-Verbindung) enden, führt zur Ausbildung amorpher Produkte, die bei weiterer Temperaturbehandlung in kristalline Phasengemische übergehen (Mn-Verbindung: Abbildung 4.4.13). Als Reaktionsprodukte wurden jeweils Phasengemische aus $\alpha\text{-BPO}_4$ [3] und dem jeweiligen Metall-Pyrophosphat $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten. Abbildung 4.4.13 zeigt das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Phasengemischs, das aus dem thermischen Abbau von $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ erhalten wurde. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchungen der Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) sind in Tabelle 4.4.9 zusammengefaßt.

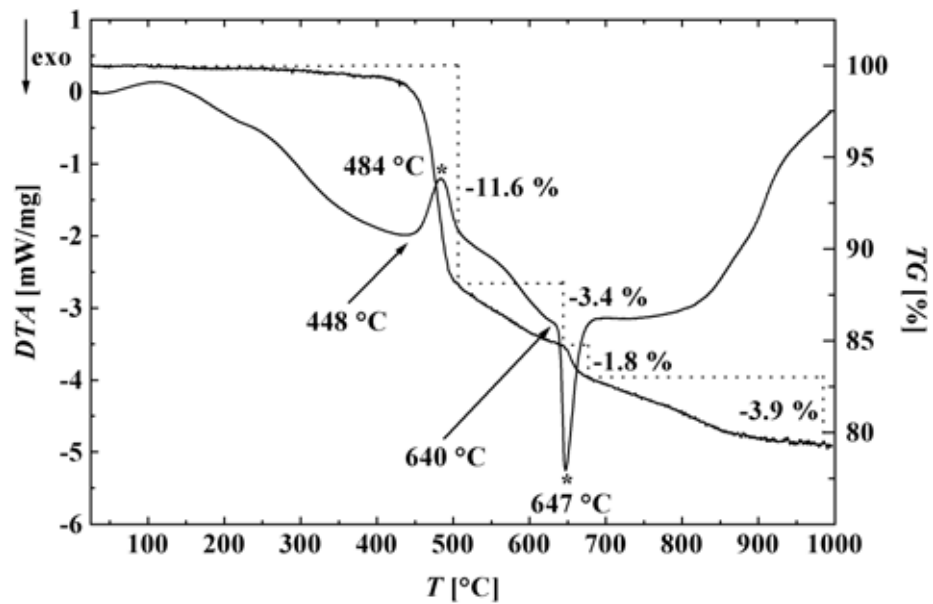


Abb. 4.4.12: DTA-TG-Aufheizkurve von $Mn(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (weitere Erläuterungen im Text).

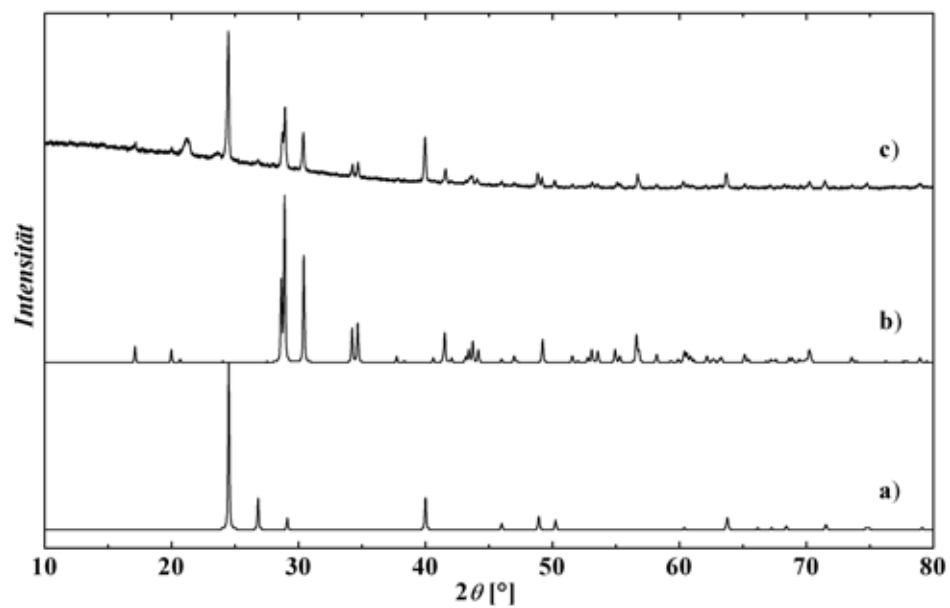


Abb. 4.4.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Mn(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ nach Temperaturbehandlung bei 1000 $^{\circ}C$ (c). Zum Vergleich die berechneten Diffraktogramme von α - BPO_4 [3] (b) und α - $Mn_2P_2O_7$ [137] (a); $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tab. 4.4.9: $M^{II}(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$): Ergebnisse der thermischen Analysen.

M^{II}	DTA-Effekte	TG-Stufen	
		beobachtet	berechnet
Mg	485.5 °C onset endotherm	-16.77 %	
	513.5 °C max.		
	738.8 °C onset exotherm	-5.18 %	
	761.6 °C max.		
		Σ	-21.95 % -21.25 %
Mn	447.6 °C onset endotherm	-14.94 %	
	483.7 °C max.		
	640.2 °C onset exotherm	-5.7 %	
	647.2 °C max.		
		Σ	-20.64 % -19.78 %
Fe	432.0 °C onset endotherm	-14.24 %	
	470.5 °C max.		
	636.8 °C onset exotherm	-10.77 %	
	647.8 °C max.		
	866.6 °C onset exotherm		
	887.8 °C max.		
		Σ	-20.89 % -19.74 %
Ni	470.5 °C onset endotherm	-13.88 %	
	490.1 °C max.		
	704.9 °C onset exotherm	-5.86 %	
	739.3 °C max.		
	764.2 °C max. exotherm		
		Σ	-19.74 % -19.61 %

Fortsetzung von Tab. 4.4.9:

M^{II}	DTA-Effekte	TG-Stufen	
		beobachtet	berechnet
Cu	353.6 °C onset endothorm	-16.76 %	
	386.0 °C max.		
	407.7 °C max. exotherm	-17.49 %	
		Σ	-34.25 % -19.40 %
Zn	423.2 °C onset endothorm	-14.57 %	
	448.0 °C max.		
	482.9 °C onset endothorm	-4.62 %	
	490.9 °C max.		
	629.9 °C onset exotherm		
	641.4 °C max.		
	928.8 °C max. endotherm		
		Σ	-19.19 % -19.32 %

4.5 $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$)

4.5.1 Darstellung

Die Darstellung von $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ erfolgte unter milden hydrothermalen Bedingungen. Hierzu wurden 0.779 g CoCl_2 , 0.418 g B_2O_3 und 0.517 g Piperazin in 15 ml deionisiertem Wasser suspendiert und langsam unter Rühren 1.384 g 85 % H_3PO_4 zugetropft (molares Verhältnis 1 : 1 : 1 : 2). Die Reaktionsmischung wurde auf 100 °C erhitzt und 0.3 ml 37 % HCl zugetropft. Das violette hochviskose Gel (pH 1) wurde in einen Teflon-Autoklaven gefüllt ($V = 20$ ml, Füllungsgrad ≈ 70 %) und fünf Tage bei 165 °C gehalten. Zur Darstellung von $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurde eine Mischung von 0.814 g ZnO , 1.392 g B_2O_3 und 2.584 g Piperazin in 20 ml deionisiertem Wasser suspendiert und langsam unter Rühren 4.612 g 85 % H_3PO_4 zugetropft (molares Verhältnis 1 : 2 : 3 : 4). Die Mischung wurde auf 100 °C erhitzt und das Volumen auf 10 ml reduziert. Anschließend wurden unter Rühren 3.5 ml 37 % HCl zugetropft und das klare Gel (pH 1.5) in einen Teflon-Autoklaven gefüllt ($V = 20$ ml, Füllungsgrad ≈ 70 %) und drei Tage bei 165 °C gehalten. In beiden Fällen wurden die kristallinen Reaktionsprodukte durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wird in Form violetter, stengeliger Kristalle mit Kantenlängen bis zu 1 mm erhalten (Abbildung 4.5.1), $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ in Form prismatischer Kristalle mit

einer Kantenlänge von bis zu 0.4 mm. Beide Verbindungen können als feinkristalline Pulver in höherer Ausbeute unter Verwendung von $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{HPO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [138] als Diamin- und Phosphat-Quelle dargestellt werden. Hierzu wurden Mischungen von CoCl_2 , B_2O_3 und $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{HPO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (molares Verhältnis 2 : 1 : 4) bzw. ZnO , B_2O_3 und $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{HPO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (molares Verhältnis 2 : 1 : 2) verwendet.

Die Phasenreinheit der Reaktionsprodukte wurde durch Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammen überprüft (Abbildung 4.5.2). Die Ergebnisse der chemisch-analytischen Charakterisierung sind in Tabelle 4.5.1 zusammengefasst.

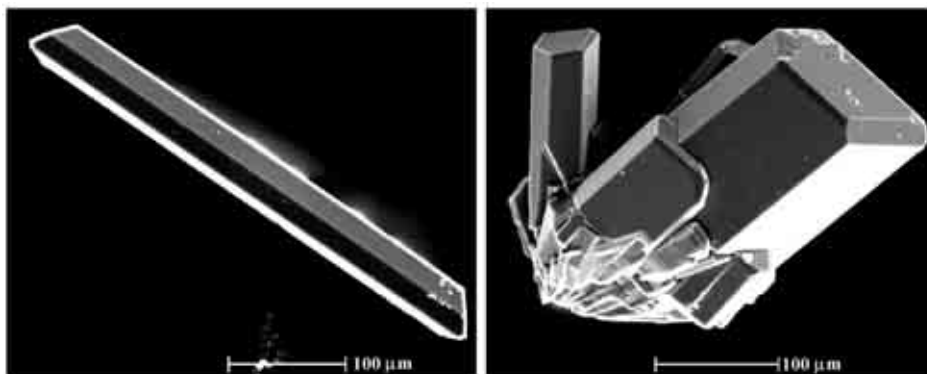


Abb. 4.5.1: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen eines Kristalls der Verbindung $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (links) und eines Kristallaggregats von $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (rechts).

Tab. 4.5.1: $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$): Ergebnisse der chemischen Analysen. Angaben in Massen-%, Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Verbindung (M^{II})	Co	Zn
M^{II} (obs./calc.)	13.00(10)/12.52	14.53(37)/13.71
B (obs./calc.)	4.51(3)/4.59	4.49(5)/4.53
P (obs./calc.)	19.28(11)/19.74	19.24(24)/19.48
C (obs./calc.)	10.16(1)/10.21	9.93(6)/10.07
N (obs./calc.)	4.78(51)/5.95	5.39(17)/5.87

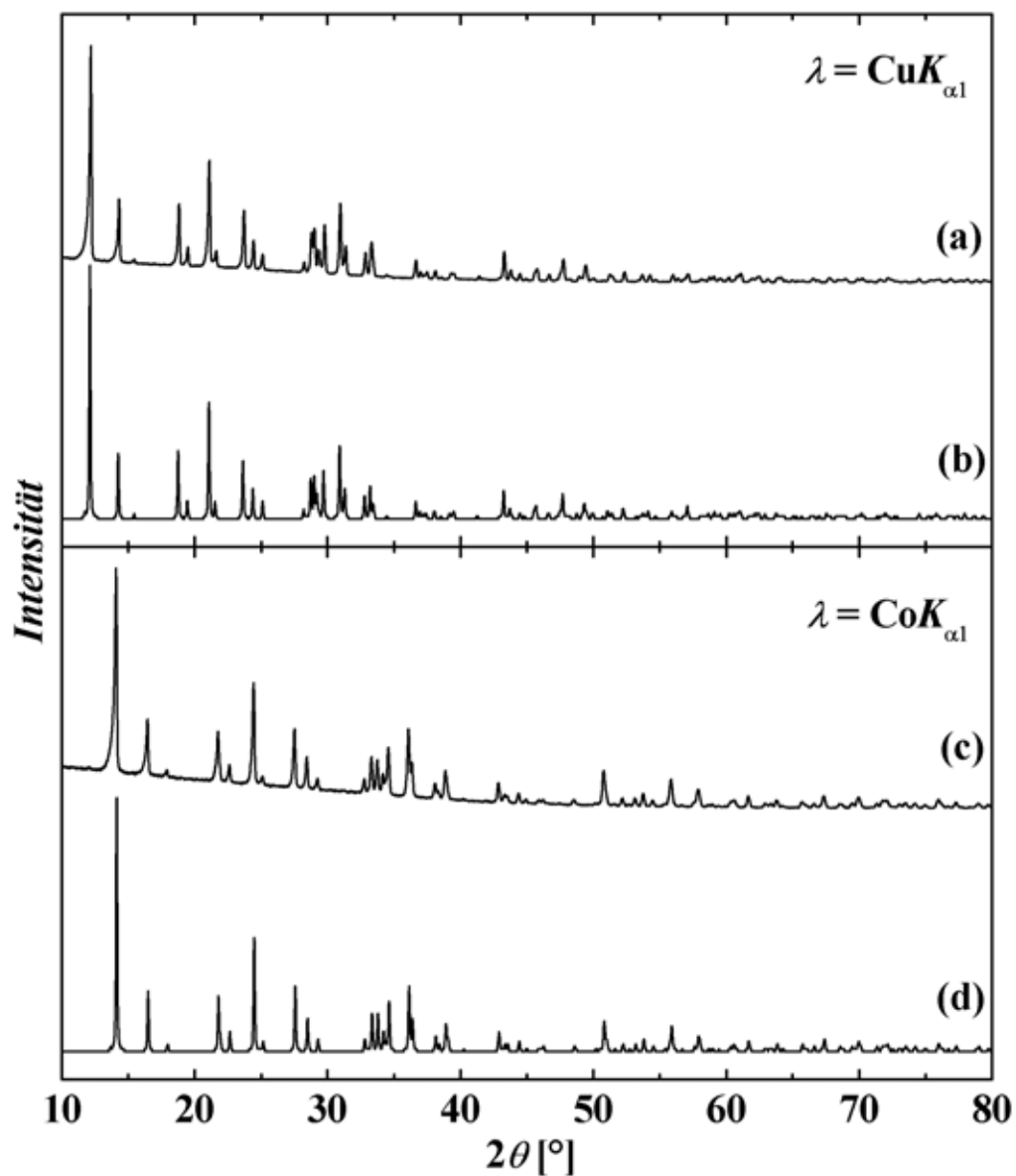


Abb. 4.5.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Zn(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (a) und aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm (b); $CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung. Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Co(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (c) und aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm (d); $CoK_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.5.2 Kristallstrukturbestimmung

Von beiden Verbindungen wurden Kristalle mit Zweikomponentenkleber auf ausgezogene Glas-Kapillaren aufgeklebt. Die Kristallqualität wurde mit Präzessions-Aufnahmen jeweils mehrerer Schichten (STOE Reciprocal Lattice Explorer, MoK_α -Strahlung, Imaging Plate) überprüft. Die Aufnahmen der Kristalle beider Verbindungen zeigten das Reflexmuster eines innenzentrierten orthorhombischen Gitters. Die Datensammlung ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$: violetter, stabförmiger Kristall, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$: farbloser prismatischer Kristall) wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Die orthorhombischen Elementarzellen wurden aus den Positionen von 4504 Reflexen ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$) bzw. 3248 Reflexen ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$) bestimmt. Die Daten wurden bei den Kristallen beider Verbindungen ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$: $360^\circ \phi$ -scan, $60^\circ \omega$ -scan bei $\chi = 90^\circ$, 0.5° Schrittweite mit 20 s Belichtungszeit; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$: $360^\circ \phi$ -scan, $60^\circ \omega$ -scan bei $\chi = 90^\circ$, 0.5° Schrittweite mit 90 s Belichtungszeit) für Lorentz- und Polarisations-Effekte korrigiert. Im Falle von $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurde aufgrund der Kristallgröße eine Absorptions-Korrektur auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe vorgenommen. Die isotypen Kristallstrukturen beider Verbindungen wurden mit direkten Methoden in der azentrischen Raumgruppe *Ima2* (Nr. 46) gelöst. Die Strukturösungen führten jeweils zu den Positionen von M^{II} -, Phosphor- und einigen Sauerstoff-Atomen. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ergaben alle weiteren Lagen der *nicht*-Wasserstoff-Atome. Nachdem anisotrope thermische Auslenkungsparameter in die Verfeinerungen eingeführt wurden, konnten mehrere Wasserstoff-Lageparameter ermittelt werden, die für $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ohne Einschränkungen, für $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ mit folgenden Einschränkungen verfeinert wurden: N–H Abstände etwa 86 pm, Winkel H–N–H etwa Tetraeder-Winkel und $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N})$. Die fehlenden Wasserstoff-Positionen in $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurden anschließend geometrisch plziert und unter Anwendung des „Riding“-Modells mit gemeinsamen isotropen thermischen Auslenkungsparametern (an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff) verfeinert. Die Angaben zur Datensammlung, sowie kristallographische Daten und Gütefaktoren der Verfeinerungen beider Verbindungen sind in der Tabelle 4.5.2 zusammengefaßt, Atomlageparameter, isotrope, äquivalente, und anisotrope thermische Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 4.5.3, 4.5.4, 4.5.5 und 4.5.6 aufgeführt.

Tab. 4.5.2: $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$): Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung.

$M^{II} =$	Co	Zn
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Ima2</i> (Nr. 46)	
Gitterkonstanten [pm]	$a = 1246.35(4)$	1241.10(4)
	$b = 940.21(4)$	945.50(5)
	$c = 1145.13(5)$	1145.92(9)
Volumen der Elementarzelle	1341.90(9)	1344.69(13)
VEZ [10^6 pm ³]		
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Röntgen. Dichte ρ [g/cm ³]	2.330	2.356
Diffraktometer	RIGAKU AFC7 CCD MoK α -Strahlung Graphit-Monochromator	
Absorptionskoeffizient	1.720	2.266
$\mu_{MoK\alpha}$ [mm ⁻¹]		
Kristallgröße [mm ³]	$0.12 \times 0.13 \times 0.78$	$0.01 \times 0.04 \times 0.13$
2 θ -Bereich [°]	5.42–65.74	5.42–54.96
Miller-Index-Bereich	$-18 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-17 \leq l \leq 17$	$-16 \leq h \leq 16$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 14$
Abtastmodus	ϕ, ω	
gemessene Reflexe	7518	6859
unabhängige Reflexe	2241	1555
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2225	1497
R_{int}/R_σ	0.0176/0.0312	0.0455/0.0561
Korrekturen	Lorentz, Polarisation, Absorption (auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe)	
Strukturlösung	SHELXS 97-2 [P3]	
Strukturverfeinerung	SHELXL 97-2 [P4]	
Max. Zahl freier Parameter	153	131
Flack x -Parameter [129]	0.011(9)	0.02(2)
R -Werte ($F_o > 4\sigma(F_o)$)	$R1 = 0.0202$ $wR2 = 0.0450$	0.0621 0.0914
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0209$ $wR2 = 0.0452$	0.067 0.0926
Goodness-of-Fit (für F^2)	1.161	1.230
Restelektronendichte (max./min.) [$e \cdot 10^{-6}$ pm ⁻³]	0.381/–0.324	1.047/–0.726

Tab. 4.5.3: $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Co	4 <i>b</i>	0.75	0.08306(3)	0.91529(2)	0.00870(6)
P1	4 <i>a</i>	0.5	0	0.84310(4)	0.00748(10)
P2	4 <i>b</i>	0.75	0.34646(5)	1.14060(5)	0.00846(10)
P3	4 <i>b</i>	0.75	-0.23735(5)	1.03810(5)	0.00999(10)
B	8 <i>c</i>	0.34814(14)	0.08742(17)	0.69131(15)	0.0086(3)
O1	8 <i>c</i>	0.58349(8)	0.08155(11)	0.90960(11)	0.01211(19)
O2	4 <i>b</i>	0.75	-0.07972(16)	1.03502(15)	0.0140(3)
O3	4 <i>b</i>	0.75	-0.09819(15)	0.76296(13)	0.0082(3)
O4	8 <i>c</i>	0.44291(9)	0.11212(11)	0.76157(9)	0.0101(2)
O5	4 <i>b</i>	0.75	0.24514(18)	1.04139(16)	0.0162(3)
O6	4 <i>b</i>	0.75	0.27720(17)	1.26240(14)	0.0123(3)
O7	8 <i>c</i>	0.85000(9)	0.44776(11)	1.13353(9)	0.0109(2)
O8	8 <i>c</i>	0.84977(9)	-0.29758(12)	1.10200(10)	0.0145(2)
O9	4 <i>b</i>	0.75	-0.30105(17)	0.91244(17)	0.0195(3)
N	8 <i>c</i>	0.55518(13)	0.13305(16)	1.28640(16)	0.0209(3)
C1	8 <i>c</i>	0.5494(2)	0.0448(2)	1.18078(19)	0.0324(5)
C2	8 <i>c</i>	0.5488(2)	0.0471(2)	1.39519(17)	0.0328(5)
H1	4 <i>b</i>	0.4943(17)	0.199(2)	1.282(2)	0.019(6)
H2	8 <i>c</i>	0.613(2)	0.002(2)	1.390(2)	0.026(6)
H3	8 <i>c</i>	0.75	-0.253(5)	0.872(4)	0.053(14)
H4	8 <i>c</i>	0.614(3)	-0.001(3)	1.177(2)	0.047(9)
H5	8 <i>c</i>	0.557(3)	0.100(3)	1.128(3)	0.057(10)
H6	8 <i>c</i>	0.547(2)	0.109(3)	1.462(2)	0.031(7)
H7	8 <i>c</i>	0.630(2)	0.167(3)	1.294(3)	0.047(8)

Tab. 4.5.4: $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Atomlageparameter und äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Zn	4 <i>b</i>	0.75	0.08917(10)	0.91956(7)	0.0130(2)
P1	4 <i>a</i>	0.5	0	0.8381(2)	0.0113(4)
P2	4 <i>b</i>	0.75	0.3484(2)	1.1369(2)	0.0130(5)
P3	4 <i>b</i>	0.75	-0.2359(2)	1.0334(2)	0.0160(5)
B	8 <i>c</i>	0.3482(5)	0.0884(8)	0.6862(5)	0.0133(14)
O1	8 <i>c</i>	0.5834(3)	0.0801(4)	0.9046(4)	0.0167(9)
O2	4 <i>b</i>	0.75	-0.0786(6)	1.0324(6)	0.0178(14)
O3	4 <i>b</i>	0.75	-0.1004(6)	0.7561(4)	0.0101(14)
O4	8 <i>c</i>	0.4432(3)	0.1116(4)	0.7557(3)	0.0131(10)
O5	4 <i>b</i>	0.75	0.2488(7)	1.0378(6)	0.0223(15)
O6	4 <i>b</i>	0.75	0.2778(7)	1.2576(5)	0.0175(15)
O7	8 <i>c</i>	0.8501(3)	0.4495(4)	1.1293(4)	0.0152(9)
O8	8 <i>c</i>	0.8506(3)	-0.2977(4)	1.0959(3)	0.0178(10)
O9	4 <i>b</i>	0.75	-0.2969(7)	0.9067(6)	0.0315(18)
N	8 <i>c</i>	0.5529(5)	0.1288(7)	1.2840(6)	0.0309(15)
C1	8 <i>c</i>	0.5452(8)	0.0485(10)	1.1782(6)	0.046(2)
C2	8 <i>c</i>	0.5514(9)	0.0455(10)	1.3888(7)	0.067(3)
H5B	8 <i>c</i>	0.6146	-0.0149	1.3918	0.11(2)
H1	4 <i>b</i>	0.75	-0.238(13)	0.863(10)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{O9})$
H2	8 <i>c</i>	0.497(3)	0.192(4)	1.2865(6)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N})$
H3	8 <i>c</i>	0.616(3)	0.180(3)	1.2822(6)	$1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{N})$
H4	8 <i>c</i>	0.6113	-0.0046	1.1673	0.11(2)
H5	8 <i>c</i>	0.5379	0.1131	1.1128	0.11(2)
H6	8 <i>c</i>	0.5522	0.1068	1.4567	0.11(2)
H7	8 <i>c</i>	0.6146	-0.0149	1.3918	0.11(2)

Tab. 4.5.5: $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co	0.00773(14)	0.00857(11)	0.00981(11)	0.00096(10)	0	0
P1	0.0055(3)	0.0087(2)	0.0082(2)	0	0	-0.00001(17)
P2	0.0084(3)	0.0078(2)	0.0092(2)	-0.00161(17)	0	0
P3	0.0105(3)	0.0091(2)	0.0104(2)	0.00365(18)	0	0
B	0.0079(8)	0.0091(6)	0.0089(6)	0.0010(5)	-0.0003(5)	-0.0001(5)
O1	0.0076(5)	0.0163(4)	0.0124(4)	-0.0018(4)	-0.0014(5)	-0.0005(4)
O2	0.0180(9)	0.0105(7)	0.0133(7)	0.0038(6)	0	0
O3	0.0072(7)	0.0100(7)	0.0074(7)	-0.0003(5)	0	0
O4	0.0076(5)	0.0090(4)	0.0136(5)	0.0005(4)	-0.0026(4)	-0.0005(4)
O5	0.0164(8)	0.0158(7)	0.0163(7)	-0.0087(6)	0	0
O6	0.0135(8)	0.0110(7)	0.0122(7)	0.0013(5)	0	0
O7	0.0086(5)	0.0110(5)	0.0131(5)	-0.0037(4)	0.0026(4)	-0.0013(4)
O8	0.0103(6)	0.0164(5)	0.0168(5)	0.0091(4)	0.0005(4)	0.0011(4)
O9	0.0342(10)	0.0132(7)	0.0111(6)	0.0033(7)	0	0
N	0.0178(8)	0.0135(6)	0.0314(8)	0.0010(5)	-0.0019(7)	-0.0022(6)
C1	0.0474(16)	0.0301(10)	0.0199(9)	-0.0012(7)	0.0139(9)	-0.0112(10)
C2	0.0464(15)	0.0312(10)	0.0209(10)	-0.0009(7)	-0.0141(8)	-0.0021(10)

Tab. 4.5.6: $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.0083(10)	0.0128(10)	0.0127(10)	0	0	-0.0001(9)
P2	0.0125(11)	0.0107(10)	0.0159(12)	-0.0030(10)	0	0
P3	0.0157(11)	0.0157(12)	0.0165(12)	0.0066(10)	0	0
B	0.009(3)	0.020(3)	0.011(3)	0.003(3)	0.003(2)	-0.006(3)
Zn	0.0109(5)	0.0123(4)	0.0157(5)	-0.0019(5)	0	0
O1	0.0128(19)	0.023(2)	0.015(2)	-0.005(2)	0.0002(19)	0.0019(17)
O2	0.019(3)	0.017(3)	0.018(4)	0.006(3)	0	0
O3	0.015(3)	0.011(3)	0.004(4)	0.002(3)	0	0
O4	0.0096(19)	0.009(2)	0.021(3)	0.0003(18)	-0.0025(17)	-0.0022(17)
O5	0.026(3)	0.020(4)	0.020(3)	-0.018(3)	0	0
O6	0.013(3)	0.018(4)	0.022(4)	0.003(3)	0	0
O7	0.016(2)	0.015(2)	0.015(2)	-0.0026(18)	0.0054(18)	0.0010(16)
O8	0.014(2)	0.021(2)	0.018(2)	0.0102(19)	0.0028(17)	0.0025(17)
O9	0.063(5)	0.016(3)	0.015(4)	0.002(3)	0	0
N	0.025(3)	0.023(3)	0.045(4)	-0.004(3)	-0.002(3)	-0.007(3)
C1	0.065(6)	0.057(6)	0.015(4)	0.005(4)	0.011(4)	-0.027(5)
C2	0.113(9)	0.050(6)	0.039(6)	0.010(4)	-0.037(5)	-0.030(6)

4.5.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) enthalten eine eindimensional-unendliche, entlang [100] verlaufende Anionenteilstruktur, die aus tetraedrischen Borat-, Phosphat- und Hydrogenphosphat-Baugruppen besteht (Abbildung 4.5.3). Das ${}^1_{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ -Kettenanion enthält als charakteristische Baugruppen Dreier-Ringe aus jeweils zwei eckenverknüpften Borat- und einem Phosphat- bzw. Hydrogenphosphat-Tetraeder. Alle Sauerstoff-Atome der Borat-Gruppen wirken innerhalb der zyklisch-verzweigten Kettenanionen verbrückend; jeweils zwei Sauerstoff-Atome der Phosphat- und Hydrogenphosphat-Tetraeder verbrücken zu den M^{II} -Ionen. Die interatomaren Abstände in den BO_4 -Baugruppen sind mit 144.0–149.4 pm, die Winkel O–B–O mit 104.7–112.4° vergleichbar mit den Werten in bereits bekannten Borophosphaten. Gleiches gilt für die P–O Abstände (147.5–158.2 pm) und O–P–O Winkel (105.0–115.0°). Die Winkel B–O–P um die verbrückend wirkenden Sauerstoff-Atome liegen im Bereich 120–126.4°. Die ${}^1_{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ -Anionen sind über Wasserstoff-Brücken $\text{O9-H1}\cdots\text{O3}$ (Abstand $\text{O9}\cdots\text{O3} = 256.3$ pm ($M^{\text{II}} = \text{Co}$) und 253.6 pm ($M^{\text{II}} = \text{Zn}$); Winkel $\text{O9-H1}\cdots\text{O3}$ 175° ($M^{\text{II}} = \text{Co}$) und 179° ($M^{\text{II}} = \text{Zn}$) (Abbildung 4.5.4) und M^{II} -Koordinationspolyeder verknüpft. Das Koordinationspolyeder um Co^{II} kann noch als verzerrtes Oktaeder bezeichnet werden, während für Zn^{II} eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordination (Zn-O 203–224 pm) mit einem sechsten Sauerstoff-Atom O3 in der Nähe (Zn-O3 259.3(5) pm), im Sinne einer [5+1] Koordination, vorliegt (Abbildung 4.5.5). In $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [139] wurde eine [5+1] Koordination um Zink mit einem mittleren Abstand Zn-O innerhalb der verzerrten quadratischen Pyramide von 206.1 pm und einem weiteren Sauerstoff-Liganden in einem Abstand von 256 pm gefunden.

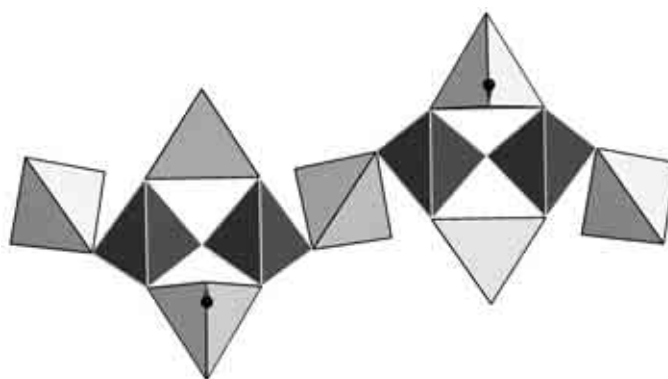


Abb. 4.5.3: ${}^1_{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ Kette in den Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$). Hellgrau: PO_4 - und HPO_4 -Tetraeder, dunkelgrau: BO_4 -Tetraeder, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

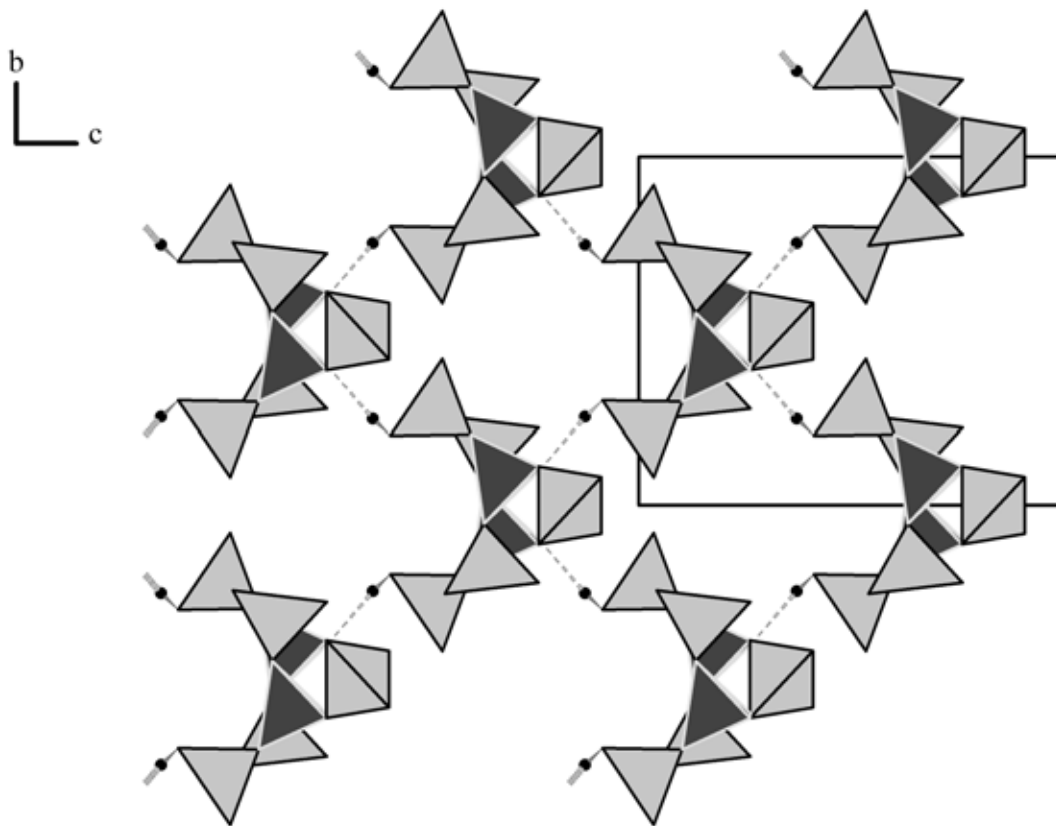


Abb. 4.5.4: Wasserstoff-Brücken (O9–H1···O3) zwischen den Ketten $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$. Zuordnung: siehe Abbildung 4.5.3, die Wasserstoff-Brücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.

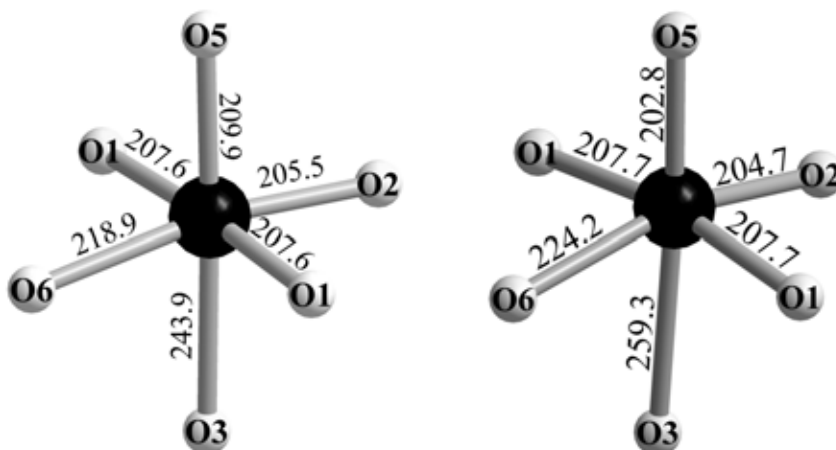


Abb. 4.5.5: Koordination um die M^{II} Ionen. Links: $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$, rechts: $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$ (interatomare Abstände in pm).

In den Kristallstrukturen von $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) treten, wie in den Kristallstrukturen von $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) paarweise (über O3) verknüpfte BO_4 -Tetraeder mit einem B–O–B Winkel von 111.9° ($M^{\text{II}} = \text{Co}$) und 112.9° ($M^{\text{II}} = \text{Zn}$) auf. Die langen $M^{\text{II}}\text{--O}3$ Abstände ergeben sich durch das μ^3 -verbrückende O3, das zusätzlich in die starke Wasserstoff-Brücke $\text{O}9\text{--H}1\cdots\text{O}3$ involviert ist.

Durch die Verknüpfung der $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ -Kettenanionen über M^{II} -Koordinationspolyeder resultiert ein dreidimensionales anionisches Gerüst, das von einem sich dreidimensional durchdringenden, entlang $[100]$, $[011]$ und $[01\bar{1}]$ verlaufenden Kanal-System charakterisiert ist (Abbildung 4.5.7). Die Kanäle entlang $[100]$ bzw. $[011]/[01\bar{1}]$ sind durch Ringe mit einem minimalen/maximalen Durchmesser (kristallographisch ermittelte $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände) von $446.5/777.6$ pm ($M^{\text{II}} = \text{Zn}$ $444.8/778.8$ pm) bzw. $396.6/769.5$ pm ($M^{\text{II}} = \text{Zn}$ $394.9/771.1$ pm) begrenzt (Abbildung 4.5.8). Die Kanäle sind in geordneter Weise von zweifach protonierten Piperazinium-Ionen besetzt, die sich jeweils in den Noden des sich durchdringenden Kanalsystems befinden und über $\text{N--H}\cdots\text{O}_{\text{Gerüst}}$ Wasserstoff-Brücken mit dem Gerüst verknüpft sind ($\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Abstände $\text{N}\cdots\text{O}4 = 282.6$ pm und $\text{N}\cdots\text{O}6 = 283.9$ pm, Winkel: $\text{N--H}2\cdots\text{O}4 = 148.3^\circ$, $\text{N--H}3\cdots\text{O}6 = 172.4^\circ$) die entsprechenden Abstände in der Cobalt-Verbindung sind kürzer: $\text{N}\cdots\text{O}4 = 278.9$ pm und $\text{N}\cdots\text{O}6 = 279.4$ pm, Winkel: $\text{N--H}2\cdots\text{O}4 = 148.9^\circ$, $\text{N--H}3\cdots\text{O}6 = 154.4^\circ$). Die Piperazinium-Ionen sind entlang $[100]$ als „Zick-Zack“-Ketten angeordnet, in denen die gemeinsamen Wasserstoff-Brücken zu $\text{O}6_{\text{Gerüst}}$ bzw. zu $\text{O}4_{\text{Gerüst}}$ „verbrückend“ wirken (Abbildung 4.5.6). Interatomare Abstände und Winkel beider Verbindungen sind in den Tabellen 4.5.7 und 4.5.8 zusammengefaßt.

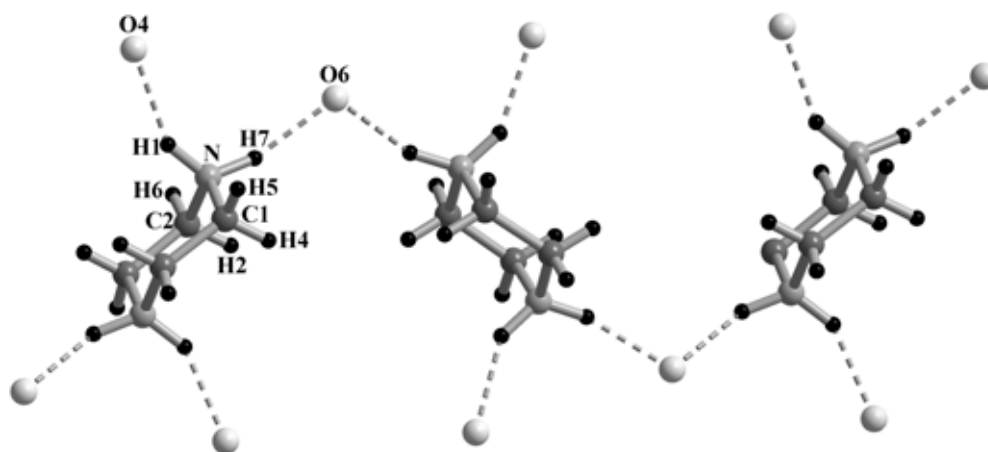


Abb. 4.5.6: $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$): Anordnung der Piperazinium-Ionen mit Wasserstoff-Brücken $\text{N--H}\cdots\text{O}$ (gestrichelte Linien) in „Zick-Zack-Ketten“ entlang $[100]$.

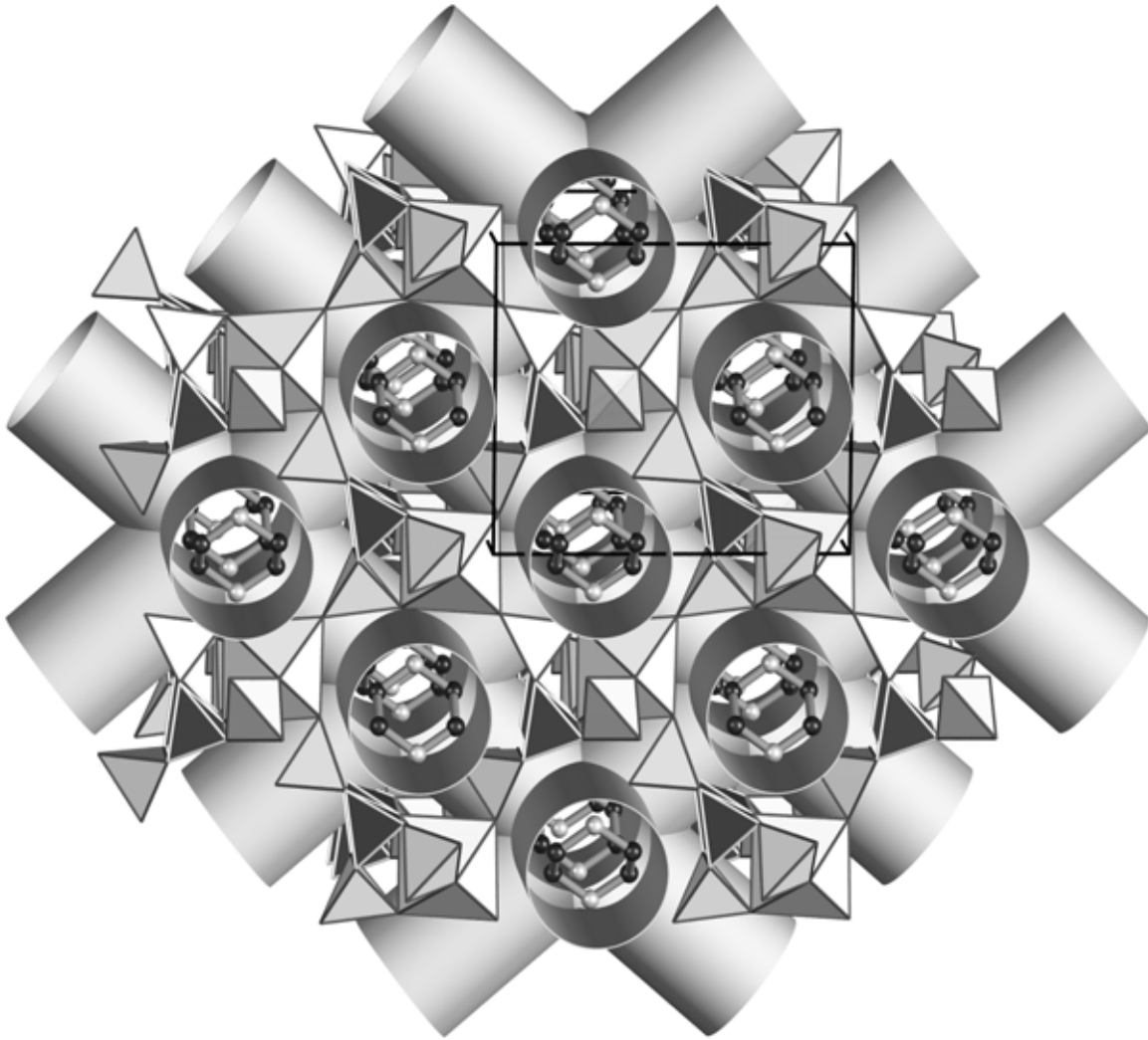


Abb. 4.5.7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$) mit Blick etwa entlang [100]. Das dreidimensionale, sich durchdringende Kanalsystem ist durch Röhren hervorgehoben; die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Grau: PO_4 -Tetraeder und $M^{II}O_6$ -Oktaeder, dunkelgrau mit hellen Kanten: BO_4 -Tetraeder.

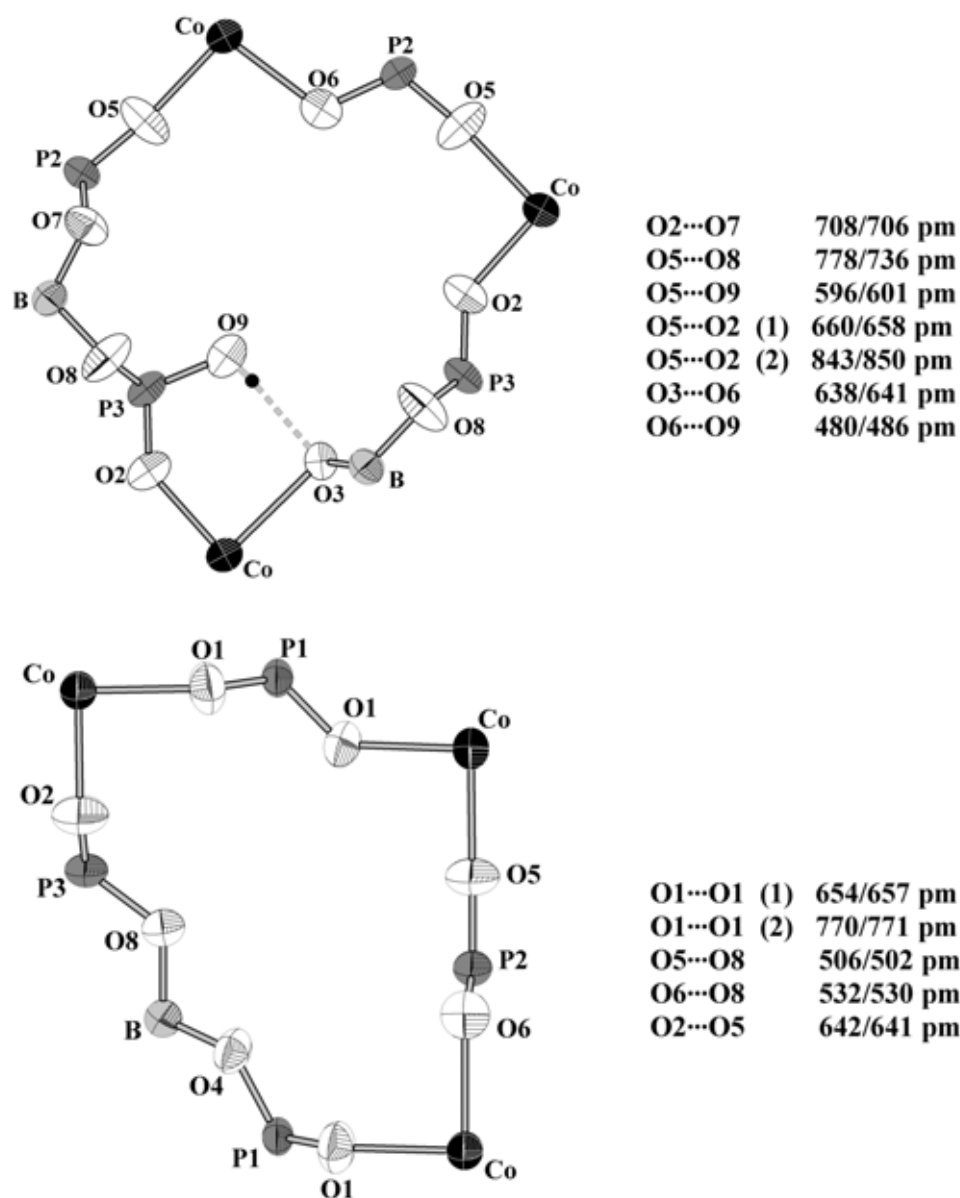


Abb. 4.5.8: Die Kanäle begrenzenden Ringe in den Kristallstrukturen von $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$). Dargestellt sind die Ringsysteme der Co-Verbindung. Oben: Blick senkrecht [100], unten: Blick senkrecht [011]. Einige der O...O Abstände sind aufgelistet (Co/Zn).

Tab. 4.5.7: $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$): Ausgewählte interatomare Abstände [pm], Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

		Co($C_4H_{12}N_2$)[$B_2P_3O_{12}(OH)$]	Zn($C_4H_{12}N_2$)[$B_2P_3O_{12}(OH)$]
M ^{II} -	O2	205.47(16)	204.6(6)
	O1 (2×)	207.63(10)	207.6(4)
	O5	209.94(16)	202.8(6)
	O6	218.90(17)	224.2(7)
	O3	243.9(1)	259.3(5)
P1-	O1 (2×)	150.03(11)	149.2(4)
	O4 (2×)	157.77(11)	158.3(4)
P2-	O5	148.26(17)	147.5(7)
	O6	153.93(16)	153.6(6)
	O7 (2×)	157.06(11)	156.9(4)
P3-	O2	148.25(16)	148.7(6)
	O8 (2×)	155.00(12)	155.3(4)
	O9	155.9(2)	156.1(8)
B-	O4	144.8(2)	143.9(7)
	O7	147.05(19)	146.3(7)
	O3	147.63(19)	146.7(8)
	O8	148.85(19)	149.4(8)
O9-	H1	64(5)	75(11)
N-	C1	146.8(3)	143.4(9)
	C2	148.7(3)	143.7(11)
C1-	C1	149.3(5)	144.9(16)
C2-	C2	150.3(5)	153.9(19)
Wasserstoff-Brücken			
	O9...O3	256.3	253.6
	N...O4	278.9	282.6
	N...O6	279.4	283.9

Tab. 4.5.8: $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$): Ausgewählte interatomare Winkel [°], Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

	$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$	$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$
O5-M ^{II} -O2	94.69(7)	98.9(3)
O5-M ^{II} -O1 (2×)	91.52(3)	94.93(12)
O2-M ^{II} -O1 (2×)	90.91(3)	91.16(13)
O1-M ^{II} -O1	176.32(7)	169.4(3)
O5-M ^{II} -O6	96.57(7)	97.8(3)
O2-M ^{II} -O6	168.74(6)	163.3(2)
O1-M ^{II} -O6 (2×)	88.80(4)	87.41(13)
O1-M ^{II} -O3	88.44(3)	84.94(11)
O2-M ^{II} -O3	87.52(6)	85.45(21)
O5-M ^{II} -O3	177.79(6)	175.65(23)
O6-M ^{II} -O3	81.22(6)	77.86(19)
O1-P1-O1	118.99(10)	118.6(4)
O1-P1-O4 (2×)	109.21(6)	106.0(2)
O1-P1-O4 (2×)	105.76(6)	109.5(2)
O4-P1-O4	107.44(8)	106.7(3)
O5-P2-O6	114.99(11)	114.6(4)
O5-P2-O7 (2×)	110.49(6)	110.2(2)
O6-P2-O7 (2×)	107.65(6)	108.3(2)
O7-P2-O7	105.03(8)	104.6(3)
O2-P3-O8 (2×)	112.12(6)	112.3(2)
O8-P3-O8	106.70(9)	106.9(3)
O2-P3-O9	111.23(10)	111.2(4)
O8-P3-O9 (2×)	107.18(6)	106.8(2)
O4-B-O3	110.86(12)	111.6(5)
O4-B-O7	112.36(12)	111.7(5)
O3-B-O7	108.92(13)	109.0(5)
O4-B-O8	104.72(12)	104.9(5)
O3-B-O8	110.08(12)	109.8(5)
O7-B-O8	109.83(12)	109.7(4)
B-O3-B	111.90(16)	112.9(6)
B-O4-P1	126.12(10)	126.4(4)
B-O7-P2	120.39(10)	120.6(4)
B-O8-P3	125.37(10)	125.1(4)
C1-N-C2	112.35(16)	114.6(7)
N-C1-C1	111.07(17)	112.8(6)
N-C2-C2	111.31(15)	108.5(7)
Wasserstoff-Brücken		
O9-H1···O3	174.9	178.7
N-H2···O4	148.9	148.3
N-H3···O6	157.4	172.4

4.5.4 Infrarot-spektroskopische Untersuchung

Die FTIR-Spektren der KBr-Preßlinge von $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$) (1 mg Substanz : 100 mg KBr) sind in Abbildung 4.5.9 gezeigt. Die Bandenlagen der C–H-, N–H- und O–H-Schwingungen sind in Tabelle 4.5.9 zusammengestellt.

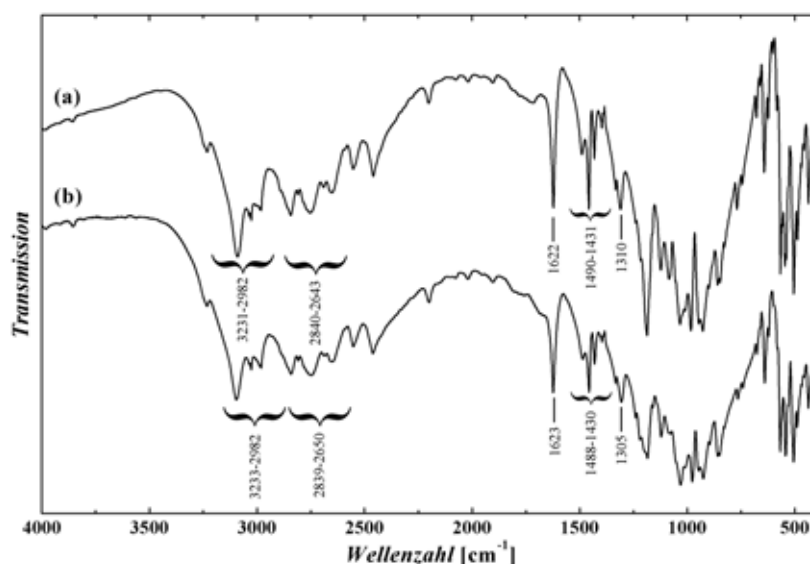


Abb. 4.5.9: FTIR-Spektren von $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$); $M^{II} = Zn$: (a), $M^{II} = Co$: (b).

Tab. 4.5.9: Daten zu den FTIR-Spektren von $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ ($M^{II} = Co, Zn$).

Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Intensität [†] , Bandenform [‡]	Zuordnung [116, 136]
$M^{II} = Co$		
3233–2982	m–s,sp	N–H-Streckschwingungen
2839–2650	m,sp	C–H-Streckschwingungen
1623	s,sp	O–H-Deformationsschwingung
1488–1430	m–s,sp	N–H-Deformationsschwingungen
1305	s,sp	C–H-Deformationsschwingung
$M^{II} = Zn$		
3231–2982	m–s,sp	N–H-Streckschwingungen
2840–2643	m,sp	C–H-Streckschwingungen
1622	s,sp	O–H-Deformationsschwingung
1490–1431	m–s,sp	N–H-Deformationsschwingungen
1310	s,sp	C–H-Deformationsschwingung

[†]vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak

[‡]br = broad, sp = sharp

4.5.5 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten der isotypen Verbindungen $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ und $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurde differenzthermoanalytisch und thermogravimetrisch untersucht. Hierzu wurden jeweils etwa 30 mg Substanz in offenen Korund-Tiegeln auf 1000 °C in Luftatmosphäre aufgeheizt (Heiz- und Abkühlrate jeweils 5 °C/min.). $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ zeigt in der DTA-Aufheizkurve zwei schwache endotherme Effekte bei 476 und 502 °C (Peak-Temperatur) und einen scharfen exothermen Effekt bei 642 °C (Peak-Temperatur) mit einem onset bei 634 °C. Die TG-Kurve zeigt einen dreistufigen Massenverlust von insgesamt 23.9 % (berechnet für den hypothetischen Verlust jeweils eines Piperazin Moleküls und 1.5 Wasser-Moleküle: 24.1 %) im Temperaturbereich 430–900 °C. Die einzelnen Stufen beinhalten Massenverluste von 10.7, 4.8 und 8.5 %, wobei ein komplexer Zersetzungsmechanismus der Piperazinium-Ionen angenommen werden kann (Abbildung 4.5.10). $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ zeigt in der DTA-Aufheizkurve einen schwachen endothermen Effekt bei 488 °C (Peak-Temperatur) und einen scharfen exothermen thermischen Effekt bei 643 °C (Peak-Temperatur, onset: 633 °C) und einen weiteren scharfen endothermen Effekt bei 929 °C (Peak-Temperatur, onset: 924 °C), der in der Abkühlkurve als scharfer exothermer Effekt bei 919 °C (Peak-Temperatur, onset: 923 °C) wieder auftritt und als Schmelz- bzw. Kristallisationsvorgang interpretiert werden kann. Peaks bei vergleichbaren Temperaturen konnten in den Zink- und Zinko-Borophosphaten $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (onset: 922 °C, Peak-Temperatur: 929 °C) und $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (onset: 920 °C, Peak-Temperatur: 928 °C) ebenfalls beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, daß diese drei Zink- und Zinko-Borophosphate ein übereinstimmendes Schmelzverhalten aufweisen. $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ zeigt, wie auch die isotype Cobalt-Verbindung, einen insgesamt dreistufigen Massenverlust ($\Delta m = 23.3$ %; berechnet für den hypothetischen Verlust eines Piperazin-Moleküls und 1.5 Wasser-Moleküle: 24.1 %) mit einzelnen Stufen von 10.1, 4.3 und 8.8 % im Temperaturbereich 430–900 °C (Abbildung 4.5.11). Die Proben wurden nach Abschluss der DTA-TG-Messungen fein verrieben und mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Beide Verbindungen zersetzen sich demnach zu $\alpha\text{-BPO}_4$ [3] und $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [133] bzw. $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120] (Abbildungen 4.5.12 und 4.5.13).

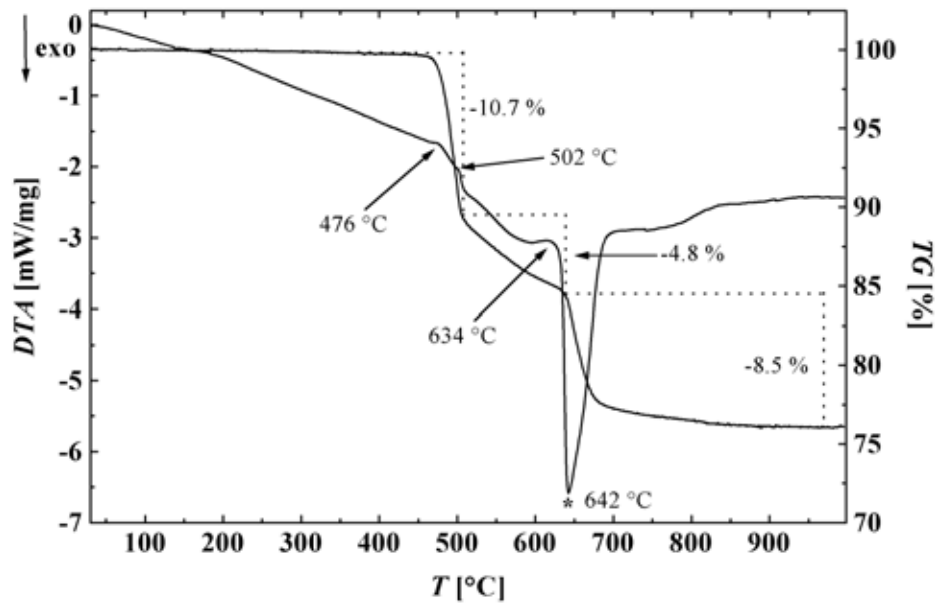


Abb. 4.5.10: DTA-TG Diagramm (Aufheizkurve) von $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (weitere Erläuterungen im Text).

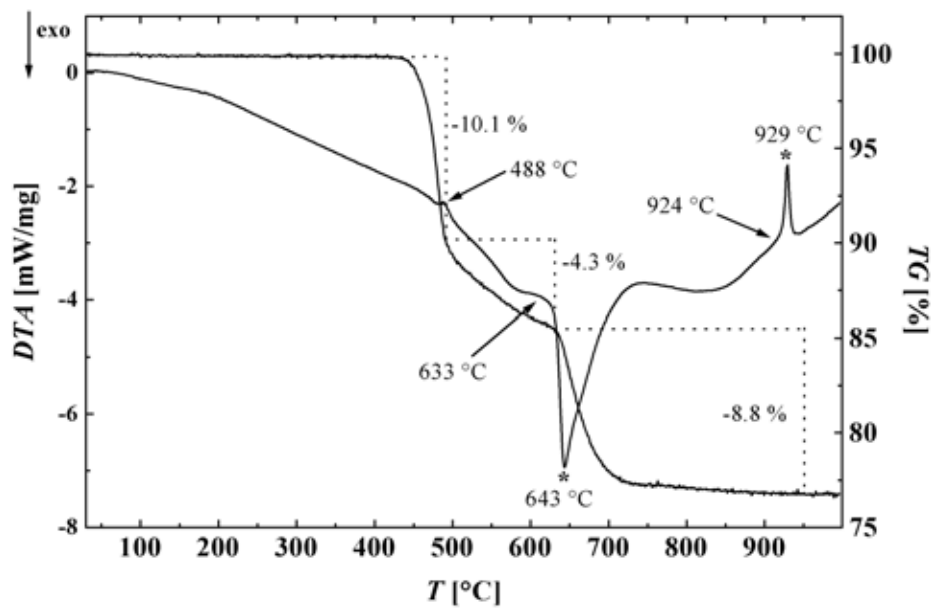


Abb. 4.5.11: DTA-TG Diagramm (Aufheizkurve) von $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (weitere Erläuterungen im Text).

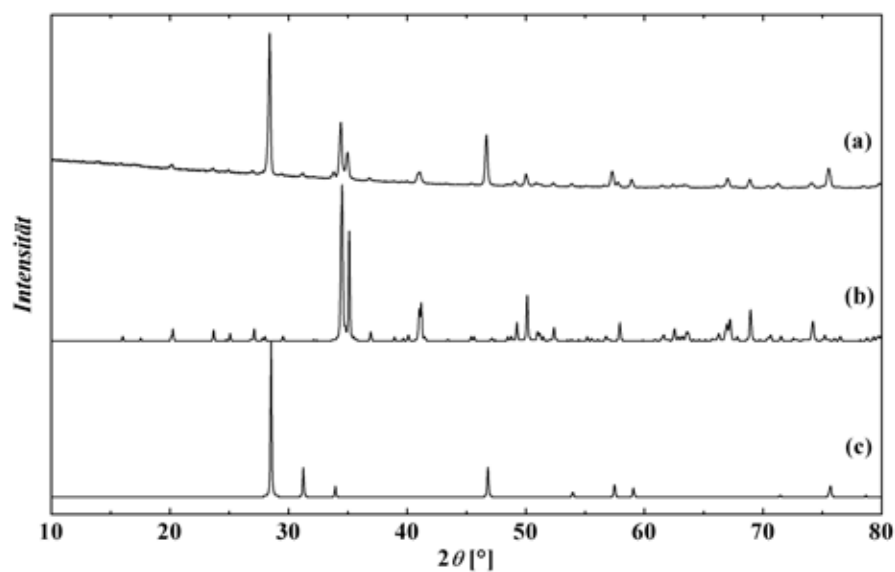


Abb. 4.5.12: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der nach dem Aufheizen von $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Probe (a), verglichen mit den berechneten Diffraktogrammen von $\alpha\text{-Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [133] (b) und $\alpha\text{-BPO}_4$ [3] (c); $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

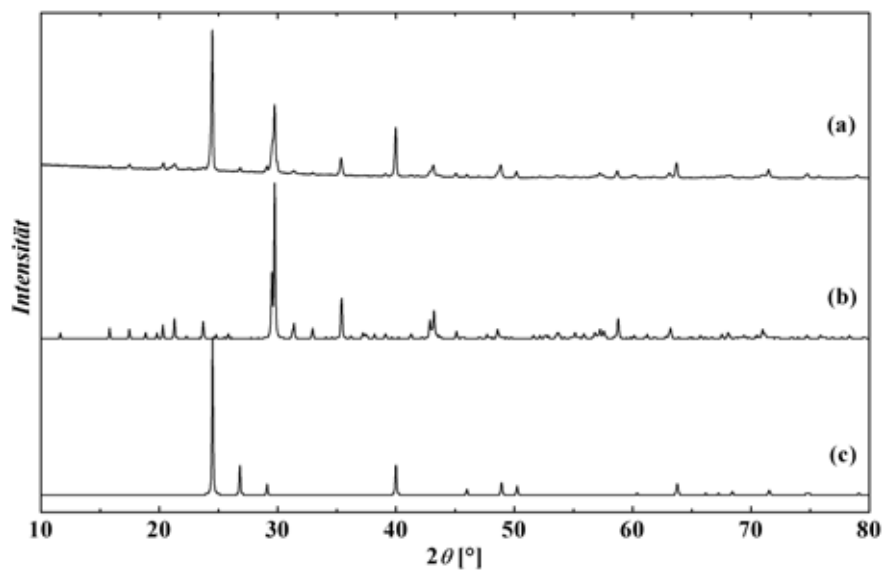


Abb. 4.5.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der nach dem Aufheizen von $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Probe (a), verglichen mit den berechneten Diffraktogrammen von $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [120] (b) und $\alpha\text{-BPO}_4$ [3] (c); $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

4.6 $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$

4.6.1 Darstellung

$\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ konnte unter milden hydrothermalen Bedingungen dargestellt werden. Hierzu wurden 2.279 g ZnO, 0.975 g B_2O_3 und 5.885 g $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [112] (molares Verhältnis 2 : 1 : 4) in etwa 20 ml deionisiertem Wasser unter Rühren suspendiert. Das Volumen der milchig weißen Mischung wurde unter Erwärmen auf etwa 8 ml eingengt und langsam unter Rühren mit 6 ml 85 % H_3PO_4 versetzt. Das resultierende farblose, hochviskose Gel (pH 1–1.5) wurde in einen Autoklaven überführt (BERGHOF, $V = 25$ ml, Teflon-Tiegel, Füllungsgrad ≈ 50 %) und für drei Tage bei 165 °C zur Reaktion gebracht. Das aus klaren Kristallen mit rhomboedrischem Habitus und einer maximalen Kantenlänge von etwa 0.25 mm (Abbildung 4.6.1) und mikrokristallinem Pulver bestehende Reaktionsprodukt wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und anschließend bei 60 °C getrocknet. Die Phasenreinheit des Reaktionsprodukts wurde durch Vergleich des gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (Abbildung 4.6.2) sowie durch eine chemische Analyse überprüft. Die Ergebnisse der chemischen Analyse und die aus dem Strukturmodell berechneten Daten sind in Tabelle 4.6.1 zusammengefaßt. Vergleichbare Reaktionen, die in Teflon-Autoklaven (ROTH) durchgeführt wurden, führten lediglich zu mikrokristallinen Pulvern; ein signifikanter Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Tiegel unterschiedlicher Hersteller auf Keimbildung und Kristallwachstum der Produkte kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, sondern ist eher angezeigt.

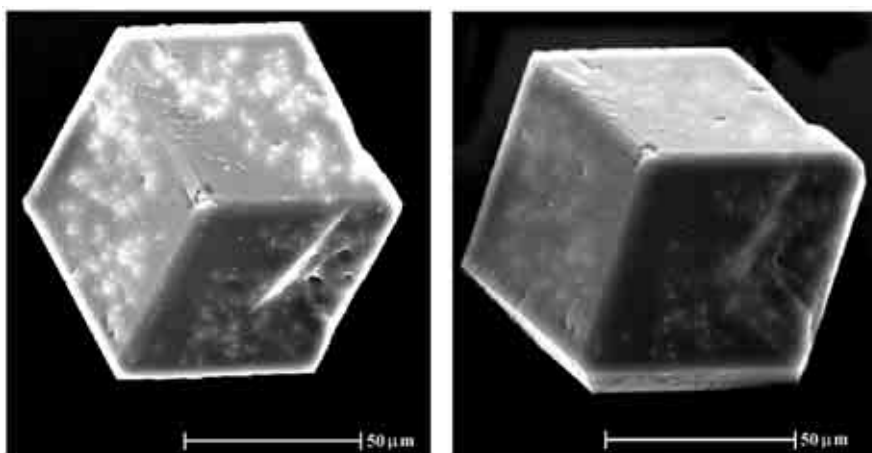


Abb. 4.6.1: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$: Rasterelektronenmikroskopische Abbildungen eines Kristalls mit rhomboedrischem Habitus. Links: Blick entlang der dreizähligen Symmetrie, rechts: Kristall leicht gedreht.

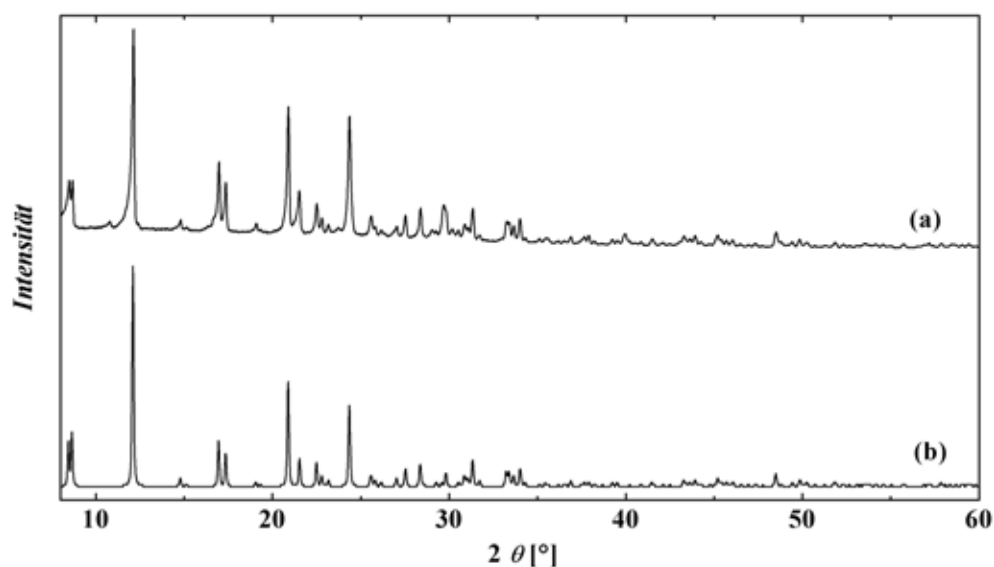


Abb. 4.6.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (a) und aus Einkristalldaten berechnetes Diffraktogramm (b); $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung.

Tab. 4.6.1: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$: Ergebnisse der chemischen Analyse (ICP-AES und C-/N-Analyse). Angaben in Massen-%, Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

	beobachtet	berechnet [†]
Zn	10.15(16)	10.26
B	3.14(2)	3.22
P	19.61(10)	20.00
C	14.23(15)	14.32
N	4.46(59)	5.57

[†]nach Summenformel aus der Kristallstrukturbestimmung

4.6.2 Kristallstrukturbestimmung

Geeignete Einkristalle von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ wurden unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und mit Zweikomponentenkleber auf ausgezogene Glas-Kapillaren geklebt. Die Kristallqualität wurde zunächst durch Präzessions-Schichtaufnahmen (STOE Reciprocal Lattice Explorer, MoK_{α} -Strahlung, Imaging Plate) überprüft. Die Datensammlung erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer im Winkelbereich $3.98^\circ \leq 2\theta \leq 60.13^\circ$ (Elementarzellen-Bestimmung aus 10546 Reflexen; 330.5° ϕ -scan, 60° ω -scan bei $\chi = 90^\circ$, 0.5° Schrittweite, 60 s Belichtungszeit pro

Schritt). Die Daten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptions-Effekte (auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe) korrigiert. Die Strukturlösung erfolgte in der *chiralen* Raumgruppe $R3$ (Nr. 146) mit direkten Methoden (SHELXS-97/2 [P3]) und ergab die Positionen von Zink-, Phosphor- und einigen Sauerstoff-Atomen. In der anschließenden Verfeinerung konnten die Positionen aller weiteren *nicht*-Wasserstoff-Atome ermittelt werden (**Modell 1**). Nachdem anisotrope thermische Auslenkungsparameter in die Verfeinerung eingeführt wurden, zeigte sich, daß einige Atompositionen aufgrund ihrer „zigarrenförmigen“ thermischen Schwingungsellipsoide (O13, O14 und O17) alternativ durch ein Splitlagen-Modell beschrieben werden können (**Modell 2**). In diesem Modell wurden die Lageparameter von O13c, O14c und O17c in die neuen Lagen O13a + O13b, O14a + O14b und O17a + O17b aufgespalten. Die Besetzungsparameter wurden mit der Einschränkung verfeinert, daß die Besetzungen der Splitlagen sich jeweils zu Eins addieren sollten. Weiterhin wurden nur isotrope thermische Auslenkungsparameter für die aufgespaltenen Positionen verfeinert. Eines der beiden kristallographisch unabhängigen Templatmoleküle zeigte eine Lagefehlordnung um die dreizählige Drehachse, die durch Anwendung von Abstands-Restraints und gemeinsamen thermischen Auslenkungsparametern beschrieben werden konnte. Die Besetzung der einzelnen Positionen wurde zunächst freigegeben und anschließend mit idealisierten Werten (da Fehlordnung um dreizählige Drehachse: 1/3, 2/3 und 1) fixiert. Die Verfeinerung der Besetzungsparameter ohne diese Einschränkungen führte zu Werten nahe den idealisierten Parametern. Ein Versuch, die Lagefehlordnung um die dreizählige Drehachse durch eine Verfeinerung der Kristallstruktur in der Raumgruppe $P1$ (Nr. 1) als Drilling in der gleichen hexagonalen Elementarzelle zu verfeinern, schlug aufgrund der hohen Anzahl von Parametern und den daraus resultierenden hohen Korrelationen fehl.

Der Flack x -Parameter [129] zeigte während der Verfeinerung in der Raumgruppe $R3$ (Nr. 146) einen Wert um 0.4. Deshalb wurde versucht, die Kristallstruktur auch in der *zentrosymmetrischen* Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) zu verfeinern, allerdings ohne ein sinnvolles Strukturmodell zu erhalten. Als zweite Möglichkeit wurde die Kristallstruktur in der Raumgruppe $R3$ als Inversionszwilling verfeinert (Flack x -Parameter: 0.44(2) für die Strukturmodelle 1 und 2). Ein weiterer Hinweis, der den Strukturmodellen in $R3$ gegenüber dem alternativen Modell in $R\bar{3}$ den Vorzug gibt, zeigt die einheitliche Ausrichtung der Tetraeder um P5 entlang [001] (polare dreizählige Drehachse). Für die **Modelle 1** und **2** wurden die Wasserstoff-Positionen geometrisch plziert und unter Anwendung des „Riding“-Modells verfeinert. Die thermischen Auslenkungsparameter wurden nicht verfeinert ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O})$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N})$ und $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C})$). Die Angaben zur Datensammlung und Gütefaktoren der Verfeinerung mit anisotropen thermischen Auslenkungsparametern (**Modell 1**) sind in Tabelle 4.6.2 zusammengefaßt. Die Gütefaktoren der Verfeinerung mit Splitlagen für O13, O14 und

O17 (**Modell 2**) sind in Tabelle 4.6.5, Atomlageparameter und anisotrope thermische Auslenkungsparameter für **Modell 1** in den Tabellen 4.6.3 und 4.6.4 und Atomlageparameter und anisotrope thermische Auslenkungsparameter für **Modell 2** in den Tabellen 4.6.6 und 4.6.7 angegeben.

Tab. 4.6.2: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$: Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung (**Modell 1**).

Kristallsystem	:	trigonal
Raumgruppe	:	$R\bar{3}$ (Nr. 146)
Gitterkonstanten [pm]	:	$a = 2089.55(4)$
	:	$c = 1237.03(4)$
Volumen der Elementarzelle VEZ [10^6 pm^3]	:	4677.5(2)
Zahl der Formeleinheiten Z	:	3
Röntgen. Dichte ρ [g/cm^3]	:	2.079
Diffraktometer	:	RIGAKU AFC7 CCD Mo K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo}K_\alpha}$ [mm^{-1}]	:	1.614
Kristallgröße [mm^3]	:	$0.05 \times 0.05 \times 0.06$
2θ -Bereich [$^\circ$]	:	3.98–60.13
Miller-Index-Bereich	:	$-26 \leq h \leq 20$ $-28 \leq k \leq 29$ $-15 \leq l \leq 15$
Zahl der gemessenen Reflexe	:	17133
Zahl der unabhängigen Reflexe	:	5138
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$:	5100
R_{int}/R_σ	:	0.0220/0.0285
Korrekturen	:	Lorentz, Polarisation, Absorption (auf Basis symmetrieäquivalenter Reflexe)
Strukturlösung	:	SHELXS 97-2 [P3]
Strukturverfeinerung	:	SHELXL 97-2 [P4]
Maximale Zahl freier Parameter	:	277
Flack x -Parameter [129] (verfeinert)	:	0.44(2)
R -Werte (Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$)	:	$R1 = 0.0800$ $wR2 = 0.2035$
R -Werte (alle Daten)	:	$R1 = 0.0808$ $wR2 = 0.2042$
Goodness-of-Fit (für F^2)	:	1.115
Restelektronendichte (max./min.) [$\text{e} \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	:	1.366/−1.293

Tab. 4.6.3: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (**Modell 1**): Atomlageparameter und isotrope (U_{iso}) bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter (U_{eq}) [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Zn	9 b	0.14641(5)	0.36227(5)	0.78625(7)	0.02569(21)
P1	9 b	0.31190(9)	0.40335(10)	0.70112(14)	0.0192(3)
P2	9 b	0.05407(13)	0.43322(13)	0.66208(19)	0.0343(5)
P3	9 b	0.25573(12)	0.46701(11)	0.97927(18)	0.0289(4)
P4	9 b	0.09515(16)	0.18826(13)	0.73223(23)	0.0472(7)
P5	3 a	0.3333	0.6667	0.1944(4)	0.0468(11)
B1	9 b	0.2737(4)	0.3548(4)	0.9156(6)	0.0194(13)
B2	9 b	0.1486(5)	0.2402(5)	0.9340(9)	0.0331(21)
O1	9 b	0.1971(3)	0.3113(3)	0.8911(4)	0.0198(10)
O2	9 b	0.2342(3)	0.3822(3)	0.6737(5)	0.0273(11)
O3	9 b	0.1091(4)	0.4090(4)	0.6816(5)	0.0411(16)
O4	9 b	0.0607(3)	0.3256(3)	0.8960(5)	0.0309(12)
O5	9 b	0.3662(3)	0.4863(3)	0.6807(5)	0.0285(11)
O6	9 b	0.2180(4)	0.4579(4)	0.8730(6)	0.0409(16)
O7	9 b	0.3212(3)	0.3899(4)	0.8197(5)	0.0323(13)
O8	9 b	0.3251(5)	0.5456(4)	-0.0108(8)	0.056(2)
H8	9 b	0.3129	0.5741	0.0149	$1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O8})$
O9	9 b	0.3401(3)	0.3616(3)	0.6310(5)	0.0267(11)
O10	9 b	0.2878(4)	0.4154(3)	-0.0073(5)	0.0339(13)
O11	9 b	0.2058(5)	0.4559(6)	0.0744(7)	0.064(2)
O12	9 b	0.0936(3)	0.2573(3)	0.7099(6)	0.0380(15)
O15	9 b	0.0171(5)	0.1188(4)	0.7337(6)	0.053(2)
H15	9 b	0.0038	0.1049	0.6715	$1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O15})$
O16	9 b	0.1402(5)	0.1737(5)	0.6414(11)	0.080(3)
H16	9 b	0.1187	0.1297	0.6260	$1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O16})$
O13C	9 b	0.0057(7)	0.4203(13)	0.7589(10)	0.156(9)(3)
O14C	9 b	0.3937(10)	0.5398(9)	0.5086(11)	0.137(8)
O17C	9 b	0.4808(5)	0.5847(6)	0.6423(15)	0.142(8)
O18	9 b	0.4137(6)	0.7096(6)	0.2332(9)	0.071(3)
O19	3 a	0.3333	0.6667	0.072(2)	0.107(8)

Fortsetzung von Tabelle 4.7.3:

Atom	Lage	Besetzung	x	y	z	U_{iso}
N1	9 <i>b</i>	1	0.6726(4)	0.8085(4)	0.2808(7)	0.0365(16)
H1	9 <i>b</i>	1	0.6757	0.8008	0.2091	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N1})$
N2	9 <i>b</i>	1	0.6668(5)	0.8320(5)	0.4768(8)	0.050(2)
H2	9 <i>b</i>	1	0.6648	0.8406	0.5485	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N2})$
C1	9 <i>b</i>	1	0.6097(8)	0.7400(8)	0.3281(11)	0.061(3)
H1A	9 <i>b</i>	1	0.6206	0.7000	0.3282	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C1})$
H1B	9 <i>b</i>	1	0.5649	0.7247	0.2869	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C1})$
C2	9 <i>b</i>	1	0.6561(9)	0.8681(9)	0.2928(12)	0.071(4)
H2A	9 <i>b</i>	1	0.6069	0.8525	0.2657	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C2})$
H2B	9 <i>b</i>	1	0.6912	0.9108	0.2515	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C2})$
C3	9 <i>b</i>	1	0.7449(12)	0.8303(12)	0.3321(16)	0.097(5)
H3A	9 <i>b</i>	1	0.7831	0.8765	0.3017	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C3})$
H3B	9 <i>b</i>	1	0.7583	0.7927	0.3196	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C3})$
C4	9 <i>b</i>	1	0.6610(8)	0.8889(8)	0.4141(11)	0.067(3)
H4A	9 <i>b</i>	1	0.7039	0.9371	0.4269	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C4})$
H4B	9 <i>b</i>	1	0.6172	0.8906	0.4357	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C4})$
C5	9 <i>b</i>	1	0.7369(16)	0.8390(15)	0.453(2)	0.128(8)
H5A	9 <i>b</i>	1	0.7419	0.8016	0.4928	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C5})$
H5B	9 <i>b</i>	1	0.7760	0.8871	0.4770	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C5})$
C6	9 <i>b</i>	1	0.6004(10)	0.7608(9)	0.4474(14)	0.076(4)
H6A	9 <i>b</i>	1	0.5566	0.7654	0.4525	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C6})$
H6B	9 <i>b</i>	1	0.5949	0.7223	0.4968	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C6})$
CB1	3 <i>a</i>	1	0.3333	0.6667	0.576(2)	0.069(2)
CB2	9 <i>b</i>	1/3	0.293(2)	0.5965(18)	0.629(2)	0.069(2)
CB3	9 <i>b</i>	1/3	0.365(2)	0.7193(17)	0.653(3)	0.069(2)
CN4	9 <i>b</i>	1	0.2940(9)	0.5940(8)	0.7428(12)	0.069(2)
CB5	9 <i>b</i>	2/3	0.2596(13)	0.6286(13)	0.7841(18)	0.069(2)

Tab. 4.6.4: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (**Modell 1**): anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	0.0329(5)	0.0216(4)	0.0236(4)	0.0020(3)	-0.0073(3)	0.0144(4)
P1	0.0165(8)	0.0221(8)	0.0183(7)	0.0026(6)	0.0034(6)	0.0090(7)
P2	0.0330(10)	0.0423(12)	0.0409(12)	-0.0171(9)	-0.0097(9)	0.0288(10)
P3	0.0310(10)	0.0264(9)	0.0293(10)	-0.0074(7)	0.0006(8)	0.0143(8)
P4	0.0448(14)	0.0271(11)	0.0527(15)	0.0043(10)	-0.0268(12)	0.0052(10)
P5	0.0571(17)	0.0571(17)	0.0263(19)	0	0	0.0286(8)
B1	0.014(3)	0.015(3)	0.022(3)	0.004(3)	0.001(3)	0.002(3)
B2	0.019(4)	0.023(4)	0.049(5)	0.019(4)	-0.009(3)	0.004(3)
O1	0.011(2)	0.022(2)	0.022(2)	0.0048(18)	0.0002(17)	0.0042(18)
O2	0.019(2)	0.037(3)	0.025(3)	-0.001(2)	-0.0002(19)	0.014(2)
O3	0.062(4)	0.056(4)	0.032(3)	0.015(3)	0.005(3)	0.050(4)
O4	0.029(3)	0.037(3)	0.030(3)	0.007(2)	-0.003(2)	0.019(3)
O5	0.035(3)	0.017(2)	0.033(3)	0.004(2)	0.013(2)	0.012(2)
O6	0.055(4)	0.032(3)	0.043(4)	-0.017(3)	-0.024(3)	0.027(3)
O7	0.016(2)	0.046(3)	0.029(3)	0.012(2)	0.004(2)	0.011(2)
O8	0.051(4)	0.031(4)	0.072(5)	-0.013(4)	-0.001(4)	0.009(3)
O9	0.025(3)	0.014(2)	0.039(3)	0.001(2)	0.008(2)	0.009(2)
O10	0.039(3)	0.030(3)	0.034(3)	-0.014(2)	-0.018(2)	0.018(3)
O11	0.052(5)	0.094(7)	0.059(5)	0.017(5)	0.027(4)	0.046(5)
O12	0.029(3)	0.026(3)	0.047(4)	0.001(3)	-0.013(3)	0.005(2)
O15	0.054(4)	0.037(4)	0.039(4)	-0.011(3)	-0.003(3)	0.001(3)
O16	0.041(5)	0.054(5)	0.143(10)	-0.001(6)	0.009(5)	0.023(4)
O13c	0.069(7)	0.033(3)	0.062(7)	-0.101(11)	-0.017(5)	0.095(4)
O14c	0.212(15)	0.210(15)	0.109(9)	-0.129(11)	0.128(11)	0.194(14)
O17c	0.036(5)	0.072(7)	0.261(18)	-0.107(10)	0.053(8)	-0.015(4)

Tab. 4.6.5: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2[\text{HPO}_4]$: Gütefaktoren der Verfeinerung von **Modell 2**.

Maximale Zahl freier Parameter	: 278
Flack x -Parameter [129] (verfeinert)	: 0.44(2)
R -Werte (Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$)	: $R1 = 0.0689$ $wR2 = 0.1695$
R -Werte (alle Daten)	: $R1 = 0.0697$ $wR2 = 0.1701$
Goodness-of-Fit (für F^2)	: 1.142
Restelektronendichte (max./min.) [$e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$]	: 1.124/-0.908

Tab. 4.6.6: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (**Modell 2**): Atomlageparameter und isotrope U_{iso} bzw. äquivalente thermische Auslenkungsparameter U_{eq} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. (definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors). Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	Besetzung	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Zn	9 <i>b</i>	1	0.14632(4)	0.36222(4)	0.79488(6)	0.02586(18)
P1	9 <i>b</i>	1	0.31181(8)	0.40332(8)	0.70982(12)	0.0194(3)
P2	9 <i>b</i>	1	0.05403(11)	0.43321(11)	0.67077(16)	0.0345(4)
P3	9 <i>b</i>	1	0.25573(10)	0.46704(10)	0.98811(15)	0.0294(4)
P4	9 <i>b</i>	1	0.09489(13)	0.18817(11)	0.7413(2)	0.0476(6)
P5	3 <i>a</i>	1	0.3333	0.6667	0.2027(3)	0.0481(9)
B1	9 <i>b</i>	1	0.2740(4)	0.3550(4)	0.9252(6)	0.0210(12)
B2	9 <i>b</i>	1	0.1480(4)	0.2404(4)	0.9428(7)	0.0334(18)
O1	9 <i>b</i>	1	0.1968(2)	0.3113(2)	0.8998(4)	0.0206(9)
O2	9 <i>b</i>	1	0.2340(3)	0.3820(3)	0.6818(4)	0.0292(10)
O3	9 <i>b</i>	1	0.1088(4)	0.4084(4)	0.6901(4)	0.0407(14)
O4	9 <i>b</i>	1	0.0610(3)	0.3260(3)	0.9049(4)	0.0316(11)
O5	9 <i>b</i>	1	0.3663(3)	0.4863(3)	0.6893(4)	0.0294(10)
O6	9 <i>b</i>	1	0.2178(3)	0.4581(3)	0.8819(5)	0.0401(13)
O7	9 <i>b</i>	1	0.3213(3)	0.3893(3)	0.8287(4)	0.0328(11)
O8	9 <i>b</i>	1	0.3241(4)	0.5453(3)	−0.0020(6)	0.0539(17)
H8	9 <i>b</i>	1	0.3138	0.5712	0.0358	$1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O8})$
O9	9 <i>b</i>	1	0.3400(2)	0.3613(2)	0.6398(4)	0.0266(10)
O10	9 <i>b</i>	1	0.2876(3)	0.4152(3)	0.0003(4)	0.0334(11)
O11	9 <i>b</i>	1	0.2052(4)	0.4551(5)	0.0831(6)	0.064(2)
O12	9 <i>b</i>	1	0.0936(3)	0.2572(3)	0.7177(5)	0.0373(12)
O15	9 <i>b</i>	1	0.0172(4)	0.1189(4)	0.7423(5)	0.0550(18)
H15	9 <i>b</i>	1	0.0038	0.1055	0.6800	$1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O15})$
O16	9 <i>b</i>	1	0.1404(4)	0.1736(4)	0.6509(9)	0.074(2)
H16	9 <i>b</i>	1	0.1185	0.1296	0.6347	$1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{O16})$
O13A [†]	9 <i>b</i>	0.63(2)	0.63(2)	0.4351(6)	0.7604(8)	0.042(3)
O13B [†]	9 <i>b</i>	0.37(2)	−0.0016(8)	0.3838(9)	0.7874(12)	0.039(5)
O14A [†]	9 <i>b</i>	0.397(17)	0.4281(7)	0.5720(7)	0.5504(10)	0.030(4)
O14B [†]	9 <i>b</i>	0.603(17)	0.3827(4)	0.5297(4)	0.5070(6)	0.027(2)
O17A [†]	9 <i>b</i>	0.365(17)	0.4912(7)	0.5646(7)	0.7056(11)	0.028(4)
O17B [†]	9 <i>b</i>	0.635(17)	0.4791(4)	0.5902(4)	0.6354(6)	0.028(2)
O18	9 <i>b</i>	1	0.4137(5)	0.7097(5)	0.2430(8)	0.077(2)
O19	3 <i>a</i>	1	0.3333	0.6667	0.081(2)	0.121(7)

[†]Die beiden möglichen Orientierungen enthalten O13A, O14B und O17B *oder* O13B, O14A und O17A (siehe Abbildung 4.6.12).

Fortsetzung von Tabelle 4.7.6:

Atom	Lage	Besetzung	x	y	z	U_{iso}
N1	9 <i>b</i>	1	0.6725(4)	0.8084(4)	0.2902(6)	0.0386(14)
H1	9 <i>b</i>	1	0.6756	0.8004	0.2185	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N1})$
N2	9 <i>b</i>	1	0.6665(4)	0.8319(4)	0.4854(7)	0.0486(18)
H2	9 <i>b</i>	1	0.6646	0.8410	0.5570	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{N2})$
C1	9 <i>b</i>	1	0.6103(6)	0.7407(6)	0.3365(9)	0.059(2)
H1A	9 <i>b</i>	1	0.6214	0.7008	0.3361	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C1})$
H1B	9 <i>b</i>	1	0.5657	0.7255	0.2946	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C1})$
C2	9 <i>b</i>	1	0.6547(8)	0.8678(8)	0.3005(11)	0.075(3)
H2A	9 <i>b</i>	1	0.6053	0.8513	0.2734	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C2})$
H2B	9 <i>b</i>	1	0.6893	0.9105	0.2588	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C2})$
C3	9 <i>b</i>	1	0.7442(10)	0.8302(10)	0.3401(14)	0.098(5)
H3A	9 <i>b</i>	1	0.7822	0.8762	0.3089	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C3})$
H3B	9 <i>b</i>	1	0.7575	0.7925	0.3274	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C3})$
C4	9 <i>b</i>	1	0.6595(7)	0.8884(7)	0.4213(10)	0.069(3)
H4A	9 <i>b</i>	1	0.7021	0.9369	0.4337	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C4})$
H4B	9 <i>b</i>	1	0.6155	0.8895	0.4429	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C4})$
C5	9 <i>b</i>	1	0.7380(13)	0.8398(13)	0.462(2)	0.136(7)
H5A	9 <i>b</i>	1	0.7437	0.8028	0.5015	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C5})$
H5B	9 <i>b</i>	1	0.7769	0.8882	0.4846	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C5})$
C6	9 <i>b</i>	1	0.5993(8)	0.7599(8)	0.4569(12)	0.078(3)
H6A	9 <i>b</i>	1	0.5553	0.7642	0.4620	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C6})$
H6B	9 <i>b</i>	1	0.5941	0.7213	0.5059	$1.2 \times U_{\text{iso}}(\text{C6})$
CB1	3 <i>a</i>	1	0.3333	0.6667	0.5858(17)	0.068(2)
CB2	9 <i>b</i>	1/3	0.2920(18)	0.5956(15)	0.6374(18)	0.068(2)
CB3	9 <i>b</i>	1/3	0.364(2)	0.7190(15)	0.661(2)	0.068(2)
CN4	9 <i>b</i>	1	0.2939(7)	0.5940(7)	0.7511(10)	0.068(2)
CB5	9 <i>b</i>	2/3	0.2594(11)	0.6274(11)	0.7925(15)	0.068(2)

Tab. 4.6.7: $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (**Modell 2**): anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$]. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn	0.0326(4)	0.0220(3)	0.0239(3)	0.0021(3)	-0.0073(3)	0.0143(3)
P1	0.0166(7)	0.0215(7)	0.0186(6)	0.0027(5)	0.0034(5)	0.0085(6)
P2	0.0353(9)	0.0408(10)	0.0410(10)	-0.0159(8)	-0.0097(8)	0.0292(9)
P3	0.0315(9)	0.0266(8)	0.0294(8)	-0.0071(6)	0.0011(7)	0.0140(7)
P4	0.0431(12)	0.0269(10)	0.0556(13)	0.0060(9)	-0.0254(10)	0.0045(9)
P5	0.0590(15)	0.0590(15)	0.0248(16)	0	0	0.0295(7)
B1	0.015(3)	0.023(3)	0.021(3)	0.005(2)	0.000(2)	0.006(2)
B2	0.017(3)	0.023(3)	0.050(5)	0.018(3)	-0.008(3)	0.002(3)
O1	0.0085(18)	0.024(2)	0.025(2)	0.0028(16)	-0.0009(15)	0.0048(16)
O2	0.022(2)	0.038(3)	0.028(2)	0.0019(19)	0.0006(18)	0.014(2)
O3	0.064(4)	0.059(4)	0.027(2)	0.016(2)	0.006(2)	0.051(3)
O4	0.026(2)	0.036(3)	0.035(3)	0.006(2)	-0.0049(19)	0.018(2)
O5	0.032(2)	0.021(2)	0.033(2)	0.0046(17)	0.0129(19)	0.0107(19)
O6	0.054(3)	0.032(3)	0.044(3)	-0.012(2)	-0.020(3)	0.028(3)
O7	0.015(2)	0.048(3)	0.027(2)	0.012(2)	0.0032(17)	0.010(2)
O8	0.050(4)	0.030(3)	0.066(4)	-0.014(3)	-0.006(3)	0.009(3)
O9	0.025(2)	0.0140(19)	0.039(3)	0.0012(17)	0.0105(19)	0.0083(17)
O10	0.036(3)	0.034(3)	0.033(2)	-0.014(2)	-0.017(2)	0.020(2)
O11	0.057(4)	0.094(6)	0.054(4)	0.018(4)	0.028(3)	0.048(4)
O12	0.031(3)	0.027(3)	0.042(3)	-0.003(2)	-0.014(2)	0.005(2)
O15	0.057(4)	0.038(3)	0.038(3)	-0.009(3)	-0.002(3)	0.000(3)
O16	0.048(4)	0.051(4)	0.125(8)	0.001(5)	0.009(4)	0.027(4)

4.6.3 Kristallstrukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ enthält ein helicales, gemischt verzweigtes Borophosphat-Anion ${}^1_{\infty}\{[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{12-}\}$. Der zentrale Teil des Kettenanions mit einer Tetraeder-Periodizität von sechs besteht aus alternierenden B(1)O₄- und P(1)O₄-Tetraedern (Abbildung 4.6.3). Eine zyklische Verzweigung mit B(2)O₄-Tetraedern führt zu Tetraeder-Dreier-Ringen, die ebenfalls in den Anionenteilstrukturen von $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_3[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], Ni, Cu, Zn) und $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) enthalten sind. Die verbleibende Sauerstoff-Ecke des B(1)O₄-Tetraeders weist eine offene Verzweigung mit einem HP(3)O₄-Tetraeder, die beiden Sauerstoff-Ecken des B(2)O₄-Tetraeders offene Verzweigungen mit einem P(2)O₄-Tetraeder und einem H₂P(4)O₄-Tetraeder auf (Abbildung 4.6.4). Die B–O Abstände (138–149 pm) und P–O Abstände (148–159 pm) in **Modell 1** mit den idealisierten Lageparametern (O13c, O14c und O17c) liegen in einem Bereich, der für Borophosphate typisch ist, nur der Abstand B2–O17c ist mit 138

pm etwas kurz. In **Modell 2** spalten die Abstände B–O und P–O zu den betreffenden Sauerstoff-Positionen jeweils in einen kürzeren und einen längeren Abstand auf (siehe Tabellen 4.68 und 4.6.12). Das Kettenanion ist als Helix um die 3_1 -Schraubenachse angeordnet, ausschließlich mit Phosphat-, Hydrogenphosphat- und Dihydrogenphosphat-Gruppen als „endständigen“ Gruppen.

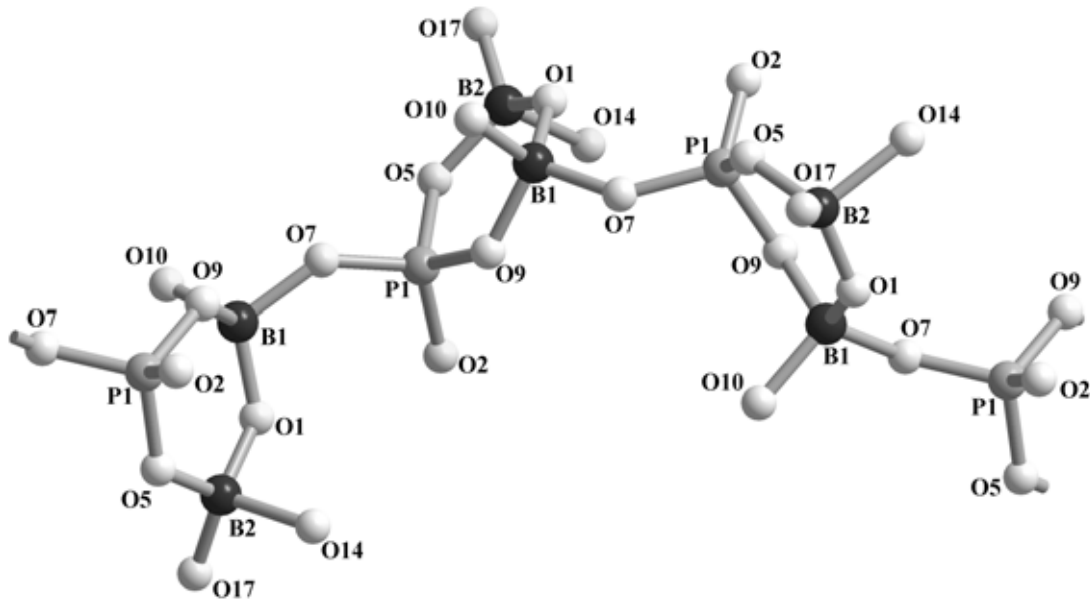


Abb. 4.6.3: Zentraler Teil des helicalen Kettenanions mit der zyklischen Verzweigung in Kugel-Stab Darstellung.

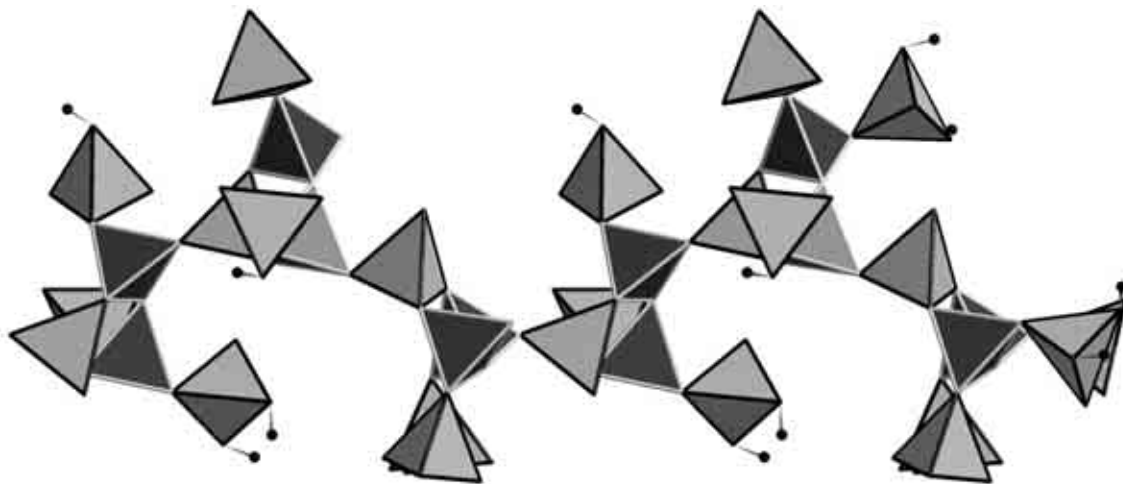


Abb. 4.6.4: Helicales, gemischt verzweigtes Kettenanion $\frac{1}{\infty} \{ [B_6P_{12}O_{39}(OH)_{12}]^{12-} \}$ in Polyeder Darstellung. Dunkelgraue Tetraeder: BO_4 ; hellgraue Tetraeder: PO_4 , kleine schwarze Kugeln: Protonen.

Die Zink-Ionen sind oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, mit Abständen Zn–O zwischen 200 und 225 pm, der längste Abstand (Zn–O1) zu einer dreifach-verbrückenden Sauerstoff-Funktion (Abbildung 4.6.5). Die Verknüpfung der Zink-Ionen mit einem Borophosphat Kettenanion erfolgt über vier Phosphat-Gruppen (P1, P2, P3 und P4) und über die μ^3 -Sauerstoff-Brücke mit den beiden Borat-Tetraedern (B1 und B2). Die daraus resultierende Anordnung von sechs über gemeinsame Ecken verknüpften Tetraedern und einem Oktaeder kann zur weiteren Beschreibung der Kristallstruktur herangezogen werden (Abbildung 4.6.6). Durch die Verknüpfung der Basis-Baugruppen über B(1)O₄⁻ und P(1)O₄⁻-Tetraeder (via O3, O5 und O9) ergeben sich helicale, entlang [001] verlaufende Bänder $\frac{1}{\infty}\{\text{Zn}[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{10}\text{O}_{6/2}(\text{OH})_4]^{2-}\}$, in deren freier Windung diprotonierte 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Moleküle eingelagert sind und über Wasserstoff-Brücken (N1–H1···O13 und N2–H2···O2, Abbildungen 4.6.7 und 4.6.9) mit den helicalen Bändern verknüpft sind. Aufgrund eines kurzen interatomaren Abstandes O···N (O13c···N1 257 pm) ist O13c ebenfalls mit einem Proton verknüpft, welches aber wegen des großen thermischen Auslenkungsparameters nicht lokalisiert werden konnte.



Abb. 4.6.5: Koordination um Zink; Schwarze Kugel: Zink, die Abstände Zn–O sind in pm angegeben.

Die helicalen Bänder $\frac{1}{\infty}\{\text{Zn}[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{10}\text{O}_{6/2}(\text{OH})_4]^{2-}\}$ werden über Zn–O3–P2 Brücken miteinander zu einem dreidimensionalen Gerüst mit Kanälen entlang [001] (begrenzt durch O8 und O15, Durchmesser aus Abständen O8···O8 und O15···O15 \approx 410 pm) verknüpft, die von ladungsneutralen Stäben aus alternierenden HP(5)O₄-Tetraedern und diprotonierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Molekülen gefüllt sind (Abbildungen 4.6.8 und 4.6.9). Der Abstand der Schwerpunkte der Hydrogenphosphat-Gruppe und des Templats 2 innerhalb eines Stabs beträgt $c/2$ (619 pm). Die in der freien Windungen der helicalen Bänder lokalisierten kristallographisch unabhängigen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Di-Kationen zeigen eine Lagefehlordnung um die dreizählige Drehachse mit

CB1 auf der speziellen Lage $1/3, 2/3, 0.5796(19)$ (Abbildung 4.6.10). Für die drei möglichen Anordnungen des Di-Kations wurde die gleiche Wahrscheinlichkeit gefunden (Tabellen 4.6.3 und 4.6.6). Die $\text{HP}(5)\text{O}_4$ -Tetraeder (aus Symmetriegründen sollte das Proton mit O19 — auf der speziellen Lage $3a$ — verknüpft sein) sind mit ihren Spitzen alle einheitlich ausgerichtet und können deshalb als weiterer Hinweis auf die polare Natur der Kristallstruktur ($R3$ vs. $R\bar{3}$) gewertet werden. Die Hydrogenphosphat-Gruppe im Zentrum des Kanals $\parallel [001]$ ist über Wasserstoff-Brücken des Typs O8–H8··O19, O15–H15··O18 und O16–H16··O18 mit dem anionischen Gerüst verknüpft. Das fehlgeordnete Templat 2 bildet in jeder seiner drei Orientierungen jeweils eine Wasserstoff-Brücke CN4··O6 (295 pm) aus, das zweite Stickstoff-Atom ist nicht mit dem Gerüst durch eine Wasserstoff-Brücke verknüpft. Da von O19 ausgehend (aus Symmetriegründen) die Wasserstoff-Brücke O8–H8··O19 formal dreimal ausgebildet wird, kann durch eine „Kopplung“ mit der durch die je nach Orientierung von Templat 2 ausgebildeten CN4··O6 Wasserstoff-Brücke nur eine der O8–H8··O19 Brücken durch eine Auslenkung von O19 auf der speziellen Lage $3a$ von der 3-zähligen Drehachse weg ausgebildet werden (Abbildung 4.6.11). Dies wäre auch eine mögliche Erklärung für den verhältnismäßig großen isotropen thermischen Auslenkungsparameter von O19 (in **Modell 1** $0.107(8) \text{ pm}^2 \cdot 10^4$). Bei anisotroper Verfeinerung hat das Schwingungselipsoid die Form einer Scheibe $\perp [001]$.

Die Fehlordnung der Templat-Moleküle wird zum Teil auf das Gerüst übertragen. So führte die Verfeinerung (**Modell 1**) zu großen thermischen Auslenkungsparametern für die Atome O13c, O14c und O17c, die bei anisotroper Verfeinerung eine mögliche Aufspaltung in jeweils zwei diskrete Lagen anzeigte (O13a + O13b, O14a + O14b und O17a + O17b; **Modell 2**). Die Fehlordnung ist in Abbildung 4.6.12 dargestellt, wobei die Lagen O13c, O14c und O17c die „idealen“ Positionen darstellen.

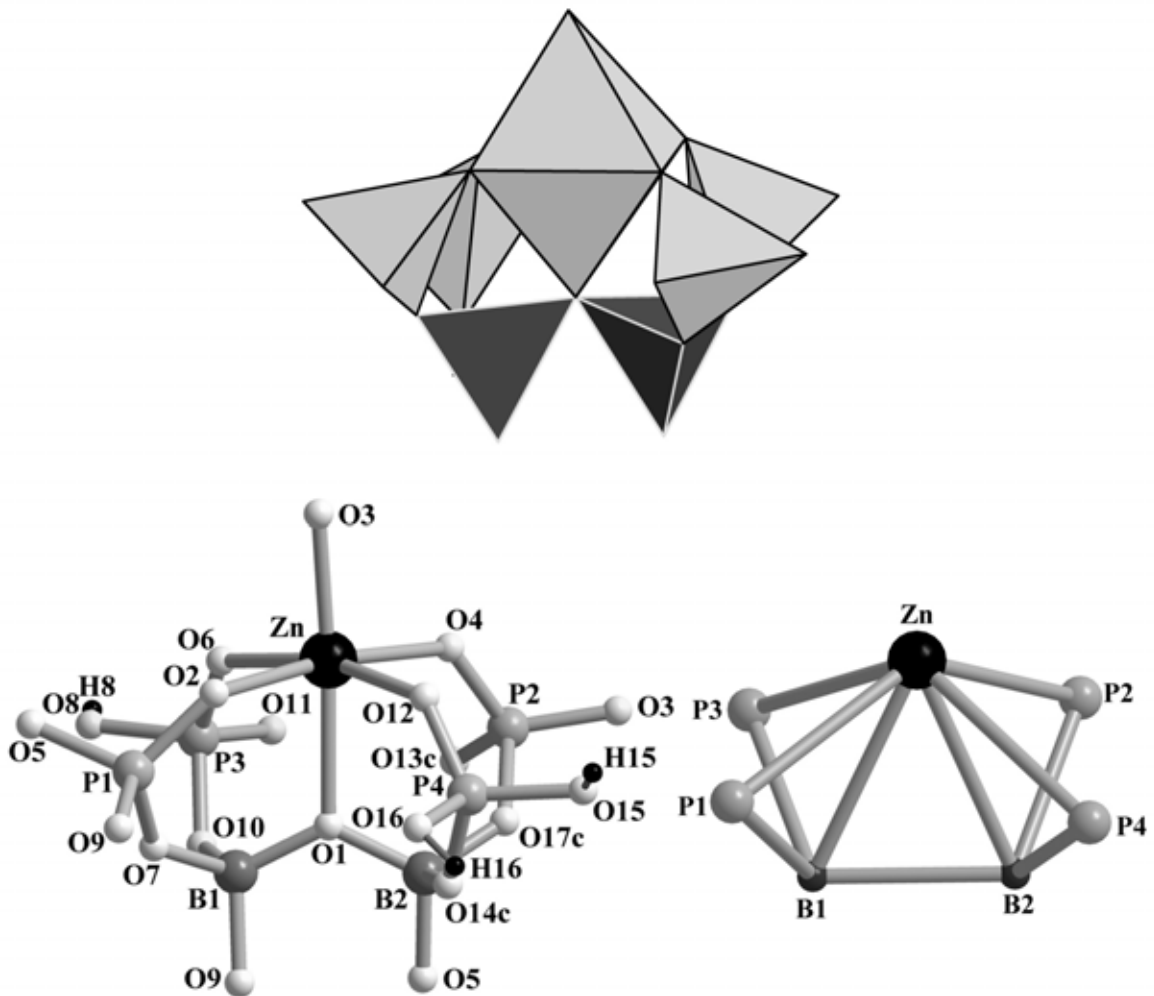


Abb. 4.6.6: Basis-Baugruppe $\{\text{Zn}[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4]^{8-}\}$ aus eckenverknüpften Koordinations-Polyedern. Oben: in Polyeder Darstellung (hellgraues Oktaeder: ZnO_6 , hellgraue Tetraeder: PO_4 , HPO_4 und H_2PO_4 , dunkelgraue Tetraeder mit hellen Kanten: BO_4). Unten links: Kugel-Stab Darstellung der Baueinheit (Schwarze Kugel: Zink, graue Kugeln Phosphor, dunkelgraue Kugeln: Bor, kleine hellgraue Kugeln: Sauerstoff); unten rechts: topologische Darstellung der Baueinheit (Reduzierung auf die Polyeder-Schwerpunkte).

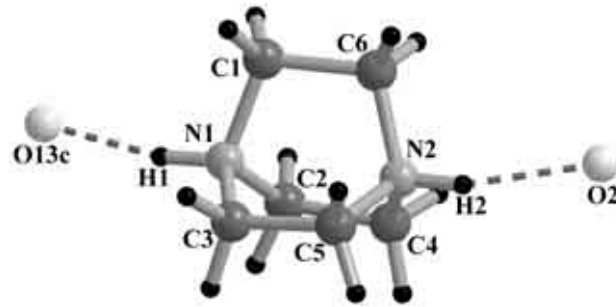


Abb. 4.6.7: Diprotoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Molekül (Templat 1), welches in der freien Windung des helicalen Bandes positioniert ist. Die das Di-Kation im helicalen Band fixierenden Wasserstoff-Brücken sind als gestrichelte Linien dargestellt.

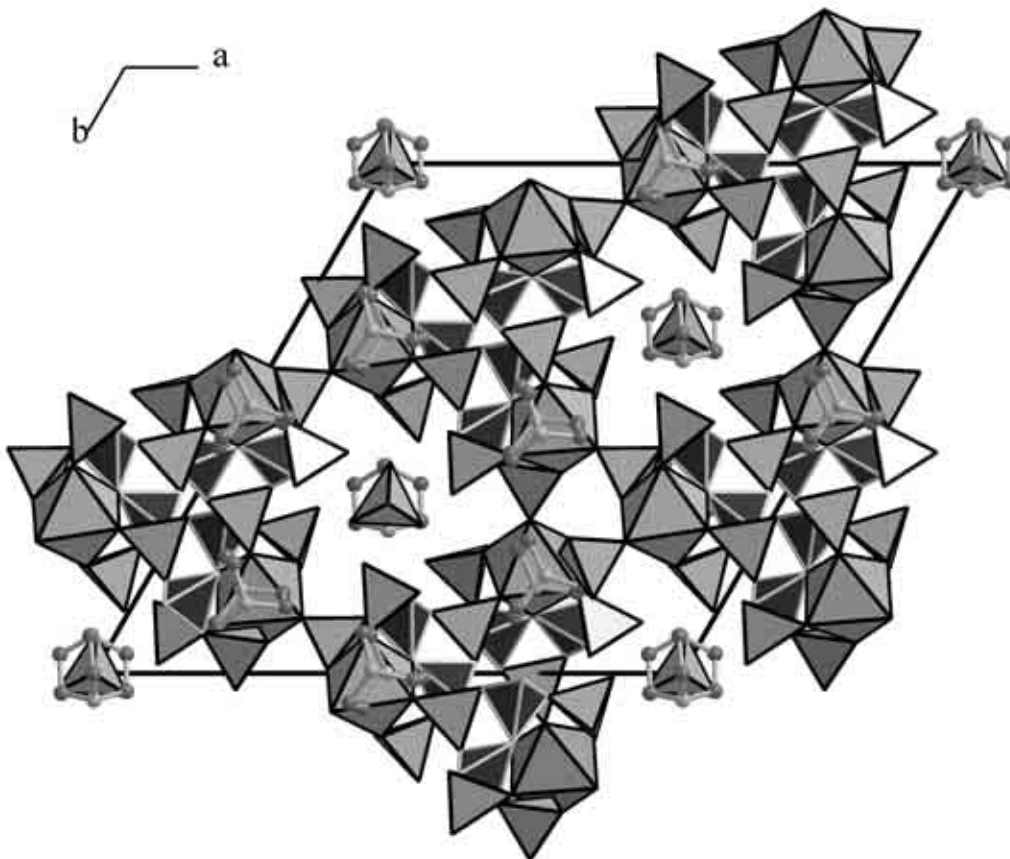


Abb. 4.6.8: Kristallstruktur von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ mit Blick entlang [001]. Hellgraue Oktaeder: ZnO_6 , hellgraue Tetraeder: PO_4 , HPO_4 und H_2PO_4 , dunkelgraue Tetraeder mit hellen Kanten: BO_4 ; Moleküle: dunkelgraue Kugeln: Kohlenstoff, hellgraue Kugeln: Stickstoff. Die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

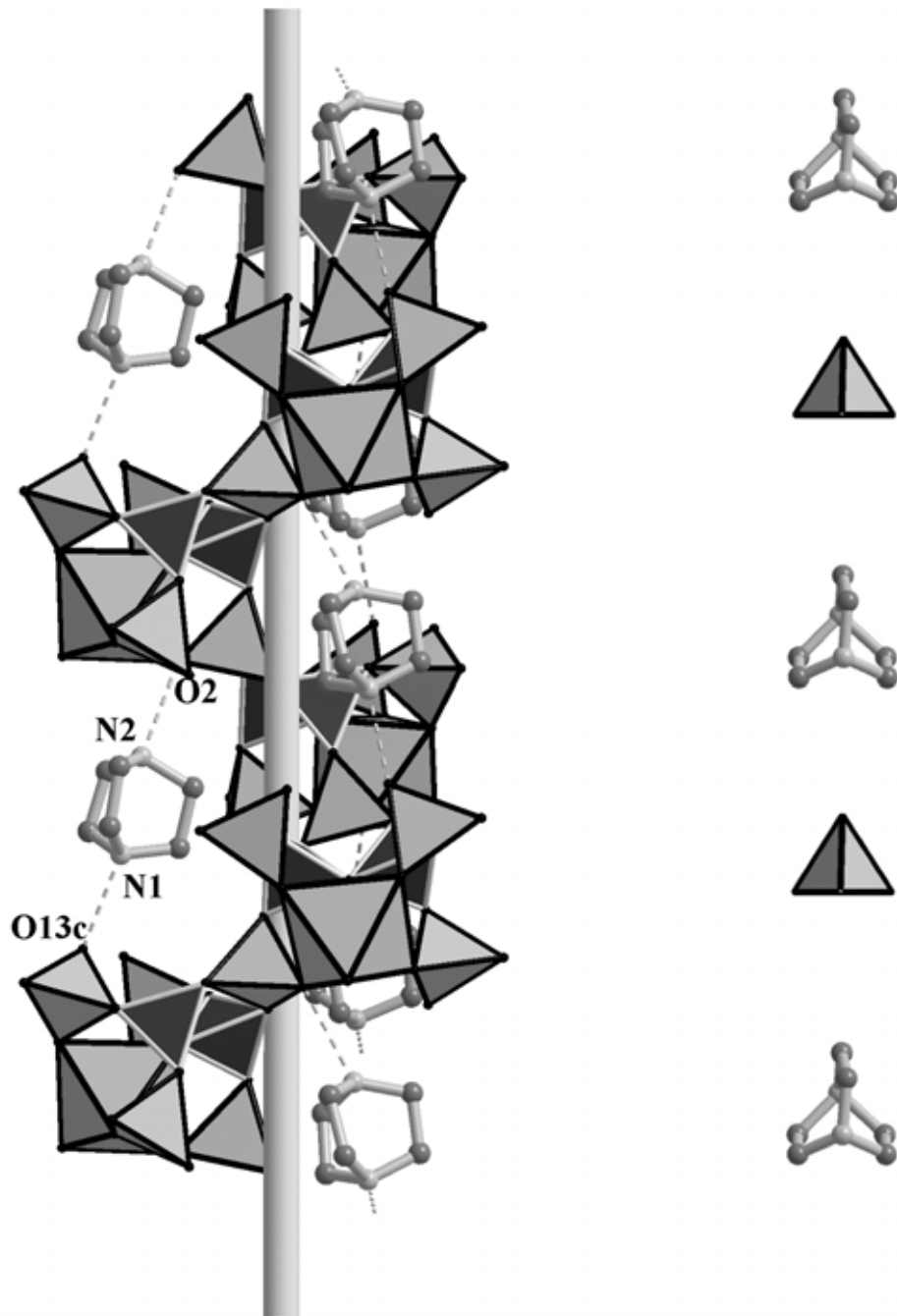


Abb. 4.6.9: Links: ladungsneutrales helicales Band aus eckenverknüpften Basis-Baugruppen und diprotonierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Molekülen mit Blick \perp [001]. Die Position der 3_1 -Schraubenachse ist durch einen grauen Stab, die N-H \cdots O Wasserstoff-Brücken durch gestrichelte Linien hervorgehoben. Rechts: ladungsneutrale „Stäbe“ aus alternierenden HPO_4 -Tetraedern und diprotonierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Molekülen, die sich in den Kanälen \parallel [001] befinden.

Hellgraue Oktaeder: ZnO_6 , hellgraue Tetraeder: PO_4 , HPO_4 und H_2PO_4 , dunkelgraue Tetraeder mit hellen Kanten: BO_4 ; Moleküle: dunkelgraue Kugeln: Kohlenstoff, hellgraue Kugeln: Stickstoff, die Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

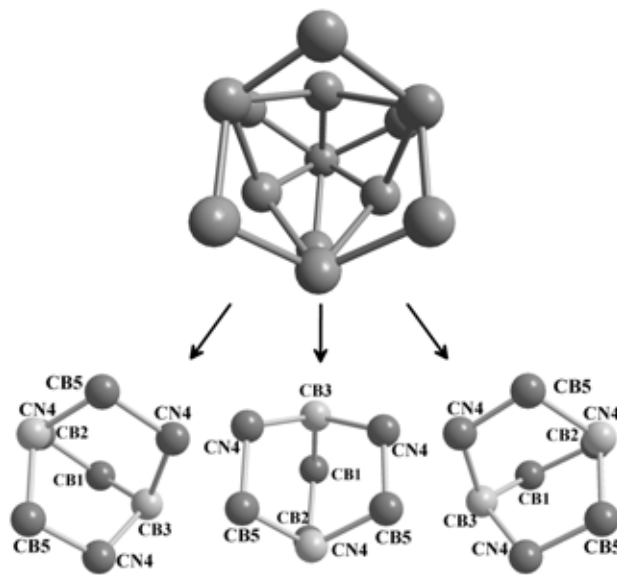


Abb. 4.6.10: Fehlgeordnetes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Di-Kation in den \parallel [001] verlaufenden Kanälen mit Blick entlang [001] (Templat 2). Oben: Atomlagen, die sich aus der Verfeinerung ergeben; unten: die drei möglichen Positionen, die das Molekül durch eine Rotation von jeweils 120° um CB1 einnehmen kann (hellgraue Kugeln: Stickstoff, dunkelgraue Kugeln: Kohlenstoff).

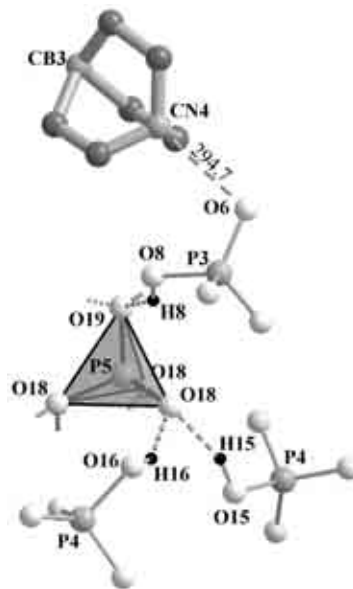


Abb. 4.6.11: Fixierung der Hydrogenphosphat-Gruppe und des Templats 2 aus dem „Stab“ ($C_6H_{14}N_2$)[HPO_4] über Wasserstoff-Brücken mit dem anionischen Gerüst (Erläuterungen im Text).

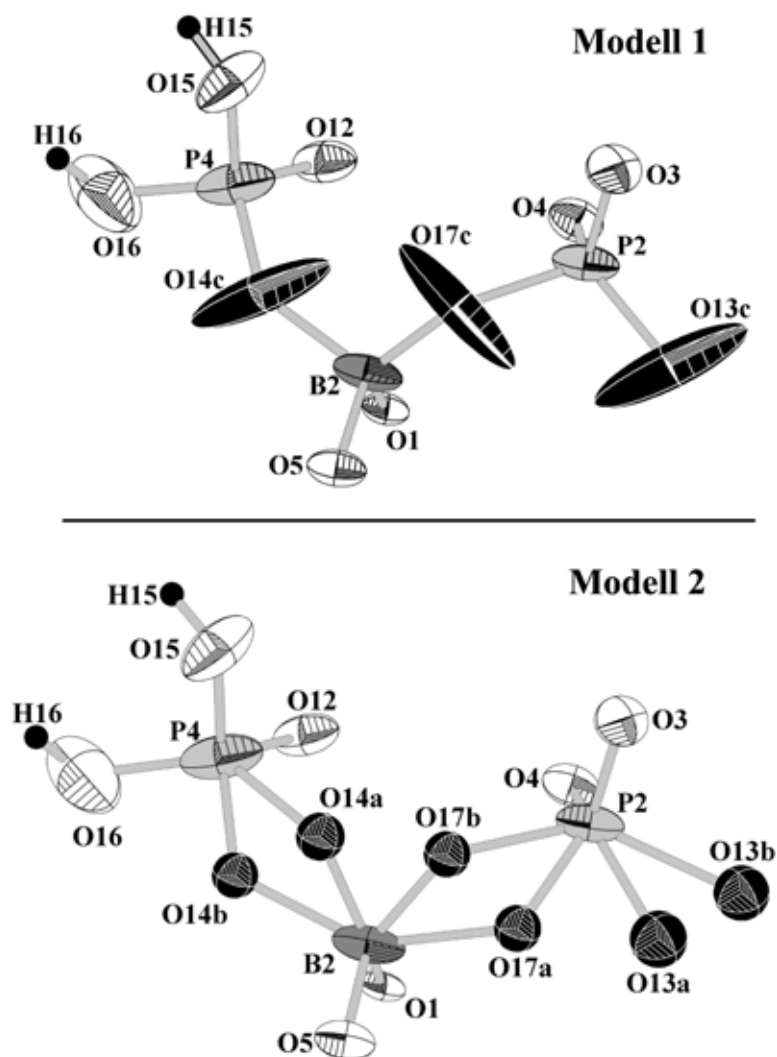


Abb. 4.6.12: Lagefehlordnung der drei Sauerstoff-Positionen O13, O14 und O17. Oben: **Modell 1**, unten: **Modell 2** mit Split-Lagen. Die betreffenden Atomlagen sind in Schwarz dargestellt (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die beiden möglichen Orientierungen enthalten O13A, O14B und O17B *oder* O13B, O14A und O17A.

Ein anderes Bild dieser Kristallstruktur ergibt sich durch eine Transformation der hexagonalen Elementarzelle (aus den experimentellen Daten ergeben sich keine Hinweise auf eine Verdopplung der c -Achse). Die rhomboedrische Zelle, die sich ergibt, nachdem die c -Achse der hexagonalen Zelle verdoppelt wird, weist eine *pseudo*-kubische Metrik auf ($a = b = c = 1461$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 91.3^\circ$). Die rhomboedrische Zelle hat bezüglich der ursprünglichen hexagonalen Zelle folgende Begrenzungsflächen („Rhomboederflächen“): $(0\bar{2}1)_R$, $(021)_R$, $(\bar{2}01)_R$, $(20\bar{1})_R$, $(2\bar{2}1)_R$, $(\bar{2}2\bar{1})_R$. Die Anordnung der Baugruppen (vergl. Abbildung 4.6.6), die das anionische Gerüst $\frac{3}{\infty}\{\text{Zn}_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{6-}\}$

durch Verknüpfung der helicalen Bänder $\frac{1}{\infty}\{\text{Zn}[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{10}\text{O}_{6/2}(\text{OH})_4]^{2-}\}$ aufbauen, entspricht einer „Dekoration“ der Noden des $6_2\cdot 6_2\cdot 6_2\cdot 6_2\cdot 8_2\cdot 8_2$ -Netzes [140, 141]. Im Vergleich zum einfachsten Beispiel dieses Netzes, der Kristallstruktur von NbO [142], besetzen die Basis-Baugruppen sowohl die Positionen von Niob als auch Sauerstoff (Abbildung 4.6.13). Dadurch ergibt sich ein dreidimensionales System aus nahezu orthogonal zueinander angeordneten, sich durchdringenden Kanälen (Durchmesser: $\text{O}3\cdots\text{O}10$ 726 pm, $\text{O}6\cdots\text{O}7$ 681 pm, $\text{O}5\cdots\text{O}8$ 666 pm), deren Noden jeweils von den beiden kristallographisch unterschiedlichen diprotonierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Molekülen besetzt werden. Aufgrund eines Verhältnisses von 3 : 1 der beiden kristallographisch unterschiedlichen diprotonierten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Moleküle (Templat 1 und Templat 2) gibt es nur von Templat 1 besetzte Kanäle und aus einer streng alternierenden Abfolge von Templat 1 und Templat 2 besetzte Kanäle im Mengenverhältnis 1 : 1. Zusätzliche Kavitäten (Abmessung $\text{O}8\cdots\text{O}16$ 664 x 664 x 664 pm³, $\text{O}11\cdots\text{O}15$ 722 x 722 x 722 pm³) in der Gerüststruktur werden von den isolierten $\text{HP}(5)\text{O}_4$ -Tetraedern besetzt (Abbildungen 4.6.14 und 4.6.15).

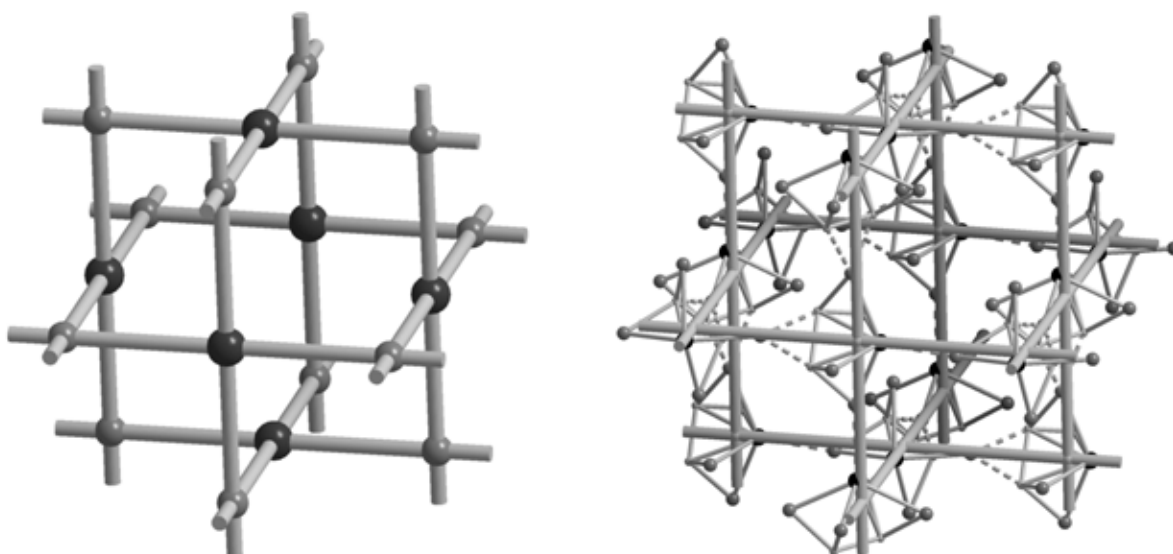


Abb. 4.6.13: Links: Kristallstruktur von NbO [142] (große dunkelgraue Kugeln: Niob, kleine hellgraue Kugeln: Sauerstoff). Rechts: topologische Darstellung des anionischen Gerüsts $\frac{3}{\infty}\{\text{Zn}_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{6-}\}$ (große schwarze Kugeln: Zink, kleine graue Kugeln: Bor, graue Kugeln: Phosphor). Zur Verdeutlichung sind die Verknüpfungen innerhalb der Basis-Baugruppen (vergl. Abbildung 4.6.6) durch Stäbe dargestellt, während die Verknüpfungen zwischen einzelnen Basis-Baugruppen durch gestrichelte Linien gekennzeichnet ist.

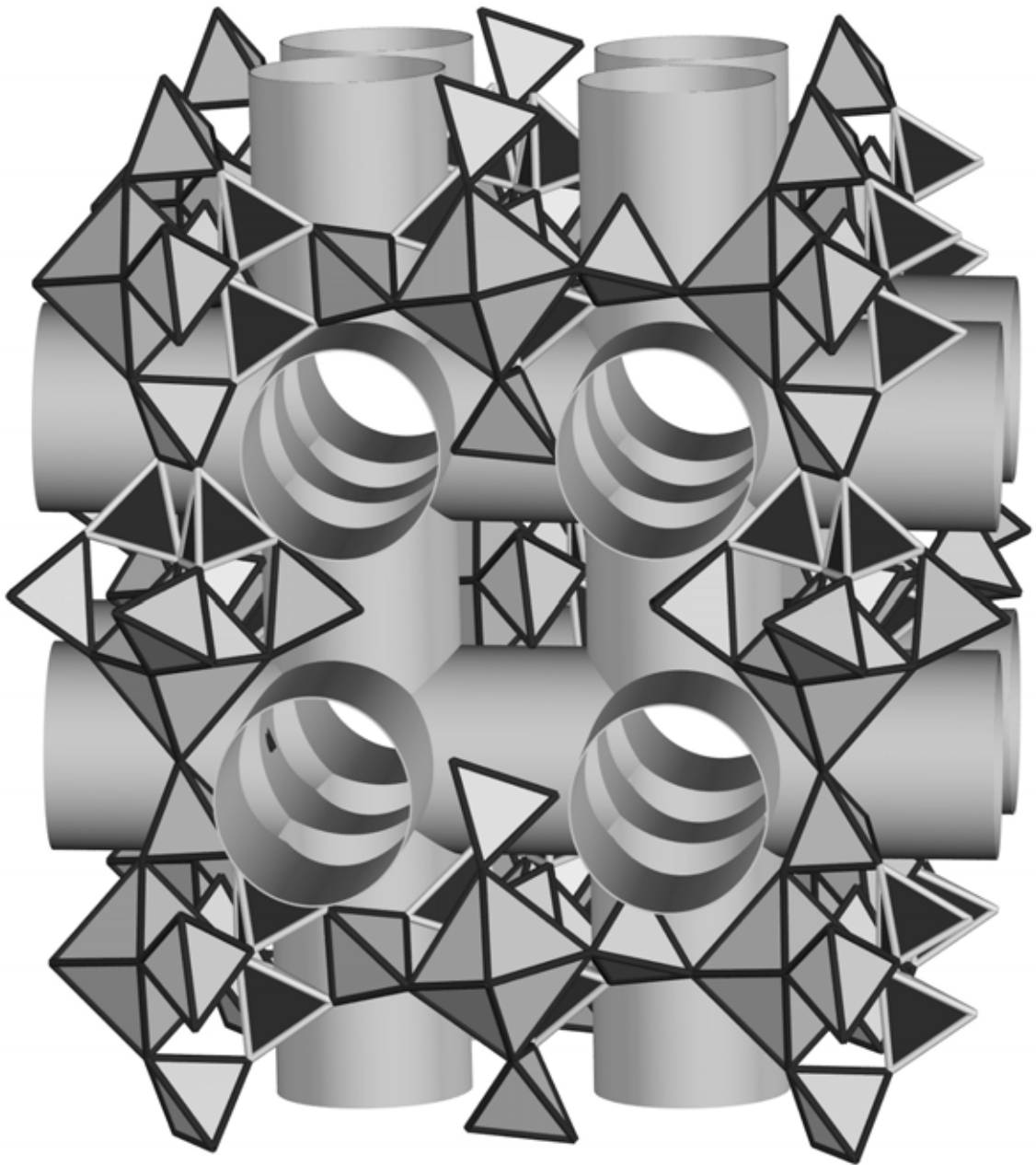


Abb. 4.6.14: Gerüstion $\infty^3\{\text{Zn}_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{6-}\}$ in Polyeder Darstellung (im Vergleich zu Abbildung 4.6.13 ist die Zelle um „ $\frac{1}{2}00$ “ verschoben). Hellgraue Oktaeder: ZnO_6 , hellgraue Tetraeder: PO_4 , HPO_4 und H_2PO_4 , dunkelgraue Tetraeder mit hellen Kanten: BO_4 ; das dreidimensionale Kanalsystem ist hervorgehoben, eine der Kavitäten (fehlendes Atom in der defekt-f.c.c.-Packung von NbO) im Gerüst liegt in der Bildmitte.

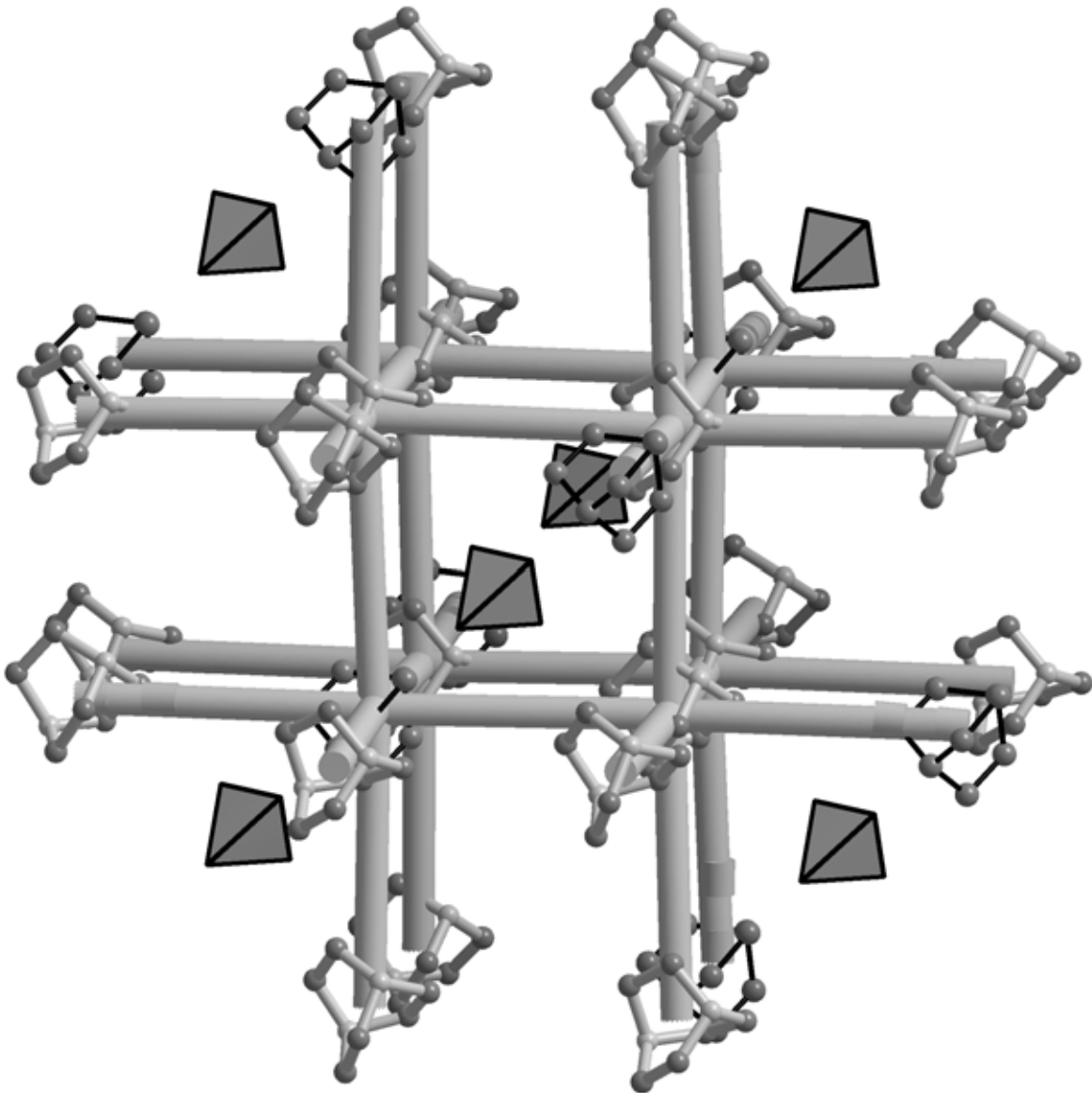


Abb. 4.6.15: Diprotonierte 1,4-Diaza[2.2.2]octan Moleküle (dicke Bindungen: Molekül aus der freien Windung der helicalen Bänder aus eckenverknüpften Basis-Baugruppen (Templat 1); dünne schwarze Bindungen: Moleküle aus den \parallel [001] verlaufenden Kanälen (Templat 2) und isolierte $\text{HP}(5)\text{O}_4$ -Tetraeder. Der Durchmesser der grauen Stäbe aus Abbildung 4.6.14 ist hier aus Gründen der Übersichtlichkeit reduziert. Dunkelgraue Kugeln: Kohlenstoff, hellgraue Kugeln: Stickstoff.

Tab. 4.6.8: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für **Modell 1**.

Zn–	O3	200.0(6)	O3–Zn–O4	97.4(3)	O6–Zn–O2	90.8(3)
	O4	206.6(6)	O3–Zn–O6	97.6(3)	O12–Zn–O2	82.3(3)
	O6	209.6(6)	O4–Zn–O6	95.2(3)	O3–Zn–O1	174.0(2)
	O12	212.1(6)	O3–Zn–O12	95.1(3)	O4–Zn–O1	88.5(2)
	O2	217.1(6)	O4–Zn–O12	90.2(3)	O6–Zn–O1	82.9(2)
	O1	225.9(5)	O6–Zn–O12	165.5(3)	O12–Zn–O1	83.7(2)
			O3–Zn–O2	89.4(3)	O2–Zn–O1	84.7(2)
O4–Zn–O2			170.3(2)			
P1–	O2	149.3(6)	O2–P1–O7	112.6(3)		
	O7	152.4(6)	O2–P1–O9	111.8(3)		
	O9	154.2(5)	O7–P1–O9	108.4(3)		
	O5	154.6(5)	O2–P1–O5	112.0(3)		
			O7–P1–O5	105.9(3)		
O9–P1–O5	106.9(3)					
P2–	O3	148.9(6)			O3–P2–O4	115.0(4)
	O4	149.9(6)			O3–P2–O13c	112.0(8)
	O13c	150.2(11)			O4–P2–O13c	110.2(5)
	O17c	158.1(12)			O3–P2–O17c	103.3(5)
				O4–P2–O17c	106.6(6)	
				O13c–P2–O17c	109.2(11)	
P3–	O6	149.5(7)	O6–P3–O11	112.6(5)		
	O11	151.2(8)	O6–P3–O10	113.2(3)		
	O10	153.7(6)	O11–P3–O10	108.6(5)		
	O8	155.9(8)	O6–P3–O8	110.9(5)		
			O11–P3–O8	107.8(6)		
O10–P3–O8	103.2(4)					
P4–	O12	148.4(7)			O12–P4–O14c	113.7(6)
	O14c	151.6(9)			O12–P4–O15	112.9(5)
	O15	154.9(8)			O14c–P4–O15	103.8(6)
	O16	159.0(12)			O12–P4–O16	110.9(5)
				O14c–P4–O16	109.0(10)	
				O15–P4–O16	106.0(5)	
P5–	O18 (3×)	153.2(11)	O18–P5–O18 (3×)	110.7(4)		
	O19	151(3)	O18–P5–O19 (3×)	108.2(4)		
O8–	H8	0.82	P3–O8–H8	109.5		
O15–	H15	0.82	P4–O15–H15	109.5		
O16–	H16	0.82	P4–O16–H16	109.5		

Fortsetzung von Tab. 4.4.6:

B1-	O1	142.4(8)	O1-B1-O9	113.5(6)		
	O9	147.7(9)	O1-B1-O7	113.9(6)		
	O7	148.5(9)	O9-B1-O7	103.7(6)		
	O10	149.3(9)	O1-B1-O10	111.2(6)		
			O9-B1-O10	107.1(6)		
			O7-B1-O10	106.9(6)		
B2-	O17c	138.0(13)			O17c-B2-O1	116.9(9)
	O1	142.2(9)			O17c-B2-O5	107.6(9)
	O5	146.3(9)			O1-B2-O5	115.1(6)
	O14c	149.3(17)			O17c-B2-O14c	105.4(13)
					O1-B2-O14c	106.2(9)
					O5-B2-O14c	104.6(8)
			B2-O1-B1	125.6(6)	B2-O5-P1	127.4(5)
			B2-O1-Zn	116.4(4)	B1-O7-P1	138.1(5)
			B1-O1-Zn	117.8(4)	B1-O9-P1	123.8(5)
			P1-O2-Zn	126.9(3)	B2-O5-P1	127.4(5)
			P2-O3-Zn	145.7(4)	B2-O14c-P4	129.8(9)
			P2-O4-Zn	129.8(4)	B2-O17c-P2	135.8(9)
			P3-O6-Zn	130.6(4)		
			P4-O12-Zn	132.0(4)		
<i>Molekül 1</i>						
C1-	N1	149.6(16)	C2-N1-C3	109.5(12)	N-H	91
C1-	C6	158(2)	C2-N1-C1	107.9(10)	C-H	97
C2-	N1	145.8(18)	C3-N1-C1	113.5(11)		
C2-	C4	155(2)	C5-N2-C4	107.8(14)		
C3-	N1	148(2)	C5-N2-C6	116.7(15)		
C3-	C5	153(3)	C4-N2-C6	105.4(11)		
C4-	N2	147.3(18)	N1-C1-C6	105.8(11)		
C5-	N2	143(3)	N1-C2-C4	109.1(12)		
C6-	N2	148.5(19)	N1-C3-C5	107.5(17)		
			N2-C4-C2	107.7(12)		
			N2-C5-C3	111(2)		
			N2-C6-C1	108.9(12)		

Fortsetzung von Tab. 4.4.6:

<i>Molekül 2</i>						
Orientierung 1						
CN4-	CB5	135/149	CN4-CB3-CN4	89	CB5-CN4-CB2	110
CN4-	CB2	141	CB3-CN4-CB5	118	CB5-CN4-CB5	109
CN4-	CB3	158/167	CB3-CB1-CB2	108	CB5-CN4-CB3	112
CB1-	CB2	143	CN4-CB2-CB1	119	CB2-CB1-CB3	108
CB1-	CB3	135	CN4-CB3-CB1	108/113		
Orientierung 2						
CN4-	CB3	158/167	CB3-CN4-CB5	118	CB3-CB1-CB2	108
CN4-	CB5	135/149	CN4-CB5-CN4	107	CN4-CB2-CB1	119
CN4-	CB2	141	CB5-CN4-CB3	112	CB5-CN4-CB5	109
CB1-	CB2	143	CN4-CB3-CN4	89	CB5-CN4-CB2	110/111
CB1-	CB3	135	CN4-CB3-CB1	108/113		
Orientierung 3						
CN4-	CB5	135/149	CN4-CB5-CN4	107	CN4-CB3-CB1	108/113
CN4-	CB3	158/167	CB5-CN4-CB5	109	CB3-CB1-CB2	108
CB1-	CB3	135	CB5-CN4-CB3	112	CB1-CB3-CN4	119
CB1-	CB2	143	CN4-CB3-CN4	89	CB5-CN4-CB2	110/111
CB2-	CN4	141	CB3-CN4-CB5	118		

Tab. 4.6.11: Wasserstoff-Brücken in **Modell 1**: interatomare Abstände [pm] und Winkel [°].

Wasserstoff-Brücken					
	O...O	\sphericalangle O-H...O		N...O	\sphericalangle N-H...O
O8-H8...O19	265.4	153	N1-H1...O13c	259.8	158
O15-H15...O18	257.1	155	N2-H2...O2	275.4	153
O16-H16...O18	254.4	168			

Tab. 4.6.12: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] und Winkel [°] für **Modell 2**.

Zn–	O3	199.5(5)	O3–Zn–O4	97.4(2)	O6–Zn–O2	91.0(2)
	O4	206.3(5)	O3–Zn–O6	97.8(2)	O12–Zn–O2	82.0(2)
	O6	210.1(5)	O4–Zn–O6	94.8(2)	O3–Zn–O1	174.2(2)
	O12	212.7(5)	O3–Zn–O12	94.6(2)	O4–Zn–O1	88.25(18)
	O2	217.4(5)	O4–Zn–O12	90.6(2)	O6–Zn–O1	82.99(18)
	O1	224.7(4)	O6–Zn–O12	165.7(2)	O12–Zn–O1	84.0(2)
			O3–Zn–O2	89.3(2)	O2–Zn–O1	84.91(17)
O4–Zn–O2			170.4(2)			
P1–	O2	149.6(5)	O2–P1–O7	113.0(3)		
	O7	153.2(5)	O2–P1–O9	111.6(3)		
	O9	154.5(5)	O7–P1–O9	107.9(3)		
	O5	154.6(5)	O2–P1–O5	112.1(3)		
			O7–P1–O5	106.2(3)		
O9–P1–O5			105.6(2)			
P2–	O3	149.4(5)	O3–P2–O4	114.9(3)	O4–P2–O17a	118.4(6)
	O4	150.0(5)	O3–P2–O13a	120.1(4)	O4–P2–O17b	102.7(4)
	O13a	146.6(10)	O3–P2–O13b	93.4(6)	O13a–P2–O17a	65.8(6)
	O13b	181.6(16)	O4–P2–O13a	110.2(4)	O13a–P2–O17b	106.5(5)
	O17a	148.5(13)	O4–P2–O14b	108.0(5)	O13b–P2–O17a	97.5(7)
	O17b	166.8(8)	O3–P2–O17a	118.3(6)	O13b–P2–O17b	137.3(6)
O3–P2–O17b			99.9(4)			
P3–	O6	149.8(6)	O6–P3–O11	112.6(5)	O11–P3–O8	107.8(6)
	O11	151.5(6)	O6–P3–O10	113.2(3)	O10–P3–O8	103.2(4)
	O10	153.7(5)	O11–P3–O10	108.6(5)		
	O8	154.8(6)	O6–P3–O8	110.9(5)		
P4–	O12	148.5(6)	O12–P4–O14a	100.4(5)	O12–P4–O16	110.6(4)
	O14a	176.3(13)	O12–P4–O14b	118.3(4)	O15–P4–O16	106.0(4)
	O14b	152.0(8)	O12–P4–O15	113.0(4)	O14a–P4–O16	135.3(6)
	O15	154.3(6)	O14a–P4–O15	89.8(5)	O14b–P4–O16	98.8(5)
	O16	159.3(9)	O14b–P4–O15	108.7(4)		
P5–	O18 (3×)	153.9(9)	O18–P5–O18 (3×)	110.7(4)		
	O19	151(3)	O18–P5–O19 (3×)	108.2(4)		
O8–	H8	0.82	P3–O8–H8	109.5		
O15–	H15	0.82	P4–O15–H15	109.5		
O16–	H16	0.82	P4–O16–H16	109.5		

Fortsetzung von Tab. 4.4.6:

B1-	O1	143.7(7)	O1-B1-O9	113.6(5)	O9-B1-O10	108.1(5)
	O9	147.5(8)	O1-B1-O7	113.9(6)	O7-B1-O10	107.3(5)
	O7	148.5(8)	O9-B1-O7	103.0(5)		
	O10	147.2(8)	O1-B1-O10	110.9(5)		
B2-	O17a	170.1(17)	O17a-B2-O1	102.0(7)	O5-B2-O17a	92.6(7)
	O17b	138.5(11)	O17b-B2-O1	119.2(7)	O5-B2-O17a	92.7(7)
	O1	141.7(8)	O14a-B2-O5	115.6(8)	O5-B2-O17b	112.5(7)
	O5	146.1(8)	O14b-B2-O5	100.9(6)	O14a-B2-O17a	103.4(9)
	O14a	131.2(15)	O1-B2-O5	115.3(5)	O14b-B2-O17a	143.7(7)
	O14b	163.5(13)	O14a-B2-O1	121.0(8)	O14b-B2-O17b	103.4(6)
			O14b-B2-O1	102.2(6)		
			B2-O1-B1	125.1(5)	B2-O5-P1	127.5(4)
			B2-O1-Zn	116.7(4)	B1-O7-P1	138.2(4)
			B1-O1-Zn	118.0(4)	B1-O9-P1	126.1(4)
			P1-O2-Zn	126.5(3)	B2-O5-P1	127.5(4)
			P2-O3-Zn	145.7(4)	B2-O14a-P4	124.1(9)
			P2-O4-Zn	129.9(3)	B2-O14b-P2	119.4(6)
			P3-O6-Zn	130.4(3)	B2-O17a-P2	118.8(9)
			P4-O12-Zn	131.4(3)	B2-O17b-P2	127.8(6)
<i>Molekül 1</i>						
C1-	N1	147.6(13)	C2-N1-C3	110.6(10)	N-H	91
C1-	C6	158.9(18)	C2-N1-C1	107.6(9)	C-H	97
C2-	N1	146.9(16)	C3-N1-C1	114.0(10)		
C2-	C4	154.4(18)	C5-N2-C4	107.9(12)		
C3-	N1	146.7(18)	C5-N2-C6	117.5(12)		
C3-	C5	153(3)	C4-N2-C6	104.9(9)		
C4-	N2	148.9(15)	N1-C1-C6	106.9(9)		
C5-	N2	145(3)	N1-C2-C4	108.1(11)		
C6-	N2	150.0(17)	N1-C3-C5	108.4(15)		
			N2-C4-C2	108.3(10)		
			N2-C5-C3	109.3(17)		
			N2-C6-C1	107.0(11)		

Fortsetzung von Tab. 4.4.6:

<i>Molekül 2</i>					
Orientierung 1					
CN4–	CB5	133/152	CN4–CB3–CN4	90	CB5–CN4–CB2 110
CN4–	CB2	141	CB3–CN4–CB5	118	CB5–CN4–CB5 109
CN4–	CB3	159/165	CB3–CB1–CB2	109	CB5–CN4–CB3 112
CB1–	CB2	144	CN4–CB2–CB1	117	CB2–CB1–CB3 109
CB1–	CB3	133	CN4–CB3–CB1	109/112	
Orientierung 2					
CN4–	CB3	159/165	CB3–CN4–CB5	118	CB3–CB1–CB2 109
CN4–	CB5	133/152	CN4–CB5–CN4	106	CN4–CB2–CB1 117
CN4–	CB2	141	CB5–CN4–CB3	112	CB5–CN4–CB5 109
CB1–	CB2	144	CN4–CB3–CN4	90	CB5–CN4–CB2 110/111
CB1–	CB3	133	CN4–CB3–CB1	109/112	
Orientierung 3					
CN4–	CB5	133/152	CN4–CB5–CN4	106	CN4–CB3–CB1 109/112
CN4–	CB3	159/165	CB5–CN4–CB5	109	CB3–CB1–CB2 109
CB1–	CB3	133	CB5–CN4–CB3	112	CB1–CB3–CN4 109
CB1–	CB2	144	CN4–CB3–CN4	90	CB5–CN4–CB2 110/111
CB2–	CN4	141	CB3–CN4–CB5	118	

Tab. 4.6.15: Wasserstoff-Brücken in **Modell 2**: interatomare Abstände [pm] und Winkel [°].

Wasserstoff-Brücken					
	O···O	∠ O–H···O		N···O	∠ N–H···O
O8–H8···O19	264.9	150	N1–H1···O13a	258.1	169
O15–H15···O18	256.1	154	N1–H1···O13b	278.5	138
O16–H16···O18	253.8	169	N2–H2···O2	274.5	153

4.6.4 Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Das FTIR-Spektrum eines KBr-Preßlings (1 mg Substanz : 100 mg KBr) von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ ist in Abbildung 4.6.16 gezeigt. Die Bandenlagen der O–H-, N–H- und C–H-Schwingungen sind in Tabelle 4.6.16 zusammengestellt.

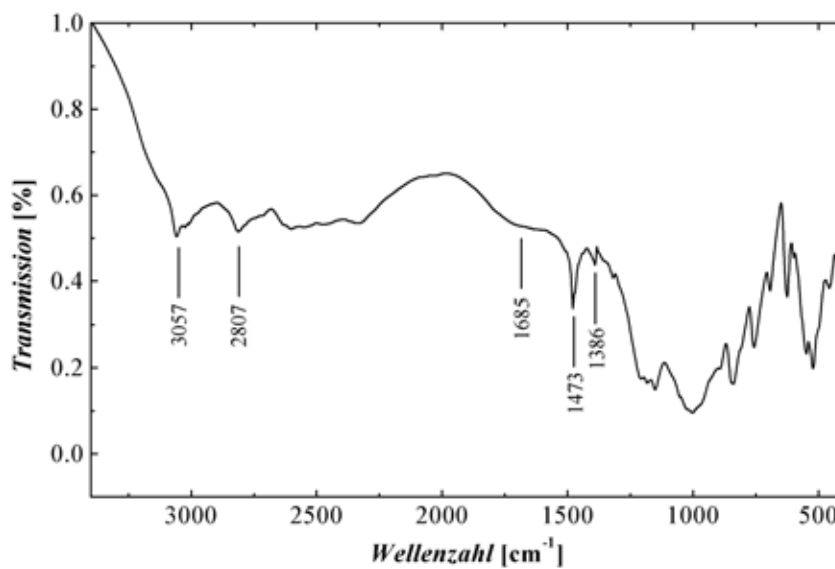


Abb. 4.6.16: FTIR-Spektrum von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$.

Tab. 4.6.16: Bandenlagen und Intensitäten zu dem FTIR-Spektrum von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$.

Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Intensität [†] , Bandenform [‡]	Zuordnung [116, 136]
3057	w,br	N–H-Streckschwingungen
2807	w,br	C–H-Streckschwingungen
1685	w,br	O–H-Streckschwingungen
1473	m,sp	N–H-Deformationsschwingungen
1386	w,sp	C–H-Deformationsschwingungen

[†]w = weak

[‡]br = broad, sp = sharp

4.6.5 Thermischer Abbau

Das thermische Verhalten von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ wurde mit Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie untersucht. Hierzu wurden 31 mg Substanz in einem offenen Korund-Tiegel unter Luftatmosphäre auf 1000 °C erhitzt (Heiz- und Kühlrate jeweils 5 °C/min). Die Aufheizkurve zeigt zwei eng beieinander liegende endotherme Effekte (Peak Temperaturen 329 und 347 °C) mit einer Stufe in der TG-Kurve (Massenverlust: 6.5 %), einen exothermen Peak bei 409 °C (Peak-Temperatur) mit einem Massenverlust von 14.1 % sowie einem exothermen Peak bei 698 °C (Massenverlust 11.2 %). Die Abkühlkurve zeigt keine thermischen Effekte. Der gesamte Massenverlust beträgt 31.8 % (berechnet: 31.7 %, für den Verlust von vier 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Molekülen und 10.5 Molekülen Wasser). Die DTA-/TG-Aufheizkurve ist in Abbildung 4.6.17 gezeigt. Die Probe wurde anschließend verrieben, in eine Glas-Kapillare gefüllt und mit Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Der kristalline Anteil der Probe besteht aus α -BPO₄ [3]. Eine weitere Probe wurde in Luftatmosphäre auf 360 °C erhitzt (Ende der ersten Stufe in der TG-Kurve). Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt einen amorphen Anteil (hoher Untergrund im Bereich bis $2\theta \approx 30^\circ$) und Reflexe, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten (Abbildung 4.6.18).

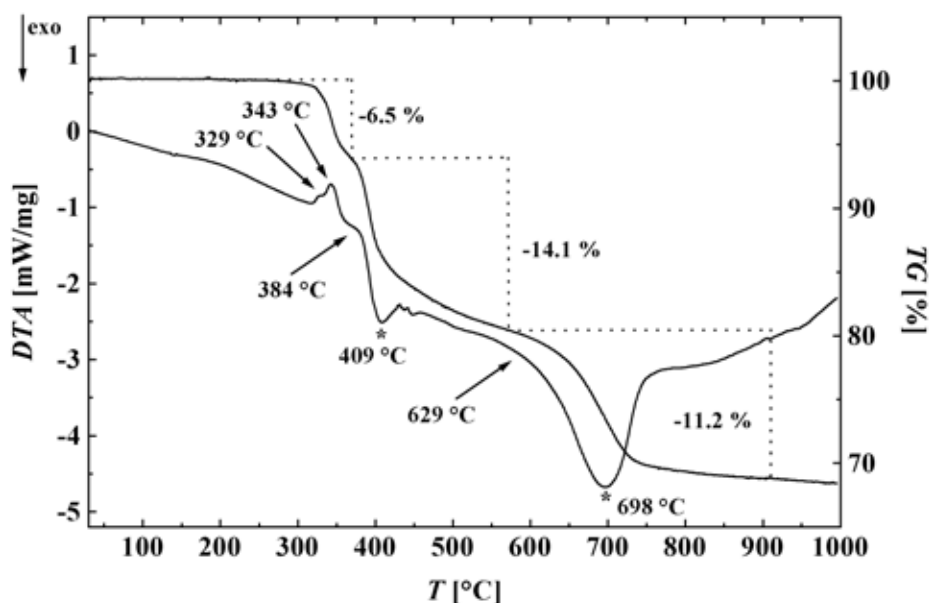


Abb. 4.6.17: DTA-TG Diagramm (Aufheizkurve) von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (Weitere Erläuterungen im Text).

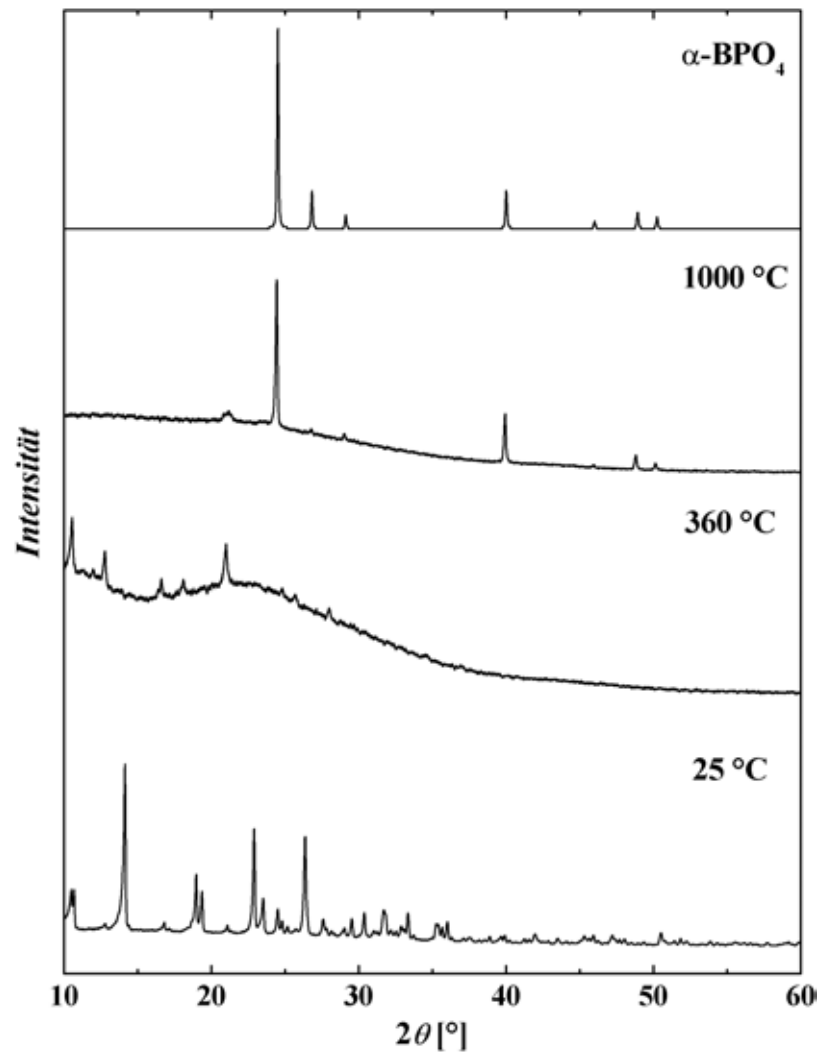


Abb. 4.6.18: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der nach dem Aufheizen von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ auf 1000 °C und 360 °C erhaltenen Proben, verglichen mit der Messung einer thermisch unbehandelten Probe und dem berechneten Diffraktogramm von $\alpha\text{-BPO}_4$ [3]; $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung.

5 Diskussion

5.1 Strukturchemische Einordnung der dargestellten Verbindungen

5.1.1 Metallo-Borophosphate $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) und $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$

Die Reaktion von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mit B_2O_3 und ZnO in einem Gemisch aus 85 % H_3PO_4 und Wasser als Lösungsmittel bei $T = 160\text{--}170\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, während die gleiche Reaktion bei Substitution von Wasser gegen Ethylenglycol zu einem Produktgemisch von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ führt.

Die Gerüststrukturen der Metallo-Borophosphate $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) und $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ weisen einen engen strukturellen Bezug zu *Tecto*-Alumosilicaten auf [72]. $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) stellt zusammen mit den isotypen Verbindungen $\text{Rb}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\text{Cs}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [55, 103] ein weiteres Beispiel für die in Bezug auf chemische Zusammensetzung und Gerüst-Symmetrie äußerst flexible GIS-Topologie [110] dar. $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und die isotype Verbindung $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103] kristallisieren in einer der Feldspat-Familie [72] sehr ähnlichen Struktur.

Den Kristallstrukturen der beiden Strukturtypen der Ammonium-Metallo-Borophosphate, $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) und $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, sind 4.8^2 -Netze aus jeweils zwei verschiedenen Tetraeder-Vierer-Ringen (SBU) mit UUUDD-Konformation gemein, die allerdings eine unterschiedliche Konformation bezüglich der Ausrichtung der freien Tetraederspitzen aufweisen. In [72] sind 17 mögliche 4.8^2 -Netze aus Tetraeder-Vierer-Ringen mit UUUDD-Konformation zusammengestellt. Während $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) den Netz-Typ des natürlich vorkommenden Zeolith Gismondin (idealisierte Zusammensetzung: $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [143, 144], IZA-Code GIS [110]) repräsentiert, zeigt das 4.8^2 -Netz in $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ eine Konformation, die in den Kristallstrukturen der Feldspäte [122, 123, 145] auftritt. Die dreidimensionale Verknüpfung der 4.8^2 -Netze führt im Falle von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) zu einem Gerüst mit GIS-Topologie (Stapelfolge *ABAB*), im Falle von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (Stapelfolge *A \bar{A} A \bar{A}* , \bar{A} steht für ein in der Ausrichtung invertiertes Netz) zu einer von den Feldspäten (Stapelfolge *ABAB* [72]) abweichenden Struktur. In einer alternativen Beschreibung weisen beide Metallo-Borophosphate sog. doppel-kurbelwellenartige Bänder [146] aus drei unterschiedlichen Tetraeder-Vierer-Ringen auf. In der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) sind die Bänder deutlich durch die stark verzerrten $\subset\text{M}^{\text{II}}\text{-P-B-P}\supset$ -Vierer-Ringe verdreht (Abbildung 5.1.1). Ein Vergleich der Gerüst-Topologien von

α -NH₄[(Zn_{1-x}Co_x)BP₂O₈] ($0 \leq x \leq 0.14$) mit der GIS-Topologie bzw. β -NH₄[ZnBP₂O₈] mit der des Anorthits (Ca[Al₂Si₂O₈]) [122, 123] ist in den Abbildungen 5.1.2 und 5.1.3 gezeigt.

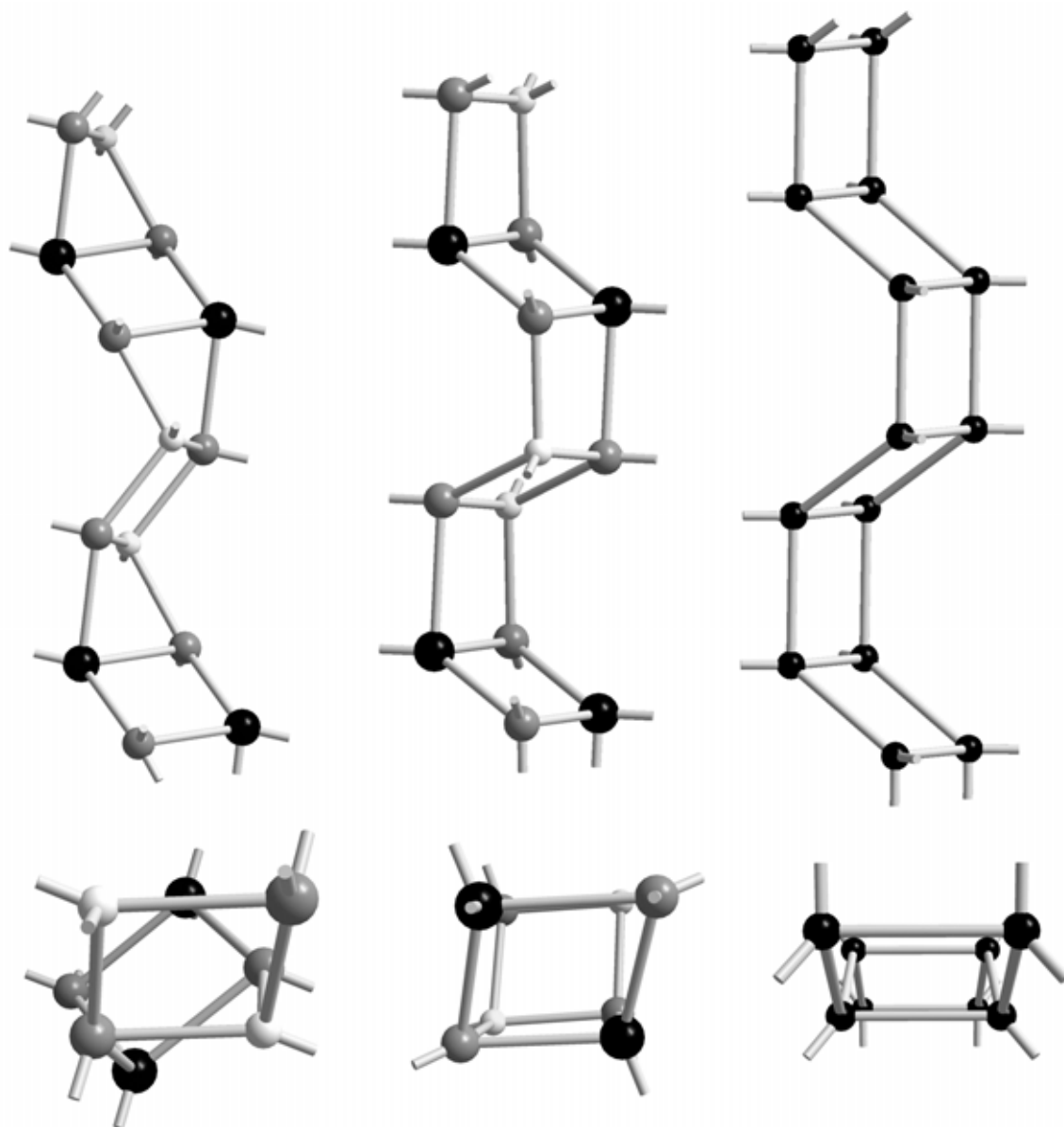


Abb. 5.1.1: Doppel-kurbelwellenartige Tetraeder-Vierer-Ring Bänder (double-crankshaft chain, *dcc* [146]): α -NH₄[ZnBP₂O₈] (links, $P\bar{1}$), und β -NH₄[ZnBP₂O₈] (Mitte, $C2/c$) und GIS-Gerüst (rechts, in der maximalen Symmetrie $I4_1/amd$) [110]. Links und Mitte: schwarze Kugeln: Zink, graue Kugeln: Phosphor, hellgraue Kugeln: Bor; rechts: schwarze Kugeln: Tetraeder-Zentren Al³⁺ und Si⁴⁺).

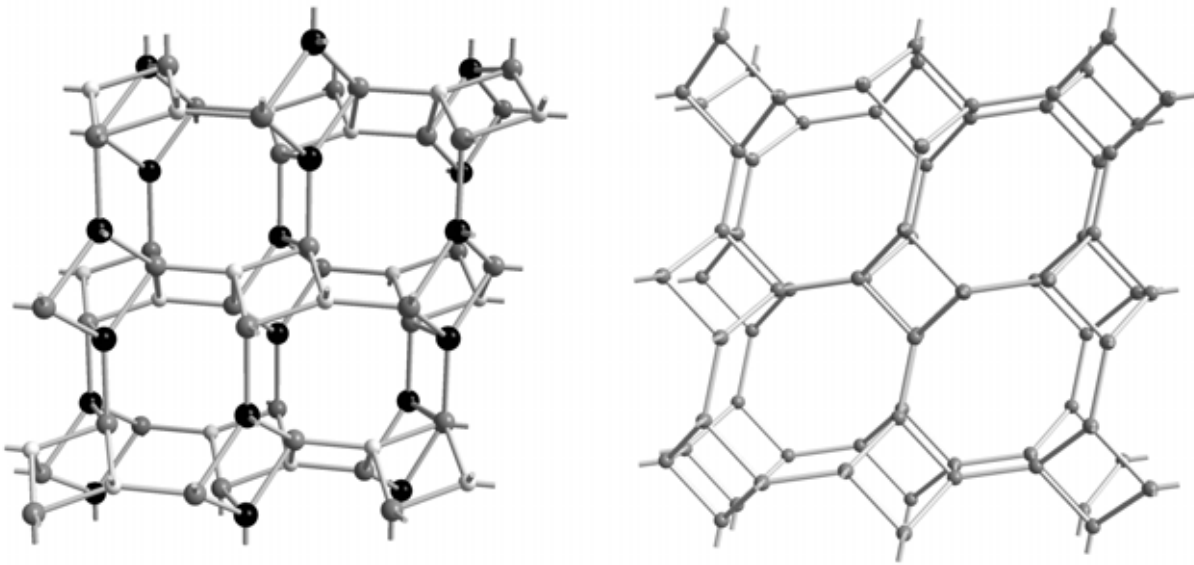


Abb. 5.1.2: Vergleich der Gerüst-Topologien von $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (links; Blick entlang $[101]$) und Gismondin in der Maximalsymmetrie $I4_1/amd$ $[110]$ (rechts; Blick entlang $[010]$).

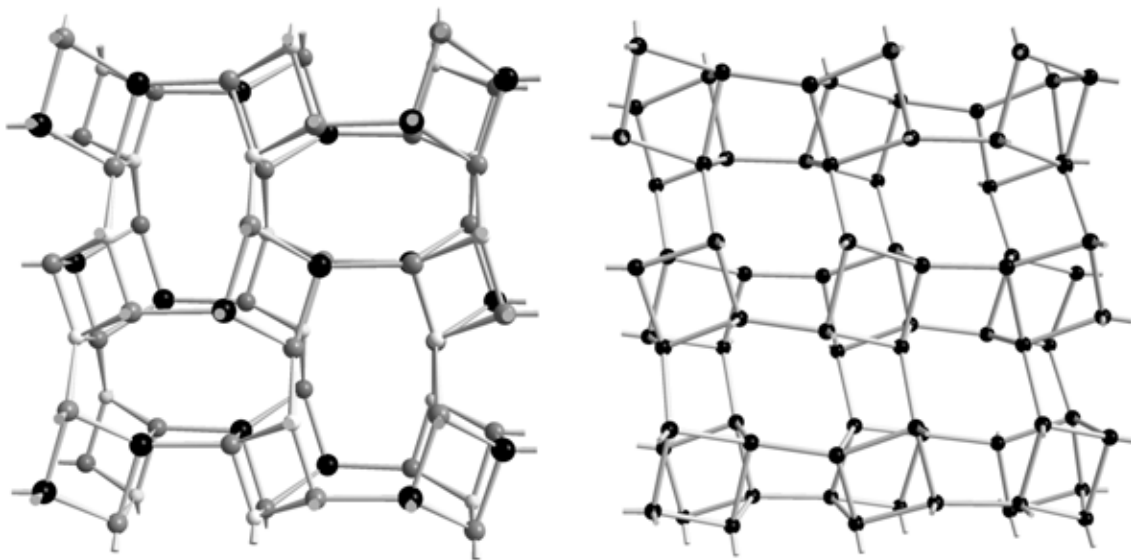


Abb. 5.1.3: Vergleich der Gerüst-Topologien von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, Stapelfolge $A\bar{A}\bar{A}\bar{A}$ (links; Blick entlang $[001]$) und Anorthit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) $[122, 123]$, Stapelfolge $ABAB$ (rechts; Blick entlang $[100]$).

Die große Flexibilität der GIS-Topologie, sowohl bezüglich der Art der Tetraeder-Zentren und „Gäste“ im sog. GIS-Käfig, als auch hinsichtlich der sich daraus ergebenden Symmetrie der Kristallstrukturen, ist beachtlich. Neben dem natürlich vorkommenden Zeolith Gismondin [143, 144] sind drei weitere Mineralien mit GIS-Topologie bekannt: Amicit ($\text{K}_2\text{Na}_2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [147], Garronit ($\text{Na}_2\text{Ca}_5[\text{Al}_{12}\text{Si}_{20}\text{O}_{64}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) [148] und Gobbinsit ($\text{Na}_4(\text{CaK}_2\text{Mg})[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) [149]. Einige synthetische Aluminosilicate mit dem gleichen Verknüpfungsmuster der Tetraeder wurden beschrieben: TMA-Gismondin [150] und die P-Zeolithe Na-P1 [151, 152] und Na-P2 [153], die als MAP-Zeolithe („MaximumAluminumP“) aufgrund ihrer hohen Ionenaustausch-Aktivität zur Wasserenthärtung in Waschmitteln eingesetzt werden [154]. Desweiteren wurden Verbindungen mit GIS-Topologie beschrieben, in denen anstelle von T^{3+} -/ T^{4+} -Tetraeder-Zentren Mischungen aus T^{2+} -/ T^{5+} - (z. B. $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{CoPO}_4]$ [155]) bzw. T^{2+} -/ T^{3+} -/ T^{5+} -Zentren als Gerüst-Konstituenten verwendet wurden. An dieser Stelle soll allerdings nur auf Verbindungen mit Tetraeder-Zentren des Typs T^{2+} / T^{3+} / T^{5+} näher eingegangen werden. Die bisher bekannten Verbindungen dieses Typs sind in Tabelle 5.1.1 mit der jeweiligen Raumgruppen-Symmetrie und „Gästen“ im GIS-Käfig zusammengestellt. Alle in der Tabelle aufgelisteten Verbindungen zeigen bezüglich der Metall-Positionen eine statistische Verteilung der T^{2+} - und T^{3+} -Zentren auf, während eine geordnete Verteilung der Zn^{2+} - und B^{3+} -Zentren in $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und den isotypen Verbindungen $\text{Rb}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\text{Cs}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [55, 103] vorliegt. In der Cobalt-substituierten Variante $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) sind Zn^{2+} und Co^{2+} auf den T^{2+} -Plätzen statistisch verteilt.

Tab. 5.1.1: Verbindungen mit GIS-Topologie und Tetraeder-Zentren T^{2+} / T^{3+} / T^{5+} .

Verbindung		T^{2+} / T^{3+} / T^{5+}	Raumgruppe	„Gäste“ im GIS-Käfig
GIS-Topologie	[110]		$I4_1/amd$	
$\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$		Zn/B/P	$P\bar{1}$	NH_4^+
$\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{BP}_2\text{O}_8]$		Zn,Co/B/P	$P\bar{1}$	NH_4^+
$\text{Rb}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$	[55, 103]	Zn/B/P	$P\bar{1}$	Rb^+
$\text{Cs}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$	[55, 103]	Zn/B/P	$P\bar{1}$	Cs^+
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2[\text{MgAl}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ (MAPO-43)	[156]	Mg/Al/P	$I112/b$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2^+$
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)[\text{CoAlP}_2\text{O}_8]$	[21]	Co/Al/P	$I2/a$	CH_3NH_3^+
$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{CoAlP}_2\text{O}_8]$	[21]	Co/Al/P	$C222_1$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$
$(\text{C}_4\text{NH}_{10})[\text{CoGaP}_2\text{O}_8]$	[157]	Co/Ga/P	$Fddd$	$\text{C}_4\text{NH}_{10}^+$
$(\text{C}_4\text{NH}_{10})[\text{ZnGaP}_2\text{O}_8]$	[158]	Zn/Ga/P	$Fddd$	$\text{C}_4\text{NH}_{10}^+$
$(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{ZnGaP}_2\text{O}_8]$	[158]	Zn/Ga/P	$I2/a$	CN_3H_6^+

Alle in Tabelle 5.1.1 aufgelisteten Verbindungen enthalten jeweils nur ein einfach positiv geladenes Ion pro GIS-„Käfig“ und keine zusätzlichen Wassermoleküle, wie etwa die Vertreter mit Al^{3+} - und Si^{4+} -Tetraeder-Zentren [143, 144, 147–154]. Sowohl die Aluminium- als auch die Gallium-haltigen Verbindungen wurden mit protonierten Aminen oder Alkylammonium-Ionen hergestellt, während die Metallo-Borophosphate mit dem deutlich kleineren Ammonium-Ion, bzw. Rubidium- oder Cäsium-Ionen [55, 103] synthetisiert wurden. Das Ammonium-Ion in $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$, mit dem Gerüst über Wasserstoff-Brücken ($\text{N}\cdots\text{O}_{\text{Gerüst}}$ 288–307 pm) verknüpft, kann den kleineren Käfig gut füllen, während für die entsprechenden Verbindungen der höheren Homologen Al und Ga größere Kationen benötigt werden. Im System $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}/\text{P}^{5+}$ wurde kürzlich ein Analcim-Analogon mit Ammonium-Ionen im kleineren ANA-Käfig¹ beschrieben [159]. Die beiden kristallographisch verschiedenen Ammonium-Ionen in $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ sind jeweils um eine N–H Achse rotations-fehlgeordnet und somit für die beiden „Käfige“ in der Kristallstruktur etwas zu klein. Verglichen mit den Kalium-Positionen in der isotypen Verbindung $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103] sind die N-Positionen in $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ kaum ausgelenkt, die Wasserstoff-Brücken $\text{N}\cdots\text{O}_{\text{Gerüst}}$ sind aber verglichen mit denen in $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ länger. So werden jeweils fünf Wasserstoff-Brücken ausgebildet, für N1 im Abstandsintervall 287 bis 324 pm und für N2 291 bis 314 pm.

Die Netzwerkdichten (*Framework Density, FD*) von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) betragen 22.78 ($x = 0$) und 22.86 ($x = 0.12$) und liegen somit deutlich über denen der Gismondin-Varianten der höheren Homologen Aluminium (z. B. $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{CoAlP}_2\text{O}_8]$: 15.72 [21]) und Gallium (z. B. $(\text{CN}_3\text{H}_6)[\text{ZnGaP}_2\text{O}_8]$: 16.51 [158]). Die unterschiedlichen Netzwerkdichten sind durch die unterschiedlichen interatomaren Abstände B–O, Al–O und Ga–O begründet. In den Aluminium- und Gallium-Varianten besetzen Al bzw. Ga aufgrund vergleichbarer T–O Abstände die gleichen kristallographischen Lagen wie die T^{2+} -Zentren. Die in diesen Verbindungen gefundenen T^{2+} -/ T^{3+} -O Abstände liegen im Bereich 182 pm ($\text{Co}/\text{Al}-\text{O}_m^2$) und 187 pm ($\text{Zn}/\text{Ga}-\text{O}_m$), während die unterschiedlichen B–O (146–148 pm) und T^{2+} -O Abstände (193–195 pm) — $\approx 24\%$ Unterschied — in den Metallo-Borophosphaten zu einer Ausordnung der T^{2+} - und T^{3+} -Zentren führen.

¹ANA: IZA-Code für die Topologie des Zeolith Analcim [110].

²m = gemittelte Abstände

5.1.2 Verbindungen der Zusammensetzung



Die beiden Ammonium-Cobalt-Borophosphat-Hydrate der allgemeinen Zusammensetzung $\{(\text{NH}_4)_x \text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x) \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$), NHC0-1 und NHC0-2, stellen einen neuen Typ innerhalb der strukturellen Familie von Borophosphat-Hydraten $\text{A}^{\text{I}}_x \text{M}^{\text{II}}_y (\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97] dar. Allen diesen Verbindungen ist ein chirales Gerüst $\overset{3}{\infty}\{\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ gemeinsam, das als besonderes strukturelles Merkmal ein gemischt-verzweigtes helicales Tetraeder-Band $\overset{1}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ enthält (Abbildung 5.1.4). Die einzelnen Tetraeder-Bänder werden durch $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Koordinationsoktaeder dreidimensional verknüpft. Für $\text{A}^{\text{I}} = \text{Li, Na}$ und K [54, 96] befinden sich die A^{I} -Ionen in der freien Windung der Tetraeder-Bänder, während für die größeren Alkalimetall-Ionen Rb^+ und Cs^+ auf Basis eines vorläufigen Strukturmodells die A^{I} -Ionen Positionen innerhalb der von den Tetraeder-Ketten begrenzten Kanäle $\parallel [001]$ in Form einer fehlgeordneten Helix vorliegen [55]. Für $\text{Cs}_x \text{Mn}_y (\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ wurde auf Weißenberg-Aufnahmen eine Verdopplung der hexagonalen Basis festgestellt [55].

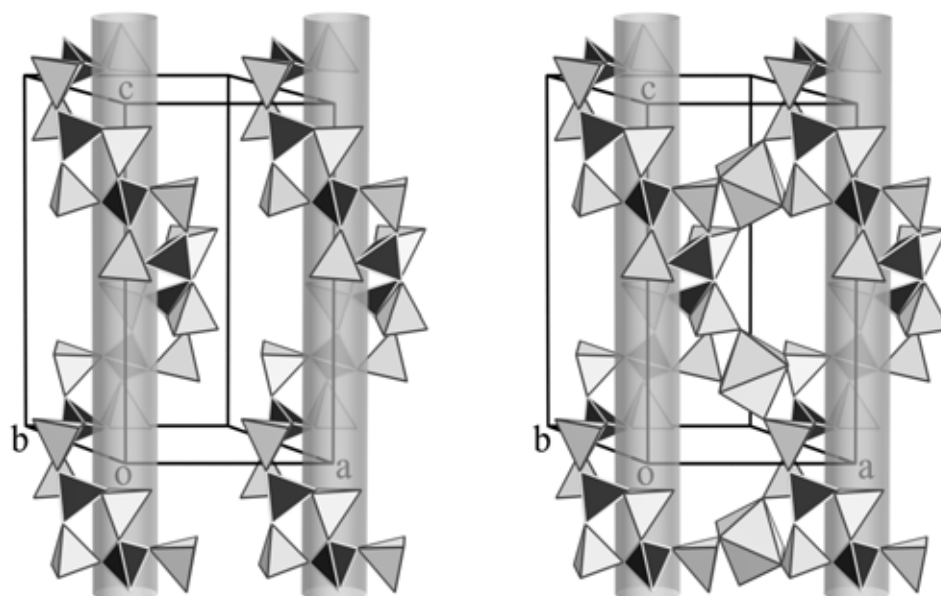


Abb. 5.1.4: Helicale Bänder $\overset{1}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ (links) und Ausschnitt aus dem $\overset{3}{\infty}\{\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]^{-}\}$ Gerüst (rechts) in den Kristallstrukturen der Verbindungen des Typs $\text{A}^{\text{I}}_x \text{M}^{\text{II}}_y (\text{H}_2\text{O})_2 [\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97]; dunkelgrau mit weißen Kanten: BO_4 -Tetraeder, hellgrau: PO_4 -Tetraeder und $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Koordinationsoktaeder.

In allen Vertretern dieser Verbindungsreihe wurden Wassermoleküle in verschiedenen Positionen innerhalb der Kanäle gefunden, gekoppelt mit der Positionierung der A^I -Ionen. In der hier vorgestellten Verbindung $\{(NH_4)_{0.5}Co_{1.25}\}(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$ (NHCo-1) befinden sich die Ammonium-Ionen ebenfalls innerhalb der parallel zu [001] verlaufenden Kanäle. Wie im Falle der schweren Alkalimetall-Ionen Rb^+ und Cs^+ ist die Lage der A^I -Ionen innerhalb des Kanals nicht vollständig besetzt. Zur Ladungskompensation befinden sich in der freien Windung der helicalen Tetraeder-Bänder weitere zweifach positiv geladene Metall-Ionen (M2) auf einer ebenfalls nicht vollständig besetzten kristallographischen Lage. Für die Rb- und Cs-Verbindungen wurden T-förmige Koordinationen um M2, sowie für Cobalt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination gefunden. Die Rb- und Cs-Verbindungen wurden in einer der beiden enantiomorphen Raumgruppen $P6_122$ oder $P6_522$ beschrieben, mit einer Split-Lage von M2-Ionen [55]. Für NHCo-1 wurde ebenfalls eine zusätzliche, verzerrt trigonal-bipyramidale koordinierte und statistisch besetzte Cobalt-Lage (M2) gefunden, die allerdings in einem Strukturmodell in der Raumgruppe $P6_5$, in dem eine meroedrische Verzwilligung berücksichtigt wurde, nicht mehr als Split-Lage auftritt. Die unterschiedlichen Varianten bezüglich der A^I -, Wasser- und M2-Positionen für die unterschiedlichen Vertreter der Verbindungsklasse $A^I_x M^{II}_y (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot z H_2O$ ($A^I = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97] sind in Abbildung 5.1.5 zusammengefaßt.

Die unterschiedlichen Positionen, die für verschieden große A^I -Ionen gefunden wurden, können zunächst durch die Größe der Lücken in der freien Windung der helicalen Tetraeder-Bänder erklärt werden. Die Lücken zeigen bezüglich des Zentrums der Kanäle eine Flexibilität, die für Ionen mit Abständen A^I-O im Bereich 200 pm ($A^I = Li$) bis 274 pm ($A^I = K$) genutzt werden kann³. Da die Wassermoleküle innerhalb der Kanäle zur Koordinationssphäre der A^I -Ionen (Li, Na, K) gehören, zeigt deren Position ebenfalls eine gewisse Flexibilität bezüglich der Kanalzentren (= Lage der 6₁- bzw. 6₅-Schraubenachsen). Die Grenzen der Flexibilität bezüglich der A^I -Ionen Positionen in der freien Windung der Tetraeder-Helix sind offensichtlich mit den Rb- und Cs-Varianten erreicht worden, die aufgrund ihrer Größe nur noch auf Positionen innerhalb der Kanäle „toleriert“ werden können. Zusätzlich ist denkbar, daß deshalb keine übereinstimmende Periodizität zwischen dem Gerüst $\infty \{M^{II}(H_2O)_2[BP_2O_8]^{-}\}$ und dem Kanalinhalt $\{A^I_x M^{II}_y (H_2O)_z\}$ mehr realisiert werden kann. Diese Annahme wird durch die großen, stark anisotropen thermischen Auslenkungsparameter der betreffenden Atome und deren Fehlordnung gestützt.

³Für die K-Verbindungen wurden K-O Abstände im Intervall 255–307 pm gefunden [54], doch sollten für die Diskussion die kürzeren Abstände im Bereich 255–274 pm die entscheidende Rolle spielen, da die beiden langen Abstände mit 307 pm aus der Verknüpfung zweier helicaler Bänder resultieren.

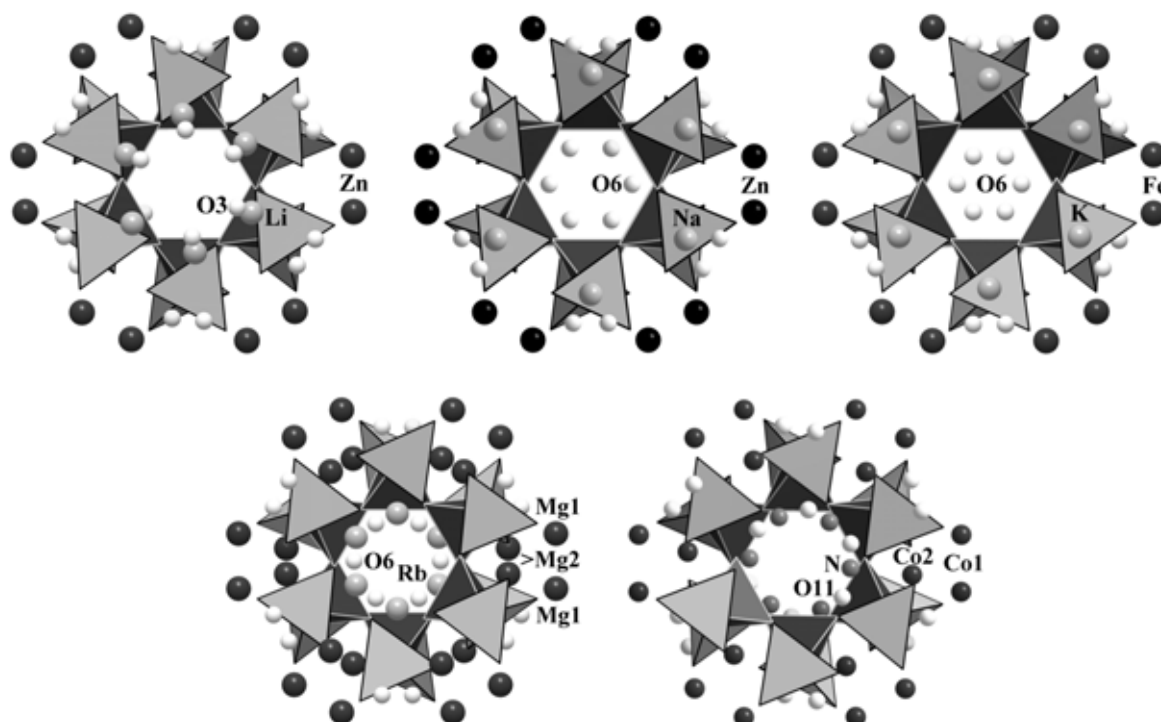


Abb. 5.1.5: Vergleich der A^I -Lagen und Positionen der Wassermoleküle innerhalb der Kanäle in den Kristallstrukturen des Typs $A^I_x M^{II}_y (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot z H_2O$ ($A^I = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97] mit Blick entlang [001]. Oben links: $LiZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$ [54, 98], oben Mitte: $NaZn(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot H_2O$ [54, 97], oben rechts: $KFe(H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$ [54, 99], unten links: $Rb_x Mg_y (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot z H_2O$ [55] und unten rechts: $\{(NH_4)_{0.5} Co_{1.25}\} (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot 0.5H_2O$ (NHC0-1).

Für NHC0-1 liegt eine ähnliche Situation vor, allerdings durch die Berücksichtigung einer meroedrischen Verzwilligung und deren Einfluß auf die Kristallstruktur-Verfeinerung in abgeschwächter Form. Die Kristallstruktur von NHC0-1 konnte mit deutlich besseren Gütefaktoren ($wR2$ (alle Daten): NHC0-1 0.0916; $Rb_{0.35} Co_{1.31} (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot 0.39H_2O$ 0.2068 [55]) und kleineren Auslenkungsparametern der A^I -Ionen verfeinert werden. Das Vorliegen von NHC0-2 legt nahe, NHC0-1 als höhersymmetrische, bezüglich der A^I -Ionen, der fünffach-koordinierten Cobalt-Ionen und der Wassermoleküle in den helicalen Kanälen ungeordnete Hochtemperatur-Modifikation anzusehen und NHC0-2 aufgrund der Überstruktur als *partiell* oder vollständig geordnete, niedriger symmetrische Tieftemperatur-Modifikation. Die Präzessions-Aufnahmen (Abbildung 4.3.3) können mit einer $2 \times 2 \times 4$ Überstruktur mit hexagonaler Metrik beschrieben werden, die aber keine einfache Wahl einer hexagonalen Raumgruppe zuläßt, da eine solche Überstrukturzelle gemäß Gruppe-Untergruppen-

Beziehung [160] nicht direkt ersichtlich ist. Eine zweite Möglichkeit stellt eine monokline $2 \times 1 \times 2$ oder $2 \times 1 \times 4$ Überstruktur-Zelle dar, in der durch eine zusätzliche Verzwilligung zu dem vorliegenden Beugungsdiagramm führen. Für beide hypothetischen monoklinen Überstrukturen ergibt sich die mögliche Raumgruppe $P2_1$, wobei darauf hingewiesen werden muß, daß die Reduktion der Symmetrie nur durch die den Feinbau bestimmenden Teile der Struktur, die Lagen N, O11 und Co2 bedingt ist. Dies würde insgesamt einen Unordnungs-Ordnungs-Übergang von der verzwilligten hexagonalen Hochtemperatur-Struktur von NHC0-1 zu der verzwilligten monoklinen Tieftemperatur-Struktur von NHC0-2 nahelegen. Dies wird durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Kristallen von NHC0-2 gestützt, die helle Streifen senkrecht [001] zeigten und durch eine polysynthetische Verzwilligung bedingt sein können. Eine ähnliche Situation wurde für Calcium-Hydroxyl-Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ gefunden [161]. Die Apatit Struktur könnte auch bezüglich der weiten Variationsmöglichkeiten der chemischen Zusammensetzung als vergleichbares System gelten [70].

Für beide Modifikationen NHC0-1 und NHC0-2 konnte aufgrund thermischer Analysen und Röntgen-Pulveruntersuchungen eine reversible Dehydratisierung bei einer Temperatur um 185 °C nachgewiesen werden. Für $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde die reversible Dehydratisierung zum mikroporösen Zinko-Borophosphat $\text{Na}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beschrieben, das eine direkte strukturelle Beziehung zu Verbindungen des CZP-Typs [110] aufweist. In den Kristallstrukturen von $\text{Na}_6[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{PO}_4]_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) [162–164] (CobaltoZincoPhosphate) werden die helicalen Bänder ausschließlich von $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ - und PO_4 -Tetraedern aufgebaut, die Verknüpfung der Bänder erfolgt über $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Tetraeder.

5.1.3 Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$, $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ und $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$

Diese drei Strukturtypen wurden mit Hilfe von Templat⁴-Molekülen hergestellt. Um den Einfluss der unterschiedlichen Template erkennen zu können, wurden Diamine mit unterschiedlicher Topologie verwendet (Abbildung 5.1.6). Die in Abbildung 5.1.6 angegebenen Volumina wurden mit der Inkrement-Methode nach *Kitaigorodsky* [166] aus tabellierten intermolekularen Radien und interatomaren Abständen aus Einkristall-Strukturdaten errechnet. Zusammen mit den Kalotten-Darstellungen und den kristallographischen N···N Abständen können die Templat-Moleküle vereinfacht topologisch als Stab (1,2-Ethandiamin), flacher Zylinder (1,4-Cyclohexandiamin) und Kugel (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) aufgefaßt werden. Die unterschiedlichen Topologien der

⁴Der Begriff Templat wird hier in Anlehnung an *Davis und Lobo* in [165] verwendet.

Templat-Moleküle zeigt sich in den Kristallstrukturen der Metall-Borophosphate z. B. durch die Anisotropie der Kanalsysteme, die weiter unten diskutiert wird (vergl. Abbildung 5.1.11). Die unterschiedlichen Volumina der Templat-Moleküle wirkt sich außerdem auf die (modifizierten) Netzwerkdichten der dargestellten Metall-Borophosphate aus (vergl. Tabelle 5.1.3).

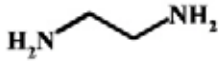


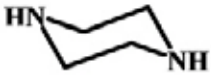


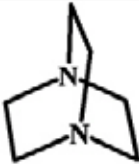


			$V [10^6 \text{ pm}^3]$
			$d (\text{N}\cdots\text{N}) [\text{pm}]$
			84 374
1,2-Ethandiamin			
			95 286
1,4-Cyclohexandiamin			
			135 252
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan			

Abb. 5.1.6: Als Template in der Synthese von Borophosphaten mit offenen Gerüststrukturen verwendete Diamine (weitere Erläuterungen im Text). Für die Kalotten-Darstellungen wurden die interatomaren Radien nach *Kitaigorodsky* verwendet, die in [166] tabelliert sind. Dunkelgrau: Kohlenstoff, hellgrau: Stickstoff, schwarz: Protonen.

Die Verbindungen wurden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen hergestellt und lassen sich zunächst bezüglich ihres molaren B : P Verhältnisses [1] in die Gruppen mit B : P = 0.66 bzw. 0.5 einordnen. Um weitere strukturelle Gemeinsamkeiten zu erkennen, müssen die Koordinationspolyeder um die M^{II} -Ionen in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Zunächst fällt auf, daß in allen drei Strukturtypen in der Koordinationssphäre der M^{II} -Ionen eine μ^3 -Sauerstoff-Funktion involviert ist, die ein M^{II} -Koordinationspolyeder mit zwei Borat-Tetraedern verknüpft (Abbildung 5.1.7). Die Abstände $M^{\text{II}}\text{-O}^{\mu^3}$ zeigen mit 218.6 pm in $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ und 225.0 pm in $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ sowie 243.9 pm in $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ bzw. 259.3 pm in $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ eine ge-

wisse Flexibilität. Die tendenziell längeren $M^{II}-O^{\mu^3}$ Abstände in den Verbindungen mit Piperazinium-Ionen können durch die zusätzliche Verknüpfung von O3 mit einer starken Wasserstoff-Brücke ($O9 \cdots O3$ 256.3 pm in der Cobalt-Verbindung) erklärt werden. Somit befindet sich O3 in $M^{II}(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ in einer *pseudo*-tetraedrischen Koordination von M^{II} , $2 \times$ Bor und einer $O-H \cdots O$ Wasserstoff-Brücke, während O13 in $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ und O1 in $Zn_3(C_6H_{14}N_2)_3[B_6P_{12}O_{39}(OH)_{12}] \cdot (C_6H_{14}N_2)[HPO_4]$ nur dreifach ($M^{II}-O^{\mu^3}$ und $2 \times$ Bor) koordiniert sind.

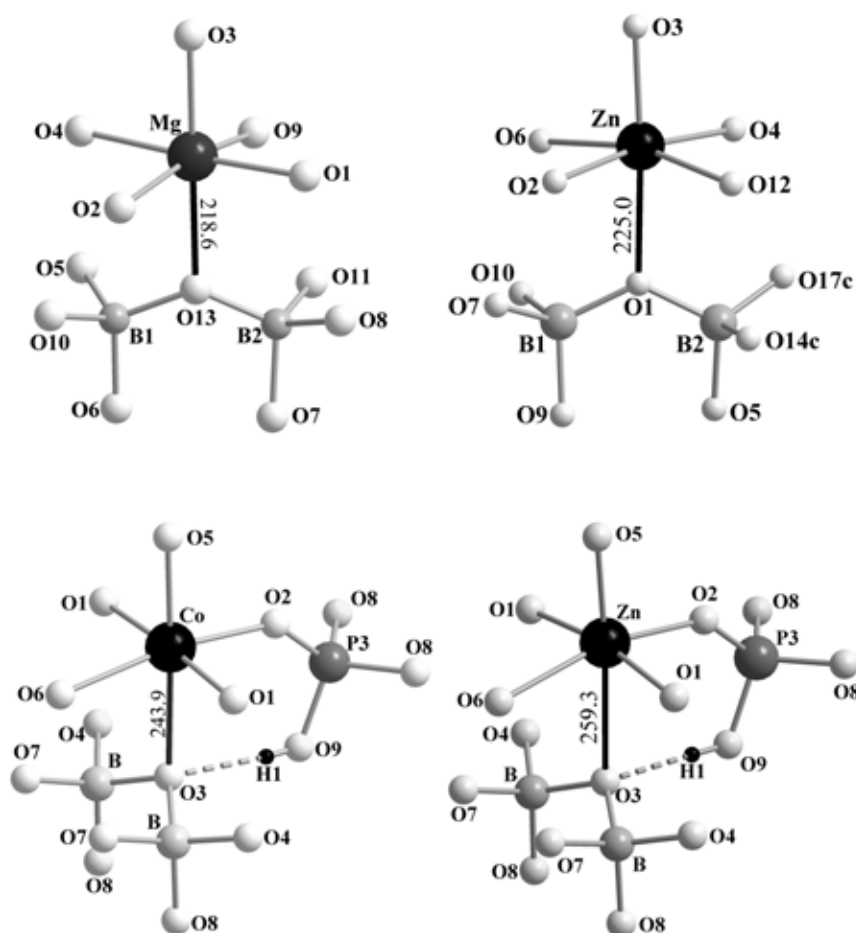


Abb. 5.1.7: μ^3O Umgebung in den Kristallstrukturen von $Mg(C_2H_{10}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (oben links), $Zn_3(C_6H_{14}N_2)_3[B_6P_{12}O_{39}(OH)_{12}] \cdot (C_6H_{14}N_2)[HPO_4]$ (oben rechts), $Co(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (unten links) und $Zn(C_4H_{12}N_2)[B_2P_3O_{12}(OH)]$ (unten rechts). Die Bindung $M^{II}-\mu^3O$ ist in Schwarz hervorgehoben.

Alle drei Strukturtypen lassen sich mit „Propellan-artigen“ Basis-Baugruppen (*secondary building units* SBU) aus einem M^{II} Koordinationspolyeder, zwei Borat-Tetraedern und vier Phosphat- bzw. Hydrogenphosphat-/Dihydrogenphosphat-Tetra-

edern (Abbildung 5.1.8) entwickeln. Die Verknüpfung der SBU führt zu den verschiedenen anionischen Gerüsten. In den Kristallstrukturen der isotypen Verbindungen $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co}$ [56], Ni, Cu, Zn) und $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co, Zn}$) treten Phosphat-Tetraeder auf, die zwei Baugruppen gleichzeitig angehören (molares Verhältnis B : P = 0.66). Die Verknüpfung der SBU in $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Fe, Co}$ [56], Ni, Cu, Zn) erfolgt über gemeinsame Phosphat-Tetraeder um P3, die in $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co, Zn}$) über Phosphat-Tetraeder um P1. Das anionische Gerüst in der Kristallstruktur von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (molares Verhältnis B : P = 0.5) ergibt sich durch Verknüpfung der SBU ohne gemeinsame Phosphat-Tetraeder. Eine Variation der Konformation der SBU ergibt sich in den Kristallstrukturen von $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co, Zn}$) durch die starke Wasserstoffbrücke O9–H1···O3, die einen der „Propeller Flügel“ zwischen B und P3 öffnet (Abbildung 5.1.8 Mitte) und einen $\text{C-B-P}_2\text{-B}$ Tetraeder-Dreier-Ring, etwa senkrecht zu den $\text{C-P-B-M}^{\text{II}}$ Dreier-Ringen bildet.

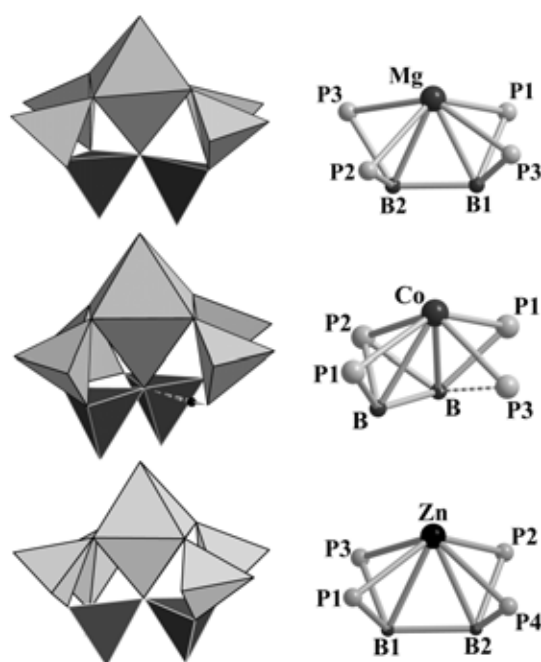


Abb. 5.1.8: *Secondary building units* (SBU) in den Kristallstrukturen von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (oben), $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (Mitte) und $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (unten). Auf der linken Seite jeweils in Polyeder-Darstellung und rechts auf die Polyederzentren reduzierte Darstellung der „Propellan-artigen“ SBU. Grau: $\text{PO}_4/\text{HPO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4$ -Tetraeder und M^{II} -Koordinationsoktaeder, dunkelgrau mit hellen Kanten: BO_4 -Tetraeder.

Eine strukturell sehr ähnliche Baugruppe wurde mit dem Oxo-Vanadium-Borophosphat-Cluster-Anion $\{[\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})]^{4-}\}$ in der Kristallstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [59] gefunden. Im Vergleich zu den in Abbildung 5.1.8 gezeigten Baueinheiten enthält das Vanadium-Borophosphat zusätzlich ein trigonal-planar koordiniertes Bor-Zentrum, das durch Eckenverknüpfung mit beiden Borat-Tetraedern einen dreigliedrigen Borat-Ring ausbildet (Abbildung 5.1.9 links). Erwähnenswert ist darüber hinaus, daß die Cluster-Anionen in $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vollständig separiert vorliegen und nur durch ein komplexes System von Wasserstoff-Brücken untereinander verknüpft werden.

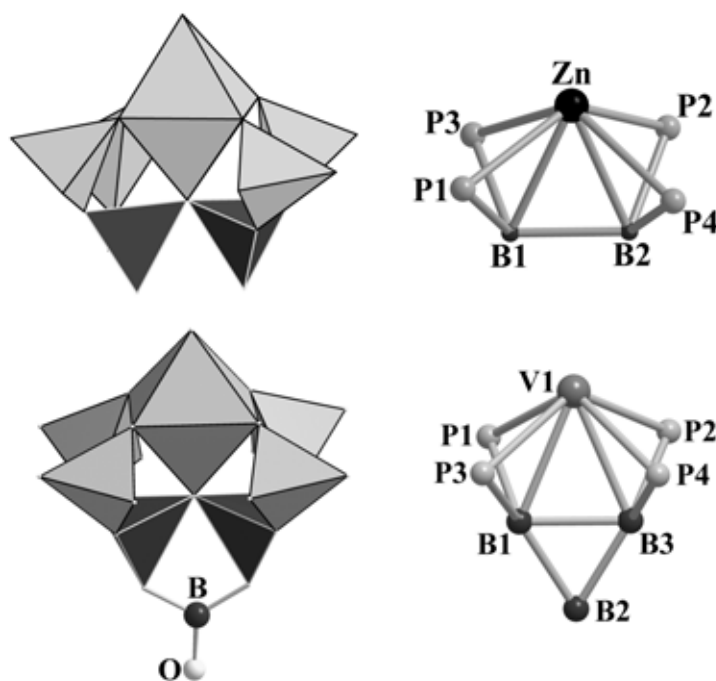


Abb. 5.1.9: Oben: Basis-Baueinheit aus der Kristallstruktur von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$, unten: Cluster-Anion $\{[\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})]^{4-}\}$ aus der Kristallstruktur von $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_2[\text{VO}(\text{PO}_3\text{OH})_4(\text{B}_3\text{O}_3\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [59].

Die dreidimensionale Verknüpfung der SBU in den Kristallstrukturen der beiden Reihen von isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) und $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) ergibt eine *flächenzentrierte* Anordnung von verknüpften Basis-Baugruppen, die aufgrund ihrer starken Abweichung von einer kubischen Metrik nicht weiter diskutiert wird, im weiteren Sinne allerdings als hierarchische, verzerrte NaCl-Variante beschrieben werden kann (Abbildung 5.1.10).

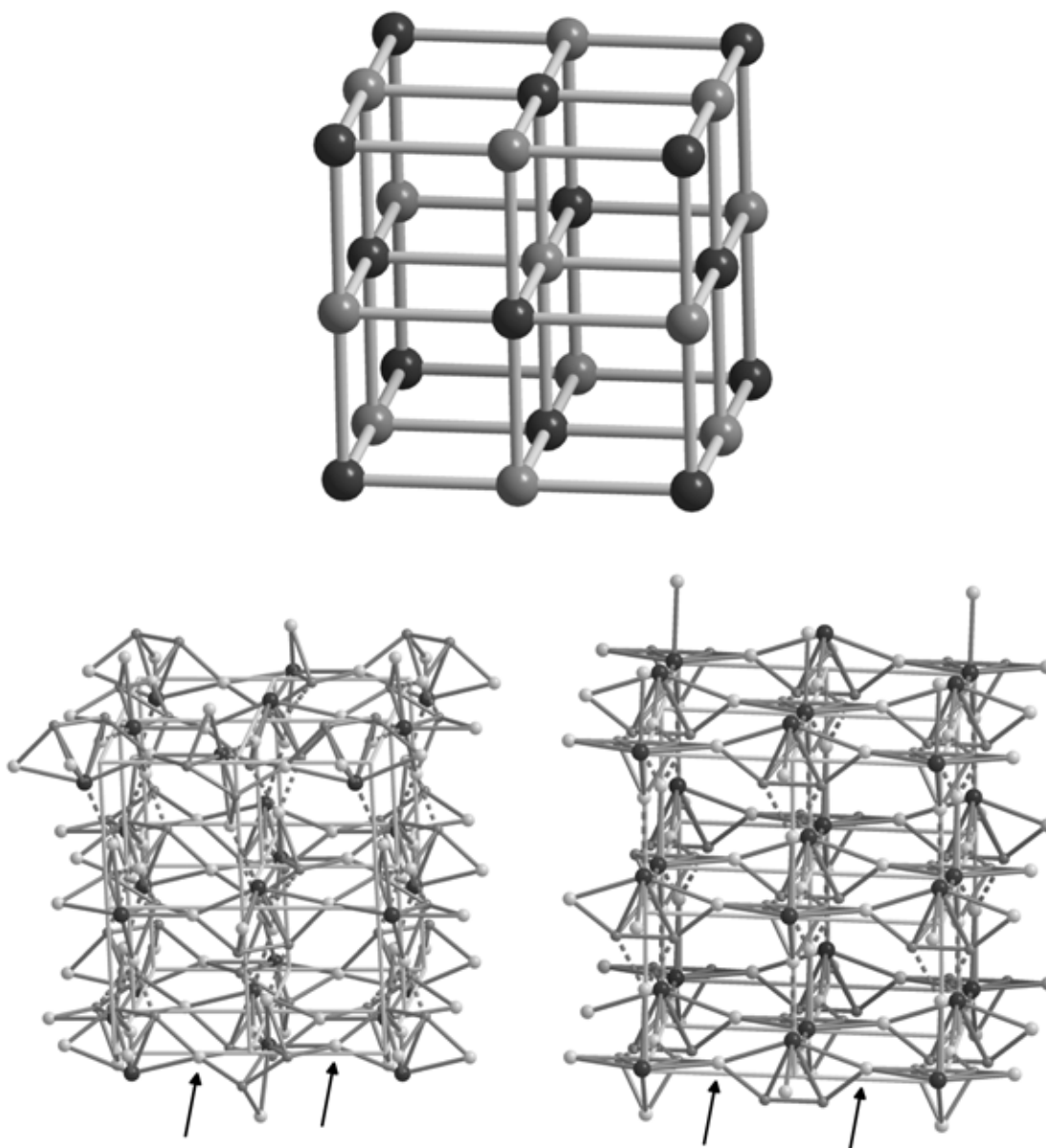


Abb. 5.1.10: Kristallstruktur von NaCl (oben), Anordnung der Basis-Baugruppen in der Kristallstruktur von $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (unten links) und $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ (unten rechts). Einige der Bereiche, in denen die Basis-Baugruppen über gemeinsame Phosphat-Tetraeder verknüpft werden, sind mit Pfeilen markiert. Alle anderen Bereiche, in denen die Basis-Baugruppen miteinander verknüpft werden, sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Große schwarze Kugeln: Zink, kleine dunkelgraue Kugeln: Bor, graue Kugeln: Phosphor.

Die Anordnung von eckenverknüpften SBU im anionischen Gerüst von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ stellt eine Dekoration der NbO-Struktur ($6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2$ -Netz [111]) dar, mit SBU der Zusammensetzung $\{[\text{ZnB}_2\text{P}_4\text{O}_{10}\text{O}_{6/2}(\text{OH})_4]^{2-}\}$ auf den Nb- und O-Positionen (siehe Abbildung 4.6.13). Aufgrund der *pseudo*-kubischen Metrik der Elementarzelle von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$, kann ein Vergleich auf Grundlage des Vergrößerungs-Faktors⁵ im Vergleich zu NbO selbst und hierarchischen Verbindungen mit offenen Gerüststrukturen vorgenommen werden. So wurden von *Schindler et al.* die Kristallstrukturen von Sodalith [167] und FVP-1 [168] als NbO Varianten [140] diskutiert. In Tabelle 5.1.2 ist $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ einigen dieser Beispiele aus der Literatur gegenübergestellt.

Tab. 5.1.2: Hierarchische NbO-Typ Verbindungen, deren Kristallstrukturen sich durch Dekoration der Noden des NbO-Gitters mit SBU ergeben.

Verbindung	SBU auf den Noden	Vergrößerungs-Faktor
NbO	[142] [Nb][O]	1
Sodalith ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	[167] $[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{O}_{8/2}]$	2
$((\text{CH}_3)_4\text{N})_{1.3}(\text{H}_3\text{O})_{0.7}[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[30] $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\text{PO}_4)_{4/2}]$	3.4
$\text{Na}_w[(\text{V}_{4-w}^{4+}\text{V}_{1+w}^{5+})\text{O}_9](\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{PO}_4)_x \cdot (\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (FVP-1)	[168] $[\text{V}_5\text{O}_9(\text{PO}_4)_{4/2}]$	3.8
$\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$	$[\text{ZnB}_2\text{P}_4\text{O}_{10}\text{O}_{6/2}(\text{OH})_4]$	3.5

Die Größe des jeweiligen Templats spiegelt sich in den Abmessungen der Kanäle in den anionischen Gerüsten der Borophosphate wider. Diprotoniertes 1,2-Ethandiamin führt zu einem relativ dichten Gerüst in den Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], Ni, Cu, Zn) mit einem eindimensionalen Kanalsystem und einem Kanaldurchmesser (Bereich der kristallographischen O...O Abstände) von 461–810 pm. In den isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) mit diprotonierten Piperazin-Molekülen (1,4-Cyclohexandiamin) wird das anionische Gerüst von einem dreidimensionalen Kanalsystem aus zwei verschiedenen Kanälen mit Abmessungen von 480–850 pm (Kanäle entlang [100]) bzw. 502–771 pm (Kanäle entlang [011] und $[01\bar{1}]$) durchdrungen. Der Einsatz von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan führte zu $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$, mit Kanälen entlang [001] mit einem Durchmesser von 410 pm. Zusätzlich enthält die Kristallstruktur ein fast orthogonales, dreidimensionales Kanalsystem (Winkel zwischen den einzelnen Kanälen 88.7° bzw. 91.3°) mit einem Kanaldurchmesser von 666–726 pm (Abbildung 5.1.11). Darüber

⁵Vergrößerungs-Faktor = (Abstand der SBU-Schwerpunkte : Abstand Nb–O in NbO)

hinaus treten im anionischen Gerüst, bedingt durch die topologische Verwandtschaft zur NbO-Struktur, Löcher mit einer Abmessung von ungefähr $700 \times 700 \times 700 \text{ pm}^3$ auf⁶.

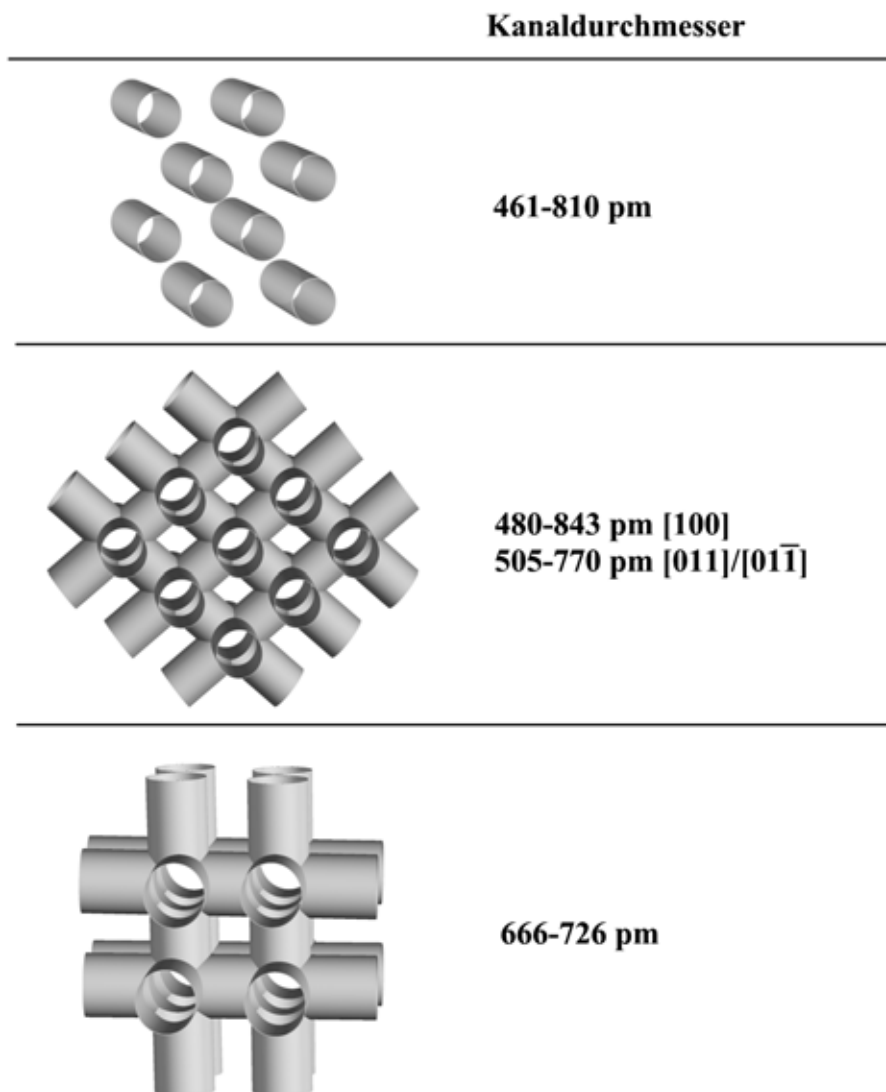


Abb. 5.1.11: Kanalsysteme in den Kristallstrukturen von $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], Ni, Cu, Zn) (oben), $M^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) (Mitte) und $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ (unten).

⁶Der NbO-Strukturtyp kann als NaCl-Strukturvariante mit Defekten in den beiden *f.c.c.*-Packungen beschrieben werden. Die Defekte sind in der Kristallstruktur von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ mit isolierten Hydrogenphosphat-Gruppen um P5 besetzt, die nicht mit dem anionischen Gerüst verknüpft sind.

Eine für Tetraeder-Gerüststrukturen üblicherweise verwendete Methode zur Quantifizierung der Netzwerkdichte stellt die sog. *Framework Density* (FD)⁷ dar. In einer abgewandelten Form, die neben Tetraeder-Zentren auch Zentren anderer Polyeder als Gerüstkonstituenten berücksichtigt, lassen sich die Netzwerkdichten der hier beschriebenen Borophosphate quantifizieren. Die Netzwerkdichten nehmen mit zunehmender Größe des Templates ab. In Tabelle 5.1.3 sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Borophosphate, die neben Tetraedern auch andere Koordinationspolyeder als Gerüstkonstituenten enthalten, zusammengestellt und mit einigen anderen gemischt oktaedrisch-tetraedrischen Gerüststrukturen verglichen.

Tab. 5.1.3: Netzwerkdichten der Borophosphate mit anionischen gemischt oktaedrisch-tetraedrischen Gerüsten im Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen.

Verbindung	Netzwerkdichte [†]
Mg(C ₂ H ₁₀ N ₂)[B ₂ P ₃ O ₁₂ (OH)]	20.07
Co(C ₄ H ₁₂ N ₂)[B ₂ P ₃ O ₁₂ (OH)]	17.89
Zn(C ₄ H ₁₂ N ₂)[B ₂ P ₃ O ₁₂ (OH)]	17.85
Zn ₃ (C ₆ H ₁₄ N ₂) ₃ [B ₆ P ₁₂ O ₃₉ (OH) ₁₂] · (C ₆ H ₁₄ N ₂)[HPO ₄]	13.47
Rb ₂ Co ₃ (H ₂ O) ₂ [B ₄ P ₈ O ₂₄ (OH) ₂]	[101] 22.22
Ni ₁₈ (HPO ₄) ₁₄ (OH) ₃ F ₉ (H ₃ O,NH ₄) ₄ · 12H ₂ O (VSB-1)	[28] 19.07
Ga ₄ (PO ₄) ₄ F ₂ · 1.5NC ₆ H ₁₄ · 0.5H ₂ O · 0.5H ₃ O (ULM-16)	[24] 13.20
Cacoxenit ([Al ₄ Fe ₂₁ (OH) ₁₂ (PO ₄) ₁₇ O ₆ (H ₂ O) ₂₄] · 51H ₂ O)	[169] 11.53

[†]Anzahl der Polyeder-Zentren pro 1000 Å³

5.2 Strukturbeziehungen und Struktursystematik

Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Verbindungen gehören, mit Ausnahme der Metallo-Borophosphate α -NH₄[(Zn_{1-x}Co_x)BP₂O₈] ($0 \leq x \leq 0.14$) und β -NH₄[ZnBP₂O₈], der Gruppe der hydratisierten Borophosphate an [1]. Innerhalb dieser Gruppe können die hier vorgestellten Verbindungen in zwei Unterklassen eingeteilt werden [1]: Borophosphate mit einem molaren B : P Verhältnis von 0.66:

- M^{II}(C₂H₁₀N₂)[B₂P₃O₁₂(OH)] (M^{II} = Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)
- M^{II}(C₄H₁₂N₂)[B₂P₃O₁₂(OH)] (M^{II} = Co, Zn)

und Borophosphate mit einem molaren B : P Verhältnis von 0.5:

- {(NH₄)_xCo_{((3-x)/2)}}(H₂O)₂[BP₂O₈] · (1-x)H₂O ($x \approx 0.5$) (NHCo-1 und NHCo-2)
- Zn₃(C₆H₁₄N₂)₃[B₆P₁₂O₃₉(OH)₁₂] · (C₆H₁₄N₂)[HPO₄].

⁷FD = Anzahl Tetraederzentren pro 1000 Å³ [110]

Die Verbindungen des ersten Typs enthalten ein Borophosphat Schichtanion, bzw. ein Kettenanion. Beide Anionenteilstrukturen enthalten Tetraeder-Dreier-Ringe, die in den topologisch sehr ähnlichen Anionen $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{6-}$ (in $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot [\text{HPO}_4]_2$ [54, 84]) und $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]^{5-}\}$ (in $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [41, 91]) ebenfalls vorliegen (Abbildung 5.2.1). Die Kette $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]^{5-}\}$ in $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ und die Kette $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ in der Kristallstruktur von $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) unterscheiden sich lediglich durch ihre Periodizität und Hydratisierung, während die oligomere Einheit $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{6-}$ in $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot [\text{HPO}_4]_2$ ein Bruchstück dieser Ketten darstellt. Die Kette $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ in der Kristallstruktur von $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) kann durch eine hypothetische Umlagerung, gefolgt von einer Kondensation zum Schichtanion $\frac{2}{\infty}\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ in der Kristallstruktur von $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) überführt werden. Dieses Schichtanion ist ebenfalls aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ [55, 101] bekannt. Aufgrund des geringeren Platzbedarfs der Rubidium-Ionen im Vergleich mit diprotonierten 1,2-Ethandiamin-Molekülen ersetzen in der Rubidium-Verbindung oligomere Einheiten aus drei kantenverknüpften Cobalt-Koordinationsoktaedern einzelne $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$ -Koordinationsoktaeder.

In der zweiten Gruppe der Borophosphate mit einem molaren B : P Verhältnis von 0.5 zeigen die Anionenteilstrukturen ebenfalls einen engen strukturellen Zusammenhang (Abbildung 5.2.2). Prinzipiell können in eine Betrachtung der Struktursystematik der anionischen Borophosphat-Teilstrukturen auch die beiden Metallo-Borophosphat Strukturen $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$) und $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ (B : P ebenfalls 0.5) einbezogen werden. Ebenfalls sollte das Borophosphat/Diamin-Hydrogenphosphat-Komposit $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ in diesem Zusammenhang diskutiert werden, da innerhalb des helicalen Kettenanions $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{12-}\}$ das molare B : P Verhältnis 0.5 beträgt und die Abweichung bezüglich der Summenformel lediglich durch die isolierten Hydrogenphosphat-Tetraeder bedingt ist. Ein dreikerniges Borophosphat-Anion $[\text{BP}_2\text{O}_x(\text{OH})_y]^{z-}$ ($x = 7, 8, 10$; $y = 0, 2, 3$; $z = 4, 5, 7$), das in einer großen Anzahl von Borophosphaten als Fragment vorliegt [54, 55, 57, 58, 60–62, 65, 66, 79–83], führt durch eine formale Dimerisierung zu einem cyclischen, offen-verzweigten oligomeren Anion $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$ in $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ [54, 79]. Davon ausgehend können durch hypothetischen Kondensationsprozesse die in dieser Arbeit beschriebenen Borophosphat-Anionenteilstrukturen mit einem molaren B : P Verhältnis von 0.5 hergeleitet werden. Im einfachsten Fall ergibt sich die cyclisch verzweigte $\frac{1}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ -Kette aus der Kristallstruktur von $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$), die bereits aus der Strukturchemie der Alumophosphate [170] und Zinkophosphate [171] bekannt ist und in diesen Zusammenhang als Fundamental-Kette bezeichnet wird [170]. In den Verbindungen

$\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) (NHCo-1 und NHCo-2) tritt die cyclisch verzweigte Kette der gleichen Konnektivität als Helix um eine 6_5 -Schraubachse auf. Die helicale, gemischt-verzweigte $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{12-}\}$ Kette in $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ zeigt eine Konnektivität, die wiederum aus einer Kondensation der dreikernigen $[\text{BP}_2\text{O}_x(\text{OH})_y]^{z-}$ Anionen zu verstehen ist. Im Falle von $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ wird eine $\frac{2}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ -Schicht beobachtet, die aus formal eckenverknüpften oligomeren Einheiten $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$ resultiert.

Die für verschieden geladene Metall-Ionen diskutierte Struktursystematik von *Boy* [54] und *Engelhardt* [55] konnte für die näherungsweise sphärischen NH_4^+ -Ionen bestätigt werden. Außerdem zeigte sich, daß die Größe des NH_4^+ -Ions, die sich zwischen derjenigen von K^+ und Rb^+ befindet, Kristallstrukturen ermöglicht, die jeweils nur für eines der Alkalimetall-Ionen K^+ und Rb^+ beschrieben wurden. So ist die mit $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ isotype Verbindung $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [54, 103] bekannt; auch sind die zu $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ isotypen Verbindungen $\text{Rb}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\text{Cs}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ [55, 103] hergestellt worden. Die beiden Verbindungen $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) (NHCo-1 und NHCo-2) sind Teil einer ganzen Familie von Verbindungen mit dem gleichen helicalen Bänderanion und wurden mit den Alkalimetall-Ionen Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ sowie einer Reihe von zweifach positiv geladene Metall-Ionen beschrieben [54, 55, 97, 103].

Im Falle der *nicht*-sphärischen Diamine kann der einfache strukturelle Zusammenhang zwischen Größe bzw. Verhältnis der Metall-Ionen und „Dimensionalität“ der anionischen Borophosphat-Teilstruktur [54, 55] (für Silicate wurde bereits eine sehr detaillierte Untersuchung von *Liebau* [72] publiziert) nicht bestätigt werden. Hier ist das Konzept der *secondary building units* (SBU) [110], das zur Beschreibung und Klassifizierung von Zeolithen zunächst nur auf Basis tetraedrischer Baugruppen entwickelt wurde, besser geeignet. Eine kürzlich vorgestellte Erweiterung dieser Methode auf Metall-Phosphate, die auch *nicht*-tetraedrische Baugruppen in dieses Konzept einschließt [172, 173], deren Nachweis in reaktiven Synthesegelen durch *in situ* NMR-Spektroskopie und Röntgen-Pulverdiffraktometrie gelang [174], kann ebenfalls auf die Diamin-haltigen Borophosphate angewendet werden. Mit den „Propellan-artigen“ SBU aus jeweils einem M^{II} -Koordinationspolyeder, zwei Borat- und vier Phosphat-/Hydrogenphosphat-/Dihydrogenphosphat-Tetraedern können alle drei Strukturtypen durch einfache Verknüpfung beschrieben werden.

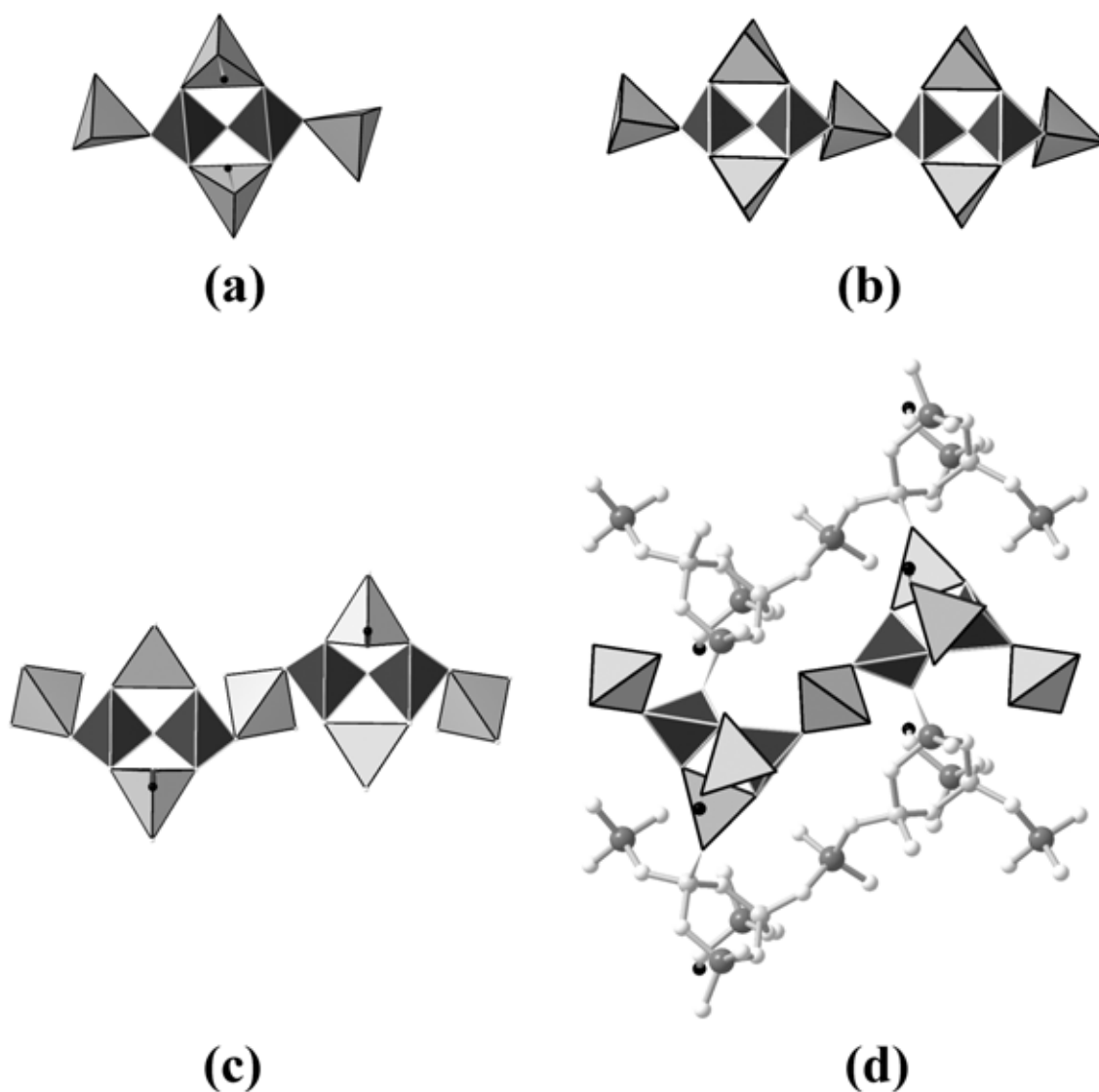


Abb. 5.2.1: Borophosphat-Anionen mit einem molaren Verhältnis B : P 0.66 ((a): $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{6-}$ in der Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot [\text{HPO}_4]_2$ [54, 84], (b): ${}_{\infty}^1\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]^{5-}\}$ in $\text{Na}_5[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}]$ [41, 91], (c): ${}_{\infty}^1\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ in $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) und (d): ${}_{\infty}^2\{[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]^{4-}\}$ in $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ [56], $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Alle hier aufgeführten komplexen Anionen enthalten als charakteristisches Motiv Tetraeder-Dreier-Ringe aus zwei Borat-Tetraedern und einem Phosphat- oder Hydrogenphosphat-Tetraeder. Dunkelgrau mit weißen Kanten: BO_4 -Tetraeder, hellgrau: PO_4 -Tetraeder, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

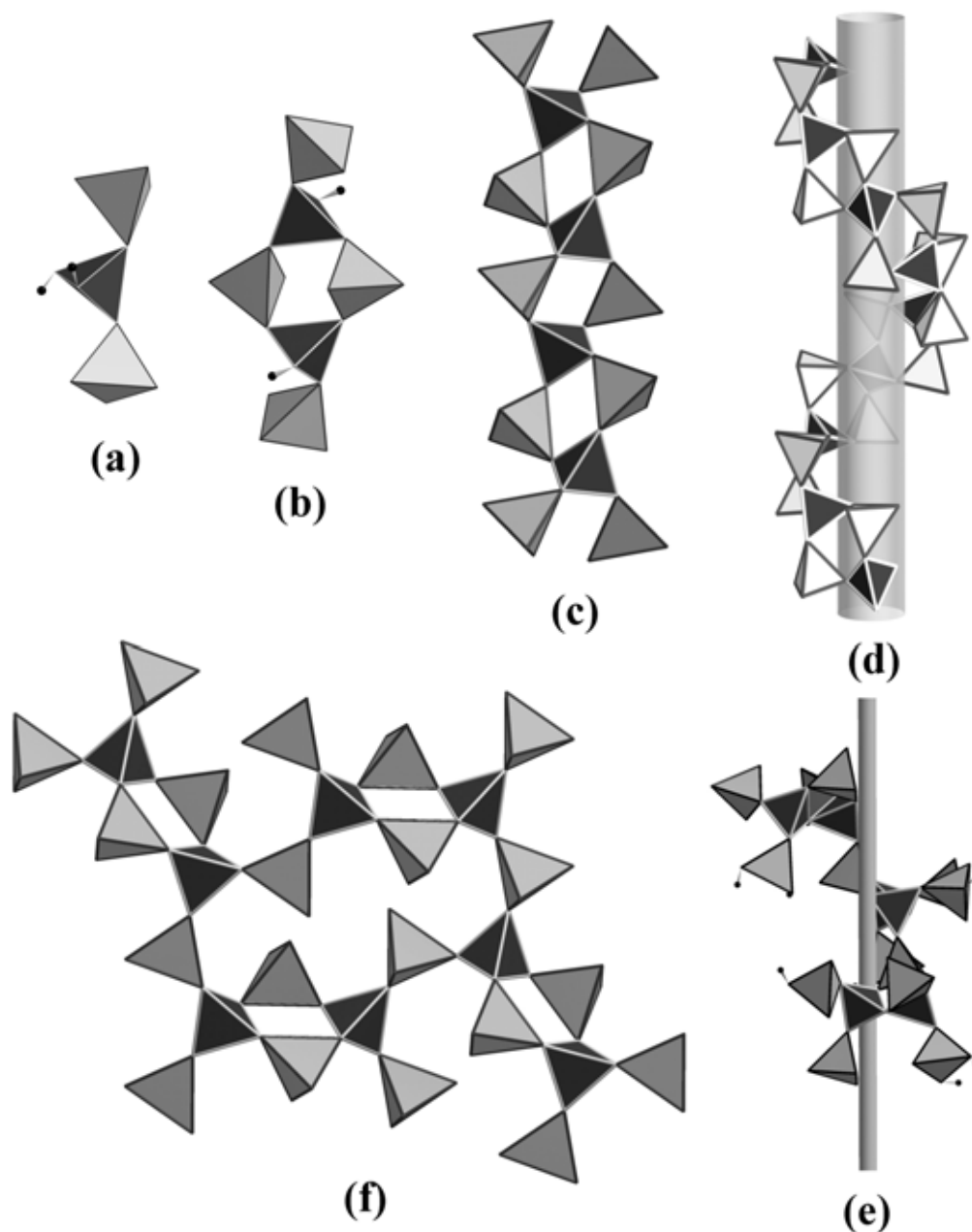


Abb. 5.2.2: Borophosphat-Anionen mit einem molaren Verhältnis B : P 0.5 ((a): $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]^{4-}$ in der Kristallstruktur von $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ [54, 79], (b): $[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]^{8-}$ in $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$ [54, 79], (c): $\frac{1}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ Kette in $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$), (d): helicales Band $\frac{1}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ in $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) (NHC_o-1 und NHC_o-2), (e) helicale Kette $\frac{1}{\infty}\{[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{12-}\}$ in $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ und (f): $\frac{2}{\infty}\{[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}\}$ Schicht in $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$. Alle hier aufgeführten komplexen Anionen sind aus den in (a) gezeigten dreikernigen Tetraeder-Baugruppen zusammengesetzt. Dunkelgrau mit weißen Kanten: BO_4 -Tetraeder, hellgrau: PO_4 -Tetraeder, kleine schwarze Kugeln: Protonen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden templatgesteuerte Synthesen von Borophosphaten mit zweifach positiv geladenen Metall-Ionen unter milden hydrothermalen oder vorwiegend wasserfreien solvothermalen Bedingungen durchgeführt. Die Kristallstrukturen der neuen Verbindungen wurden mit Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden, die einiger isotyper Verbindungen anhand Röntgen-Pulverdaten mit der Rietveld-Methode bestimmt. Zur Ergänzung der Röntgen-Strukturanalysen wurden Infrarot- und optische Spektren gemessen, sowie chemische Analysen und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Das thermische Verhalten der Verbindungen wurde mit Differenz-Thermoanalyse in Kombination mit Thermogravimetrie, Differential Scanning Kalorimetrie und (temperaturabhängigen) Röntgen-Pulvermessungen untersucht.

Die Kristallstrukturen der dargestellten Metallo- und Metall-Borophosphate lassen sich in zwei Gruppen bezüglich ihres molaren Bor : Phosphor Verhältnisses einteilen: hydratisierte Borophosphate mit einem molaren B : P Verhältnis von 0.66 oder 0.5. Weiterhin lassen sich die Verbindungen in drei Gruppen bezüglich ihres kristallchemischen Aufbaus einteilen:

1. $\alpha\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$
 $\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{0.88}\text{Co}_{0.12})\text{BP}_2\text{O}_8]$
 $\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$
2. $\{(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Co}_{1.25}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (NHCo-1 und NHCo-2)
3. $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)
 $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$)
 $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$

Die erste Gruppe enthält Metallo-Borophosphate mit tetraedrisch koordinierten Zn^{II} - und Co^{II} -Ionen, die enge strukturelle Bezüge zu *Tecto*-Alumosilicaten wie dem Zeolith Gismondin [110] ($\alpha\text{-NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$)) und dem Feldspat Anorthit [72] ($\beta\text{-NH}_4[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$) aufweisen. Im Falle der Zeolithe gelingt die direkte Herstellung der Ammonium-Formen äußerst selten. Deshalb müssen vor der Calcinierung meist zuerst Alkalimetall-Ionen in einem zusätzlichen Prozeß gegen Ammonium-Ionen ausgetauscht werden. Die tetraedrisch koordinierten Gerüst-Konstituenten liegen abgesehen von den Proben, in denen Zink *partiell* gegen Cobalt substituiert wurde, in einer geordneten Verteilung vor. Eine geordnete Verteilung der Tetraeder-Zentren wird

in Zeolith-Strukturen aufgrund sehr ähnlicher Si–O und Al–O Abstände kaum beobachtet. Dies gilt vor allem für Zeolithe mit einem Si : Al Verhältnis größer eins. Mikroporöse Verbindungen, die tetraedrisch koordinierte Cobalt-Zentren enthalten, sind aufgrund ihrer redox-aktiven Eigenschaften Gegenstand aktueller Untersuchungen von katalytischen Prozessen, wie z. B. der Reduktion von Stickstoffoxiden NO_x [175].

Die zweite Gruppe von Verbindungen wird durch die beiden Phasen NHC0–1 und NHC0–2 mit der Zusammensetzung $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{((3-x)/2)}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x)\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) repräsentiert, die eine weitere Variante — sowohl hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch ihres strukturellen Feinbaus — einer mittlerweile großen Familie von Verbindungen der allgemeinen Summenformel $\text{A}^{\text{I}}_x\text{M}^{\text{II}}_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97] repräsentiert. Es konnte gezeigt werden, daß die Substitution der „kleinen“ Alkalimetall-Ionen Li^+ , Na^+ und K^+ durch etwas größere NH_4^+ -Ionen zu einer Änderung der A^{I} -Position führt, gekoppelt mit einer nicht vollständigen Besetzung dieser Atom-Position. Die Ladungskompensation erfolgt durch eine zweite, trigonal-bipyramidal koordinierte Cobalt-Position. Diese „Störung“ der ursprünglichen Struktur zeigt sich in einer verzwilligten hexagonalen Struktur mit statistisch besetzten Lagen (NHC0–1) und einer weiteren Variante dieses Strukturtyps mit einer Überstruktur (NHC0–2), die nach ersten Untersuchungen eine geordnete Variante des ersten Typs darstellen sollte.

Die dritte Gruppe enthält die Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$, ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) und $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$. Diese Verbindungen wurden in Anwesenheit von Diaminen mit unterschiedlicher Topologie und zunehmendem sterischen Anspruch dargestellt. Alle drei Strukturtypen können ausgehend von einer Basis-Baugruppe (*secondary building unit*, SBU) beschrieben werden, die durch Verknüpfung zu dreidimensionalen, anionischen Metall-Borophosphat-Gerüsten führt. In $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) liegt ein anionisches Metall-Borophosphat Gerüst mit einem eindimensionalen Kanalsystem vor, während in den beiden isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Zn}$) die größeren Piperazinium-Ionen bereits zu einer Aufweitung des Gerüsts führen, die ein dreidimensionales Kanalsystem ermöglicht. Im Fall von $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}] \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$, das als *chirales* Metall-Borophosphat–Diamin-Hydrogenphosphat-Komposit aufgefaßt werden kann, weist der für sich ladungsneutrale Teil der Struktur mit der Summenformel $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)_3[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]$ ein entlang [001] verlaufendes eindimensionales Kanalsystem auf, in dem sich Stäbe aus einem ebenfalls für sich ladungsneutralen Diamin-Hydrogenphosphat $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{HPO}_4]$ befinden. Die Borophosphat-*sub*-Struktur stellt ein gemischt-verzweigtes, helicales Kettenanion ${}^1_{\infty}\{[\text{B}_6\text{P}_{12}\text{O}_{39}(\text{OH})_{12}]^{12-}\}$ dar. Die Kristallstruktur kann in einer alternativen topologi-

schen Beschreibung als eine Dekoration der NbO-Struktur ($6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2$ -Netz [111]) mit Basis-Baugruppen aufgefaßt werden, durch die ein dreidimensionales, sich durchdringendes Kanalsystem resultiert, das zusätzliche Kavitäten aufweist.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten im Fall der Metallo-Borophosphate, zusammen mit den in [54] und [55] beschriebenen isotypen Alkalimetall-Zinko-Borophosphaten, daß Zeolith-analoga Strukturen in der Kristallchemie der Borophosphate unter zu Hilfenahme von Metall-Ionen, die eine tetraedrische Koordination von Sauerstoff erlauben, existieren. Der *partielle* Einbau von tetraedrisch koordiniertem Cobalt sollte ein Hinweis sein, auch andere redox-aktive Metall-Ionen in derartige Strukturen einbauen zu können. Allerdings sollten die Synthesebedingungen, die zu Metallo-Borophosphaten führen, genauer untersucht werden. So könnten gezielt derartige Verbindungen, vor allem mit poröseren Gerüsten, dargestellt werden. Gleiches gilt nach wie vor für Gerüststrukturen, die trigonal-planar koordiniertes Bor enthalten.

Die strukturellen Informationen, die durch Metall-Borophosphate mit Diaminen als Templaten gewonnen wurden, könnten unter Ausnutzung der Kenntnis von Basis-Baugruppen zu einem tieferen Verständnis zwischen der Art des Templates und den möglichen resultierenden Gerüststrukturen — im Sinne einer Baukasten-Methode — führen.

Um mikroporöse Gerüste aus den hier vorgestellten neuen Ammonium-Formen und Diamin-haltigen Borophosphaten zu erhalten, sollte außerdem versucht werden durch thermische oder chemische Behandlung die sog. H^+ -Formen zu erhalten, die prinzipiell die Eigenschaften von Festkörpersäuren haben können.

Weiterhin sollte die Möglichkeit zur asymmetrischen Katalyse [176] mit Hilfe von *chiralen* Borophosphaten untersucht werden. Hier bieten sich zunächst die einzelnen Vertreter der Struktur-Familie $A^I_x M^{II}_y (H_2O)_2 [BP_2O_8] \cdot zH_2O$ ($A^I = Li, Na, K, Rb, Cs$; $M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$; $x = 0.35-1$, $y = 1-1.3$, $z = 0.2-1$) [54, 55, 96, 97] an, die durch ihre unterschiedlichen, z. T. redox-aktiven Metall-Zentren, aber auch durch weitere Modifizierungen derivatisiert, ein gewisses Potential für katalytische Anwendungen darstellen sollten. Da alle bisher bekannten *chiralen* Borophosphate aus *achiralen* Edukten hergestellt wurden, könnte der gezielte Einsatz von kostengünstigen *chiralen* Auxiliaren, wie Aminosäuren oder einfachen Amino-substituierte Monosacchariden, die Darstellung neuer poröser Borophosphate mit *chiralen* Kristallstrukturen ermöglichen.

7 Anhang

7.1 Allgemeine Angaben zur Röntgenstrukturanalyse

7.1.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Zur Kristallstrukturlösung und -verfeinerung aus Einkristalldaten wurde das Programmpaket SHELX 97-2 verwendet. Zur Lösung der Kristallstrukturen wurden direkte Vorzeichenbestimmungsmethoden (SHELXS 97-2 [P3]) eingesetzt, an die sich Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen anschlossen (SHELXL 97-2 [P4]). Als Richtwerte für die Qualität eines Strukturmodells gelten die Richtigkeitsfaktoren (R -Werte), die die Übereinstimmung der berechneten (F_c) mit den beobachteten (F_o) Strukturamplituden angeben, wobei der konventionelle R -Wert definiert ist als

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (7.1)$$

Der gewichtete Richtigkeitsfaktor $wR2$ bezieht sich auf die Intensitätswerte F^2

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (7.2)$$

wobei sich der Wichtungsfaktor aus

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP} \quad (7.3)$$

mit

$$P = \frac{2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)}{3} \quad (7.4)$$

ergibt. Gewichtet wird bezüglich der Standardabweichung $\sigma(F_o^2)$. Ein weiterer Richtwert für die Qualität einer Kristallstrukturverfeinerung stellt der „Gütefaktor“ oder „Goodness of fit“ (Goof) dar:

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (7.5)$$

mit n = Anzahl der Reflexe und p = Anzahl der verfeinerten Parameter. Bei einem richtigen Strukturmodell sollte S einen Wert um Eins annehmen.

7.1.2 Rietveld-Verfeinerung

Die Richtigkeitsfaktoren für die Profilanpassung während der Rietveld-Verfeinerungen werden definiert durch den Profilübereinstimmungsindex R_P (Pattern- R -Faktor)

$$R_P = \frac{\sum_i |I_{oi} - I_{ci}|}{\sum_i I_{oi}} \quad (7.6)$$

mit I_{oi} = gemessene Intensität am i -ten Meßpunkt I_{ci} = berechnete Intensität am i -ten Meßpunkt

und dem gewichteten Profilübereinstimmungsindex wR_P

$$wR_P = \frac{\sum_i w_i (|I_{oi} - I_{ci}|)^2}{\sum_i w_i (I_{oi})^2} \quad (7.7)$$

mit w_i = Gewichtung der Meßpunkte, errechnet aus der Fehler Fortpflanzung.

Weitere Gütekriterien für die Verfeinerung von Röntgenpulverdaten sind das reduzierte χ^2

$$\text{reduziertes } \chi^2 = \frac{\sum_i w_i (|I_{oi} - I_{ci}|)^2}{n - p} \quad (7.8)$$

und eine statistische Größe der Reihen-Korrelation in den Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Röntgenpulver-Diffraktogramm ($\Delta = I_o - I_c$), die sog. Durbin Watson Statistik

$$D_{dw} = \frac{\sum_{i=2}^N \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} - \frac{\Delta_{i-1}}{\sigma_{i-1}} \right)^2}{\sum_{i=2}^N \left(\frac{\Delta_i}{\sigma_i} \right)^2} \quad (7.9)$$

Wenn keine Reihen-Korrelationen für die Differenz der gemessenen und berechneten Intensitäten vorhanden sind, nimmt D_{wd} einen Wert von Zwei an.

7.2 Tabellarischer Anhang

7.2.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 7.2.1: Verwendete Edukte, Hersteller und Reinheitsgrad.

Verbindung	Hersteller	Reinheitsgrad
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	MERCK	reinst
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	MERCK	reinst
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$	ALDRICH	reinst
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	ALDRICH	reinst
MgCl_2	FLUKA	$\geq 98 \%$
MnCl_2	MERCK	$> 96 \%$
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MERCK	$\geq 99 \%$
NiCl_2	MERCK	$> 96 \%$
CoCl_2	MERCK	$> 96 \%$
CoO	ALFA	$> 96 \%$
ZnO	MERCK	$\geq 99 \%$
ZnCl_2	MERCK	$\geq 98 \%$
H_3BO_3	ROTH	$\geq 99.9 \%$
B_2O_3	ALFA	$\geq 99.9 \%$
H_3PO_4 (85 %ig)	MERCK	reinst
HCl (37 %ig)	MERCK	reinst
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	ROTH	reinst
BaSO_4	MERCK	für die Spektroskopie
KBr	MERCK	für die Spektroskopie

7.2.2 Atom-Lageparameter für $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn, Ni, Cu, Zn}$)

Die Isotypiebeziehung der Verbindungen $M^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn, Ni, Cu, Zn}$) mit $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ wurde durch Rietveld-Verfeinerungen überprüft. Die bei den Verfeinerungen erhaltenen Atom-Lageparameter sind in den vier folgenden Tabellen aufgelistet.

Tab. 7.2.2: $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Atomlageparameter aus der Rietveld-Verfeinerung. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}^\dagger
Mn	8 c	0.1637(11)	0.1848(8)	0.4065(5)	0.01
P1	8 c	0.4700(19)	0.2177(16)	0.4782(9)	0.01
P2	8 c	-0.1014(20)	0.6634(14)	0.2520(10)	0.01
P3	8 c	0.2858(19)	0.4279(14)	0.3633(9)	0.01
B1	8 c	0.492(8)	0.270(6)	0.349(4)	0.01
B2	8 c	0.139(8)	0.582(6)	0.290(4)	0.01
O1	8 c	-0.129(4)	-0.008(3)	0.5982(19)	0.015
O2	8 c	0.339(4)	0.165(3)	0.4730(15)	0.015
O3	8 c	-0.007(4)	-0.208(3)	0.5262(18)	0.015
O4	8 c	0.189(4)	0.363(3)	0.4041(19)	0.015
O5	8 c	0.385(4)	0.363(3)	0.3295(18)	0.015
O6	8 c	-0.080(4)	0.747(3)	0.2963(19)	0.015
O7	8 c	0.513(5)	-0.081(3)	0.7428(19)	0.015
O8	8 c	0.185(3)	0.469(3)	0.3101(20)	0.015
O9	8 c	0.563(3)	0.284(3)	0.6874(15)	0.015
O10	8 c	0.505(3)	0.266(3)	0.4179(19)	0.015
O11	8 c	-0.245(4)	0.624(2)	0.2590(20)	0.015
O12	8 c	0.583(4)	0.117(3)	0.4819(17)	0.015
O13	8 c	0.379(4)	0.170(3)	0.3435(16)	0.015
C1	8 c	0.344(7)	0.095(4)	0.6206(25)	0.02
C2	8 c	0.222(6)	0.024(4)	0.607(3)	0.02
N1	8 c	0.156(5)	0.004(3)	0.5572(22)	0.02
N2	8 c	0.357(5)	0.117(4)	0.6910(21)	0.02

$^\dagger U_{\text{iso}}$ wurden nicht verfeinert.

Tab. 7.2.3: Ni(C₂H₁₀N₂)[B₂P₃O₁₂(OH)]: Atomlageparameter aus der Rietveld-Verfeinerung. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}^{\dagger}
Ni	8 <i>c</i>	0.1809(6)	0.1926(5)	0.4053(3)	0.01
P1	8 <i>c</i>	0.4736(11)	0.2226(9)	0.4782(5)	0.01
P2	8 <i>c</i>	-0.0993(10)	0.6753(8)	0.2444(5)	0.01
P3	8 <i>c</i>	0.2820(12)	0.4326(9)	0.3650(5)	0.01
B1	8 <i>c</i>	0.465(4)	0.262(4)	0.3504(23)	0.01
B2	8 <i>c</i>	0.130(5)	0.593(3)	0.2824(20)	0.01
O1	8 <i>c</i>	-0.1403(22)	-0.0238(15)	0.5947(12)	0.015
O2	8 <i>c</i>	0.3419(24)	0.1816(17)	0.4818(9)	0.015
O3	8 <i>c</i>	-0.0127(20)	-0.2018(19)	0.5316(10)	0.015
O4	8 <i>c</i>	0.2031(20)	0.3686(15)	0.4118(10)	0.015
O5	8 <i>c</i>	0.3957(23)	0.3685(16)	0.3222(11)	0.015
O6	8 <i>c</i>	-0.0881(21)	0.7539(16)	0.3026(11)	0.015
O7	8 <i>c</i>	0.5147(22)	-0.0794(16)	0.7398(10)	0.015
O8	8 <i>c</i>	0.1774(24)	0.4824(15)	0.3152(11)	0.015
O9	8 <i>c</i>	0.5620(19)	0.2790(16)	0.6782(10)	0.015
O10	8 <i>c</i>	0.5189(20)	0.2793(16)	0.4141(12)	0.015
O11	8 <i>c</i>	-0.2452(21)	0.6279(14)	0.2609(12)	0.015
O12	8 <i>c</i>	0.5853(23)	0.1136(17)	0.4823(10)	0.015
O13	8 <i>c</i>	0.3621(23)	0.1699(17)	0.3419(10)	0.015
C1	8 <i>c</i>	0.322(4)	0.0909(24)	0.6173(16)	0.02
C2	8 <i>c</i>	0.236(4)	0.013(3)	0.6181(18)	0.02
N1	8 <i>c</i>	0.166(3)	-0.026(20)	0.5611(14)	0.02
N2	8 <i>c</i>	0.361(3)	0.1174(18)	0.6882(12)	0.02

[†] U_{iso} wurden nicht verfeinert.

Tab. 7.2.4: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Atomlageparameter aus der Rietveld-Verfeinerung. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}^\dagger
Cu	8 c	0.17959(4)	0.18568(3)	0.403196(18)	0.01
P1	8 c	0.47855(7)	0.22164(6)	0.47498(4)	0.01
P2	8 c	-0.10172(7)	0.66711(5)	0.24554(4)	0.01
P3	8 c	0.27888(9)	0.42975(6)	0.36221(4)	0.01
B1	8 c	0.46549(21)	0.26184(18)	0.34931(13)	0.01
B2	8 c	0.1386(3)	0.58755(17)	0.29469(12)	0.01
O1	8 c	-0.15153(15)	-0.02336(11)	0.59362(8)	0.015
O2	8 c	0.32723(17)	0.16929(11)	0.47576(6)	0.015
O3	8 c	0.00106(14)	-0.19408(13)	0.52406(7)	0.015
O4	8 c	0.20289(15)	0.34851(10)	0.40828(7)	0.015
O5	8 c	0.39141(17)	0.36547(11)	0.31712(7)	0.015
O6	8 c	-0.08795(14)	0.75741(11)	0.30418(7)	0.015
O7	8 c	0.50197(14)	-0.06602(12)	0.74124(8)	0.015
O8	8 c	0.16441(16)	0.48251(12)	0.31255(9)	0.015
O9	8 c	0.57719(13)	0.28130(11)	0.68158(6)	0.015
O10	8 c	0.51169(13)	0.27589(12)	0.40548(8)	0.015
O11	8 c	-0.24720(14)	0.62130(10)	0.25980(8)	0.015
O12	8 c	0.58409(16)	0.10942(11)	0.48412(8)	0.015
O13	8 c	0.38495(14)	0.16994(13)	0.34270(7)	0.015
C1	8 c	0.323(3)	0.0898(17)	0.6130(11)	0.02
C2	8 c	0.2211(24)	0.0041(16)	0.6169(10)	0.02
N1	8 c	0.1601(18)	0.0039(12)	0.5512(9)	0.02
N2	8 c	0.3584(18)	0.1193(11)	0.6860(8)	0.02

[†] U_{iso} wurde nicht verfeinert.

Tab. 7.2.5: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$: Atomlageparameter aus der Rietveld-Verfeinerung. Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle(n).

Atom	Lage	x	y	z	U_{iso}^\dagger
Zn	8 c	0.1754(4)	0.1880(3)	0.40692(20)	0.01
P1	8 c	0.4760(9)	0.2218(7)	0.4787(5)	0.01
P2	8 c	-0.1078(9)	0.6700(7)	0.2464(5)	0.01
P3	8 c	0.2836(10)	0.4315(7)	0.3652(4)	0.01
B1	8 c	0.477(4)	0.278(3)	0.3427(18)	0.01
B2	8 c	0.118(4)	0.584(3)	0.2877(19)	0.01
O1	8 c	-0.1366(18)	-0.0226(13)	0.5940(10)	0.015
O2	8 c	0.3377(21)	0.01763(14)	0.4829(7)	0.015
O3	8 c	-0.0050(17)	-0.1974(15)	0.5246(10)	0.015
O4	8 c	0.1977(18)	0.3679(12)	0.4102(9)	0.015
O5	8 c	0.3869(22)	0.3700(14)	0.3274(9)	0.015
O6	8 c	-0.0895(18)	0.7548(13)	0.3012(10)	0.015
O7	8 c	0.5079(20)	-0.0730(14)	0.7427(10)	0.015
O8	8 c	0.1725(20)	0.4804(14)	0.3090(9)	0.015
O9	8 c	0.5643(18)	0.2792(14)	0.6898(8)	0.015
O10	8 c	0.5170(17)	0.2819(14)	0.4161(10)	0.015
O11	8 c	-0.2554(18)	0.6281(12)	0.2588(9)	0.015
O12	8 c	0.5859(19)	0.1098(14)	0.4831(9)	0.015
O13	8 c	0.3813(20)	0.1689(15)	0.3443(9)	0.015
C1	8 c	0.329(3)	0.0965(22)	0.6170(14)	0.02
C2	8 c	0.228(3)	0.0078(22)	0.6125(15)	0.02
N1	8 c	0.167(3)	0.0036(17)	0.5533(12)	0.02
N2	8 c	0.357(3)	0.1154(16)	0.6880(10)	0.02

[†] U_{iso} wurde nicht verfeinert.

7.3 $F_o - F_c$ -Tabellen

Die $F_o - F_c$ -Tabellen aller in der vorliegenden Arbeit mit Röntgen-Einkristallmethoden aufgeklärten Kristallstrukturen sind im zweiten Band dieser Arbeit zusammengestellt und stehen im

Dekanat des Fachbereichs Chemie der
Technischen Universität Darmstadt
Petersenstraße 24
64289 Darmstadt

zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf: A First Approach to Borophosphate Structural Chemistry; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2930–2934.
- [2] H. S. van Klooster: Über das Verhalten der Metabor- und der Metaphosphorsäure in den Schmelzen ihrer Alkalisalze; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1911**, *69*, 122–134.
- [3] G. E. R. Schulze: Die Kristallstruktur von BPO_4 und BAsO_4 ; *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1934**, *24*, 215–240.
- [4] R. Kniep, G. Götzels, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli: Borophosphate – Eine vernachlässigte Verbindungsklasse: Die Kristallstrukturen von $\text{M}^{\text{II}}[\text{BPO}_5]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) und $\text{Ba}_3[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 791–793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 749–751.
- [5] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* Band 19 von *Borverbindungen*, Springer Heidelberg, New York Ergänzungswerk zur 8. Auflage **1975**.
- [6] G. J. Hutchings, I. D. Hudson, D. Bethell, D. C. Timms: Dehydration of 2-methylbutanal and methyl isopropyl ketone to isoprene using boron and aluminum phosphate catalysts; *J. Catal.* **1999**, *188*, 291–299.
- [7] S. Gao, J. B. Moffat: The Isomerization of 1-Butene on Stoichiometric and Non-stoichiometric Boron Phosphate: The Dependence of the Acidity on Stoichiometry; *J. Catal.* **1998**, *180*, 142–148.
- [8] J. X. Mi, S. Y. Mao, Z. H. Chen, Z. L. Huang, J. T. Zhao: Synthesis and Structures of new Borophosphates $(\text{B}_{1-x}\text{M}_x)\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) with Orthorhombic Low-Cristobalite Type; *Chin. Chem. Lett.* **1999**, *10*, 707–708.
- [9] G. Blasse, J. de Vries: Philips Electronic and Associated Industries Ltd., Patent GB 1197279 **1971**.
- [10] P. F. J. van den Boom, A. M. J. H. Seuter: N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Patent DE 2900989 **1979**.
- [11] A. Karthikeyani, R. Jagannathan: Eu^{2+} luminescence in *stillwellite*-type SrBPO_5 – a new potential X-ray storage phosphor; *J. Lumin.* **2000**, *86*, 79–85.
- [12] S. Stefanovich, B. Mill, V. Sigaev: Processing and Characterization of Ferro/Piezoelectrics in the Stillwellite Family; *Ferroelectrics* **1997**, *201*, 285–294.

- [13] K. Götzmann, K. Dorn, H.-D. Nägerl, R. Giskow: Chemische Fabrik Budenheim Rudolf A. Oetker, Patent DE 19507054 **1996**.
- [14] M. J. G. Jak, E. M. Kelder, J. Schoonman: Defect Structure of Li-Doped BPO₄: A Nanostructured Ceramic Electrolyte for Li-Ion Batteries; *J. Solid State Chem.* **1999**, *142*, 74–79.
- [15] J. Y. Lee, Y. Xiao, Z. Liu: Amorphous Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅ and Sn₂BPO₆ anodes for lithium ion batteries; *Solid State Ionics* **2000**, *133*, 25–35.
- [16] 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. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146–1147.
- [17] 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.
- [18] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt: Durch Redox-Molekularsiebe vermittelte oxidative Umwandlungen organischer Verbindungen; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1190–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144–1163.
- [19] J. M. Thomas: Design, Synthese und In-situ-Charakterisierung neuer Feststoffkatalysatoren; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3800–3843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3588–3628.
- [20] X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky: Large-Cage Zeolite Structures with Multidimensional 12-Ring Channels; *Science* **1997**, *278*, 2080–2085.
- [21] 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.
- [22] T. E. Gier, P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky: Synthesis and organization of zeolite-like materials with three-dimensional helical pores; *Nature* **1998**, *395*, 154–157.
- [23] A. M. Chippindale, A. R. Cowley: Heteroatom-substituted microporous gallium phosphates; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 271–279.
- [24] T. Loiseau, G. Ferey: Synthesis and crystal structure of ULM-16, a new open-framework fluorinated gallium phosphate with 16-ring channels: Ga₄(PO₄)₄F₂ · 1.5NC₆H₁₄ · 0.5H₂O · 0.5H₃O; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1073–1074.
- [25] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder: A molecular sieve with eighteen-membered rings; *Nature* **1988**, *331*, 698–699.
- [26] 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.

- [27] T. E. Gier, G. D. Stucky: Low-temperature synthesis of hydrated zinco(beryllo)-phosphate and arsenate molecular sieves; *Nature* **1991**, *349*, 508–510.
- [28] N. Guillou, Q. Gao, M. Nogues, R. E. Morris, M. Hervieu, G. Férey, A. K. Cheetham: Zeolitic and magnetic properties of a 24-membered ring porous nickel(II)phosphate, VSB-1; *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie II c* **1999**, *t. 2*, 387–392.
- [29] V. Soghomonian, Q. Chan, R. C. Haushalter, J. Zubieta, C. J. O'Connor: An Inorganic Double Helix: Hydrothermal Synthesis, Structure, and Magnetism of Chiral $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *Science* **1993**, *259*, 1596–1599.
- [30] R. C. Haushalter, K. G. Strohmaier, F. W. Lai: Structure of a Three-Dimensional, Microporous Molybdenum Phosphate with Large Cavities; *Science* **1989**, *246*, 1289–1291.
- [31] G.-Y. Yang, S. C. Sevov: Zinc Phosphate with Giant Pores of 24 Tetrahedra; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8389–8390.
- [32] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau: Open-Framework Inorganic Materials; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1999**, *38*, 3268–3292.
- [33] K.-H. Lii, Y.-F. Huang, V. Zima, C.-Y. Huang, H.-M. Lin, Y.-C. Jiang, F.-L. Liao, S.-L. Wang: Syntheses and Structures of Organically Templated Iron Phosphates; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2599–2609.
- [34] R. A. Van Nordstrand, D. S. Santilli, S. I. Zones: *Molecular Sieves* Vol. 1, Aluminum- and Boron- Containing SSZ-24: Inverse Shape Selectivity in the AFI Structure, p. 373–383, Van Nostrand Reinhold New York **1992**.
- [35] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari: Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, p. 40–48 Philadelphia Heyden **1980**.
- [36] G. Coudurier, J. C. Védrine: Catalytic and acidic properties of boron pentasil zeolites; *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1389–1396.
- [37] R. Szostak: *Handbook of Molecular Sieves—Structures, Synthesis, and Properties*, Van Nostrand Reinhold New York **1992**.
- [38] P. Becker: Borate Materials in Nonlinear Optics; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 979–992.
- [39] D. A. Keszler: Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 155–162.
- [40] Y. Shi, J. Liang, H. Zhang, Q. Liu, X. Chen, J. Yang, W. Zhuang, G. Rao: Crystal Structure and Thermal Decomposition Studies of Barium Borophosphate, BaBPO₅; *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 43–51.

- [41] C. Hauf: *Borophosphate der Alkalimetalle: Intermediäre Phasen in den Systemen $M_2O-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$* , Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt **1997**.
- [42] J.-T. Zhao: persönliche Mitteilung.
- [43] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons New York **1974**.
- [44] P. K. S. Gupta, G. H. Swihart, C. B. Slawson: The crystal structure of lüneburgite, $Mg_3(H_2O)_6[B_2(OH)_6(PO_4)_2]$; *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1400–1407.
- [45] P. B. Moore, S. Ghose: A Novel Face-Sharing Octahedral Trimer in the Crystal Structure of Seamanite; *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1527–1538.
- [46] H. Bauer: Über eine Reihe isotyper Erdalkaliboratphosphate und -arsenate vom Typus $2MeO \cdot X_2O_5 \cdot B_2O_3$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 183–190.
- [47] H. Bauer: Die Verbindungen $2BaO \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$ und $2BaO \cdot As_2O_5 \cdot B_2O_3$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 225–229.
- [48] 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.
- [49] P. Tarte, U. de Wispelaere-Schröder: Synthèse et caractérisation d'un borophosphate et d'un boroarsenate de plomb, $PbBPO_5$ et $PbBAsO_5$; *C. R. Acad. Sc. Paris Serie II* **1982**, *t. 295*, 351–354.
- [50] F. Liebertz, S. Stähr: Zur Existenz und Einkristallzüchtung von Zn_3BPO_7 und Mg_3BPO_7 ; *Z. Kristallogr.* **1982**, *160*, 135–137.
- [51] K. Bluhm, C. H. Park: Die Synthese und Kristallstruktur des Borat-Phosphats $\alpha-Zn_3(BO_3)(PO_4)$; *Z. Naturforsch.* **1997**, *52 b*, 102–106.
- [52] C. H. Park, K. Bluhm: Synthese und Kristallstruktur von Triblei-Diphosphato-Borat-Phosphat, ein Verbindung mit einem $\frac{1}{\infty}[(PO_4)_2BPO_4]^{6-}$ -Anion; *Z. Naturforsch.* **1995**, *50 b*, 1617–1622.
- [53] 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**, *52 b*, 1432–1435.
- [54] I. Boy: *Zur Kristallchemie intermediärer Phasen der Systeme $M_2O/MO/M_2O_3-B_2O_3-P_2O_5-H_2O$* Dissertation, Technische Universität Darmstadt **1999**.
- [55] H. Engelhardt: *Darstellung und Strukturchemie von quarternären Borophosphaten der schweren Alkalimetalle (Rb, Cs)* Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2000**.
- [56] S. C. Sevov: Synthese und Struktur von $CoB_2P_3O_{12}(OH) \cdot C_2H_{10}N_2$; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2814–2816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2630–2632.

- [57] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubieta: Three-Dimensional Organic/Inorganic Composite Materials: Hydrothermal Synthesis and Structure Characterization of the Open-Framework Oxovanadium Borophosphate $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[(\text{VO})_5(\text{H}_2\text{O})\{\text{O}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\text{H}\}_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2694–2696.
- [58] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubieta: The first oxometallate borophosphate polyanion: hydrothermal synthesis and structure of $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{Na}(\text{VO})_{10}\{\text{O}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\text{H}\}_5] \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}$; *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 4–6.
- [59] 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.
- [60] R. P. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson: Templatgesteuerte Synthese von Vanadiumborophosphatcluster-Anionen; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2063–2066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1937–1940.
- [61] Y. Shi, J. Liang, H. Zhang, Q. Liu, Y. Zou, W. Pang: Synthesis and structures of two new 12-member ring crown-shaped oxovanadium borophosphates; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2019–2220.
- [62] J. Do, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson: Influence of Hydrogen Bonding on the Assembly of Six-Membered Vanadium Borophosphate Cluster Anions: Synthesis and Structures of $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_6[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)_6[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{NH}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2)_{4.5}[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_5]_2[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4305–4310.
- [63] R. P. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson: The Vanadium(V) Borophosphate $(\text{NH}_4)_5[\text{V}_3\text{BP}_3\text{O}_{19}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4179–4181.
- [64] R. P. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson: Synthesis and Characterization of the Layered Vanadium Borophosphate (Imidazolium) $_{3.8}(\text{H}_3\text{O})_{1.2}[(\text{VO})_4(\text{BO})_2(\text{PO}_4)_5] \cdot 0.3\text{H}_3\text{O}$; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3320–3324.
- [65] J. Do, L.-M. Zheng, R. P. Bontchev, A. J. Jacobson: Synthesis, structure and magnetic properties of $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_3)_8[\text{V}_2\text{P}_2\text{BO}_{12}]_6 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 343–351.
- [66] Y. Zhao, Z. Shi, S. Ding, N. Bai, W. Liu, Y. Zou, G. Zhu, P. Zhang, Z. Mai, W. Pang: Synthesis and Structure of 12-Member Ring Crown-Shaped Oxovanadium Borophosphate Polyanions: $[\text{H}_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3]_4\text{H}[\text{M}(\text{VO})_{12}\{\text{O}_3\text{POB}(\text{O})_2\text{OPO}_3\}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$); *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2550–2556.

- [67] C. L. Christ, J. R. Clark: A Crystal-Chemical Classification of Borate Structures with Emphasis on Hydrated Borates; *Phys. Chem. Minerals* **1977**, *2*, 1291–1297.
- [68] J. B. Farmer: Metal Borates; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 187–237.
- [69] G. Heller: A Survey of Structural Types of Borates and Polyborates; *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 39–98.
- [70] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Amsterdam, London, New York **1974**.
- [71] A. Durif: *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*, Plenum Press New York **1995**.
- [72] F. Liebau: *Structural Chemistry of Silicates*, Springer Berlin **1985**.
- [73] R. H. Wentorf, J. D. Mackenzie, W. L. Roth: New high pressure modifications of BPO_4 and BAsO_4 ; *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 79.
- [74] A. Yilmaz, X. Bu, M. Kizilyalli, R. Kniep, G. D. Stucky: Cobalt Borate Phosphate, $\text{Co}_3[\text{BPO}_7]$, Synthesis and Characterization; *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 281–285.
- [75] Y. Shi, J. Liang, Y. Guo, J. Yang, W. Zhuang, R. Guanghai: Phase relations in the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5$; *J. Alloys Comp.* **1996**, *242*, 118–121.
- [76] Y. Shi, J. Liang, H. Zhang, J. Yang, W. Zhuang, R. Guanghai: X-Ray Powder Diffraction and Vibrational Spectra Studies of Rare Earth Borophosphates, $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$); *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 45–52.
- [77] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova, B. F. Dzhurinski, L. Z. Gokham: Synthesis and Structure of mixed Rare Earth Borophosphates, $\text{Ln}_7\text{O}_6(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La--Dy}$); *Inorg. Mater.* **1984**, *20*, 919–923.
- [78] R. P. Bontchev, S. C. Sevov: $\text{Co}_5\text{BP}_3\text{O}_{13}$: The First Borophosphate with Planar BO_3 Groups Connected to PO_4 Tetrahedra; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6910–6911.
- [79] I. Boy, C. Cordier, B. Eisenmann, R. Kniep: Oligomere Tetraeder-Anionen in Borophosphaten: Darstellung und Kristallstrukturen von $\text{NaFe}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$ und $\text{K}_2\text{Fe}_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2]$; *Z. Naturforsch.* **1998**, *53 b*, 165–170.
- [80] D. Koch, R. Kniep: Crystal structure of sodium aluminum (monohydrogenmonophosphate-dihydrogenmonoborate-monophosphate), $\text{NaAl}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$; *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 441–442.
- [81] Y.-X. Huang, S.-Y. Mao, J.-X. Mi, Z.-B. Wei, J.-T. Zhao, R. Kniep: Crystal structure of sodium gallium [monohydrogenmonophosphate-dihydrogenmonoborate-monophosphate], $\text{NaGa}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]$; *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 15–16.

- [82] 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.
- [83] H. Engelhardt, H. Borrmann, W. Schnelle, R. Kniep: Das erste Vanadium(III)-Borophosphat: Darstellung und Kristallstruktur von $\text{CsV}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_4]$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 443–444.
- [84] I. Boy, C. Cordier, R. Kniep: Crystal structure of tetrasodium tricopper(II) diboro-diphosphate-bis(monohydrogenphosphate) bis(monophosphate), $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{HPO}_4$; *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, *213*, 29–30.
- [85] J.-X. Mi, J.-T. Zhao, S.-Y. Mao, Y.-X. Huang, H. Engelhardt, R. Kniep: Crystal structure of dichromium monoborotriphosphate, $\text{Cr}_2[\text{BP}_3\text{O}_{12}]$; *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 201–202.
- [86] I. Boy, G. Schäfer, R. Kniep: $(\text{Ni}_{3-x}\text{Mg}_x)[\text{B}_3\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 1.5$): A Novel Borophosphate-Hydrate Containing Isolated Six-Membered Rings of Tetrahedra; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 139–143.
- [87] I. Boy, C. Cordier, R. Kniep: Oligomere Tetraeder-Anionen in Borophosphaten: Sechseringe mit offenen und cyclischen Phosphat-Verzweigungen in der Kristallstruktur von $\text{K}_6\text{Cu}_2[\text{B}_4\text{P}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_6]$; *Z. Naturforsch.* **1998**, *53 b*, 1440–1444.
- [88] C. Hauf, R. Kniep: Crystal structure of lithium *catena*-[monoboro-monodihydrogen-diborate-mono-hydrogenphosphate], $\text{Li}[\text{B}_3\text{PO}_6(\text{OH})_3]$; *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, *212*, 313–314.
- [89] C. Hauf, R. Kniep: Crystal structure of diammonium *catena*-monoboro-monodihydrogen-diborate monophosphate, $(\text{NH}_4)_2[\text{B}_3\text{PO}_7(\text{OH})_2]$; *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 705–706.
- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] I. Boy, C. Hauf, R. Kniep: $\text{Fe}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_5]$: Ein neues Borophosphat mit unverzweigten Vierer-Einfach Tetraederketten; *Z. Naturforsch.* **1998**, *53 b*, 631–633.
- [93] 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.
- [94] H. Engelhardt, R. Kniep: Crystal structure of caesium iron(III) *catena*-[monohydrogenmonoborate-bis(monophosphate)], $\text{CsFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$; *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, *214*, 443–444.

- [95] H. Engelhardt, H. Borrmann, R. Kniep: Crystal structure of rubidium vanadium(III) *catena*-[monohydrogenmonoborate-bis(monophosphate)], $\text{RbV}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$; *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 203–204.
- [96] R. Kniep, H. G. Will, I. Boy, C. Röhr: 6_1 -Helices aus Tetradernbändern $\frac{1}{\infty}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$: $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.
- [97] I. Boy, F. Stowasser, G. Schäfer, R. Kniep: $\text{NaZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$: A Novel Open-Framework Borophosphate and its Reversible Dehydration to Microporous Sodium Zincoborophosphate $\text{Na}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ with CZP Topology; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 834–839.
- [98] I. Boy, R. Kniep: Crystal structure of lithium zinc diaqua *catena*-[monoboro-diphosphate]-monohydrate, $\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$; *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 9–10.
- [99] I. Boy, G. Schäfer, R. Kniep: Crystal structure of sodium iron(II) diaqua *catena*-[monoboro-diphosphate]-monohydrate, $\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, and of potassium iron(II) diaqua *catena*-[monoboro-diphosphate]-hemihydrate, $\text{KFe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; *Z. Kristallogr. NCS* **2001**, *216*, 13–14.
- [100] I. Boy, R. Kniep: $\text{K}[\text{B}_6\text{PO}_{10}(\text{OH})_4]$: Ein Borophosphat mit gestreckten Bändern aus Tetraeder-Vierer-Ringen und offen-zyklischen Verzweigungen über planare $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ -Gruppen; *Z. Naturforsch.* **1999**, *54 b*, 895–898.
- [101] H. Engelhardt, W. Schnelle, R. Kniep: $\text{Rb}_2\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$: Ein Borophosphat mit $\frac{2}{\infty}$ -Tetraeder-Anionenteilstruktur und Oktaeder-Trimeren $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1380–1386.
- [102] R. Kniep, H. Engelhardt: $\text{Na}_{1.89}\text{Ag}_{0.11}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ und $\text{Na}_2[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]$ – Isotype Borophosphate mit Tetraeder-Schichtpaketen; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1291–1297.
- [103] R. Kniep, G. Schäfer, H. Engelhardt, I. Boy: $\text{K}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ und $\text{A}[\text{ZnBP}_2\text{O}_8]$ ($\text{A} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$): Zinkoborophosphate als neue Klasse von Verbindungen mit Tetraeder-Gerüststrukturen; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3641–3644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3641–3644.
- [104] R. Kniep: Orthophosphate im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 520–529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 525–534.
- [105] A. Rabenau: Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *24*, 1026–1040.
- [106] R. E. Morris, S. J. Weigel: The synthesis of molecular sieves from non-aqueous solvents; *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 309–317.

- [107] H. M. Rietveld: A Profile Refinement Method of Nuclear and Magnetic Structures; *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65–71.
- [108] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi: Rietveld refinement guidelines; *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 36–50.
- [109] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings: Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 ; *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 79–83.
- [110] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher: *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier London 4th edition. **1996**; update: C. Baerlocher, L. B. McCusker. <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [111] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford 5th edition. **1984**.
- [112] C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj: Building Open-Framework Metal Phosphates from Amin Phosphates and Monomeric Four-Membered Ring Phosphate; *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 302–321.
- [113] Q. Gao, A. M. Chippindale, A. R. Cowley, J. Chen, R. Xu: The Synthesis and Characterisation of a Two-Dimensional Cobalt-Zinc Phosphate $\text{NH}_4[\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]$ ($x \approx 0.12$); *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9940–9942.
- [114] D. R. Peacor: High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion; *Z. Kristallogr.* **1973**, *138*, 274–298.
- [115] H. Lueken: *Magnetochemie*, Teubner **1999**.
- [116] K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons New York 5th edition **1997**.
- [117] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas: Ein neues Cobaltphosphat mit Hohlraumstruktur und tetraedrisch koordinierten Co^{II} -Zentren: $\text{CoPO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667–668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 525–534.
- [118] A. Verberckmoes, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt: Spectroscopy and coordination chemistry of cobalt molecular sieves; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *22*, 165–178.
- [119] A. B. P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, No. 33 in Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Elsevier Amsterdam 2nd edition **1984**.
- [120] B. E. Robertson, C. Calvo: The Crystal Structure of $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 120–133.

- [121] A. Kishioka, K. Itatani, M. Kinoshita: Phase Change during Heating of Ammonium Zinc Phosphate Prepared by Homogenous Precipitation Method; *J. Ceram. Assoc. Jpn.* **1985**, *93*, 606–611.
- [122] 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.
- [123] H. D. Megaw, C. J. E. Kempster, 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.
- [124] P. Lightfoot, A. K. Cheetham: The Synthesis and Structure of Heptacobalt Tetraakis(hydrogenphosphate) Bis(phosphate); *Acta Crystallogr.* **1988**, *C 44*, 1331–1334.
- [125] J. L. Pizarro, G. Villeneuve, P. Hagemuller, A. Le Bail: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of $\text{Co}_3(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2$ Related to the Mineral Lazulite; *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 273–285.
- [126] R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick: Refinement of Twinned Structures with SHELXL97; *Acta Crystallogr.* **1998**, *B 54*, 443–449.
- [127] T. O. Yeates: Simple Statistics for Intensity Data from Twinned Specimens; *Acta Crystallogr.* **1988**, *A 44*, 142–144.
- [128] D. Britton: Estimation of twinning parameter for twins with exactly superimposed reciprocal lattices; *Acta Crystallogr.* **1972**, *A 28*, 296–297.
- [129] H. D. Flack: On Enantiomorph-Polarity Estimation; *Acta Crystallogr.* **1983**, *A 39*, 876–881.
- [130] H. D. Flack, G. Bernardinelli: Reporting and evaluating absolute-structure and absolute-configuration determinations; *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1143–1148.
- [131] S.-Y. Mao, Y.-X. Huang, Z.-B. Wei, J.-X. Mi, Z.-L. Huang, J.-T. Zhao: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of Tetrasodium Tricobalt(II)-bis-Phosphate-bis-Hydrogenophosphate Octahydrate, $\text{Na}_4\text{Co}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, with a New Structure Type; *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 292–297.
- [132] J. B. Anderson, E. Kostiner, M. C. Miller, J. R. Rea: The Crystal Structure of Cobalt Orthophosphate $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$; *J. Solid State Chem.* **1975**, *14*, 372–377.
- [133] N. Krishnamachari, C. Calvo: The Crystal Structure of Cobalt Diphosphate; *Acta Crystallogr.* **1972**, *B 28*, 2883–2885.
- [134] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat: A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Difference; *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 892–900.

- [135] R. D. Shannon: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; *Acta Crystallogr.* **1976**, *A* *32*, 751–767.
- [136] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Stuttgart 4. Auflage **1991**.
- [137] T. Stefandis, A. G. Nord: Structural Studies of Thortveitite-Like Dimanganese Diphosphate, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; *Acta Crystallogr.* **1984**, *C* *40*, 1995–1999.
- [138] D. Riou, T. Loiseau, G. Ferey: Structure Determination of a Monohydrated Piperazinium Hydrogenphosphate; *Acta Crystallogr.* **1993**, *C* *49*, 1237–1238.
- [139] A. Riou, Y. Cudennec, Y. Gerault: Structure cristalline d'un nouveau phosphate de zinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *Rev. Chim. Mineral.* **1986**, *23*, 810–818.
- [140] M. Schindler, F. C. Hawthorne, W. H. Baur: Metastructures: homeomorphismus between complex inorganic structures and three-dimensional nets. *Acta Crystallogr.* **1999**, *B* *55*, 811–829.
- [141] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi: SECTION 1: TUTORIAL – Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles; *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3–20.
- [142] A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel: The crystal structure of niobium monoxide; *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 843.
- [143] K. Fischer: The Crystal Structure Determination of the Zeolite Gismondite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 664–672.
- [144] G. Artioli, R. Rinaldi, Å. Kvik, J. V. Smith: Neutron diffraction structure refinement of the zeolite gismondine at 15 K; *Zeolites* **1986**, *6*, 361–366.
- [145] M. W. Phillips, P. H. Ribbe: The Structures of Monoclinic Potassium-Rich Feldspar; *Am. Mineral.* **1973**, *58*, 263–270.
- [146] J. V. Smith: Topochemistry of Zeolites and Related Materials. 1. Topology and Geometry; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149–182.
- [147] A. Alberti, G. Vezzalini: The Crystal Structure of Amicite, a Zeolite; *Acta Crystallogr.* **1979**, *B* *35*, 2866–2869.
- [148] G. Artioli, M. Marchi: On the space group of garronite; *Powder Diffrac.* **1999**, *14*, 190–194.
- [149] L. B. McCusker, C. Baerlocher, R. Nawaz: Rietveld refinement of the crystal structure of the new zeolite mineral gobbinsite; *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 281–289.
- [150] C. Baerlocher, W. M. Meier: Synthese und Kristallstruktur von Tetramethylammonium-Gismondin; *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1285–1293.

- [151] C. Baerlocher, W. M. Meier: The crystal structure of synthetic zeolite Na-P1, an isotype of gismondine; *Z. Kristallogr.* **1972**, *135*, 339–354.
- [152] B. R. Albert, A. K. Cheetham, J. A. Stuart, C. J. Adams: Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *21*, 133–142.
- [153] S. Hansen, U. Hakansson, L. Fläth: Structure of Synthetic Zeolite Na-P2; *Acta Crystallogr.* **1990**, *C 46*, 1361–1362.
- [154] R. M. Barrer, B. M. Munday: Cation Exchange Reactions of Zeolite Na-P; *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2909–2914.
- [155] H.-M. Yuan, J.-S. Chen, G.-S. Zhu, J.-Y. Li, J.-H. Yu, G.-D. Yang, R.-R. Xu: The First Organo Templated Cobalt Phosphate with a Zeolite Topology; *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1476–1479.
- [156] J. J. Pluth, J. V. Smith, J. M. Bennett: Magnesium Aluminophosphate with Encapsulated Di-*n*-propylamine: Gismondine Structure, Charge-Coupling between Framework Mg and Ammonium Ion, and Molecular Disorder; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1692–1698.
- [157] A. R. Cowley, A. M. Chippindale: Synthesis and characterization of $[C_4NH_{10}]^+[CoGaP_2O_8]^-$, a CoGaPO analogue of the zeolite gismondine; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 673–674.
- [158] A. M. Chippindale, A. R. Cowley, K. J. Peacock: Synthesis and characterisation of $[TH][ZnGaP_2O_8]$ (T = CN_3H_5 and C_4NH_9); two microporous zinc-gallium phosphates with the gismondine structure; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *24*, 133–141.
- [159] N. Z. Logar, M. Mrak, V. Kaučič, A. Golobič: Syntheses and Structures of Two Ammonium Zinc Gallophosphates: Analcime and Paracelsian analogs; *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 480–486.
- [160] H. Bärnighausen: Group-Subgroup Relations Between Space Groups: A Useful Tool in Crystal Chemistry; *Match* **1980**, *9*, 139–175.
- [161] P. E. Mackie, R. A. Young: Monoclinic Hydroxyapatite; *Science* **1973**, *180*, 1055–1057.
- [162] N. Z. Logar, N. Rajič, V. Kaučič, L. Golič: A Novel Open-Framework Sodium Zincophosphate with Isomorphous Cobalt(II) Substitution; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1681–1682.
- [163] N. Rajič, N. Z. Logar, V. Kaučič: A novel open framework zincophosphate: Synthesis and characterization; *Zeolites* **1995**, *15*, 672–678.

- [164] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard: $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, an Open-Framework Sodium Zincophosphate with a New Chiral Tetrahedral Framework Topology; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 145–151.
- [165] M. E. Davis, R. F. Lobo: Zeolite and Molecular Sieve Synthesis; *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [166] A. I. Kitaigorodsky: *Molecular Crystals and Molecules*, Vol. 29 in Physical Chemistry, Ed.: E. M. Loebel Academic Press, New York, London, **1973**.
- [167] L. Pauling: The Structure of Sodalite and Helvite; *Z. Kristallogr.* **1930**, *74*, 213–225.
- [168] M. Schindler, W. Joswig, W. H. Baur: The Na/V/P/N(C₂H₅)₃/H₂O System at 473 K and the New Open Framework Structure of the Vanadium Phosphate Phase $\text{Na}_v[(\text{V}_{4-w}^{4+}\text{V}_{1+w}^{5+})\text{O}_9](\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{PO}_4)_x \cdot (\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (with $v = 2.8$ to 4.0 , $w = -0.1$ to 1.1 , $x = 0$ to 0.2 , $y = 0$ to 2.1 , and $z = 7$ to 10); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 45–54.
- [169] P. B. Moore, J. Shen: An X-ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate; *Nature* **1983**, *306*, 356–358.
- [170] S. Oliver, A. Kuperman, G. A. Ozin: Ein neues Modell für die Bildung von Alumophosphaten: Umwandlung eines linearen Kettenalumophosphates in Ketten-, Schicht- und Gerüststrukturen; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 48–62. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 46–62.
- [171] C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj: Exploration of a Simple Universal Route to the Myriad of Open-Framework Metal Phosphates; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2810–2817.
- [172] G. Férey: The new microporous compounds and their design; *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II c* **1998**, *t. 1*, 1–13.
- [173] G. Férey: Building Units Design and Scale Chemistry; *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 37–48.
- [174] R. J. Francis, D. O'Hare: The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3133–3148.
- [175] A. J. Desai, V. I. Kovalchuk, E. A. Lombardo, J. L. d'Itri: CoZSM-5: Why This Catalyst Selectively Reduces NO_x with Methane; *J. Catal.* **1999**, *184*, 396–405.
- [176] T. Bein: Asymmetric catalysis on solids; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 85–96.

Verwendete Programmsysteme

- [P1] Stoe Win XPOW, Visual XPOW Software Package for STOE Powder Diffraction System, Version 1.06, *Stoe & Cie* GmbH, Darmstadt **1999**.
- [P2] P. McArdle, ABSEN—a computer program for listing systematic absences and space-group determinations, University College Galway, Ireland **1996**.
- [P3] G. M. Sheldrick, SHELXS–97/2, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen **1997**.
- [P4] G. M. Sheldrick, SHELXL–97/2, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**.
- [P5] A. L. Speck, PLATON—A Multipurpose Crystallographic Tool, Version 201198 **1998**.
- [P6] K. Brandenburg, M. Berndt, DIAMOND—Visual Crystal Structure Information System (Version 2.1), Crystal Impact GbR, Bonn **1996–1998**.
- [P7] L. Finger, M. Kröker, DRAWxtl—A program to make ball and stick or polyhedral crystal structure drawings **1997**.
- [P8] C. J. Cason, POV-Ray 3.1 a, Raytracing Tool, **1998**.
- [P9] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, GSAS—General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory **1985–1994**.
- [P10] T. O. Yeates, The Merohedral Crystal Twinning Server, <http://www.doe-mpi.ucla.edu/Services/Twinning>.
- [P11] V. Kahlenberg, T. Messner, TWIN 3.0—program for testing on twinning by merohedry, Universität Bremen **2000**.
- [P12] L. J. Farrugia, MAPVIEW—WinGX 1.63.01 System Program, Universität Glasgow **2000**.

Lebenslauf

Gerd Schäfer geb. am 11.11.1971 in Bensheim

Schulbildung

Sept. 1978 – Juni 1982 Grundschule Hambach
Aug. 1982 – Juni 1991 Starkenburg-Gymnasium Heppenheim
Juni 1991 Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

Aug. 1991 – Okt. 1992 Kreiskrankenhaus Heppenheim

Berufsausbildung

Okt. 1992 – Feb. 1997 Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Okt. 1994 Diplom-Vorprüfung
Mai 1997 Diplom-Hauptprüfung
Juni 1997 – Dez. 1997 Diplomarbeit an der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Kniep
Dez. 1997 Diplom (Dipl.-Ing.)
Jan. 1998 Beginn der Dissertation am Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Kniep
Jan. 1998 – Juni 1998 Wissenschaftliche Hilfskraft am Eduard-Zintl-Institut der Technische Universität Darmstadt
Sept. 1998 Wechsel an das neu gegründete Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe (MPI CPfS) in Dresden
Sept. 1998 – Juni 2001 Fortführung der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation und Mitarbeit am Aufbau des Forschungsbereichs Anorganische Chemie am MPI-CPfS in Dresden
Juli 1998 – Juni 2001 Doktoranden-Stipendium der Max-Planck-Gesellschaft
Feb. 1999 Dr. Anton Keller Preis der Technischen Universität Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dresden, 26.04.2001

(Gerd Schäfer)

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dresden, 26.04.2001

(Gerd Schäfer)