

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Dreieringe
in molekularionischen Imidophosphaten und
kondensierten Oxonitridophosphaten mit NPO-
Zeolithstruktur

Sascha Correll

aus
München

2006

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. W. Schnick betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 13.02.2006

Dissertation eingereicht am 13.02.2006

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Schnick

2. Gutachter Prof. Dr. Dirk Johrendt

Mündliche Prüfung am 28.03.2006

*Order is never observed;
it is disorder that attracts attention because it is awkward and intrusive.*

Eliphas Levi

Dank

Ich bedanke mich bei...

...Prof. Dr. W. Schnick für die freundliche Überlassung des interessanten Themas, die gewährte Freiheit bei der Ausrichtung der Forschung, die stete Diskussionsbereitschaft, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, und die Möglichkeit, meine Zuneigung zu Röntgen-Pulverdiffraktometern entdecken zu dürfen.

...Prof. Dr. Dirk Johrendt für die Übernahme des Korreferats.

...Prof. Dr. Norbert Stock für die Einführung in das Thema, die wertvollen Tipps dazu, die übergelassenen Felder auf dem Gebiet der PON-Chemie, die ich noch beackern durfte, und seine gute Laune.

...Dr. Oliver Oeckler für die entscheidenden Einkristallmessungen und Unterstützung bei deren Auswertung, ohne die gewisse Unordnungen und Diffusitäten im Sande verlaufen wären, und natürlich für den steten freundschaftlichen Kontakt seit Beginn des ersten Semesters.

...Dr. Elisabeth Irran für die Einführung in die Strukturanalyse aus Pulverdaten, das stets offene Ohr für kristallographische Probleme, und die sehr gute Kooperation bei der Betreuung der Pulverdiffraktometer.

...Dr. Klaus Köllisch und Dr. Henning Höpfe für die Sammlung der Einkristalldaten, die lockere, humorvolle Art und das Vertrauen in gewisse Schuhschachteln.

...meinen Laborkollegen Prof. Dr. Kai Landskron, Dr. Gerhard Nuspl, Friedrich Karau, Jan Sehnert, Uli Baisch und Rebecca Römer, die es über die Jahre hinweg geschafft haben, aus dem Labor D2.110 ein rosa Wattebausch-Labor zu machen.

...Kai Landskron zudem – wie auch bei Dr. Sabine Schmid – für die Durchführung von TG-Messungen.

...Friedrich Karau zudem für hilfreiche fachbezogene Diskussionen und den gewissen Nervenkitzel, wenn man das Labor betrat.

...Uli Baisch zudem für IR- und Raman-Messungen, die gute Stimmung, die Badminton-Matches, die zahlreichen freundschaftlichen Diskussionen über Chemie und andere zwischenmenschliche Angelegenheiten und seine stete Hilfsbereitschaft.

...Rebecca Römer zudem – wie auch bei Stefan Sedlmaier – für die tatkräftige Unterstützung bei der Forschung im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums bzw. der Bachelor-Arbeit.

...Dr. Stefan Rannabauer, Dr. Stephan Roth, Wolfgang Wünschheim und Dr. Holger Emme für die Instandhaltung der Rechnerinfrastruktur und die Hilfe bei Computerproblemen jeder Art.

...Prof. Dr. Jürgen Senker für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, die Unterstützung bei ihrer Auswertung, und für eine ganz andere Betrachtungsweise von Mineralien und Kristallen.

...Dr. Alexandra Lieb für Messungen am ungestoerten Vierkreisdiffraktometer und an der Mikrosonde, für die vielen köstlichen Hermänner und die gute Unterhaltung.

...Christian Minke und Juliane Kechele für die Durchführung der gewünschten rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen.

...Priv.-Doz. Dr. Hubert Huppertz für die Unterstützung bei vielerlei organisatorischen Problemen und der Beseitigung der Algenpest.

...Bettina Lotsch und Thomas Miller für die weitere Betreuung der Pulverdiffraktometer und wünsche dabei viel Erfolg.

...Viola Duppel für die Messungen am Transmissionselektronenmikroskop.

...Dr. Tom Nilges für die Aufnahme und Auswertung von Impedanzspektren.

...Dr. Peter Mayer für Röntgenbeugungsuntersuchungen an sehr kleinen Einkristallen.

...Petra Lehmeier für die Bestätigung des Fehlens eines Inversionszentrums.

...meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis für die angenehme Atmosphäre: Andrea Barra, Cordula Braun, Dr. Brigitte Goetze, Cora Hecht, Elsbeth Hermanns, Gunter Heymann, Dr. Barbara Jürgens, Mustafa Kidik, Johanna Knyrim, Robert Kraut, Dr. Abanti Nag, Michael Orth, Sandro Pagano, Christoph Röhlich, Andreas Sattler, Dr. Jörn Schmedt auf der Günne, Christian Schmolke, Lena Seyfarth, Florian Stadler, Martin Zeuner.

...den Arbeitskreisen Prof. Dr. Rainer Pöttgen und Prof. Dr. Dirk Johrendt für die gute Zusammenarbeit.

...der Firma STOE & Cie. GmbH, die während der letzten Jahre viele Ergebnisse und in den letzten Monaten auch die Fertigstellung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

...meinen Eltern für die großartige Unterstützung und das Verständnis dafür, dass es doch länger dauerte als anfangs gedacht.

...Birgit für ihre große Geduld und ihre moralische und tatkräftige Unterstützung, ohne die es noch länger gedauert hätte.

...allen, die ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten!

Inhalt

| | Seite |
|--|--------------|
| 1 Einführung und Motivation | 1 |
| 2 Präparation und Analytik | 5 |
| 2.1 Präparative Methoden | 5 |
| 2.1.1 Vakuumtechnik und Vollglasschutzgasanlage | 5 |
| 2.1.2 Hochtemperatursynthese und Ofentechnik | 7 |
| 2.1.3 Kristallisationsmethoden in wässrigen Lösungsmitteln | 8 |
| 2.2 Ausgangsverbindungen | 11 |
| 2.2.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen | 11 |
| 2.2.2 Dargestellte Ausgangsverbindungen | 13 |
| 2.3 Analytische Methoden | 18 |
| 2.3.1 Röntgenbeugung an Einkristallen | 18 |
| 2.3.2 Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulvern | 21 |
| 2.3.3 Elektronenbeugung | 24 |
| 2.3.4 Schwingungsspektroskopie | 25 |
| 2.3.5 Kernresonanzspektroskopie | 26 |
| 2.3.6 Impedanzspektroskopie | 27 |
| 2.3.7 Thermogravimetrie | 28 |
| 2.3.8 Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosondenanalyse | 28 |
| 2.3.9 Elementaranalyse | 29 |
| 2.3.10 Ringkonformationsanalyse | 29 |
| 3 Dreieringe in molekularionischen Imidophosphaten: | |
| Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate | 34 |
| 3.1 Einführung und Kenntnisstand | 34 |
| 3.2 Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen | 43 |
| 3.2.1 NaBa(PO ₂ NH) ₃ | 44 |
| 3.2.2 KSr(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O und NH ₄ Sr(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O | 55 |
| 3.2.3 NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·8H ₂ O, NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O und NaCa(PO ₂ NH) ₃ | 69 |
| 3.2.4 NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·xH ₂ O | 93 |
| 3.3 Trimetaphosphimate zweiwertiger Kationen | 94 |
| 3.3.1 Barium- und Strontiumtrimetaphosphimate | 94 |
| 3.3.2 Ca ₃ [(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·xH ₂ O | 94 |
| 3.4 Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen als Komplexverbindungen: Trimetaphosphimatometallate(II) | 96 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.4.1 | $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ | 96 |
| 3.4.2 | $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 126 |
| 3.5 | Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen | 134 |
| | $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ | 134 |
| 3.6 | Trimetaphosphimate dreiwertiger Kationen | 142 |
| 3.6.1 | $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 142 |
| 3.6.2 | $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ce}$ | 154 |
| 3.6.3 | Lanthantrimetaphosphimat | 164 |
| 3.7 | Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen als Komplexverbindungen: Trimetaphosphimatometallate(III) | 165 |
| | $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ | 165 |
| 3.8 | Zusammenfassende Diskussion über Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate | 183 |
| 4 | Vom Dreier- zum Viererring und zu Kettenstrukturen: Pyrolysen von Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten | 194 |
| 4.1 | Einführung | 194 |
| 4.2 | Synthesen | 197 |
| 4.3 | Charakterisierung und Diskussion | 198 |
| 4.4 | $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ – Ein Imidooxocyclotetraphosphat als Thermolyse- Produkt eines Tri- μ -imidocyclotriphosphates | 201 |
| 5 | Allseitig vernetzte Dreiering in Oxonitridophosphaten: $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit NPO-Zeolithstruktur | 209 |
| 5.1 | Einführung und Kenntnisstand | 209 |
| 5.2 | Synthesen | 210 |
| 5.3 | Rasterelektronenmikroskopische und elementaranalytische Untersuchungen | 211 |
| 5.4 | Diffraktometrische Untersuchungen und Kristallstrukturaufklärung | 213 |
| 5.5 | Strukturbeschreibung und -diskussion | 224 |
| 5.6 | Spektroskopische Untersuchungen | 232 |
| 5.7 | Materialeigenschaften | 239 |
| 5.8 | Zusammenfassung | 244 |
| 6 | Ausblick | 245 |
| 7 | Zusammenfassung | 248 |
| 7.1 | Darstellung und Charakterisierung von Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten | 248 |
| 7.2 | Pyrolysen von Trimetaphosphimaten und -phosphimatometallaten | 253 |

| | |
|---|------------|
| 7.3 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ | 253 |
| 8 Summary | 254 |
| 8.1 Preparation and characterization of trimetaphosphimates and trimetaphosphimato-metallates | 254 |
| 8.2 Pyrolyses of trimetaphosphimates and trimetaphosphimato-metallates | 259 |
| 8.3 Synthesis and characterization of $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ | 259 |
| 9 Anhang | 260 |
| 9.1 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ | 260 |
| 9.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 262 |
| 9.3 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | 267 |
| 9.4 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 270 |
| 9.5 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ | 275 |
| 9.6 IR-spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 276 |
| 9.7 IR-spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 278 |
| 9.8 IR-Spektren von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ | 280 |
| 9.9 Kristallstrukturbestimmung der Hochtemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ | 282 |
| 9.10 Kristallstrukturbestimmung der Tieftemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ | 292 |
| 9.11 Präzessionsaufnahmen und Schwenkkristallaufnahmen von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei RT bzw. 173 K | 303 |
| 9.12 Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ (Hochtemperatur-) bzw. $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ (Tieftemperatur-Modifikation) | 305 |
| 9.13 Wasserstoffbrücken in $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ (Hochtemperatur-) bzw. $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ (Tieftemperatur-Modifikation) | 308 |
| 9.14 Ergebnisse der IR-Spektroskopie und der REM-Untersuchung von $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (im Gemenge mit Nebenprodukt) | 312 |
| 9.15 Kristallstrukturbestimmung von $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 314 |
| 9.16 Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ | 317 |
| 9.17 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ in $C2/m$ | 318 |
| 9.18 Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ in $C2/m$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $C2$ | 320 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 9.19 | Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 321 |
| 9.20 | Ergebnisse der IR-spektroskopischen, pulverdiffraktometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Zersetzungsproduktes von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 324 |
| 9.21 | Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 326 |
| 9.22 | Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 328 |
| 9.23 | IR-Spektrum von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 330 |
| 9.24 | Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ | 331 |
| 9.25 | Ergebnisse der röntgenographischen Beugungsuntersuchungen und Strukturbeschreibung von NaNiP_3O_9 | 336 |
| 9.26 | Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ | 340 |
| 10 | Literatur | 342 |
| 11 | Publikationen | 355 |

1 Einführung und Motivation

Zeolithe und zeolithanaloge Verbindungen mit offenen Gerüststrukturen rückten in den letzten beiden Jahrzehnten immer mehr in den Fokus der Wissenschaft.^[1-3] Aufgrund ihres mikroporösen Aufbaus können sie nicht nur an ihrer Oberfläche, sondern auch innerhalb ihrer Kanäle und Kavitäten mit Atomen, Ionen und Molekülen interagieren und bieten damit ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten.^[4-6]

Zeolithe (von griech. *zeo* = „ich siede“ und *litos* = „Stein“) tragen ihren Namen, weil sie während der Abgabe des in ihren Hohlräumen gespeicherten Wassers beim Erhitzen wie siedende Steine aussehen.^[7] Mitte des letzten Jahrhunderts synthetisierten *Barrer* und *Milton* mit den Aluminosilicaten der Spezies P und Q und dem Zeolith A zum ersten Mal Zeolithe, die in der Natur nicht vorkommen.^[8-10] Auf diese Weise gelangten sie nicht nur zu Verbindungen mit bis dahin unerreichten Porengrößen, sondern eröffneten damit auch die Möglichkeit großtechnischer Anwendungen. Schon bald danach begann der Siegeszug dieser Materialien als Ionenaustauscher, Trocknungs- und Sorptionsmittel, in Trennungsvorfahren sowie in der Katalyse als saure Katalysatoren und Trägermaterialien.

So werden beispielsweise die Zeolithe Na-A und Na-P in Waschmitteln als Wasserenthärter, der Zeolith X in dehydratisierter Form zur Adsorption und in der mit Lithium ausgetauschten Form zur nichtkryogenen Lufttrennung eingesetzt.^[2] Besonders wichtig unter diesen traditionellen Anwendungen ist zudem der Einsatz von Zeolith-Y-Derivaten als Crack-Katalysatoren in der petrochemischen Industrie: Mehr als 40 % des geförderten Rohöls werden zur Zeit mit Hilfe dieser synthetischen Pendanten vom Mineral Faujasit raffiniert.^[11] Die Weiterverarbeitung zu Kunststoffen bedarf ebenfalls meist der Anwesenheit eines Zeolithes als Katalysator. Bei der Produktion von *p*-Xylol für die Polyesterherstellung wird z. B. H-ZSM-5 als Isomerisierungskatalysator verwendet.^[2]

1995 betrug die kommerzielle Produktion an Zeolithen etwa eine Million Tonnen, wobei der Großteil davon in die bereits genannten Anwendungen des katalytischen Crackens, der Xylolisomerisierung und in den Waschmittelbereich gingen. Dieses Anwendungsmuster verändert sich jedoch langsam dadurch, dass in den letzten beiden Jahrzehnten eine neue Generation von zeolithischen Materialien entwickelt wurde, deren chemische und physikalische Eigenschaften gerade erst begonnen wurde zu erforschen.^[2]

Lange Zeit waren nur die natürlich vorkommenden sowie die künstlich hergestellten Zeolithe mit mikroporöser Tetraedergerüst-Struktur aus Si, Al und O bekannt. Doch 1982 gelang *Flanigen* zum ersten Mal die formale Substitution einer dieser Atomsorten, indem er mikroporöse Aluminophosphate (AlPOs) herstellte, deren Netzwerke sich vollständig aus eckenverknüpften PO₄- und AlO₄-Tetraedern zusammensetzen.^[12] In den folgenden

Jahren kam es zu einer stürmischen Zunahme solcher zeolithartiger Materialien (mit bislang unbekannter Gerüststruktur) und zeolithanaloger Materialien (mit einer zu einem Zeolith isotypen Struktur). Nicht weniger als 25 chemische Elemente aus Haupt- und Nebengruppen sind heute bekannt, die sich entweder durch formale Substitution der Tetraeder-Zentralatome oder der verbrückenden Atome als Hauptkomponenten am Aufbau zeolitischer Gerüste beteiligen, und ihre Zahl nimmt weiter zu.^[2] Die daraus resultierende Fülle neuer Verbindungen mit bislang nicht beobachteten Eigenschaften verbreitert das Spektrum der möglichen Anwendungen.

Beispielsweise zeigen einige neue Titanosilicate wie TS-1^[13] und Ti- β ^[14] Redoxaktivität und werden für formselektive Epoxidationsreaktionen von Alkenen mit Wasserstoffperoxid verwendet. Bei mikroporösen Gallosilicaten wurde die Fähigkeit beobachtet, Cyclisierungsreaktionen zu katalysieren und Methan zu aktivieren.^[15,16] $Zn_6[P_{12}N_{24}]$, ein in unserer Arbeitsgruppe von *Wester* dargestellter Nitridophosphat-Sodalith, weist die Eigenschaft auf, molekularen Wasserstoff langanhaltend, aber reversibel speichern zu können.^[17]

Darüber hinaus wurden aufgrund neu entwickelter Verarbeitungstechniken auch für die klassischen aluminosilicatischen Verbindungen neue Anwendungsgebiete erschlossen. Dünne Zeolithfilme werden als Membranen in Trennungsvorgängen oder als Membranreaktoren eingesetzt. Sie können außerdem als chemische Sensoren und als Wirte für Gastmoleküle fungieren, die dem Material optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften verleihen.^[4]

Für solche Anwendungen sind allerdings zunehmend größere Hohlräume und Kanäle notwendig, um auch größere Gastmoleküle am reaktiven Geschehen teilhaben zu lassen. Bis 1987 waren nur zeolithische Materialien mit Porengrößen unterhalb von 10 Å zugänglich, da die größten beobachteten Ringe in Gerüststrukturen aus zwölf eckenverknüpften Tetraedern bestanden^[1] (nach *Liebau* auch Zwölferringe genannt^[18a]). Erst mit der Einführung der AlPOs und anderer heterosubstituierter Tetraedergerüst-Verbindungen konnte diese sog. Zwölferring-Barriere überwunden werden. So gelang *Davis* 1987 die Synthese des Aluminophosphates VPI-5 mit Achtzehnering-Kanälen, die einen freien Durchmesser von 12 – 13 Å aufweisen.^[19] In den letzten Jahren konnte die maximale Porengröße weiter gesteigert werden. In *Cloverit*, einem Gallophosphat, sind Zwanzigerringe enthalten,^[20] und im Zinkphosphat ND-1 umschließen sogar 24 eckenverknüpfte Tetraeder die in der Struktur vorhandenen Kanäle.^[21]

Nach *Brunner* und *Meier* sollten Tetraedergerüst-Strukturen mit geringer Netzwerkdicke, also mit großen Kavitäten und Kanälen und folglich mit besonders großen Ringen vermehrt auftreten, wenn in der Struktur gleichzeitig auch besonders kleine Ringe, am besten Dreiering, vorhanden sind.^[22]

In kondensierten Oxosilicaten werden Dreieringe aufgrund der hohen elektrostatischen Abstoßung zwischen den Si-Atomen in den Tetraederzentren selten beobachtet.^[18b-18d,23] Die formale Substitution von Si^{IV} durch zweiwertige Elemente wie Be^{II} oder Zn^{II} oder durch das höhere Homologe Ge^{IV} bewirkt eine Verringerung dieser Abstoßungskräfte.^[24] Kürzlich wurde mit OSB-1 ein Beryllsilicat gefunden, das ausschließlich aus spiroverknüpften Dreieringen aufgebaut ist und eine äußerst niedrige Gerüstichte aufweist.^[25] Bis 2003 wurden insgesamt zwölf zeolithische Materialien mit Tetraeder-Gerüsten synthetisiert, die Dreieringe enthalten.^[26] Die meisten dieser Verbindungen sind thermisch wenig stabil und damit für viele großtechnische Anwendungen ungeeignet. Die begrenzte Stabilität liegt nicht an der hohen Porosität dieser Materialien,^[1] sondern vermutlich an ihrem elementaren Aufbau. Aufgrund der kleineren Elektronegativität der eingebauten Heteroatome im Vergleich zu Si haben die Bindungen zwischen den Zentralatomen und den umgebenden O-Atomen einen stärkeren ionischen Charakter, was die geringere Stabilität dieser porösen Netzwerke erklären könnte.^[27]

Um thermisch stabile mikroporöse Tetraeder-Gerüststrukturen mit möglichst großen Kavitäten und Kanälen unter Beteiligung von Dreieringen aufbauen zu können, sollte also sowohl die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Zentralatomen und den umgebenden Atomen in den Tetraedern als auch die negative Formalladung der Tetraeder möglichst klein sein.^[18e,18f]

Die formale Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff in Silicaten verringert nicht nur die Elektronegativitätsdifferenz, sondern eröffnet zusätzlich auch neue strukturelle Möglichkeiten, da Stickstoff nicht nur zweifach (N^[2]), sondern auch dreifach (N^[3]) und sogar vierfach (N^[4]) verbrückend vorliegen kann.^[28,29] Das von *Huppertz* in unserer Arbeitsgruppe hergestellte Nitridosilicat BaYbSi₄N₇ ist die erste Verbindung, in der Stickstoff jeweils vier Siliciumatome miteinander verknüpft.^[30] Darüber hinaus gelang *Huppertz* auch die Synthese des ersten Nitrido-Zeolithes Ba₂Nd₇Si₁₁N₂₃ mit Achterring-Kanälen. Diese Verbindung enthält als kleinste Ringe Dreieringe und ist bis über 1600 °C stabil.^[31]

Die zusätzliche formale Substitution von Silicium durch Phosphor führt zur Verbindungsklasse der Nitridophosphate.^[32-34] Dabei wird gegenüber den Nitridosilicaten die erwähnte Elektronegativitätsdifferenz nicht nur noch weiter erniedrigt, sondern auch die negative Formalladung der Tetraeder. Erwartungsgemäß konnten bei den Nitridophosphaten eine Vielzahl von Verbindungen erhalten werden, deren PN-Gerüste große Kavitäten oder Kanäle aufweisen. So gelang *Lücke, Stock* und *Wester* in unserer Arbeitsgruppe die Darstellung einer Reihe von Nitrido-Sodalithen M_{6+(y/2)-x}H_{2x}[P₁₂N₂₄]X_y mit M = Zn, Fe, Co, Ni, Mn; X = Cl, Br, I; 0 ≤ x ≤ 4; y ≤ 2,^[35-37] M₈[P₁₂N₂₄]X₂ mit M = Zn, Co,

Cd; X = O, S, Se, Te^[38] und $M_6[P_{12}N_{24}]$ mit $M = Zn^{[17]}$ mit dem bekannten β -Käfig als strukturbestimmende Einheit. Außerdem konnten *Landskron* und *Karau* einige hochkondensierte Nitridophosphate mit Kanälen aus Siebenerringen (BaP_2N_4),^[39] Achtringen (NaP_4N_7)^[40] und sogar Zehnringen ($M_3P_6N_{11}$ mit $M = Rb, Cs$)^[41] herstellen. Diese Nitridophosphate enthalten ebenfalls Dreieringe als kleinste Ringe in ihrem Gerüst.

Ausgehend von Nitridophosphaten sollten Verbindungen mit noch größeren Kavitäten oder Kanälen erhalten werden, wenn die negative Gerüstladung trotz der weiteren Anwesenheit von Stickstoff minimiert wird. Dies kann formal durch eine gezielte anteilige Besetzung der verbrückenden Tetraeder-Positionen mit Sauerstoff und Stickstoff erreicht werden, was zur Verbindungsklasse der Oxonitridophosphate führt.^[42] Dabei muss die Balance zwischen nötiger Reduktion der negativen Ladung und Aufrechterhaltung der Dreiering-stabilisierenden Wirkung von Stickstoff im Netzwerk gefunden werden.

Oxonitridophosphate mit großen Kavitäten wurden erstmals 1998 von *Stock* in unserer Arbeitsgruppe dargestellt. Analog zu den Nitrido-Sodalithen gelang entsprechend die Synthese der Oxonitrido-Sodalithe $M_{8-x}H_x[P_{12}O_6N_{18}]X_2$ ($M = Cu, Li; X = Cl, Br, I$).^[43] Gemäß des erwarteten Potentials sollten aber darüber hinaus mikroporöse Oxonitridophosphate synthetisiert werden können, deren Gerüststrukturen deutlich größere Poren aufweisen. Anders als bei den Oxonitrido-Sodalithen sollten diese Verbindungen aber gemäß dem bereits erwähnten Konzept von *Brunner* und *Meier* auf jeden Fall Dreieringe enthalten.^[22]

Aus diesem Grund ist der gezielte Aufbau von mikroporösen Oxonitridophosphaten unter Einsatz von Vorläuferverbindungen^[44] aus P, O und N, in denen der Dreiering als Strukturmerkmal bereits vorgebildet ist, erstrebenswert. Solche Verbindungen finden sich z. B. in der Tri- μ -imido-cyclotriphosphorsäure und ihren Salzen, auch Trimetaphosphimate genannt.^[42] Die Pyrolyse dieser Verbindungen alleine oder in Kombination mit weiteren Edukten könnte zu kondensierten Oxonitridophosphaten mit zeolitischem Grundgerüst führen, die wegen der Anwesenheit von Dreieringen in der Struktur große Kavitäten oder Kanäle enthalten und gleichzeitig eine hohe thermische Stabilität aufweisen sollten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese kondensierter Oxonitridophosphate unter dem Fokus der potentiellen Mikroporösität. Dazu sollten entsprechend geeignete Vorläuferverbindungen dargestellt und umfassend charakterisiert werden. Besonderes Interesse galt dabei der systematischen strukturellen Untersuchung von Salzen der Trimetaphosphorsäure und der Strukturaufklärung eines möglichen Oxonitridophosphat-Zeolithes.^[45]

2 Präparation und Analytik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Gerätschaften und Apparaturen benutzt und Arbeitstechniken angewendet, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird. Die Ausgangsverbindungen wurden zumeist käuflich erworben, zum Teil aber auch selbst hergestellt. Bei der Analyse der Produkte kamen übliche Standardmethoden zum Einsatz, die im Weiteren ebenfalls nur kurz beschrieben werden. Hinsichtlich der tiefergehenden Grundlagen der einzelnen Analysemethoden wird auf die einschlägige Literatur verwiesen (Röntgen-,^[46-50] Neutronen-,^[51] Elektronenbeugung,^[52-54] Schwingungsspektroskopie,^[55-57] Kernresonanzspektroskopie,^[57-58] Thermogravimetrie,^[59] Rasterelektronenmikroskopie^[60]).

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Vakuumtechnik und Vollglasschutzgasanlage

Einige in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen waren oxidations- und / oder hydrolyseempfindlich. Die Herstellung, Aufbewahrung und Verarbeitung dieser Substanzen geschah entweder unter Argon in einer Glove-Box (Fa. MBraun) oder mit Hilfe der Schlenktechnik. Dafür wurde eine Vollglasschutzgasanlage aufgebaut (siehe Abb. 2.1-1), über die sowohl die Evakuierung als auch das Begasen angeschlossener Glasgeräte (Ampullen, Schlenkfritten, -rohre und -kolben) möglich war. Die Anlage wurde so konzipiert, dass sie zur Reinigung komplett zerlegt werden konnte (in Abb. 2.1-1 sind die aufzutrennenden Flansche und Schlitze mit Sternchen markiert). Als Schutzgase standen wahlweise Stickstoff oder Argon zur Verfügung.

Stickstoff wurde über die Hausversorgung bezogen, Argon aus einer Druckflasche über einen zweistufigen Druckminderer ($200 \cdot 10^5$ Pa auf $6 \cdot 10^5$ Pa) entnommen. Beide Gase wurden jeweils über einen (weiteren) regulierbaren Druckminderer ($1 \cdot 10^6$ Pa bis $6 \cdot 10^5$ Pa) in die Vollglasschutzgasanlage eingespeist (in Abb. 2.1-1 ist bei *a* nur die entsprechende Armatur für Argon zu sehen) und durch einen mit Paraffin gefüllten Blasenähler (*b*) geführt. Die Trocknung der Gase erfolgte auf getrenntem Wege in analoger Weise, indem sie über Blaugel (*c*; Fa. Merck), Kaliumhydroxid-Plätzchen (*d*; Fa. Merck, purum), Molekularsieb (*e*; Fa. Merck, Porenweite 3 Å) und Granulopent[®] (*f*; Phosphorpentoxid in granulierter Form, Fa. Roth, ≥ 99 %) geleitet wurden. Zusätzlich wurde Stickstoff von verbliebenen Sauerstoffspuren durch einen BTS-Katalysator (*g*; fein verteiltes Kupfer auf

einem keramischen Träger, Fa. Fluka) befreit,^[61a] aus dem Argon wurden Reste von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durch Reaktion mit Titanschwamm (Fa. ABCR) bei 700 °C im Röhrenofen (*h*) entfernt. Die am Vakuumstrang (*i*) angeschlossene zweistufige Drehschieberpumpe (*j*; Typ RZ 8, VAP 5, Fa. Vacuubrand) erreichte mit der Saugleistung von 8,6 m³/h ein Endvakuum von $p < 1 \cdot 10^{-1}$ Pa in der Apparatur. Der Druck wurde über ein Pirani-Manometer (*k*; Typ Thermovac TM 20, Fa. Leybold) kontrolliert. Zum Schutz der gesamten Anlage vor Gasüberdruck waren Quecksilber-Überdruckventile (*l*) eingebaut. Bei Bedarf konnten in der Kühlfalle (*m*) abdestillierte Lösungsmittel durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren werden. Der Anschluss der Glasgeräte erfolgte an den Abgriffen (*n*) über Wendel und Verbindungsrohre aus Glas. Über Glashähne (*o*) wurde die Evakuierung oder Flutung mit getrocknetem und gereinigtem Stickstoff bzw. Argon reguliert.

Die in Abb. 2.1-1 gezeigte Membranpumpe (*p*) war nicht Teil der Schutzgasanlage. Sie wurde unabhängig davon zusammen mit einer angeschlossenen Saugflasche und einem Büchnertrichter zur Abtrennung von Niederschlägen aus Lösungsmitteln verwendet.



Abb. 2.1-1: Digitalfoto-Aufnahme der Vollglasschutzgasapparatur.

2.1.2 Hochtemperatursynthese und Ofentechnik

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Hochtemperatursynthesen wurden in geschlossenen Glasampullen, in Glasampullen mit Druckausgleich, in geschlossenen Kulturröhrchen aus Glas oder in offenen Korundschiffchen durchgeführt. Je nach Höhe der Reaktionstemperatur wurde als Glasmaterial Duran[®] oder Kieselglas verwendet. Bis zu einer Temperatur von 530 °C kamen Duran[®]-Ampullen zum Einsatz ($\varnothing_{\text{au\ss en}}$: 16 mm, $\varnothing_{\text{innen}}$: 12 mm, Länge: 60 cm), bei höheren Temperaturen Ampullen aus Kieselglas ($\varnothing_{\text{au\ss en}}$: 15 mm, $\varnothing_{\text{innen}}$: 11 mm, Länge: 60 cm; Fa. Vogelsberger Quarzglasstechnik). Für Reaktionen bis zu einer Temperatur von 200 °C wurden auch Kulturröhrchen (Duran[®]-Glas, $\varnothing_{\text{au\ss en}}$: 12 mm, Länge: 10 cm, Schraubkappen aus PBT und PTFE; Fa. Roth) verwendet.

Die Thermolysen wurden sowohl im abgeschlossenen als auch im offenen System durchgeführt. In beiden Fällen wurden die Glasampullen zuerst über einen Claisen-Aufsatz mit Glashahn an die Vollglasschutzgasanlage angeschlossen und zur Entfernung von an der Oberfläche haftendem Wasser jeweils dreimal im Vakuum mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt und mit Argon gespült. Anschließend wurden die Edukte unter Argongegenstrom über einen langen Glastrichter in die Ampullen überführt. Für Reaktionen im geschlossenen System wurden die so präparierten Ampullen entweder am dynamischen Vakuum mit einem Knallgasbrenner (Kieselglas) oder unter strömendem Argon mit einem Gebläsebrenner (Duran[®]) jeweils auf eine Länge von etwa 10 cm abgeschmolzen. Für Umsetzungen, bei denen ein Druckausgleich erwünscht war, wurden die bereits mit den Edukten beschickten Ampullen stattdessen im Argongegenstrom mit einem weiteren Glashahn versehen und ein Paraffin-Blasenzähler angeschlossen.

Das Erhitzen der Glasampullen erfolgte in Rohröfen mit elektrischer Widerstandsheizung (Fa. Carbolite), die das Programmieren von Heiz- und Abkühlrampen sowie Haltephasen bei konstanter Temperatur ermöglichten. Die Ampullen wurden dabei jeweils horizontal in einem Korund-Rohr als Berstschutz im Ofen platziert, das mit Quarzwolle abgedichtet wurde. Reaktionen in abgeschlossenen Kulturröhrchen und Korundschiffchen wurden in einem Kammerofen (Fa. Nabertherm) durchgeführt. Die Öfen waren für eine Dauerbetriebstemperatur von maximal 1000 °C ausgelegt, die Temperatur wurde über integrierte Thermolemente kontrolliert. Abgeschmolzene Ampullen wurden nach der Reaktion im abgekühlten Zustand zunächst mit einem Glasschneider angeritzt und dann aufgebrochen.

2.1.3 Kristallisationsmethoden in wässrigen Lösungsmitteln

Neben den klassischen Methoden wie der Kristallisation durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Diffusionsmethoden zur Kristallzüchtung im wässrigen Milieu angewendet, um von schwerlöslichen Verbindungen für Röntgenuntersuchungen geeignete Einkristalle zu erhalten. Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, die Diffusionswege der Edukte so zu gestalten, dass die Übersättigung gering gehalten wird und ein gleichmäßiges, langsames Kristallwachstum erreicht wird.

Diffusionskontrollierte Kristallisation in freier Lösung und mit Diaphragma

Die einfachste Anordnung besteht aus einem großen Becherglas, in das die gesättigten Edukt-Lösungen, jeweils in separaten Rollrandgläsern, nebeneinander hineingestellt werden, und das anschließend vorsichtig mit Wasser bis etwas über den Rand beider Edukt-Gläser gefüllt wird. Wo sich die Diffusionsströme begegnen, kommt es zur Ausscheidung der Kristalle des Produktes, meist am Rand eines der Edukt-Gläser.^[62a]

Eine andere Möglichkeit (Abb. 2.1-2, links) ist die Herstellung einer möglichst gesättigten Lösung des Produktes durch Vereinigung stark verdünnter Edukt-Lösungen (Lösung mit Lösungsmittel 1) und anschließende Überschichtung mit einem Gemisch des in der Produktlösung verwendeten Lösungsmittels Wasser mit einem weiteren, in dem sich das Produkt kaum löst (Lösungsmittel 2). Beide Flüssigkeiten diffundieren ineinander, die Löslichkeit des Produktes wird herabgesetzt und das Kristallwachstum beginnt.

Als Flüssigkeitspaar in der Mischung hat sich in dieser Arbeit sowohl Ethanol als auch Methanol im Gemisch mit Wasser zur Herbeiführung der Kristallisation bewährt. Weitere allgemein geeignete Paare sind nach *Singleton* Aceton / Wasser, Aceton / Hexan, Ethanol / Ethylether und Chloroform / Methanol.^[62b,63]

Die Diffusion lässt sich verlangsamen, wenn das Rollrandglas mit der Edukt-Mischung bis zum Rand gefüllt und dann mit Laborfilm (parafilm M, American National Can Company) frei von Luftblasen verschlossen wird, bevor man das Alkohol / Wasser-Gemisch zusetzt (Abb. 2.1-2, rechts). Mit einer Nadel werden schließlich vorsichtig eine oder mehrere kleine Öffnungen in den Parafilm gebohrt, sodass ein Diaphragma entsteht und die Diffusion stattfinden kann.^[64]

Bei der diffusionskontrollierten Kristallisation in freier Lösung oder mit Diaphragma wird zwar durch die Diffusionsvorgänge eine schnelle Übersättigung der gesamten Lösung und damit eine plötzliche Zunahme der Keimbildung verhindert. Durch die Lösungs- bzw. Abscheidungs Vorgänge an den Kristallen können aber Strömungen im Kristallansatz auftreten, die zu lokalen Übersättigungen führen und damit das Kristallwachstum stören.

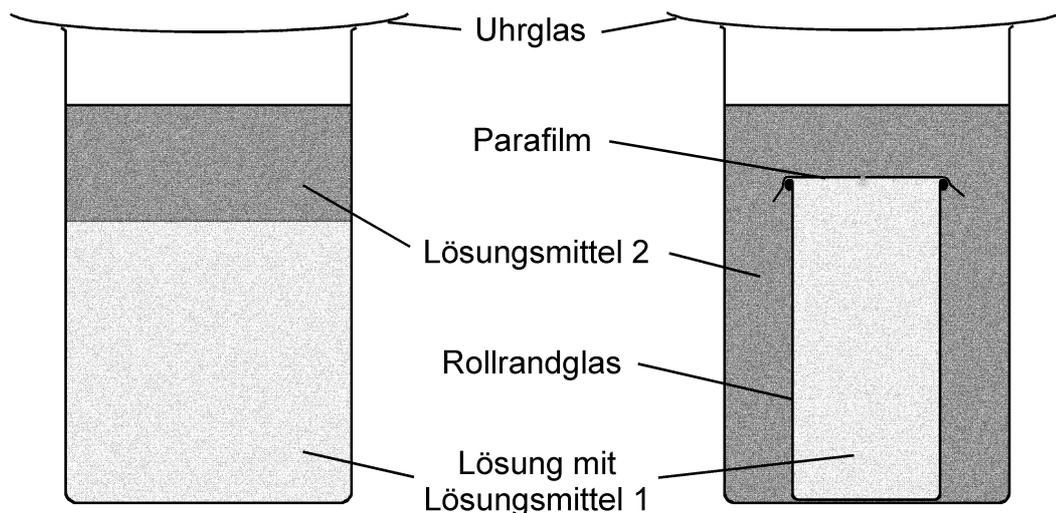


Abb. 2.1-2: Schematische Darstellungen der diffusionskontrollierten Kristallisation durch Überschichtung der Produkt-Lösung (Lösung mit Lösungsmittel 1) mit einem Gemisch des in der Produktlösung verwendeten Lösungsmittels mit einem weiteren, indem sich das Produkt kaum löst (Lösungsmittel 2).

Diffusionskontrollierte Kristallisation in Gelen

Die Strömungen (bzw. Konvektionen, Turbulenzen) im Kristallansatz können unterbunden werden, indem das Lösungsmittel in eine polymere Matrix, einem Gel, eingebettet wird. In Gelen ist darüber hinaus die Diffusionsgeschwindigkeit bedeutend kleiner. Sie hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie dem Verhältnis der Größe der diffundierenden Teilchen zur Porengröße des Gels und potentiell vorhandenen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und der Geloberfläche (Adsorption, chemische Reaktionen, etc.).^[65a]

Das Gel kann sowohl aus anorganischen als auch aus organischen Materialien bestehen. Nach Flory lassen sich wässrige Gele entsprechend ihrer Art des Zusammenhaltes – und damit ihrer mechanischen Eigenschaften – in vier Klassen einteilen: Lamellare Gele, chemische Gele, physikalische Gele und Aggregate von Partikeln.^[66] Zu ersteren zählen die Ton-Gele, in denen geordnete, parallele Lamellen vorliegen, wie bei Montmorillonit. In chemischen Gelen wird die feste Phase durch chemische Bindungen zusammengehalten, die durch Kondensation bzw. Polymerisation gebildet werden. Beispiele dafür sind die Polyacrylamid-, Polyacrylsäure-, und Polyvinylalkohol-Gele. Der Aufbau physikalischer Gele ist dagegen ausschließlich auf schwache Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch physikalische Parameter wie Druck oder Temperatur beeinflusst werden können und so die Präparation ermöglichen (z. B. Agarose-, Gelatinegele). Gele, die durch Aggregation von Partikeln entstehen, bilden eine eigene Klasse zwischen chemischen und physikalischen Gelen. In ihnen sorgen sowohl chemische Bindungen als auch elektrostatische (physikalische) Wechselwirkungen vereint für den Zusammenhalt. Dieser

Gruppe gehören die Aluminat-, Germanat- und Silicagele an, von denen letztere in der Gelkristallisation am meisten verwendet werden.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Gelkristallisationen wurden auf der Basis von Gelatine als Gelmaterial durchgeführt. Dazu wurden zwei Diffusionstechniken verwendet, zum einen die Einzeldiffusionstechnik im Reagenzglas (Abb. 2.1-3, links), die einfachste Form aller Gelkristallisationstechniken, und zum anderen die Doppeldiffusionstechnik im U-Rohr (Abb. 2.1-3, rechts). Bei der Doppeldiffusionstechnik können die Edukt-Lösungen erneuert werden, doch verändern sich bei längeren Versuchsdauern die Eigenschaften des Gels durch Alterung und Einwirkung der Reaktionsteilnehmer in ungünstiger Weise.^[62c]

Zur Präparation eines Gelkristallisationsansatzes nach der Einzeldiffusionstechnik wird zunächst eine mit einem Reaktionspartner präparierte Gellösung in das Reagenzglas eingefüllt und geliert (Abb. 2.1-3: Gel mit Lösung 2). Bevor die Lösung mit dem zweiten Reaktionspartner zugegeben wird (Lösung 1), wird die erste Gelschicht mit einem etwa ein Zentimeter dicken Neutralgel überdeckt. Dieses Zwischengel hat die Aufgabe, die beiden Reaktanden voneinander zu separieren und damit eine übermäßige Keimbildung an der Grenzschicht zu vermeiden. Ohne diese neutrale Mittelschicht bildet sich häufiger eine Kruste, welche die weitere Diffusion der Edukte verhindert. Ferner werden mit einem Zwischengel oft größere und qualitativ hochwertigere Kristalle erhalten.^[62c]

Bei der Doppeldiffusionstechnik wird zuerst in die Krümmung eines U-Rohres neutrale Gellösung gegeben und geliert. Anschließend werden in die beiden Schenkel des U-Rohres die jeweiligen Lösungen der Reaktionspartner eingefüllt (Abb. 2.1-3: Lösung 1 und Lösung 2). Diese können im Folgenden zueinander diffundieren und Kristalle bilden.^[62d]

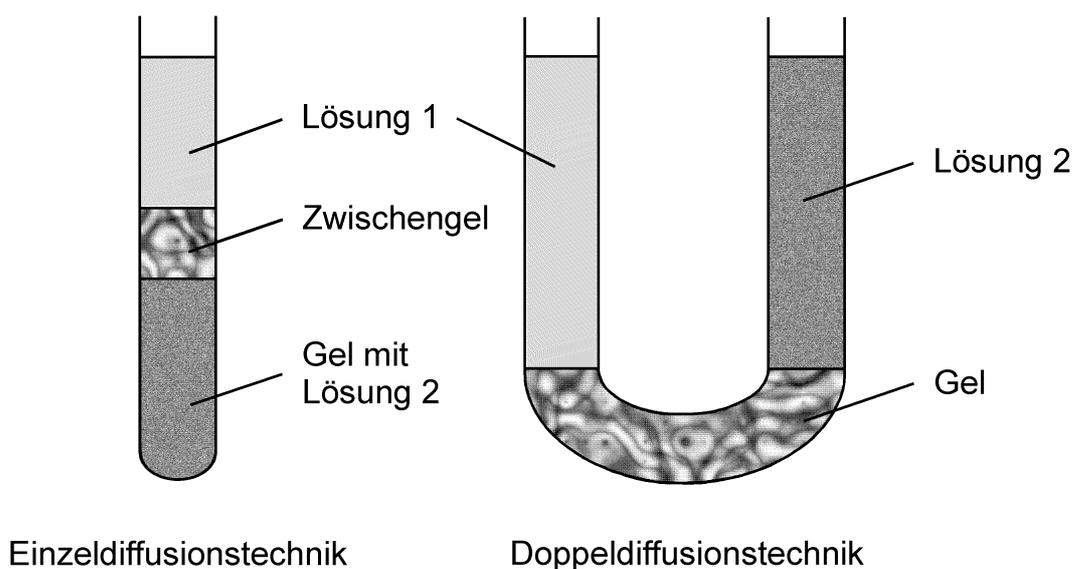


Abb. 2.1-3: Schematische Darstellungen der Einzeldiffusionstechnik im Reagenzglas und der Doppeldiffusionstechnik im U-Rohr.

Unabhängig von der angewendeten Diffusionstechnik sind die Struktur und die daraus resultierenden Eigenschaften eines Gels entscheidend für die Kristallisationsvorgänge. Sie beeinflusst die Entstehung der Kristalle sowohl in der Keimbildungsphase als auch im weiteren Wachstum. In Gelatinegelen hängt die Gelstruktur auch von der thermischen Vorbehandlung sowie der Konzentration der Gelatinelösung ab.

Prinzipiell kann die Keimbildung entweder homogen oder heterogen erfolgen. Heterogene Keimbildung findet in Gelen allerdings nicht statt, da jegliche Fremdteilchen vom Gel eingeschlossen werden. Homogene Keimbildung tritt erst bei Erreichen einer kritischen Übersättigung ein, welche in Gelen aufgrund der vorhandenen Porenstruktur höher liegt als in freien Lösungen. Mit steigender Gelkonzentration, also kleineren Poren, nimmt die Keimbildungsrate zu. Anders als in freier Lösung werden die entstandenen Keime durch die feste Konsistenz des Gels lokal fixiert und sind damit keiner plötzlichen Änderung in der Übersättigung ausgesetzt.^[65b]

Ist die Konsistenz des Gels gegenüber der des wachsenden Kristallites allerdings zu hart, wird das Gelmaterial in den Kristall eingebaut und verunreinigt ihn auf diese Weise. Bei entsprechend geringerer Konsistenz des Gels wird das Gel um den Kristallit herum aufgebrochen und eine Tasche gebildet, die sich dann mit Lösungsmittel füllt. Ab diesem Stadium kann ein ausschließlich auf Diffusion basierender Massetransport zum Kristall hin erfolgen und für ein gleichmäßiges weiteres Wachstum sorgen.^[65c] Für die in dieser Arbeit mittels Gelkristallisation hergestellten molekulonischen Vorläuferverbindungen hat sich aus diesem Grund Gelatine als günstigstes Kristallisationsmedium erwiesen.

Kristalle, die in Gelen gewachsen sind, weisen für gewöhnlich eine höhere Reinheit auf als solche aus freien Lösungen, da Fremdteilchen im Gel eingeschlossen sind und nicht in die Kristalle eingebaut werden können. Außerdem ist die Neigung zur Bildung von verzwilligten Kristallen in dichten Gelen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, geringer. Gelkristallisation fördert aber unter Umständen das Wachstum von Dendriten-Kristallen, was auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde. Der Grund dafür und für die manchmal auftretende Zwillingsbildung liegt in der hohen Anfangsübersättigung.^[65d]

2.2 Ausgangsverbindungen

2.2.1 Kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen

Die Bezugsquellen und die Reinheit der kommerziell erhältlichen Substanzen und Gase, die in dieser Arbeit als Edukte verwendet wurden, sind in Tab. 2.2-1 aufgeführt.

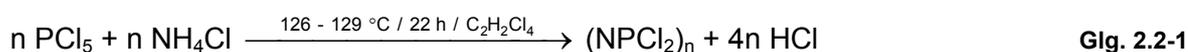
Tab. 2.2-1: Herkunft und Reinheit der verwendeten, kommerziell erhältlichen Chemikalien und Gase.

| Substanz | Formel | Bezugsquelle | Reinheit |
|----------------------------------|--|---------------------------------|--------------------------------|
| Lithiumoxid | Li ₂ O | Alfa Aesar | ≥ 99,5 % |
| Natriumacetat-Trihydrat | Na(CH ₃ COO)·3H ₂ O | Fluka | p. a. |
| Kaliumacetat | K(CH ₃ COO) | VWR-International (Merck) | purum |
| Natriumnitrat | NaNO ₃ | Fluka | purum p. a. |
| Magnesiumnitrat-Hexahydrat | Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | VWR-International (Merck) | p. a., ≥ 98 % |
| Calciumnitrat-Tetrahydrat | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | Fluka | puriss. p. a. |
| Strontiumnitrat | Sr(NO ₃) ₂ | Fluka | purum p. a. |
| Bariumnitrat | Ba(NO ₃) ₂ | Fluka | purum p. a. |
| Aluminium(III)-nitrat-Nonahydrat | Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | VWR-International (Merck) | purum |
| Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat | Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | VWR-International (Merck) | p. a., ≥ 98 % |
| Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat | Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Fluka | p. a., ≥ 98 % |
| Cobaltnitrat-Hexahydrat | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | VWR-International (Merck) | p. a., ≥ 99 % |
| Nickelnitrat-Hexahydrat | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | VWR-International (Merck) | p. a., ≥ 99 % |
| Kupfernitratt-Trihydrat | Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | VWR-International (Merck) | p. a., ≥ 99,5 % |
| Zinknitrat-Hexahydrat | Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | VWR-International (Merck) | purum |
| Ammoniumbromid | NH ₄ Br | Fluka | puriss. p. a. |
| Lithiumbromid | LiBr | Fluka | purum p. a. |
| Ammoniumchlorid | NH ₄ Cl | VWR-International (Merck) | p. a., ≥ 99,8 % |
| ¹⁵ N-Ammoniumchlorid | ¹⁵ NH ₄ Cl | Cambridge Isotope Laboratories | ≥ 98 % (bzgl. ¹⁵ N) |
| Lithiumchlorid | LiCl | Acros | purum p. a. |
| Bariumchlorid-Dihydrat | BaCl ₂ ·2H ₂ O | Bayer | 98 – 100 % |
| Kupfer(I)-chlorid | CuCl | Alfa Aesar | ≥ 99 % |
| Rhodiumchlorid, Hydrat | RhCl ₃ ·xH ₂ O (x ≈ 2) | Alfa Aesar | ≥ 99,99 % |
| Lanthan(III)-chlorid-Heptahydrat | LaCl ₃ ·7H ₂ O | Alfa Aesar | ACS |
| Cer(III)-chlorid-Heptahydrat | CeCl ₃ ·7H ₂ O | Alfa Aesar | ≥ 99,9 % (REO) |
| Praseodym(III)-chlorid, Hydrat | PrCl ₃ ·xH ₂ O (x ≈ 6) | Alfa Aesar | ≥ 99,9 % (REO) |
| Phosphorpentachlorid | PCl ₅ | Riedel-de Haën | ≥ 99 % |
| Hexachlorocyclotriposphazen | (PNCl ₂) ₃ | Riedel-de Haën | purum, ≥ 98 % |
| Lithiumsulfid | Li ₂ S | Alfa Aesar | ≥ 99,9 % |
| Schwefel | S ₈ | Fluka | purum subl. |
| Gelatine | | Ewald-Gelatine GmbH | Speise-Gelatine |
| Ionenaustauscher I | | VWR-International (Merck) | p. a. |
| Salzsäure (0,1 M) | HCl | VWR-International (Merck) | Maßlösung |
| Ammoniak (25 %ige Lösung) | NH ₃ | VWR-International (Merck) | p. a. |
| Petrolether, Sdp. 40 – 60° | C _n H _m n (n = 5, 6; m ≈ 2) | VWR-International (Merck) | purum |
| Aceton | CH ₃ COCH ₃ | Biesterfeld | DAB |
| 1,4-Dioxan | C ₄ H ₈ O ₂ | VWR-International (Merck) | purum |
| Ethanol | CH ₃ CH ₂ OH | Biesterfeld | ≥ 99 % |
| Methanol | CH ₃ OH | VWR-International (Merck) | zur Chrom. |
| Dichlormethan | CH ₂ Cl ₂ | Fluka | purum p. a. |
| Chloroform | CHCl ₃ | VWR-International (Merck) | zur Chrom. |
| Tetrachlorethan | C ₂ H ₂ Cl ₄ | Fluka | purum, ≥ 99,5 % |
| Phosphorylchlorid | OPCl ₃ | Fluka | purum p. a. |
| Thiophosphorylchlorid | SPCl ₃ | Fluka | purum |
| Dischwefeldichlorid | S ₂ Cl ₂ | Fluka | > 98 % |
| Diethylamin | HN(CH ₂ CH ₃) ₂ | VWR-International (Merck) | ≥ 99 % |
| D ₃ -Ammoniak | ND ₃ | Cambridge Isotope Laboratories | ≥ 99 % (bzgl. D) |
| ¹⁵ N-Ammoniak | ¹⁵ NH ₃ | Cambridge Isotope Laboratories | ≥ 98 % (bzgl. ¹⁵ N) |
| Ammoniak | NH ₃ | Air Liquide (Messer-Griessheim) | 3.8 (99,98 %) |
| Stickstoff | N ₂ | Air Liquide (Messer-Griessheim) | 4.8 (99,998 %) |
| Argon | Ar | Air Liquide (Messer-Griessheim) | 4.8 (99,998 %) |

2.2.2 Dargestellte Ausgangsverbindungen

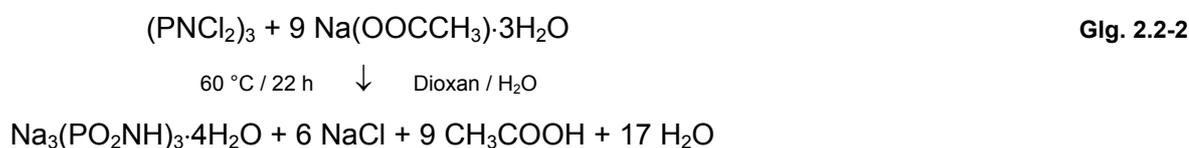
(PNCI₂)₃

Hexachlorocyclotriphosphazen ($(\text{PNCI}_2)_3$) wurde entweder kommerziell erworben (siehe Tab. 2.2-1) oder nach der von *Buheitel* modifizierten Vorschrift von *Schenk* und *Römer* synthetisiert,^[67,68] die bereits eine Optimierung der Vorschrift von *Nielsen* und *Cranford* darstellt.^[69] Bei der Reaktion von PCl_5 mit NH_4Cl entstanden neben Cyclophosphazenen auch lineare Polyphosphazene (Glg. 2.2-1), die durch Extraktion mit Petrolether entfernt wurden. Die Separierung des Trimeren von den größeren Cyclophosphazenen erfolgte durch Kugelrohrdestillation. Die Reinheit des Produktes wurde anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums nachgewiesen^[45,70] (für eine ausführliche Synthesebeschreibung siehe Lit.^[70]).



Na₃(PO₂NH)₃·4H₂O

Die Darstellung von Trinatriumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erfolgte auf der Grundlage der Vorschrift von *Nielsen* und *Morrow* aus $(\text{PNCI}_2)_3$ und $\text{Na}(\text{OOCCH}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Glg. 2.2-2).^[71] Man erhält hierbei nach *Stock* entgegen erstgenannter Literatur allerdings nicht das Monohydrat, sondern nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser mit zugesetztem Ethanol das gewünschte Tetrahydrat.^[45] Die Reinheit des Produktes wurde anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums, des IR-Spektrums und des Pulverdiffraktogrammes nachgewiesen^[45,70,72-75] (für eine ausführliche Synthesebeschreibung siehe Lit.^[70]).



K₃(PO₂NH)₃

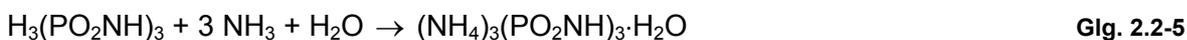
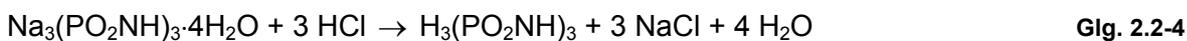
Kaliumtrimetaphosphimat $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ wurde analog zu $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nach der Vorschrift von *Nielsen* und *Morrow* aus $(\text{PNCI}_2)_3$ und $\text{K}(\text{OOCCH}_3)$ in einem Gemisch aus Dioxan und Wasser bei 45 °C gemäß Glg. 2.2-3 hergestellt.^[76] Entstandenes KCl wurde durch mehrmalige Extraktion mit Methanol in einer Extraktionsapparatur (im Folgenden

bei der Synthese von $OP(NH_2)_3$ näher beschrieben) und Umkristallisation aus wässriger Lösung entfernt. Die Reinheit des Produktes wurde pulverdiffraktometrisch nachgewiesen (für eine umfassende Charakterisierung siehe Lit.^[45,74,75,77-80]).



$(NH_4)_3(PO_2NH)_3 \cdot H_2O$

$(NH_4)_3(PO_2NH)_3 \cdot H_2O$ konnte nach *Stock* über Säure-Base-Reaktion von $H_3(PO_2NH)_3$ mit NH_3 (im Überschuss) erhalten werden.^[45] Die Trimetaphosphimsäure wurde in situ durch Ionenaustausch einer wässrigen $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ -Lösung hergestellt (Glg. 2.2-4), direkt aus dem Ionenaustauschrohr in eine ammoniakalische Lösung getropft (Glg. 2.2-5) und die Lösung anschließend eingedampft. Die Reinheit des Produktes wurde mittels Pulverdiffraktometrie nachgewiesen (zur umfassenden Charakterisierung siehe Lit.^[45,81]).



HPN_2

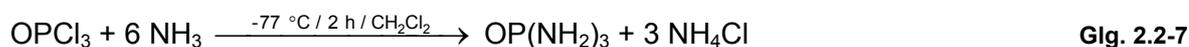
Die Synthese von Phosphornitridimid HPN_2 erfolgte aus $(PNCI_2)_3$ durch eine mehrstufige Umsetzung mit Ammoniak gemäß Glg. 2.2-6 im Strömungsrohrföfen.^[38,45] Da das Produkt dabei röntgenamorph anfällt, erfolgte die Überprüfung der Reinheit IR-spektroskopisch und durch EDX-Analyse (zur umfassenden Charakterisierung siehe Lit.^[82,83]).



$OP(NH_2)_3$

Phosphorsäuretriamid $OP(NH_2)_3$ wurde nach der von *Klement* und *Koch* modifizierten Vorschrift von *Wétroff* durch Ammonolyse von $POCl_3$ erhalten (Glg. 2.2-7).^[84,85] Bei der Reaktion entstand als Nebenprodukt Ammoniumchlorid, das durch Umsetzung mit Diethylamin und anschließender Extraktion des sich bildenden Diethylaminhydrochlorides entfernt werden konnte (Glg. 2.2-8). Nach *Stock* wurde statt Chloroform als Lösungsmittel

Dichlormethan verwendet, da sich Diethylaminhydrochlorid darin besser löst.^[45] Außerdem wurde zur Herstellung der mit Ammoniak gesättigten Dichlormethan-Lösung nach *Quimby* flüssiges Ammoniak einkondensiert und Dichlormethan dazugegeben, statt die Sättigung des Lösungsmittels durch Einleitung von gasförmigem Ammoniak zu erreichen.^[61b]

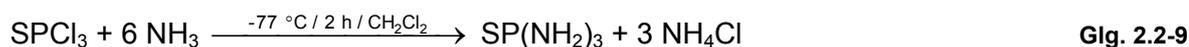


Im Einzelnen wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit kühlbarem Tropftrichter nach dreimaligem Ausheizen und Fluten mit Argon 40,0 ml NH_3 (25,6 mg, 1,5 mmol) durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Das feste NH_3 wurde im Folgenden unter Kühlung mit einer Trockeneis / Isopropanol-Kältemischung bei -77 °C verflüssigt und unter Rühren über einen auf gleiche Weise gekühlten Tropftrichter 200 ml gekühltes, trockenes CH_2Cl_2 zugegeben. Anschließend wurden, ebenfalls über den Tropftrichter, eine gekühlte Lösung aus 11,5 ml (19,2 mg, 0,125 mmol) frisch destilliertem POCl_3 in 30 ml getrocknetem CH_2Cl_2 während zwei Stunden zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag entstand. Das Rohprodukt wurde in eine Extraktionsapparatur (Abb. 2.2-1) überführt und durch Auswaschen mit einer siedenden Mischung aus 70 ml CH_2Cl_2 und 70,0 ml (48,7 g) HNEt_2 von NH_4Cl befreit. Dabei wurden der Glashahn an der Umlauf-Schlenkfritte und die Wärmezufuhr so eingestellt, dass ein stetiger Umlaufbetrieb über 24 h aufrechterhalten werden konnte. Das zurückgebliebene farblose Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Analog wurde ^{15}N -markiertes Phosphorsäuretriamid $\text{OP}(^{15}\text{NH}_2)_3$ aus $^{15}\text{NH}_3$ und POCl_3 dargestellt. Die Reinheit der Produkte, v. a. hinsichtlich der vollständigen Entfernung von Ammoniumchlorid, wurde pulverdiffraktometrisch nachgewiesen (siehe Abb. 2.2-2).

SP(NH₂)₃

Thiophosphorsäuretriamid $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Klement* und *Koch* auf gleichem Weg wie $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ synthetisiert.^[84,86,87] Als Edukt wurde statt POCl_3 entsprechend PSCl_3 (13,0 ml, 21,2 mg, bez. auf o. g. Vorschrift) eingesetzt (Glg. 2.2-9). Die Reinigung und der Nachweis des Produktes wurden analog durchgeführt (Abb. 2.2-3).



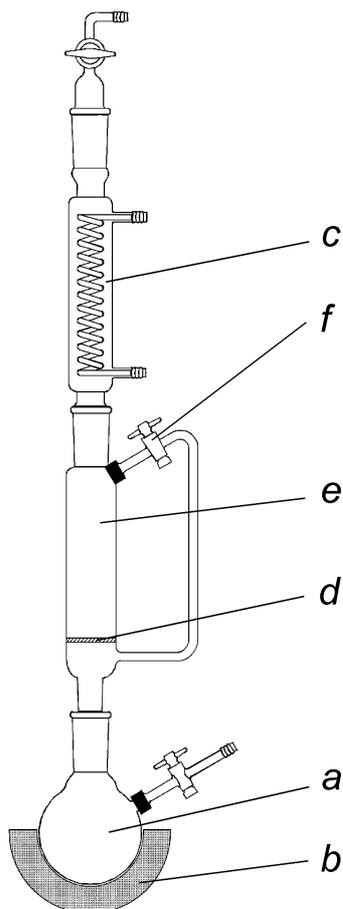


Abb. 2.2-1: Extraktionsapparat zur Reinigung der Rohprodukte bei der Synthese von $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ bzw. $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$. Die Extraktionsapparat wurde sowohl am Schlenk Kolben (a) als auch am oberen Ende des Rückflusskühlers (c) über PVC-Schläuche an die Schutzgasapparatur angeschlossen. Im Kolben (a) wurde eine Lösung von HNET_2 in CH_2Cl_2 eingebracht und mit einem Heizpilz (b) unter Rückfluss erhitzt. Bei voll geöffnetem Glashahn (f) kondensierte die Lösung im Rückflusskühler (c) und sammelte sich auf dem Frittenboden (d), wo das Rohprodukt vorgelegt wurde. HNET_2 reagierte mit dem im Rohprodukt enthaltenen NH_4Cl zu NH_3 und $\text{H}_2\text{Net}_2\text{Cl}$, das in heißem CH_2Cl_2 löslich ist und durch die Fritte in den Kolben gespült wird. Um in der Schlenkfritte (e) einen konstanten Lösungsmittel-Pegel zu erhalten, musste die Wärmezufuhr entsprechend gedrosselt und über die Regulierung durch den Glashahn (f) die im Rückflusskühler kondensierende Menge derjenigen Menge angeglichen werden, die durch den Frittenboden in den Kolben tropft.

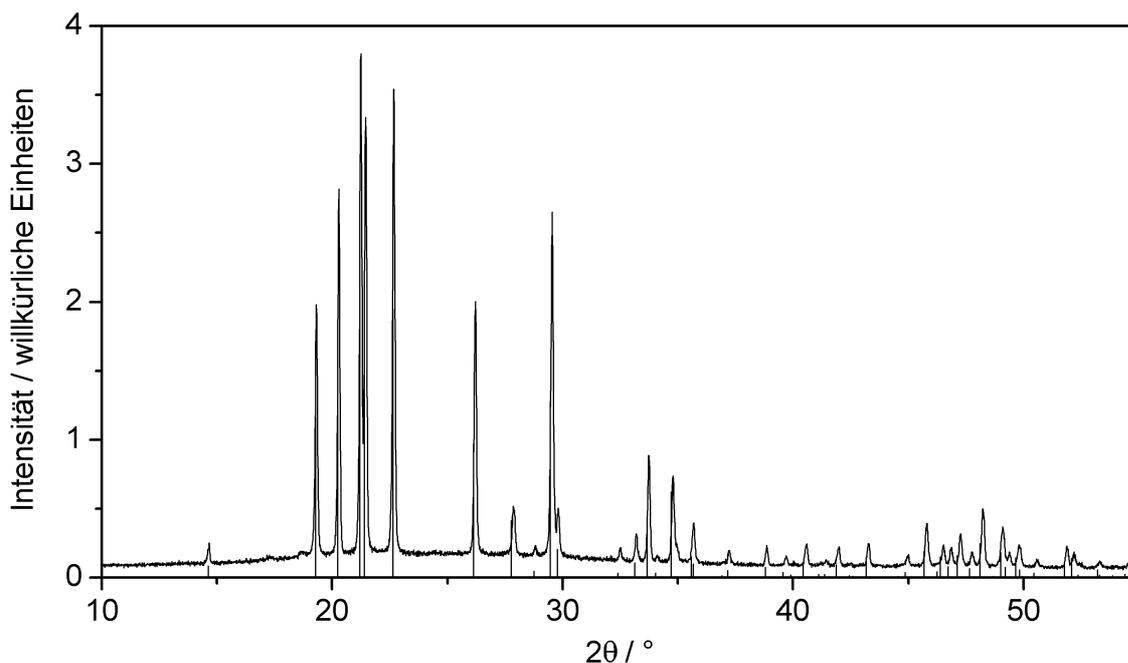


Abb. 2.2-2: Pulverdiffraktogramm von $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06 \text{ pm}$), im Vergleich mit der Referenz C00-072-0732 der JCPDS-ICDD-Datenbank (vertikale Linien).

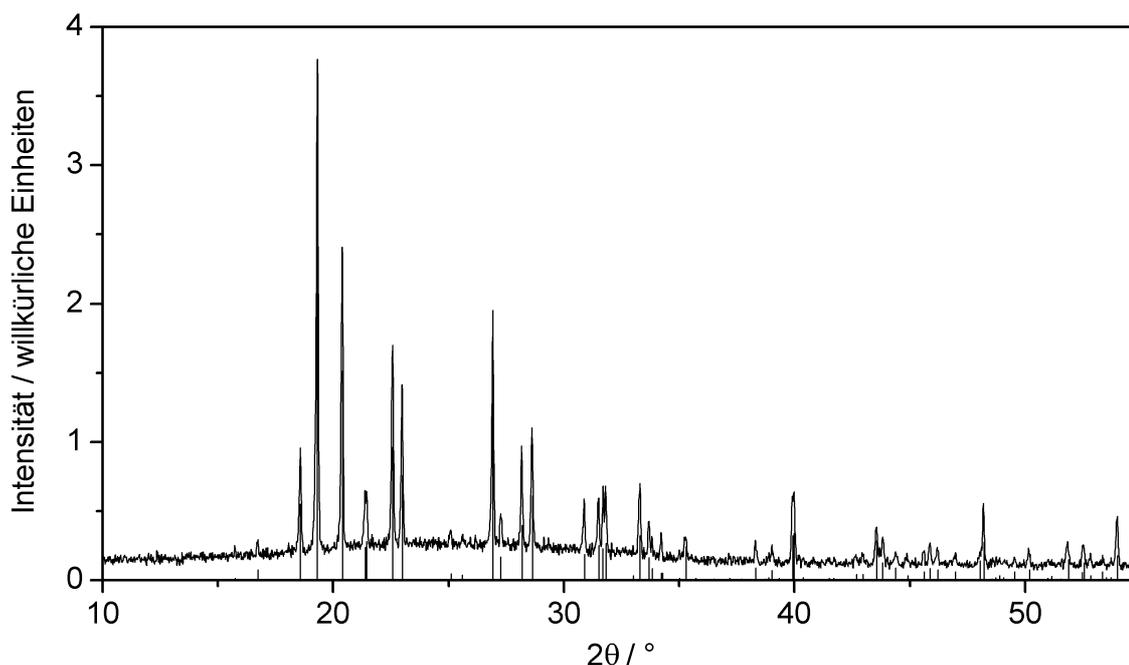
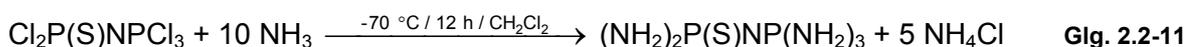


Abb. 2.2-3: Pulverdiffraktogramm von $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06 \text{ pm}$), im Vergleich mit der Referenz C00-079-2026 der JCPDS-ICDD-Datenbank (vertikale Linien).

$(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$

Pentaamino-1-thio-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphaz-2-en $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{NH}_2)_3$ konnte nach *Horstmann* über eine dreistufige Synthese aus PCl_5 und NH_4Cl erhalten werden.^[88] Im ersten Schritt wurde analog zu einer von *Schwesinger* beschriebenen Methode $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]\text{PCl}_6$ durch Reaktion beider Edukte in POCl_3 dargestellt (Glg. 2.2-10).^[89] Dieses Zwischenprodukt wurde im zweiten Schritt ohne Reinigung direkt mit $\text{S}_8 / \text{S}_2\text{Cl}_2$ zu $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{NPCl}_3$ umgesetzt und das entstandene Produkt destillativ gereinigt. Ammonolyse von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{NPCl}_3$ lieferte in der dritten Stufe das Endprodukt (Glg. 2.2-11). Die Abtrennung von als Nebenprodukt gebildetem Ammoniumchlorid gelang wie beim Phosphorsäuretriamid durch Umsetzung mit Diethylamin und anschließender Extraktion mit Dichlormethan.



Auf dem gleichen Weg wurde ^2H -markiertes Pentaamino-1-thio-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphaz-2-en $(\text{ND}_2)_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{ND}_2)_3$ aus $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{NPCl}_3$ und ND_3 erhalten. Die Reinheit der Produkte wurde pulverdiffraktometrisch nachgewiesen (zur umfassenden Charakterisierung siehe Lit.^[90]).

2.3 Analytische Methoden

2.3.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die meisten synthetisierten Verbindungen in dieser Arbeit wurden in grobkristalliner Form erhalten, sodass Einkristalle isoliert werden konnten. Unter einem Polarisationsmikroskop MZ6 (Fa. Leica) wurden einige geeignet erscheinende Einkristalle ausgewählt und entweder in Kapillarröhrchen (Fa. Hilgenberg, $\varnothing = 0,1 - 0,5$ mm) überführt und mit Fett fixiert oder mit Zweikomponentenkleber UHU *plus sofortfest* (Fa. Bolton) auf Glasfäden aufgeklebt.

Die so präparierten Kristalle wurden zuerst auf einer Buerger-Präzessionskammer 205 (Fa. Seifert) mit weißer Röntgenstrahlung, also unter Laue-Bedingungen, untersucht. Die Röntgenstrahlung lieferte ein Kristalloflex 760 Röntgengenerator mit einer Röntgenröhre FN MO 4RE (beide Fa. Siemens). Für die Laue-Aufnahmen wurden die Kristalle auf der Präzessionskammer zentriert und die Filmverschiebung sowie der Präzessionswinkel in Nullstellung belassen. Die Aufnahmen erfolgten mit Hilfe von imaging plates,^[91] die mit einem Scanner BAS 2500 Bio Imaging Analyser (beide Fa. Fuji Photo Film Corporation) unter Verwendung des gerätespezifischen Programmes BASREADER ausgelesen und dem Programm TINA ausgewertet wurden (Fa. Raytest).^[92] Aus den Laue-Aufnahmen konnte geschlossen werden, ob es sich bei den untersuchten Individuen um Einkristalle handelte oder Aufwachsungen bzw. Polykristallinität vorlagen.

Die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte auf insgesamt fünf verschiedenen Einkristalldiffraktometern. Große Kristalle ($\varnothing = 0,2 - 0,6$ mm) konnten an einem Stoe Stadi4- oder einem Bruker P4-Vierkreisdiffraktometer (Fa. Stoe bzw. Bruker-AXS / Nonius) gemessen werden. Diese Diffraktometer enthalten eine Vollkreis-Euler-Wiege mit vier unabhängigen Messkreisen, die Reflexe werden einzeln mit einem Szintillationszähler registriert. Kleinere Kristalle und solche, bei denen eine Indizierung am Vierkreisdiffraktometer nicht eindeutig war und Hinweise auf das Vorliegen von Pseudosymmetrie oder einer Überstruktur bestanden, wurden auf zwei Stoe IPDS-Diffraktometern (Fa. Stoe) Typ I und II mit kleinem bzw. großem imaging plate ($\varnothing = 180$ bzw. 340 mm) untersucht. Bei kleinsten Kristallen ($\varnothing \leq 0,06$ mm) gelang die Registrierung von Beugungsdaten mit ausreichender Präzision nur auf einem Nonius Kappa-CCD-Diffraktometer (Fa. Bruker-AXS / Nonius) mit CCD-Detektor und Molybdän-Drehanode. Alle anderen Geräte wurden mit feinfokussierenden Röntgenröhren mit Molybdän-Anode (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71,07$ pm) betrieben. Der Mo-K β -Strahlungsanteil wurde jeweils durch einen Graphit-Monochromator absorbiert. Kühlvorrichtungen ermöglichten

Messungen bei tiefen Temperaturen bis 100 K.

Nach der Messung wurden die aufgenommenen Datensätze mit dem Programm XPREP hinsichtlich der Datenqualität und -vollständigkeit analysiert.^[93] Außerdem konnten damit die Laue-Klasse ermittelt und systematische Auslöschungen beurteilt werden. Diese Informationen erlauben die Identifizierung der entsprechend möglichen Raumgruppen. Darüber hinaus konnte gegebenenfalls eine Zelltransformation durchgeführt werden. Bei Bedarf wurden die Datensätze anschließend einer Absorptionskorrektur unterworfen. Diese erfolgte semiempirisch oder numerisch mit den Programmen XPREP bzw. X-RED anhand von Ψ -Scans (Vierkreisdiffraktometer-Daten) oder über symmetrieäquivalente Reflexe (IPDS- und Kappa-CCD-Diffraktometer-Daten).^[93,94] Für die numerische Korrektur musste zuvor die vermessene Kristallgestalt durch Minimierung des internen R -Faktors mit Hilfe des Programmes X-SHAPE optimiert werden,^[95] welches auf dem Programm HABITUS basiert.^[96] Als Kriterium für die Konsistenz der Daten wurde der interne R -Wert R_{int} (Glg. 2.3-1), zur Beurteilung der statistischen Präzision bei Beugungsdaten kleinster Kristalle zusätzlich auch der statistische R -Wert R_{σ} angegeben (Glg. 2.3-2).

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum | |F_o|^2 - \overline{|F_o|^2} |}{\sum |F_o|^2} \quad \text{Glg. 2.3-1}$$

$$R_{\sigma} = \frac{\sum \sigma(|F_o|^2)}{\sum |F_o|^2} \quad \text{Glg. 2.3-2}$$

Unter Annahme der möglichen Raumgruppen wurde im Folgenden, zumeist mit Direkten Methoden,^[97] manchmal auch nach der Patterson-Methode,^[98] die Strukturlösung unter Verwendung des Programmes SHELXS97 versucht.^[99] Plausible Strukturmodelle wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SHELXL97 gegen $|F|^2$ verfeinert.^[100] Bei dieser Methode wird die Differenz der Quadrate der berechneten und der beobachteten Strukturfaktoren minimiert. Als Maß für die Qualität der Verfeinerung dienen die R -Werte (Residuals-Werte) R_1 und wR_2 und der GOF (Goodness of Fit). In den R_1 gehen die beobachteten Strukturfaktoren F_o und die berechneten F_c ein (Glg. 2.3-3), während dem gewichteten wR_2 und dem GOF die $|F|^2$ -Werte zugrunde liegen (Glg. 2.3-4 und Glg. 2.3-5). Die Gewichtung (w) bevorzugt starke Reflexe gegenüber schwachen.

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad \text{Glg. 2.3-3}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w|F_o|^2}} \quad \text{Glg. 2.3-4}$$

$$\text{GOF} = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{n - p}} \quad \text{mit } n = \text{Reflexanzahl und } p = \text{Parameteranzahl} \quad \text{Glg. 2.3-5}$$

In der Strukturlösung konnten für gewöhnlich bereits alle in der Struktur vorhandenen Schweratome lokalisiert werden. Aus Differenz-Fourier-Synthesen ergaben sich im Verlauf der Strukturverfeinerung auch die Atompositionen der übrigen Nichtwasserstoff-Atome. Nach der anisotropen Verfeinerung der Temperaturfaktoren der schweren Atome konnten dann in der Regel auch die Wasserstoff-Atome lokalisiert werden, welche meist mit Hilfe eines "riding model" verfeinert wurden. Die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome wurden ausschließlich isotrop verfeinert.

Die ermittelten Atomlagen stellen lokale Maxima der Elektronendichtefunktion dar. Für leichte Atome, besonders Wasserstoff, müssen diese Elektronendichte-Maxima nicht exakt mit den tatsächlichen Atompositionen übereinstimmen. Dies erklärt die zu kurzen verfeinerten N–H- und O–H-Abstände, für die Werte von etwa 103 pm für eine N–H- und 94 pm für eine O–H-Bindung erwartet werden können.^[101] Aus diesem Grund wurden der Strukturdiskussion korrigierte Wasserstoffpositionen zugrunde gelegt, die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102]

Bei einigen Strukturverfeinerungen konnte die Anpassung der Daten durch Anwendung einer Extinktionskorrektur verbessert werden. Dabei wird der berechnete Strukturfaktor F_c mit einem Faktor A multipliziert, der vom Extinktionskoeffizienten x abhängt (Glg. 2.3-6).

$$A = \frac{1}{\sqrt[4]{1 + \frac{0,001 \cdot x \cdot |F_c|^2 \cdot \lambda^3}{\sin 2\theta}}} \quad \text{Glg. 2.3-6}$$

Zur Überprüfung der Gittermetrik sowie zur Identifizierung möglicher Überstruktureflexe und der korrekten Laue-Klasse wurden im Rahmen dieser Arbeit Präzessionsaufnahmen angefertigt. Dazu wurde o. g. Buerger-Präzessionskammer mit einem Zr-Filter betrieben, um die Mo-Strahlung annähernd zu monochromatisieren. Für die Präzessionsaufnahmen mussten die Kristalle nicht nur zentriert, sondern auch justiert werden. Außerdem waren Blenden- und Filmverschiebung entsprechend dem gewählten Präzessionswinkel und der aufzunehmenden reziproken Schicht einzustellen (für eine ausführliche Beschreibung der Justage siehe Lit.^[103]).

Analoge Abbildungen von einzelnen reziproken Ebenen konnten auch auf der Basis von Einkristalldaten, die an beiden Stoe IPDS-Diffraktometern gesammelt wurden, kalkuliert werden. Dazu wurden mit Hilfe der Programme SPACE und VIEWSPACE (Teile des Programmpaketes X-AREA) Schnitte durch den reziproken Raum pixelweise aus den elektronisch erfassten Rohdaten extrahiert und entsprechend der angeforderten Ebene zu einem neuen Bild zusammengefügt.^[104]

Die Symmetrie bzw. die Raumgruppe und das mögliche Vorliegen einer Verzwilligung wurden anhand des Datensatzes mit den Programmen ADDSYM und TWINROTMAT überprüft, die beide im Programm PLATON integriert sind.^[105] Zur Berechnung von Differenz-Fourier-Schnitten wurde das ebenfalls in PLATON enthaltene Programm FFT (Fast Fourier Transform) verwendet. Datensätze im HKLF5-Format wurden mit Hilfe der Programme HEXRHOMB und LIPON angefertigt, mit denen partiell pseudomeroedrische Verdrillingung bzw. Verzwilligung von einer Verdrillingung erfasst werden können.^[106]

Die bei den Strukturbeschreibungen zur Veranschaulichung abgebildeten Strukturbilder wurden mit den Programmen KPLOT oder DIAMOND erstellt.^[107,108] Strukturbilder mit anisotropen Auslenkungsparametern wurden auch mit dem Programm ORTEP-3 erzeugt.^[109]

2.3.2 Röntgen- und Neutronenbeugung an Pulvern

Einige synthetisierte Verbindungen wurden lediglich als mikrokristalline Pulver erhalten. Diese Substanzen wurden mit Pulverbeugungsmethoden untersucht und die Aufklärung ihrer Kristallstruktur anhand der Pulverdaten versucht. Darüber hinaus wurden auch alle einkristallin erhaltenen Produkte routinemäßig über Röntgenbeugungsexperimente an Pulverproben analysiert. Auf diese Weise konnte die Phasenreinheit der Bulk-Materialien überprüft und etwaige Verunreinigungen identifiziert werden. Zusätzlich war über die Pulverdaten eine genauere Angabe der Gitterparameter dieser Verbindungen möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Pulverbeugungsexperimente mit Synchrotron- und Neutronenstrahlung durchgeführt und deren Ergebnisse zur Strukturaufklärung herangezogen. Synchrotron-Strahlung ist sehr intensitätsstark und weist eine exzellente vertikale Kollimation auf, wodurch eine hohe Winkelauflösung erreicht wird. Bei der Untersuchung von Pseudosymmetrie und der Beurteilung der daraus resultierenden Reflexverbreiterung bzw. -aufspaltung erweist sich diese erhöhte Auflösung als sehr vorteilhaft.

Die Untersuchung mittels Neutronenstrahlung dient vor allem der präzisen Lokalisierung leichter Atome, speziell derjenigen von Wasserstoff, sowie zur Unterscheidung von im Periodensystem direkt benachbarten Elementen, deren Streuvermögen in der Röntgenbeugung sehr ähnlich ist, wie z. B. Sauerstoff und Stickstoff. Auf diese Weise kann eine statistische Verteilung von einer möglichen Ausordnung beider Atomsorten in einer Kristallstruktur unterschieden werden.

Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden an zwei Stoe STADI P Pulverdiffraktometern mit fokussierender Debye-Scherrer-Geometrie in Transmission durchgeführt. Beide Geräte unterschieden sich im wesentlichen nur in der Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Neben Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 154,06$ pm) stand auch Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 70,93$ pm) zur Verfügung. Zur Monochromatisierung wurden unterschiedlich stark gebogene Ge(111)-Monochromatoren verwendet. Die gestreute Röntgenstrahlung wurde über lineare PSDs (*position sensitive detectors*) registriert, die mit einem Gemisch aus Ar / CH₄ (Cu-Strahlung) bzw. Kr / CH₄ (Mo-Strahlung) als Löschgas gefüllt waren.

Am Cu-Pulverdiffraktometer stand eine zuschaltbare Tieftemperatureinheit zur Verfügung, mit der die Kapillarproben während der Messung bis zu einer Temperatur von 120 K gekühlt werden konnten. Das Mo-Pulverdiffraktometer konnte zusätzlich mit einer Ofeneinheit ausgerüstet werden, die es erlaubte, in situ Beugungsexperimente zwischen RT und 1200 °C durchzuführen.

Für Messungen bei RT und unter Kühlung wurden die im Achatmörser pulverisierten Proben in Kapillarröhrchen ($\varnothing = 0,2 - 0,5$ mm) aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg) überführt und eingeschmolzen. Für Hochtemperaturmessungen wurden die Substanzen in Kieselglaskapillaren ($\varnothing = 0,5$ mm) eingebracht. Um eine zufällige Orientierung der Kristallite sicherzustellen, wurden die Proben zur Messung in Rotation versetzt. Einige Proben wurden in dünner Schicht auf einen Flächenträger präpariert, um bei der Messung Absorptionseffekte zu minimieren. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm WINXPOW (Fa. Stoe).^[110] Zur Indizierung der Reflexe und der zusätzlichen Verfeinerung der Nullpunktverschiebung wurden die in WINXPOW enthaltenen Programme ITO (*Visser-Algorithmus*) und TREOR (*Werner-Algorithmus*) verwendet.^[111,112] Als Kriterium für die Güte einer verfeinerten Indizierung wurde der Figure of Merit F(30) angegeben, der in Glg. 2.3-7 in allgemeiner Form beschrieben ist.

$$F(N) = \frac{N}{\Delta 2\theta \cdot N_{\text{calc}}} \quad \text{mit:} \quad \begin{array}{l} N = \text{Anzahl der beobachteten Reflexe} \\ N_{\text{calc}} = \text{Anzahl der möglichen Reflexe} \\ \Delta 2\theta = \text{mittlere absolute Abweichung zwischen} \\ \text{beobachteten und berechneten Reflexlagen} \end{array} \quad \text{Glg. 2.3-7}$$

Die Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten erfolgte im Rahmen von WINXPOW mit dem Programm THEO. Phasenanalysen von synthetisierten Verbindungen wurden mit der in der Search / Match-Routine von WINXPOW enthaltenen JCPDS-ICDD-Datenbank und durch direkten Vergleich mit eigenen Referenzdiffraktogrammen durchgeführt. Für die graphische Darstellung der Diffraktogramme wurde das Programm ORIGIN verwendet.^[113-115]

Beugungsuntersuchungen unter Verwendung von Synchrotronstrahlung wurden an der National Synchrotron Light Source (NSLS) in Brookhaven / USA an der Beamline X7A von Herrn Dr. T. Vogt vorgenommen. Für die Experimente wurde eine Wellenlänge von 70,187 pm eingestellt.

Neutronenbeugungsexperimente wurden von Herrn Prof. Dr. M. T. Weller an der ISIS-Neutronenspallationsquelle (Rutherford-Appleton-Laboratory, Chilton / UK) am POLARIS-Diffraktometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten nach der Time-of-Flight Methode bei konstanten Beugungswinkeln ($2\theta = 35^\circ, 90^\circ$ und 145°) und variierender Wellenlänge.

Für die Strukturlösung und -verfeinerung kamen – unabhängig von der Strahlungsart und der Wellenlänge – die Programme EXPO und GSAS zum Einsatz.^[116,117] Nach Bestimmung der Gitterparameter und Feststellung der (möglichen) Raumgruppe(n) wurde bei Verbindungen mit unbekanntem Strukturmodell zuerst mit dem Programm EXPO eine automatische Profilanpassung vorgenommen und die integralen Intensitäten extrahiert. Anschließend wurde mit Hilfe Direkter Methoden eine Strukturlösung versucht. Auf diese Weise erhaltene, grobe Strukturmodelle und Strukturmodelle, die durch Analogieschluss von vermutlich isotypen Verbindungen übernommen wurden, dienten als Startmodelle für eine Strukturverfeinerung. Diese wurde mit dem Programm GSAS nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|^2$ durchgeführt.

Im Rahmen dieser Rietveld-Anpassung^[118] wurden zunächst die Gitterparameter und die Nullpunktverschiebung zur Verfeinerung freigegeben und eine manuelle Profilanpassung vorgenommen, entweder auf der Basis des noch ungenauen Strukturmodells oder im LeBail-Modus.^[119] Dabei wurden die Profilparameter erst alle einzeln, dann in Gruppen zusammengefasst verfeinert. Als Profilkurve wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion mit Asymmetriekorrekturen verwendet.^[120,121] Im Folgenden wurde der Untergrund mit einer Chebyshev-Funktion der ersten Art angepasst. Schließlich wurden nacheinander die Atomparameter, die Temperaturfaktoren und gegebenenfalls die Besetzungsfaktoren verfeinert. Durch Berechnung von Differenz-Fourier-Synthesen konnten evtl. fehlende Atome lokalisiert und das Strukturmodell vervollständigt werden.

Die Qualität der Rietveld-Verfeinerung kann anhand der Gütefaktoren R_p , wR_p , $R_{|F|^2}$ und χ^2 überprüft werden. Im Bragg-R-Wert $R_{|F|^2}$ werden die Quadrate von beobachteten und berechneten Strukturparametern $|F_o|^2$ und $|F_c|^2$ miteinander verglichen (Glg. 2.3-8), während R_p und der gewichtete wR_p ein Maß für die Übereinstimmung zwischen gemessenem und aus dem Strukturmodell berechneten Diffraktogramm bzgl. jeden Messpunktes darstellen (Glg. 2.3-9 und Glg. 2.3-10). χ^2 ist der Goodness of Fit (Glg. 2.3-11), in den ebenfalls direkt die gemessenen und berechneten Intensitäten I_o und I_c eingehen (im Gegensatz zum GOF bei der Einkristallstrukturverfeinerung im Programm SHELXL97).^[100]

$$R_{|F|^2} = \frac{\sum |F_o|^2 - |F_c|^2}{\sum |F_o|^2} \quad \text{Glg. 2.3-8}$$

$$R_p = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad \text{Glg. 2.3-9}$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{\sum w I_o^2}} \quad \text{Glg. 2.3-10}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w(I_o - I_c)^2}{N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}} \quad \text{Glg. 2.3-11}$$

mit w = Gewichtungsfaktor, N_{obs} = Anzahl beobacht. Messpunkte, N_{var} = Parameteranzahl

2.3.3 Elektronenbeugung

Neben Beugungsuntersuchungen mit Röntgen- und Neutronenstrahlung wurden auch Elektronenbeugungsexperimente am Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Durch die unterschiedliche Art der Wechselwirkung mit Materie und die verschiedenen Wellenlängenbereiche komplementieren sich die drei Beugungsmethoden bei einer Strukturaufklärung. Vorteile von Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop sind die lediglich in mikrokristalliner Form und in kleiner Menge erforderlichen Proben und die Möglichkeit, aufgrund der hohen Auflösung neben dem reziproken Raum auch den Realraum in molekularer Dimension abbilden zu können. In dieser Arbeit wurde das Transmissionselektronenmikroskop allerdings ausschließlich zur Durchführung von Beugungsexperimenten eingesetzt. Vor allem bei der Identifizierung der Elementarzelle und der korrekten Raumgruppe erwies sich diese Untersuchungsmethode von Vorteil. Außerdem konnten damit eine mögliche strukturelle Inkommensurabilität untersucht und der durch diffuse Streuung angezeigte Übergang vom röntgenographisch noch erfassbaren verzwilligten Kristall zum Domänenkristall studiert werden.

Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop CM30/ST (Fa. Philips) mit LaB_6 -Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV angefertigt. Die Proben wurden im Achatmörser unter *n*-Butanol fein gemörsert und die Suspensionen jeweils auf ein engmaschiges Kupferdrahtnetz (Fa. Plano) überführt, das mit einer fein durchlöcherten amorphen Kohlefolie beschichtet war. Nach dem Trocknen wurde das Netz mittels eines um $\pm 25^\circ$ kippbaren Probenhalters (side-entry-Goniometer, Fa. Gatan) in das Mikroskop gebracht. Für die Beugungsbilder wurde mit einer selected-area-Blende ($\varnothing = 0,4 \mu\text{m}$) ein Probenausschnitt von 250 nm eingestellt. Die Abbildungen konnten mit einer Slow-scan-CCD-Kamera (Fa. Gatan) registriert und zusätzlich auf einem Fluoreszenzschirm betrachtet werden. Die Orientierung eines beobachteten Kristallites

erfolgte durch Einjustierung von Hauptpolen, also solchen mit niedrig indizierten Zonenachsen in Strahlrichtung, anhand von Kikuchi-Linien-Mustern. Die Einstellung wurde jeweils optimiert, bis eine möglichst zentrosymmetrische Intensitätsverteilung vorlag. Anhand vermessener Reflexpositionen mit dem Programm IN1, welches zum Programmpaket EMS gehört, und durch Vergleich mit Mustern, die aus Röntgendaten berechnet wurden, konnten die Zonenachsen zugeordnet werden.^[122] Für die Berechnung der Beugungsbilder wurde das ebenfalls im EMS enthaltene Programm DI3 verwendet.^[122] Durch Verkippen des Kristallites konnten im günstigen Fall weitere Zonenachsen eingestellt und nach entsprechender Analyse die erste Indizierung bestätigt werden. Analog zur Auswertung von Einkristall-Präzessionsaufnahmen war die Berechnung von Gitterparametern und die Beurteilung von Auslöschungen und damit eine Überprüfung der Symmetrie möglich.

Alle Beugungsexperimente wurden von Frau V. Duppel in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. A. Simon am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt.

2.3.4 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie eignet sich sehr gut zur Untersuchung von Molekülen und molekülionischen Verbindungen, wie sie in der Festkörperchemie hauptsächlich als Vorläuferverbindungen im Rahmen einer sog. Precursor-Route vorkommen,^[44] und wurde deshalb in dieser Arbeit routinemäßig angewendet. Bei kondensierten Festkörpern wie den Oxonitridophosphaten ist die Zuordnung der meisten Banden – die ihren Ursprung in den entsprechenden Gerüstschwingungen haben – meist schwierig. Für den Nachweis von im Netzwerk gebundenem Wasserstoff und bei der Untersuchung von amorphen Festkörpern haben sich schwingungsspektroskopische Methoden aber als sehr hilfreich erwiesen.

Die FT-IR-Spektren aller in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden an KBr-Presslingen in verschiedenen Messbereichen zwischen 300 und 7500 cm^{-1} mit insgesamt drei verschiedenen Spektrometern in Transmission aufgezeichnet. Zum Einsatz kamen ein Spektrometer Nicolet 520 FT-IR (Fa. Nicolet), ein Perkin Elmer Spectrum 1000 FT-IR Spektrometer (Fa. Perkin Elmer), und ein FT-IR Spektrometer IFS 66v/S (Fa. Bruker). Die Presslinge wurden bei feuchtigkeitsempfindlichen Proben in einer Glove-Box präpariert. Raman-Messungen wurden über ein an das letzt genannte Spektrometer angeschlossene Modul FRAU 106/S (Fa. Bruker) mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $P \leq 200 \text{ mW}$) in einem Bereich von 100 bis 3500 cm^{-1} aufgenommen.

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS,^[123] die graphische Darstellung entweder über ORIGIN oder die Plotter-Software des Nicolet Spektrometers.^[115] In Raman-Spektren beobachtete Intensitäten wurden auf 100 normiert.

2.3.5 Kernresonanzspektroskopie

Wie die Schwingungsspektroskopie wurde auch die Kernresonanzspektroskopie in dieser Arbeit sowohl bei molekularen Vorläuferverbindungen als auch bei kondensierten Festkörpern eingesetzt, allerdings auf unterschiedliche Weise: Während die Precursor-Verbindungen in Lösung zur Überprüfung der Reinheit untersucht wurden (³¹P), konnten Festkörper-NMR-spektroskopische Methoden wichtige Beiträge zur Strukturaufklärung der kondensierten Verbindungen liefern (³¹P, ¹⁵N, ⁷Li, ¹H, ²H)

Zur Aufnahme der Lösungs-NMR-Spektren wurden die Proben entweder in CDCl₃ oder in D₂O gelöst, in NMR-Röhrchen (Fa. Schott; Ø = 5 mm) gefüllt und anschließend bei RT an einem FT-NMR-Spektrometer Jeol GSX 270-NMR (Fa. Jeol) vermessen. Die Anregung der ³¹P-Kerne erfolgte bei einer Anregungsfrequenz $\nu = 109,365$ MHz.

Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem FT-NMR-Spektrometer DSX 500 Avance (Fa. Bruker) durchgeführt. Das äußere magnetische Feld betrug 11,4 T, was einer Basisfrequenz $\nu_0 = 500$ MHz für ¹H entspricht. Die Aufnahme von MAS-Spektren erfolgte mit 2,5 mm (³¹P) und 4,0 mm (¹⁵N) Doppelresonanz-Probenköpfen (Fa. Bruker), die mit ZrO₂-Rotoren betrieben wurden, wobei die Rotationsfrequenzen zwischen 8 kHz und 20 kHz variierten. Die Anregung der ¹⁵N-Kerne erfolgte bei $\nu = 50,687$ MHz entweder direkt oder mittels Kreuzpolarisation über das Protonenbad. Bei einer direkten Anregung wurde die transversale Magnetisierung für die ¹⁵N-Kerne mit drei direkt aufeinanderfolgenden 90°-Impulsen (3,2 μ s) erzeugt (Antiring-Pulssequenz),^[124] um Störsignale vom Probenkopf zu unterdrücken. Die Wiederholzeit betrug 1800 s. Im Fall der Anregung über Kreuzpolarisation wurde während der Kontaktzeit (0,1 ms – 20 ms) die Leistung des Protonenhochfrequenzimpulses linear um 50 % variiert. Die Wiederholzeit betrug hier 10 s. Die Anregung der ³¹P-Kerne erfolgte mit einem 90°-Impuls (2,5 μ s) bei einer Anregungsfrequenz $\nu = 202,485$ MHz. Als Wiederholzeit wurde ein Wert von 3000 s gewählt, um die vollständige Relaxation aller Resonanzen zu gewährleisten. Statisch gemessene Spektren und Spin-Gitter-Relaxationsdaten wurden mit einem kommerziellen Breitbanddoppelresonanzprobenkopf (⁷Li) bzw. mit einem Einkanalprobenkopf (²H) aufgenommen. Beide Probenköpfe waren mit Solenoid-Spulen (Ø = 5 mm) ausgestattet, wobei die Spule des Einkanalprobenkopfes speziell für ²H-Breitbandmessungen optimiert

war. Die verwendeten Proben wurden in 5 mm-NMR-Röhrchen eingebracht und abgeschmolzen (Länge: ca. 15 mm). Temperaturabhängige ^2H -Experimente wurden mit einer Solid-Echo-Sequenz bestehend aus zwei 90° -Impulsen ($2,2\ \mu\text{s}$ – $2,4\ \mu\text{s}$) und einem 8-fachen Phasenzzyklus gemessen.^[125] Der Interpulsabstand wurde für alle Messungen auf $30\ \mu\text{s}$ gesetzt. Zur selektiven Anregung des Zentralüberganges im Fall der ^7Li -NMR wurde die Pulssequenz $(45^\circ)_x\text{-}t_1\text{-}(90^\circ)_x\text{-}aq$ mit einem 16-fachen Phasenzzyklus benutzt. Die 90° -Impulslänge wurde an einer wässrigen LiCl-Lösung auf $3,0\ \mu\text{s}$ justiert und ein t_1 von $40\ \mu\text{s}$ gewählt. Die Bestimmung von Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei ^2H und ^7Li erfolgte mittels eines den Echosequenzen vorgeschalteten Sättigungsblockes. Bei allen Messungen mit Ausnahme der ^2H -Experimente wurde die dipolare Kopplung zu den Protonen mit einer TPPM-Sequenz unterdrückt,^[126] wobei die Phase der Protonenhochfrequenz alle $6\ \mu\text{s}$ alternierend um $\pm 7,5^\circ$ variierte. Als Referenzen wurde 85 %ige H_3PO_4 (^{31}P), Nitromethan (^{15}N) und LiCl (^7Li) verwendet.

Zur Auswertung der Spektren erfolgte mit gerätespezifischen Programmen der Fa. Jeol bzw. der Fa. Bruker, die graphische Darstellung der Spektren mit den Programmen ORIGIN und GNU PLOT.^[115,127]

2.3.6 Impedanzspektroskopie

Zur näheren Untersuchung von in Festkörper-NMR-Experimenten festgestellten Ionen-Mobilitäten wurden im Rahmen dieser Arbeit impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Zur Vorbereitung für die Leitfähigkeitsmessungen wurden die Proben fein pulverisiert und mit einem Druck von $6000\ \text{kg}/\text{cm}^2$ kalt gepresst, die Presslinge ($\varnothing = 8\ \text{mm}$) mittels Goldelektroden und Platindrähten kontaktiert und in eine Messzelle überführt.^[128] Für die Messung der Impedanzspektren stand ein Zahner IM6-Impedanzmessstand (Fa. Zahner) zur Verfügung. Im Frequenzbereich $4\ \text{MHz}$ – $100\ \text{mHz}$ wurden temperaturabhängige Impedanzspektren in Schritten von $10\ \text{K}$ zwischen 372 und $530\ \text{K}$ angefertigt. Zur Gewährleistung der Temperaturkonstanz an der Probe wurde eine Wartezeit von $40\ \text{min}$. nach erfolgter Temperatureinstellung auf $\pm 0,5\ \text{K}$ zwischen den einzelnen Messzyklen eingehalten. Um oxidative Nebenreaktionen bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden, wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet, welches durch permanenter Gasstrom über $673\ \text{K}$ heißes Kupfermetall gereinigt wurde.

Für die Auswertung der Impedanzspektren kam das Programm THALES zum Einsatz.^[129] Alle Messungen wurden von Herrn Dr. T. Nilges in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner an der Universität Regensburg durchgeführt.

2.3.7 Thermogravimetrie

Mit der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer vorher eingewogenen Menge an Probensubstanz in Abhängigkeit von der Temperatur beim Erhitzen bestimmt. Die Erwärmung erfolgt mit konstanter Heizgeschwindigkeit von 2 – 10 °C / min. Auf diese Weise konnten in dieser Arbeit die Entwässerung kristallwasserhaltiger Verbindungen, die Kondensationsreaktion von Vorläuferverbindungen im Rahmen von Festkörpersynthesen und ganz allgemein die Zersetzung fester Substanzen in situ untersucht werden. Auch die Ermittlung des Existenzbereiches von verschiedenen Hydraten einer Verbindung oder von Zwischenstufen bei einer mehrstufigen Kondensation war mit Hilfe der Thermogravimetrie möglich.

Für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen stand eine Thermowaage TGA 92-2400 (Fa. Setaram) zur Verfügung. Die Auflösung der Waage betrug etwa 1 µg. Die zu untersuchende Substanz wurde in einem Korundtiegel eingewogen und dieser an einem Probenträger befestigt, der mit drei Temperaturfühlern aus Platin / Platin-Rhodium (10 % Platin) ausgestattet war. Der Probenträger hing an einer Spannband-Balkenwaage, deren Auslenkung elektronisch detektiert wurde. Die Probe wurde zusammen mit einem Referenztiegel unter Helium oder Stickstoff als Schutzgas bis maximal 1000 °C erhitzt und der Massenverlust aufgezeichnet.

Die Auswertung erfolgte mit dem gerätespezifischen Programm der Fa. Setaram.

2.3.8 Rasterelektronenmikroskopie und Mikrosondenanalyse

Zur morphologischen und elementaranalytischen Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen wurden routinemäßig rasterelektronenmikroskopische Methoden und im speziellen auch Mikrosondenanalyse angewandt.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden hauptsächlich an einem Mikroskop JSM-6500 (Fa. Jeol) durchgeführt (max. Beschleunigungsspannung 30 kV), das mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX-Detektor, Modell 7418, Fa. Oxford Instruments) ausgestattet war.

Zur Vorbereitung für die Analysen wurden die Substanzen mit Heißkleber (Pattex, Fa. Henkel) auf Messingpellets befestigt und mit Hilfe des Sputter-Gerätes BAL-TEC MED 020 (Fa. BAL-TEC AG) mit Kohlenstoff bedampft, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu erreichen. Anschließend wurden sowohl qualitative und halbquantitative EDX-Analysen als auch elektronenmikroskopische Aufnahmen an Einkristallen und Kristalliten von Bulk-Materialien vorgenommen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem gerätespezifischen Programm INCA. Einige Proben wurden auch an zwei Mikroskopen JSM-6400 (Fa. Jeol) und ESEM XL30 (Fa. Philips) am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart untersucht. Am dortigen Transmissionselektronenmikroskop stand ebenfalls ein EDX-Detektor zur Verfügung (HP-Ge, Fa. Noran).

Aufgrund der höheren Ungenauigkeit der EDX-Analyse vor allem bei leichteren Elementen wurde zur Überprüfung der Zusammensetzung strukturell charakterisierter Produkte neben chemischen Gesamtanalysen auch Mikrosondenanalytik (EPMA) an Einkristallen durchgeführt. Die Messungen wurden von Frau Dr. H. Höfer und Frau A. Lieb an einer Elektronenstrahl-Mikrosonde JXA-8900 R superprobe (Fa. Jeol) an der Universität Frankfurt vorgenommen.

2.3.9 Elementaranalyse

Einige in dieser Arbeit synthetisierten Produkte wurden zusätzlich zu den EDX-Analysen auch chemischen Teil- oder Gesamtanalysen unterzogen. Der Stickstoffanteil in einer Verbindung wurde durch Verbrennungsanalyse im Labor für Mikroelementaranalyse des Departments bestimmt. Dabei wurde unter Helium als Träger- und Spülgas mit einem vollautomatischen Elementanalysator VARIO EL (Fa. Elementar) gearbeitet.

Chemische Gesamtanalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Pascher in Remagen durchgeführt.

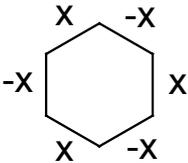
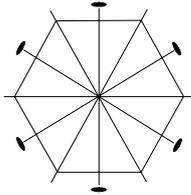
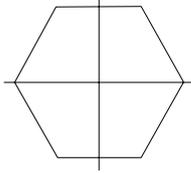
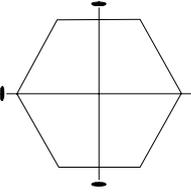
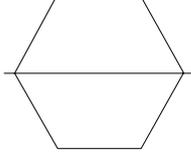
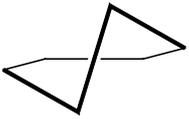
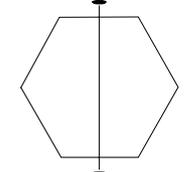
2.3.10 Ringkonformationsanalyse

Wie eingangs erwähnt war im Rahmen dieser Arbeit die Synthese von Verbindungen, die Dreieringe enthalten, besonders erstrebenswert. Zur Untersuchung eines möglichen Zusammenhangs zwischen Aufbau und Eigenschaften dieser Verbindungen und der Anordnung bzw. Gestalt der Dreieringe in ihren Netzwerken wurden bei den Strukturdiskussionen auch die Konformationen der Dreieringe näher betrachtet. Da in den meisten Fällen die Art der Konformation nicht offensichtlich erkennbar war, wurde nach *Stock* eine Quantifizierung der Abweichung von den idealen Ringkonformationen Sessel, Boot, Twist, Sofa und Halbsessel auf der Basis der Kristalldaten vorgenommen, die aus den Röntgenstrukturanalysen erhalten wurden.^[45,70] Diese Abweichung wurde anhand der Torsionswinkel,^[130,131] Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und Puckering-Parameter^[133] bestimmt, die mit Hilfe des Programmes PARST97 ermittelt wurden.^[102]

Torsionswinkel

Zur Beschreibung der Ringkonformation anhand der Torsionswinkel bedarf es einer genaueren Betrachtung der Abfolge dieser Winkel innerhalb des zu charakterisierenden sechsgliedrigen Ringes. Tab. 2.3-1 zeigt in der mittleren Spalte die typischen Sequenzen der Torsionswinkel für die fünf idealen Konformationen mit ihren Vorzeichen.^[130,134] Das Vorzeichen eines Torsionswinkels kann bei der Betrachtung des entsprechenden vieratomigen Ringausschnittes entlang der mittleren Bindung (Abb. 2.3-1) durch Vergleich der Auslenkung des vierten Atoms gegenüber der des ersten Atoms bestimmt werden.^[135a]

Tab. 2.3-1: Abfolge der Torsionswinkel und enthaltene Symmetrieelemente in den idealen Konformationen sechsgliedriger Ringe, die alternierend aus zwei Atomsorten (AB)₃ aufgebaut sind (— = Spiegelebene; | — | = zweizählige Drehachse).^[130,134]

| Konformation | Torsionswinkel | Symmetrieelemente | Symmetriesymbol |
|--------------|---|--|-----------------|
| Sessel |  |  | $C_{3v} / 3m$ |
| Boot |  |  | C_s / m |
| Twist |  |  | $C_2 / 2$ |
| Sofa |  |  | C_s / m |
| Halbsessel |  |  | $C_1 / 1$ |

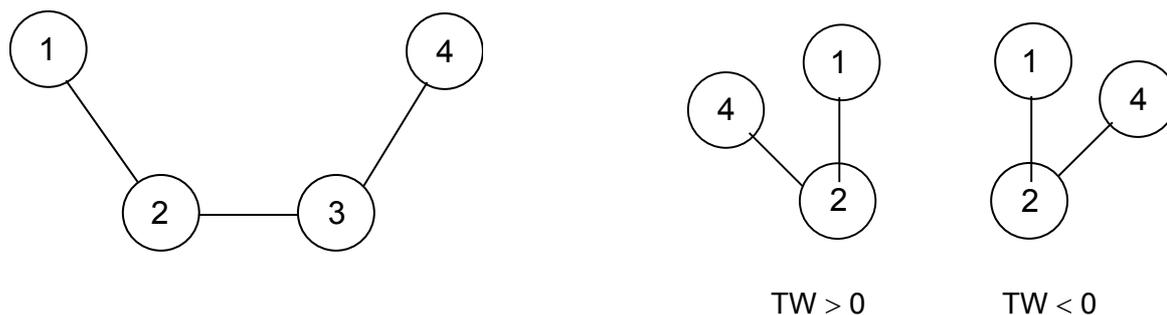


Abb. 2.3-1: Vieratomiger Ausschnitt eines Ringes zur Betrachtung des Torsionswinkels (links) und Definition seines Vorzeichens durch Blick entlang der mittleren Bindung zwischen den Atomen 2 und 3 (rechts).^[135a]

Zur Bezeichnung des Torsionswinkels können entweder diese vier Atome oder die drei Bindungen zwischen den Atomen verwendet werden (Abb. 2.3-2). In dieser Arbeit geht aber, wie bereits in Tab. 2.3-1, nur die mittlere der drei Bindungen in die Benennung ein.

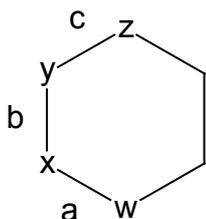


Abb. 2.3-2: Bezeichnung der Torsionswinkel ω in einem sechsgliedrigen Ring. Es werden entweder zwei ($\omega_{x,y}$) bzw. vier ($\omega_{w,x,y,z}$) Atome oder eine (ω_b) bzw. drei ($\omega_{a,b,c}$) Bindungen angegeben.

Während die Abfolge der Vorzeichen der Torsionswinkel im Ring über die Konformation dieses Ringes entscheidet, erlauben die Absolutwerte eine quantitative Beurteilung der Abweichung dieser Konformation von einer Referenzkonformation (Tab. 2.3-1). Durch Spiegelung ineinander übergehende Torsionswinkel haben entgegengesetzte, die über eine zweizählige Drehachse in Beziehung stehende gleiche Vorzeichen.

Displacement-Asymmetry-Parameter

Eine weitere Möglichkeit, die Abweichung der Konformation eines sechsgliedrigen Ringes von einer der fünf genannten idealen Konformationen quantitativ beschreiben zu können, ist in den Displacement-Asymmetry-Parametern gegeben, welche von *Nardelli* eingeführt wurden.^[132] Sie sind dimensionslos und zeigen an, inwieweit Spiegelebenen und zweizählige Drehachsen als Symmetrieelemente im Ring vorhanden sind. Je kleiner die jeweiligen Parameter sind, desto geringer ist die Abweichung von der entsprechenden Symmetrie. Sechsgliedrige Ringe besitzen maximal drei Spiegelebenen und drei zweizählige Drehachsen, die zur eindeutigen Konformationsanalyse untersucht werden

müssen. Die Symmetrieelemente der fünf Konformationen mit idealer Symmetrie sind zusammen mit den Symmetriesymbolen in Tab. 2.3-1 auf der rechten Seite aufgeführt.

Puckering-Parameter

Zur quantitativen Beschreibung der Geometrie eines Ringes kann auch der Abstand der Ringatome von der least-squares-Ebene, die von diesen Atomen aufgespannt wird, herangezogen werden. *Cremer* und *Pople* haben dazu ein Verfahren entwickelt, nach dem diese Werte berechnet und anschließend in Parameter umwandelt werden können, mit denen eine Aussage über die Abweichung der Geometrie des betrachteten Ringes von einer der fünf genannten idealen Konformationen getroffen werden kann.^[133] Diese Parameter werden als Puckering-Parameter bezeichnet. Jede Konformation eines n-gliedrigen Ringes kann durch n-3 Puckering-Parameter beschrieben werden. Für ihre Herleitung wird auf die Literatur verwiesen.^[45,70,133]

Bei einem sechsgliedrigen Ring wird die Konformation über die drei Puckering-Parameter q_2 , q_3 und ϕ_m definiert. Tab. 2.3-2 enthält die Parameterwerte für die fünf idealen Ringkonformationen. Durch Vergleich dieser Werte mit den aus den Kristalldaten der Röntgenstrukturanalyse berechneten Puckering-Parametern ist eine genaue Bestimmung der Konformation des betrachteten Ringes möglich. Zur besseren Veranschaulichung der Parameter werden diese meist in Polarkoordinaten umgerechnet. Man erhält dadurch statt der beiden Puckering-Amplituden q_2 und q_3 neben dem Phasenwinkel ϕ ($0 \leq \phi < 2\pi$) die totale Puckering-Amplitude Q_T ($Q_T \geq 0$) und den Polarwinkel θ ($0 \leq \theta < \pi$). Q_T beschreibt das Ausmaß der Wellung des Ringes, im Polarwinkel θ ist die Information über den Anteil der idealen Sesselkonformation im Verhältnis zur Boot- bzw. Twistkonformation enthalten. Der Phasenwinkel ϕ ($0 \leq \phi < 2\pi$) gibt schließlich das Verhältnis zwischen idealer Boot- und Twistkonformation an. Bei $\theta = 90^\circ$ liegt für $\phi = n \cdot 60^\circ$ mit $0 \leq n < 6$ eine ideale Boot-, für $\phi = n \cdot 60^\circ + 30^\circ$ mit $0 \leq n < 6$ eine Twistkonformation vor. Werte dazwischen entsprechen einer Mischungen beider Konformationen. Bei kleinerem Polarwinkel ist der Konformation ein Anteil der idealen Sesselkonformation beigemischt und der Parameter ϕ gibt dann – in Abhängigkeit von θ – entsprechend auch Auskunft über die Anteile der Sofa- und der Halbsesselkonformation. Bei $\theta = 0$ oder 180° liegt eine ideale Sesselkonformation vor. Die Auftragung der Polarkoordinaten in ein Polarkoordinatensystem vermittelt einen besseren Eindruck der Mischanteile bestimmter Referenzkonformationen an einer betrachteten Ringkonformation. Abb. 2.3-3 zeigt die graphische Darstellung eines Oktanten des Polarkoordinatensystems, der in Abhängigkeit von Q_T , ϕ und θ alle möglichen idealen und gemischten Konformationen eines sechsgliedrigen Ringes enthält.^[135b]

Tab. 2.3-2: Die fünf wichtigsten Konformationen mit idealer Symmetrie von sechsgliedrigen Ringen und die zugehörigen Puckering-Parameter.^[135b]

| Konformation | q_2 | q_3 | $\phi / ^\circ$ | Q_T | $\theta / ^\circ$ |
|--------------|-------------------|-------------------|---|-------------------------|--------------------------------|
| Sessel | $= 0$ | $\neq 0$ | 0 | q_3 | $0, 180$ |
| Boot | $\neq 0$ | $= 0$ | $n(\pi/6), n = 2m,$ $m = 0, 1, 2, \dots$ | q_2 | 90 |
| Twist | $\neq 0$ | $= 0$ | $n(\pi/6), n = 2m+1,$ $m = 0, 1, 2, \dots$ | q_2 | 90 |
| Sofa | $Q_T \sin \theta$ | $Q_T \cos \theta$ | $n(\pi/6), n = 2m,$ $m = 0, 1, 2, \dots$ | $(q_2^2 + q_3^2)^{1/2}$ | $\tan \theta = \pm(2)^{1/2}$ |
| Halbsessel | $Q_T \sin \theta$ | $Q_T \cos \theta$ | $n(\pi/6), n = 2m+1,$ $m = 0, 1, 2, \dots$ | $(q_2^2 + q_3^2)^{1/2}$ | $\tan \theta = \pm(3/2)^{1/2}$ |

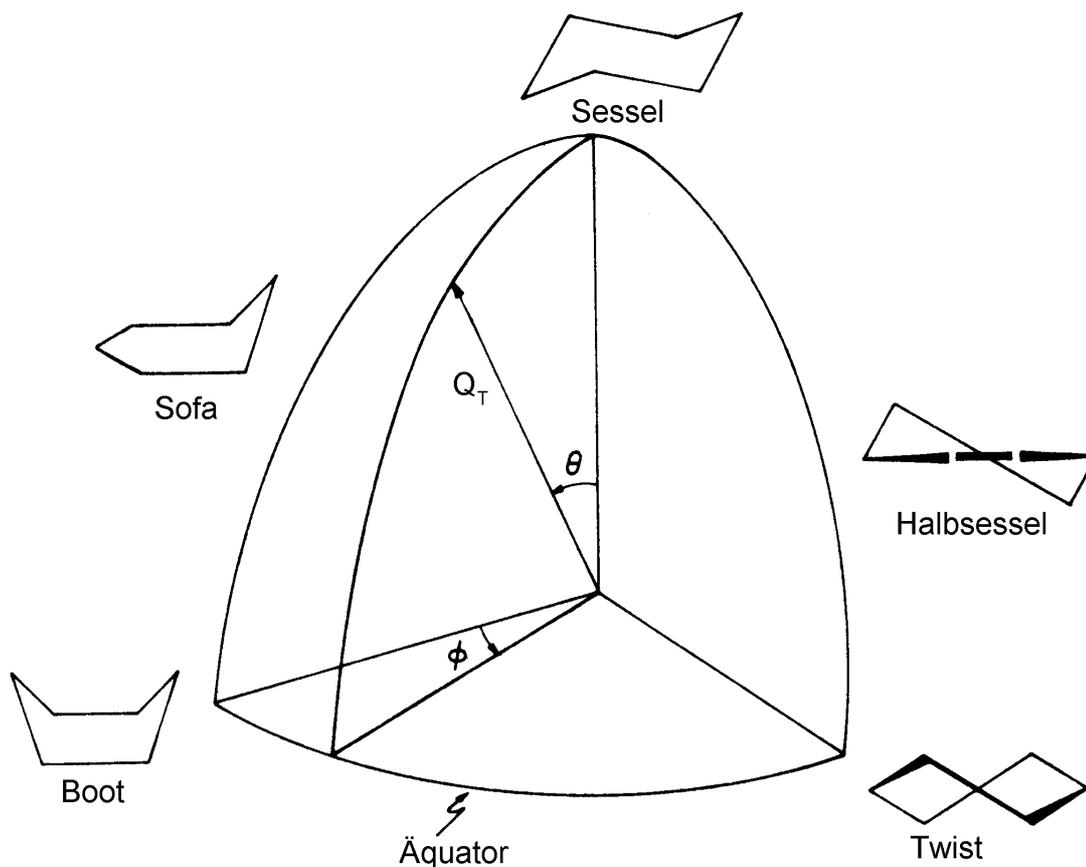


Abb. 2.3-3: Ein Oktant des Polarkoordinatensystems zur Darstellung der Konformationen sechsgliedriger Ringe (konstantes Q_T). Die fünf wichtigsten Konformationen mit idealer Symmetrie sind angegeben: Sessel ($\phi = 0^\circ, \theta = 0^\circ$), Boot ($\phi = 0^\circ, \theta = 90^\circ$), Twist ($\phi = 90^\circ, \theta = 90^\circ$), Sofa und Halbsessel.^[133,135b]

3 Dreieringe in molekularionischen Imidophosphaten: Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate

3.1 Einführung und Kenntnisstand

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Synthese von molekularen oder molekularionischen Vorstufen, die als Edukte für die Herstellung von dreidimensional vernetzten Oxonitridophosphaten geeignet sind. Diese kondensierten Festkörper sollten nach Möglichkeit eine mikroporöse Struktur aufweisen, um für zeolitische Anwendungen zur Verfügung stehen zu können. Da nach dem Konzept von *Brunner* und *Meier* mikroporöse Strukturen häufiger auftreten, wenn im Gerüst Dreieringe vorliegen, sollten in den zur Synthese eingesetzten Vorläuferverbindungen im Rahmen einer „Precursor-Route“ dieses Strukturmerkmal bereits vorgebildet sein.^[22,44]

Tri- μ -imido-cyclotriphosphate, auch Trimetaphosphimate genannt, entsprechen dieser Vorgabe. Seit ihrer Entdeckung durch *Stokes*^[136,137] Ende des vorletzten Jahrhunderts rückte diese Verbindungsklasse mehrmals in den Fokus der chemischen Forschung. *De Ficquelmont* führte in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts die Arbeiten von *Stokes* fort,^[138,139] hatte aber wie er nur sehr beschränkte Möglichkeiten zur Analyse der Produkte zur Verfügung. In den 50er und 60er Jahren studierten *Quimby*^[140,141] und auch *Pollard* und *Nickless*^[142,143] ausführlich die Hydrolyse der Trimetaphosphimate.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen phosphorhaltiger Verbindungen wurden in dieser Zeit auch einige Trimetaphosphimate mittels Pulverdiffraktometrie, NMR- und IR-Spektroskopie analysiert.^[72-75] Umfassende schwingungsspektroskopische Experimente wurden in den 60er Jahren zudem von *Steger* und *Lunkwitz* durchgeführt. Die IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen sollten klären, welche der beiden tautomeren Formen (Abb. 3.1-1) und welche Konformationen das $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ion einnimmt.^[74,79,80]

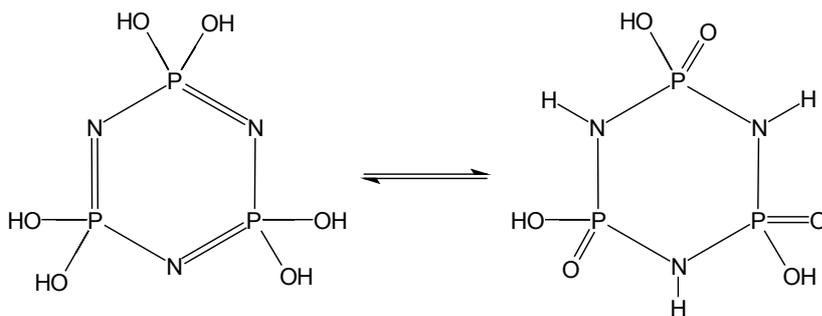


Abb. 3.1-1: Tautomerie zwischen Hexahydroxocyclotriphosphazen (links) u. Trimetaphosphimsäure (rechts).

Erst durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[144] und von $\text{H}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ^[145] in den Jahren 1965 bzw. 1976 wurde die Imidoform des Phosphimat-Ringes eindeutig nachgewiesen (Abb. 3.1-1, rechts). Die weitere Auswertung der Röntgendaten sowie der IR- und Raman-Spektren ergab, dass die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen vorwiegend in der Sesselkonformation vorliegen, in einigen Fällen aber auch eine offensichtlich verzerrte Bootkonformation annehmen können. Ausführliche Konformationsanalysen wurden allerdings nicht durchgeführt. In den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurden von *Sokol, Rozanov* et al. neben EPR- und weiteren IR-spektroskopischen Studien auch erste, systematische strukturelle Untersuchungen der Trimetaphosphimate vorgenommen.^[146-150] Die Strukturen und kristallographischen Daten der Verbindungen wurden aber zumeist nicht mitgeteilt oder entsprechen nicht der mit modernen Röntgenbeugungsmethoden erreichbaren Genauigkeit.^[151-156]

Aufgrund der möglichen Eignung der Trimetaphosphimate als Vorläuferverbindungen für die Synthese von Oxonitridophosphaten mit dreidimensional vernetzten Gerüststrukturen wurde kürzlich von *Stock* in unserer Arbeitsgruppe eine umfassende systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse begonnen.^[45] Da meist nur unzureichende Daten über ihren strukturellen Aufbau und ihre stöchiometrische Zusammensetzung vorlagen, stand neben einer Optimierung der Synthese hauptsächlich die Aufklärung der Kristallstrukturen mittels röntgenographischer Methoden im Vordergrund. Darüber hinaus wurden die Produkte einer ausführlichen Charakterisierung mittels Thermogravimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, IR-, Raman- und ³¹P-NMR-Spektroskopie (in Lösung und Festkörper) unterzogen.^[42,45]

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte der Einsatz eines Trimetaphosphimates als definierte Vorläuferverbindung bereits erfolgreich getestet werden: *Stock* gelang die Synthese von NaPO_2NH durch Reaktion von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Einkomponenten-Vorläufer (sog. single-source precursor) bei 600 °C.^[45] Entsprechend sollte auch die Herstellung weiterer kondensierter Oxonitridophosphate nach diesem Syntheseprinzip möglich sein.

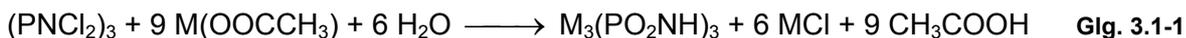
Neben ihrer Verwendung in Hochtemperatursynthesen sollten Trimetaphosphimate aber auch zur Darstellung von mikroporösen Metalltrimetaphosphimaten eingesetzt werden können. Solche Koordinationspolymere mit offenen Gerüsten wurden in den letzten Jahren vor allem im Bereich der Phosphate in großer Zahl hergestellt,^[2,5,157] da sie für eine Vielzahl an zeolitischen Anwendungen in Frage kommen.^[5] Aufgrund der vielseitigen Koordinationsmöglichkeiten des $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ions^[42] ist die Synthese entsprechender Verbindungen auch im Bereich der Phosphimate denkbar. Analog sollten vor allem Übergangs- und Leichtmetalle wie Rh, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg und Al und die Lanthanide als metallische Koordinationszentren geeignet sein.^[2,5]

Synthesen

Die Herstellung der Trimetaphosphimate ist auf mehreren Synthesewegen möglich, die im Folgenden am Beispiel einwertiger Kationen M^+ näher erläutert werden. Oft werden dabei nur mikrokristalline Bulk-Materialien erhalten. Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle sind über die einschlägigen Methoden der Kristallzüchtung zugänglich.^[62,65] Auf die in dieser Arbeit angewendeten Züchtungsmethoden wurde bereits in Kap. 2.1.3 näher eingegangen.

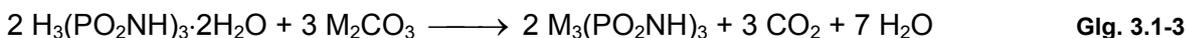
(I) Hydrolyse

Der wichtigste Syntheseweg ist die Hydrolyse von Hexachlorocyclotriphosphazen in Gegenwart eines Acetats (Glg. 3.1-1). Nach dieser Methode wurden Natrium- und Kaliumtrimetaphosphimat, $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ bzw. $K_3(PO_2NH)_3$, dargestellt.^[71,76]



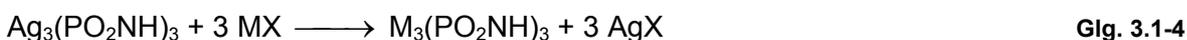
(II) Säure-Base-Reaktion

Die Reaktion von Trimetaphosphimsäure mit Basen wie Carbonaten oder Hydroxiden führt direkt zum entsprechenden Trimetaphosphimat (Glg. 3.1-2 und Glg. 3.1-3). Da die Säure nur kurzfristig in Lösung stabil ist, sollte sie in situ, am einfachsten durch Ionenaustausch einer wässrigen $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ -Lösung, hergestellt und sofort weiterverarbeitet werden. $(C(NH_2)_3)_3(PO_2NH)_3 \cdot H_2O$ wurde auf diese Weise präpariert.^[158]



(III) Boullé's Prozeß

Diese Methode basiert auf der Schwerlöslichkeit eines Silberhalogenides in Wasser, welches leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Als Edukte werden Silbertrimetaphosphimat und das entsprechende Halogenid eingesetzt (Glg. 3.1-4). Die Synthese von $(NH_4)_3(PO_2NH)_3 \cdot H_2O$ wurde u. a. nach dieser Methode durchgeführt.^[81]



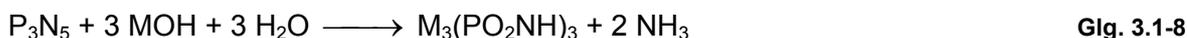
(IV) Klassische Methode

Nach klassischer Methode werden Natrium-, Kalium- oder Ammoniumtrimetaphosphimat mit einem Salz umgesetzt, wobei das Nebenprodukt sehr gut wasserlöslich ist (Glg. 3.1-5, Glg. 3.1-6 und Glg. 3.1-7). Meist werden als Salze Chloride oder Nitrate verwendet. Auf diese Weise wurden $\text{Co}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ synthetisiert.^[159] Alle Trimetaphosphimate in dieser Arbeit wurden ebenfalls nach der klassischen Methode erhalten.



(V) Ammonothermal-Synthese

Durch Reaktion von Phosphor(V)-nitrid mit einem Hydroxid kann unter ammonothermalen Bedingungen das entsprechende Trimetaphosphimat dargestellt werden (Glg. 3.1-8). Die Präparation von $\text{Rb}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ wurde nach dieser Methode durchgeführt.^[78]

**Eigenschaften und Anwendungen**

Trimetaphosphimate sind zumeist bei RT an Luft stabil. Manche kristallwasserhaltige Verbindungen zersetzen sich mit der Zeit, indem sie ihr eingebautes Lösungsmittel abgeben.^[78,145] Bei Erhöhung der Temperatur beschleunigt sich erwartungsgemäß dieses Verhalten, allerdings bleibt der Phosphimat-Ring Entwässerungsversuchen zufolge bis ca. 160 °C thermostabil.^[79] Erst bei höheren Temperaturen treten Kondensationsreaktionen unter Abspaltung niedermolekularer Nebenprodukte ein, die bei manchen Verbindungen auch über mehrere Stufen verlaufen.^[45,160-164] Mit Ausnahme von NaPO_2NH wurden bei solchen Hochtemperaturreaktionen bislang nur Phosphate als kristalline Produkte beobachtet, die meisten Produkte waren aber röntgenamorph.^[45] Versuche, in denen Trimetaphosphimate unter hydrothermalen Bedingungen umgesetzt wurden, ergaben, dass die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen im neutralen und leicht basischen pH-Bereich bei niedrigen Temperaturen ($T = 60 \text{ °C}$) hydrolysestabil sind, im sauren, ammoniakalischen und stark

alkalischen Bereich aber über den stufenweisen Ersatz der endocyclischen Imidogruppen durch Sauerstoff zu Trimetaphosphat reagieren, das sich dann unter Ringsprengung zum entsprechenden Orthophosphat zersetzt.^[139-143,165-169] Bei höheren Temperaturen und bei RT im stark Sauren läuft diese Hydrolyse sehr zügig ab.^[141,170,171]

Sowohl das Protonierungs- als auch das Komplexbildungsverhalten des $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ions in wässriger Lösung wurde näher untersucht.^[138,172-176] Die Trimetaphosphimsäure wirkt demnach als dreiprotonige Säure, wobei die Dissoziation wie bei der Phosphorsäure stufenweise erfolgt.^[138] Komplexe mit Übergangsmetall-Ionen sind in Lösung bei Trimetaphosphimaten vergleichsweise stabiler als bei Cyclotriphosphaten.^[175]

Trimetaphosphimat-Salze bilden zumeist charakteristische Kristalle aus.^[177] So konnten zwei in einem Produktgemenge entstandene Verbindungen anhand der Kristallform voneinander separiert werden, die sich in ihrem Kristallwassergehalt unterschieden.^[178]

Die potentiellen Anwendungen der Phosphimate sind vielfältig. Bislang wurde ihr Einsatz als Ionenaustauscher,^[179] Korrosionsinhibitoren,^[180] Flammenschutzmittel,^[181] Bindemittel,^[182] Düngemittel,^[183-185] Lötflussmittel,^[183] Polymerisationskatalysatoren,^[183] Antioxydantien^[183] und Biomaterial für Knochenersatz^[186] diskutiert.

Strukturen und Ringkonformationen

Aufgrund der eingehenden Untersuchungen von *Stock* in unserer Arbeitsgruppe wurden bisher einige Trimetaphosphimate charakterisiert und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt.^[45] In Tab. 3.1-1 sind die kristallographischen Daten aller Trimetaphosphimate aufgeführt, deren Strukturen bislang bekannt sind. Enthalten sind auch solche Verbindungen, deren Werte für die Bindungslängen und -winkel große Standardabweichungen und eine hohe Streuung gleichartiger Bindungslängen und -winkel zeigen, also deren Daten nicht der mit modernen Röntgenbeugungsmethoden erreichbaren Genauigkeit entsprechen. Diese Verbindungen sind in Tab. 3.1-1 mit einem Stern (*) markiert. Verbindungen, über die zwar Gitterparameter und Strukturbeschreibungen vorliegen, deren Atomparameter aber weder hinterlegt noch veröffentlicht sind, sind mit einer Raute (#) gekennzeichnet.

Die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe nehmen nach bisherigen Erkenntnissen unserer Arbeitsgruppe zumeist eine – bisweilen stark verzerrte^[81,158] – Sesselkonformation ein, in einigen Fällen wurde auch eine Mischung aus Boot- und Twistkonformation^[77,159] oder eine annähernde Sofakonformation^[70,187] beobachtet. Eine genaue Quantifizierung der Abweichung von der jeweiligen idealen Konformation wurde bereits von *Stock* begonnen und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die neu synthetisierten Verbindungen fortgeführt. Alle Daten sind zusammen mit den in dieser Arbeit erlangten Erkenntnissen in Kap. 3.8 aufgeführt.

Tab. 3.1-1: Kristallographische Daten aller bisher strukturell charakterisierten Trimetaphosphimate.

| Verbindung | a / pm $\alpha / ^\circ$ | b / pm $\beta / ^\circ$ | c / pm $\gamma / ^\circ$ | RG | Z | Zitat(e) |
|---|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------|
| H ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·2H ₂ O | 702,2(1) 90 | 1400,8(1) 93,34(2) | 935,3(2) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 | 145 |
| Na ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O | 1697,6(9) 90 | 783,4(3) 97,08(7) | 891,8(6) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 | 144 |
| Na ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O | 988,0(1) 90 | 1221,2(1) 104,39(1) | 764,6(1) 90 | <i>C2</i> | 4 | 188 |
| K ₃ (PO ₂ NH) ₃ | 1271,4(2) 90 | 1271,4(2) 90 | 1017,9(2) 120 | <i>R$\bar{3}$</i> | 6 | 77 (78) |
| Rb ₃ (PO ₂ NH) ₃ | 1299,7(1) 90 | 1299,7(1) 90 | 1054,9(1) 120 | <i>R$\bar{3}$</i> | 6 | 78 |
| (NH ₄) ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O | 657,1(1) 90 | 1299,2(1) 102,13(1) | 692,4(1) 90 | <i>P2₁</i> | 2 | 81 |
| (NH ₄) ₂ (PO ₂ NH) ₃ ·CH ₃ OH | 1502,5(3) 90 | 726,4(1) 90 | 1925,2(1) 90 | <i>Pbca</i> | 8 | 145 |
| (C(NH ₂) ₃) ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O | 1565,6(2) 90 | 1068,3(1) 90 | 2091,8(2) 90 | <i>Pbca</i> | 8 | 158 |
| Na ₃ {Ga[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·12H ₂ O}* | 872,9(5) 97,8(1) | 990,2(5) 87,9(1) | 871,6(5) 93,4(1) | <i>P$\bar{1}$</i> | 1 | 151 |
| Co ₃ {[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·14H ₂ O} | 746,1(1) 102,16(1) | 957,1(1) 90,04(1) | 988,5(1) 99,26(1) | <i>P$\bar{1}$</i> | 1 | 159 |
| Na{Co(PO ₂ NH) ₃ }·7H ₂ O [#] | 1020,7(3) 116,00(5) | 925,3(2) 97,61(3) | 953,0(2) 103,17(5) | <i>P$\bar{1}$</i> | 2 | 154 |
| Na ₄ {Co[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·12H ₂ O}# | 888,9(1) 90 | 1901,8(2) 104,59(1) | 1711,2(1) 90 | <i>C2/c</i> | 4 | 45 |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·12H ₂ O (RT)}# | 894,4(1) 90 | 1890,6(1) 104,49(1) | 1723,6(1) 90 | <i>C2/c</i> | 4 | 189 |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·12H ₂ O (173(2) K)}# | 890,3(1) 90 | 1890,2(2) 104,62(1) | 1713,3(2) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 | 189 |
| Na ₄ {Cu[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·10H ₂ O} | 912,5(1) 94,84(1) | 932,1(1) 108,65(1) | 966,1(1) 118,59(1) | <i>P$\bar{1}$</i> | 1 | 187 (70; 152 [#]) |
| Zn ₃ {[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·14H ₂ O} | 743,7(2) 102,70(3) | 955,9(2) 90,46(3) | 980,1(2) 100,12(3) | <i>P$\bar{1}$</i> | 1 | 159 |
| Na{Zn(PO ₂ NH) ₃ }·7H ₂ O [#] | 1020,9(3) 116,02(4) | 925,6(2) 97,71(3) | 953,9(2) 103,16(3) | <i>P$\bar{1}$</i> | 2 | 154 |
| Na ₄ {Zn[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·12H ₂ O}# | 888,3(1) 90 | 1899,4(1) 104,54(1) | 1712,6(2) 90 | <i>C2/c</i> | 4 | 45 |
| Na ₄ {Zr ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·18H ₂ O} | 2269,3(3) 90 | 2269,3(3) 90 | 2269,3(3) 90 | <i>Pa$\bar{3}$</i> | 8 | 178 |
| Na ₄ {Zr ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·21H ₂ O} | 1430,3(2) 90 | 1430,3(2) 90 | 5028,4(10) 120 | <i>R$\bar{3}$</i> | 6 | 178 |
| Na ₄ {Hf ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·18H ₂ O} | 2267,8(3) 90 | 2267,8(3) 90 | 2267,8(3) 90 | <i>Pa$\bar{3}$</i> | 8 | 178 |
| Na ₄ {Hf ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·21H ₂ O} | 1435,0(2) 90 | 1435,0(2) 90 | 5034,8(10) 120 | <i>R$\bar{3}$</i> | 6 | 178 |
| Rh(PO ₂ NH) ₃ (NH ₃) ₃ ·H ₂ O [#] | 992,4(1) 90 | 997,8(1) 90 | 1267,4(2) 90 | <i>P2₁cn</i> | 4 | 153 |
| Ag ₃ (PO ₂ NH) ₃ | 1166,6(1) 90 | 786,4(1) 106,91(1) | 997,8(1) 90 | <i>P2₁/c</i> | 4 | 77 |
| K _{1,3} (NH ₄) _{1,7} {Pr[(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·4H ₂ O}*} | 2562,3(8) 90 | 1057,7(3) 90 | 863,2(2) 90 | <i>Pna2₁</i> | 4 | 155 |

Die Kristallstrukturbestimmungen aller bisher untersuchten Trimetaphosphimate zeigen, dass Wasserstoffbrücken eine große Rolle beim Zusammenhalt der molekularen und (molekular)ionischen Bausteine in den Strukturen einnehmen.

In $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[144] werden die Bausteine (Na^+ , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$, H_2O) des weiteren über ionische Wechselwirkungen zusammengehalten. Diese Wechselwirkungen gewährleisten auch die strukturelle Integrität der Trimetaphosphimsäure im Kristall (Abb. 3.1-2, oben links), indem ein partieller Protonentransfer von den Säuremolekülen zu den eingebauten Kristallwassermolekülen stattfindet und somit zur Zusammensetzung $(\text{H}_5\text{O}_2)^+ \text{H}_2(\text{PO}_2\text{NH})_3^-$ führt.^[145] Analog besteht $(\text{NH}_4)\text{H}_2(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ im Kristall neben Methanolkolekülen und NH_4^+ auch aus $\text{H}_2(\text{PO}_2\text{NH})_3^-$ -Ionen.^[145]

In Verbindungen mit den monovalenten Kationen K^+ , Rb^+ , $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ und Na^+ (Monohydrat) enthalten die Trimetaphosphimate als typisches Strukturmerkmal Paare aus $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen (Abb. 3.1-2, oben rechts).^[77,78,158,188] In $\text{Ag}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ^[77] sind die Phosphimat-Ionen dagegen in Doppelschichten angeordnet, und in $(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[81] sind sie zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abb. 3.1-2, mitte und unten). Diese Baueinheiten werden jeweils über $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ - und $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen und über die Koordination zu den Kationen zusammengehalten.

In Trimetaphosphimaten von Übergangsmetallen (M) können die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen als ein-, zwei- oder dreizählige Liganden fungieren. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Doppelketten wie in $\text{M}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ^[159] und $\text{Na}\{\text{M}(\text{PO}_2\text{NH})_3\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[154] ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$), in denen Metall- und $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen alternieren (Abb. 3.1-3, oben links), oder zur Bildung von isolierten komplexen Anionen der Zusammensetzungen $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^x$ ($\text{M} = \text{Ga}$,^[151] Co ,^[45] Ni ,^[189] Zn ^[45]) und $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cu}$)^[152,187] (Abb. 3.1-3, oben rechts bzw. unten links). In Trimetaphosphimatohafnaten und -zirconaten wurden auch komplexe Baueinheiten $\{\text{M}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OH})_6[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\}^{4-}$ beobachtet,^[178] die aus fünf eckenverknüpften adamantanartigen Käfigen bestehen (Abb. 3.1-3, unten rechts). Im $\text{Rh}(\text{PO}_2\text{NH})_3(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen dagegen neutrale Komplexe vor, in denen Rh^{3+} jeweils von einem $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ion und drei Ammoniakmolekülen umgeben ist.^[153] Im Festkörper sind diese anionischen bzw. neutralen Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen sowohl untereinander als auch zu eingebauten Kristallwassermolekülen und – falls vorhanden – über die Koordination zu Na^+ verknüpft.

In der einzigen bisher vorhandenen Trimetaphosphimat-Verbindung mit einem Lanthanid, $\text{K}_{1,3}(\text{NH}_4)_{1,7}\{\text{Pr}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wirken die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe sowohl als dreizählige als auch als einzählige Liganden von Pr^{3+} und bilden auf diese Weise Schichten, die untereinander über die Koordination zu K^+ bzw. NH_4^+ und durch Wasserstoffbrücken über die eingebauten Kristallwassermoleküle zusammengehalten werden (Abb. 3.1-4).

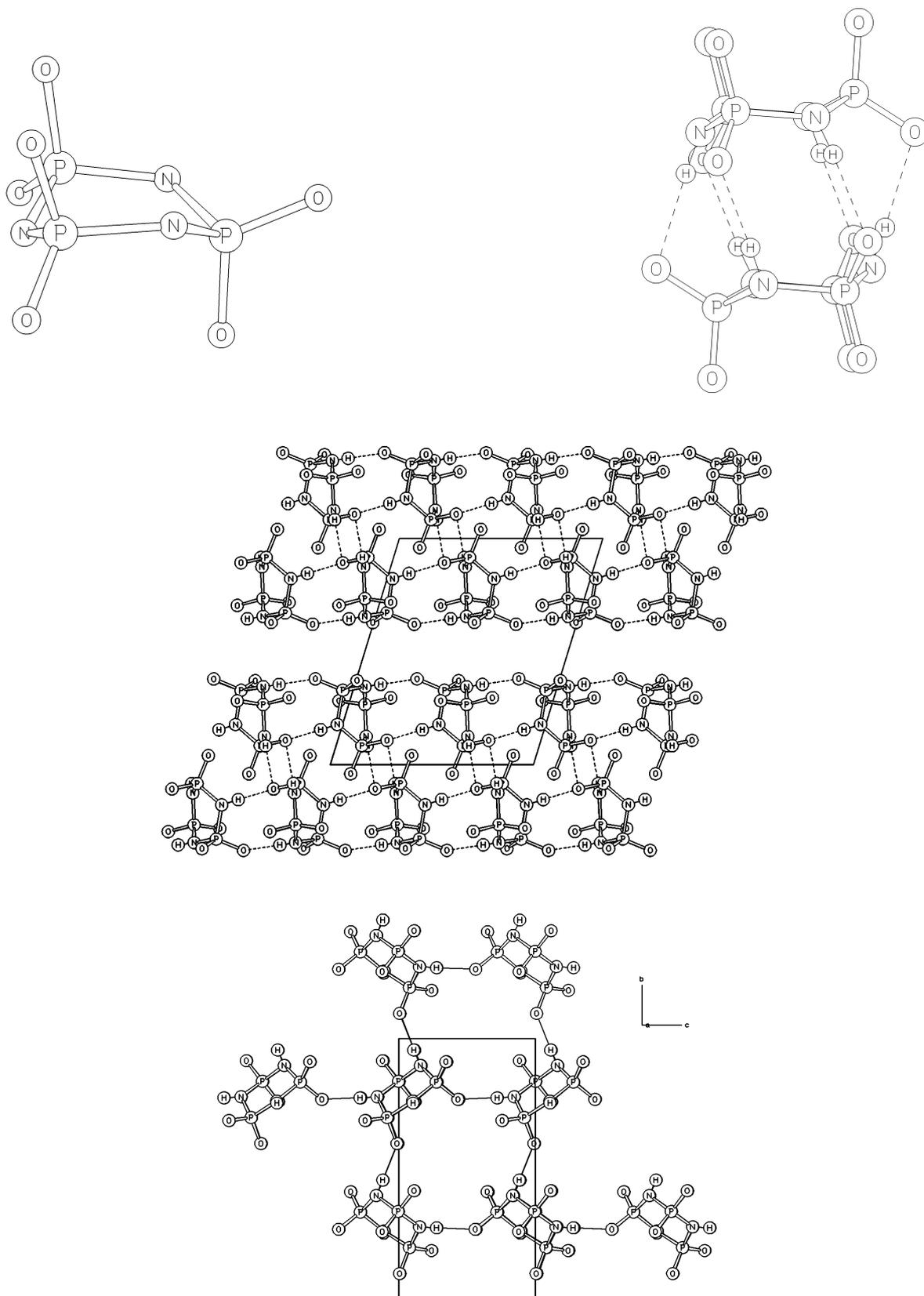


Abb. 3.1-2: Isolierte und über N–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zu Paaren verknüpfte $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen in $\text{H}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (links oben, Wasserstoffe wurden nicht lokalisiert) bzw. in Trimetaphosphimaten mit K^+ , Rb^+ , $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ und Na^+ (Monohydrat) (rechts oben) und Anordnung der Phosphimat-Ionen in Doppelschichten in $\text{Ag}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (mitte) bzw. ihre Verknüpfung zu einem 3D-Netzwerk in $(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (unten).^[45]

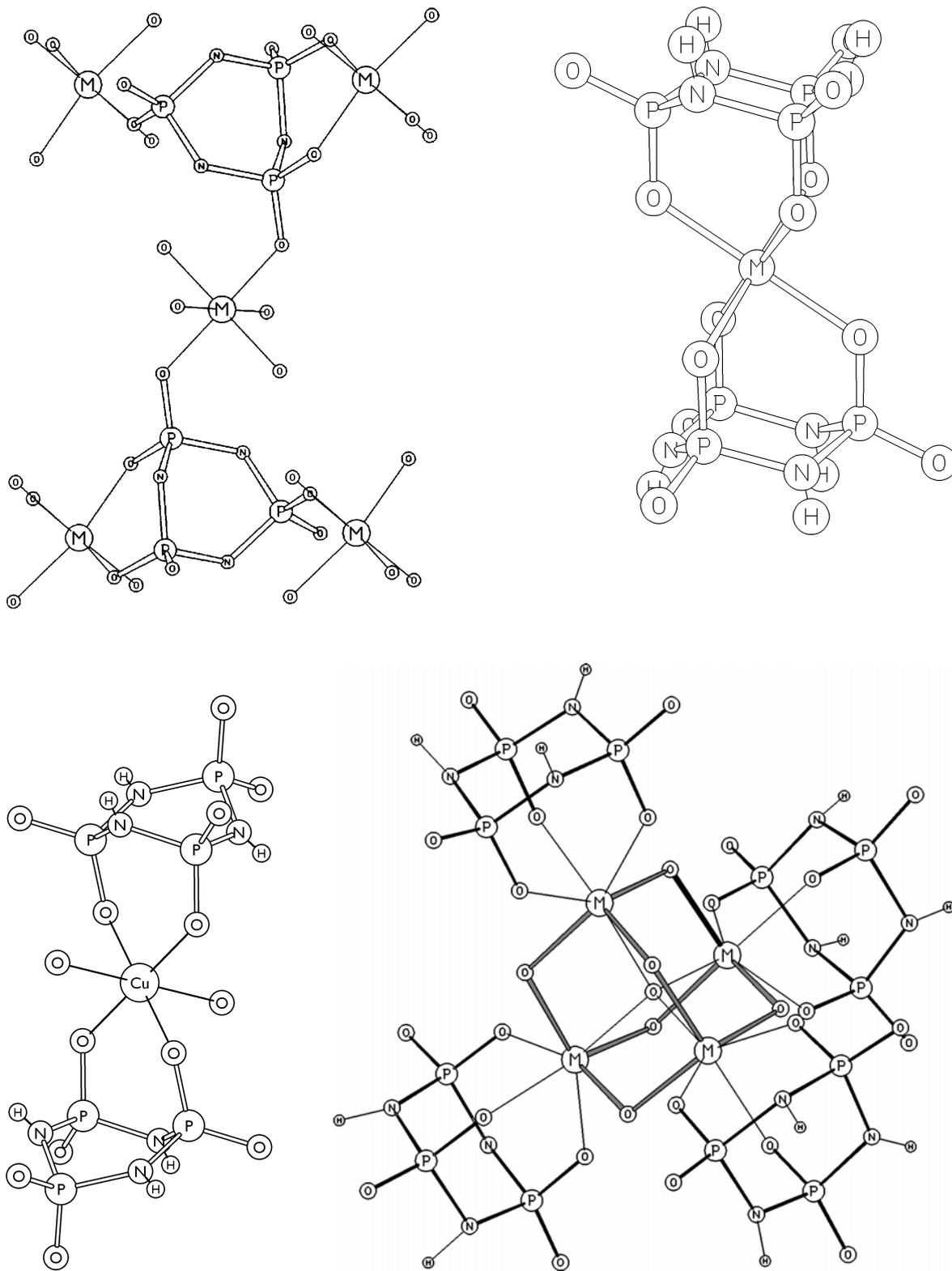


Abb. 3.1-3: Anordnung und Koordination der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen in Übergangsmetall-Trimetaphosphimaten. Links oben: Ausschnitt der Doppelkette aus alternierenden Metall- und $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen in $\text{M}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) (Wasserstoffe wurden weggelassen); rechts oben: Isolierte komplexe Anionen in $\text{Na}_x\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ga}$ ($x = 3$); $\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ($x = 4$)); links unten: Isolierte komplexe Anionen in $\text{Na}_4\{\text{Cu}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; rechts unten: komplexe Baueinheiten aus eckenverknüpften adamantanartigen Käfigen in $\text{Na}_4\{\text{M}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OH})_6[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $x = 18$ bzw. 21).^[45]

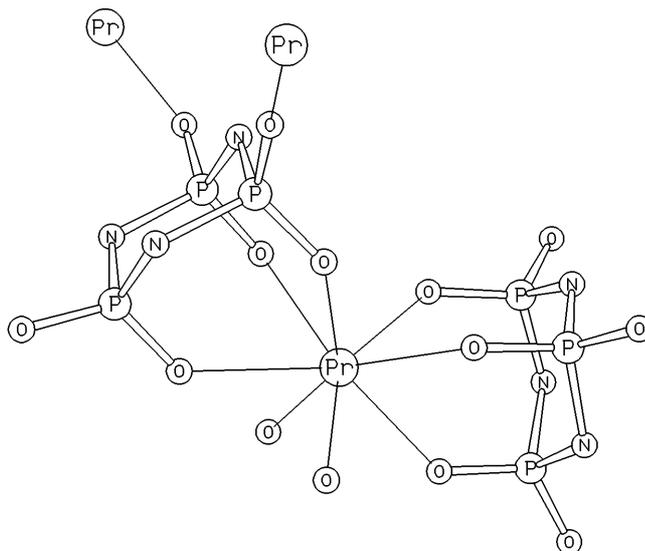
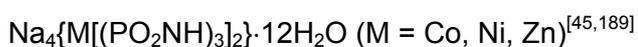
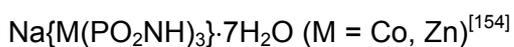
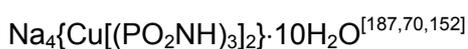


Abb. 3.1-4: Koordination der Trimetaphosphimat-Ionen in $K_{1,3}(NH_4)_{1,7}\{Pr[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 4H_2O$.^[45] Die $(PO_2NH)_3^{3-}$ -Ionen wirken sowohl als ein- als auch als dreizählige Liganden von Pr^{3+} , wodurch Schichten gebildet werden.

3.2 Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen

Auf dem Gebiet der Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen wurden bisher ausschließlich Übergangsmetallverbindungen strukturell untersucht, die zumeist isolierte komplexe Anionen enthalten. In allen Verbindungen besetzt Na^+ die Position des einwertigen Kations. Es wurde über die folgenden Verbindungen berichtet:



Nur von der Cu-Verbindung wurden kristallographische Daten veröffentlicht und hinterlegt. Von den Co- und Zn-Verbindungen wurden entweder keine ausführlichen Daten mitgeteilt, oder die Kristallstrukturen konnten nicht zu befriedigenden Gütefaktoren verfeinert werden, was auf ein unzureichendes Strukturmodell hindeutet.

Phosphimate unter Beteiligung von Erdalkalimetallen (Mg, Ca, Sr, Ba) als zweiwertige Kationen neben Na^+ wurden in der Literatur bereits erwähnt,^[73,137] umfassende Charakterisierungen und strukturelle Untersuchungen mit Hilfe von Röntgenbeugungs-Experimenten wurden aber nicht durchgeführt.

Sr^{2+} und v. a. Ba^{2+} als relativ weiche Kationen sollten sich gut dafür eignen, die Ladung in den potentiell aus den entsprechenden Phosphimaten durch Kondensation hergestellten Oxonitridophosphaten mit dreidimensional vernetzten Gerüststrukturen aus Dreieringen auszugleichen. Aus diesem Grund ist es erstrebenswert, die systematische Untersuchung von Trimetaphosphimaten auch auf die Verbindungen mit Erdalkali-Metallen auszudehnen.

3.2.1 $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$

Erstmals berichtete *Stokes* über die Synthese eines Natriumbariumtrimetaphosphimates, das seinen Angaben nach etwa 1,5 mol Kristallwasser pro Formeleinheit enthalten soll, untersuchte die Verbindung aber nur mit dem Lichtmikroskop und führte Elementaranalysen durch.^[137] *Corbridge* und *Lowe* zeichneten von der Verbindung im Rahmen systematischer spektroskopischer Untersuchungen ein IR-Spektrum auf, dokumentierten aber lediglich die Bandenlagen.^[73]

Synthese

Natriumbariumtrimetaphosphimat $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ließ sich direkt durch Vereinigung wässriger 0,05 M Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (75,0 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (52,3 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) darstellen. Aus der Mischung schied sich bei RT sofort ein farbloser feinkristalliner Niederschlag ab, der über einem Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und Ethanol gewaschen wurde.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten in Speisegelatine mit der Doppeldiffusionstechnik im U-Rohr erzeugt werden. Hierzu wurden 0,27 g Gelatine in 15 ml Wasser 5 min eingeweicht und anschließend unter Erwärmen gelöst. Die heiße Gelatinelösung wurde in ein U-Rohr gegeben, sodass die Biegung des Glasrohrs komplett verschlossen war. Zum Gelieren wurde das gefüllte U-Rohr 24 h bei 5 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurden in die beiden Schenkel des U-Rohrs getrennt voneinander jeweils 10 ml einer wässrigen $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (562 mg, 1,5 mmol in 10 ml H_2O ; 1,5 eq) und 10 ml einer wässrigen $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (244 mg, 1,0 mmol in 10 ml H_2O ; 1 eq) eingebracht und die Öffnungen des U-Rohrs mit Laborfilm (parafilm M, American National Can Company) verschlossen. Nach vier Wochen bildeten sich einige transparente, farblose Einkristalle in Form von Rhomboedern neben vielen polykristallinen Kugeln von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Abb. 3.2-1) und als Nebenprodukt sphärolitisch gewachsene Fasern einer weiteren, bislang unbekanntenen Phase.

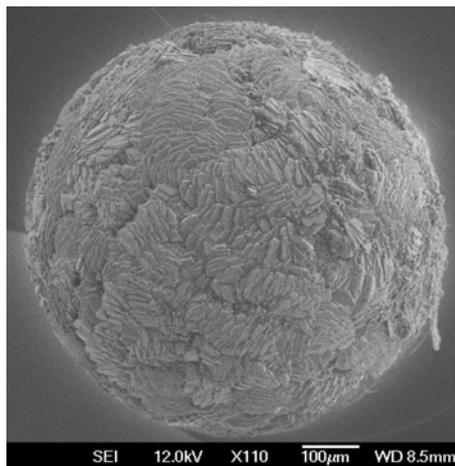


Abb. 3.2-1: REM-Aufnahme einer polykristallinen Kugel von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$.

$\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ist schwerlöslich in Wasser und an Luft stabil. Die Charakterisierung erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnte die Zusammensetzung der Verbindung sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.2-1). Die etwas größere Differenz zwischen theoretisch berechnetem und experimentell ermitteltem Wert für Natrium ist vermutlich auf die höhere Ungenauigkeit der Messmethode bei leichteren Elemente zurückzuführen.

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Werte, vor allem die der schweren Elemente, mit dem Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überein.

Tab. 3.2-1: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzung von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und daraus abgeleitetes Atomverhältnis Ba : Na : P : N : O, normiert auf Ba; zum Vergleich das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | Atomverhältnis | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|----------------|----------------------------|
| Ba | 7,2 | 1 | 1 |
| Na | 4,5 | 0,6 | 1 |
| P | 19,4 | 2,7 | 3 |
| N | 21,4 | 3,0 | 3 |
| O | 47,5 | 6,6 | 6 |

Thermisches Verhalten

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ zwischen RT und $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrate: $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; N_2 -Atmosph.) ergab zwei ausgeprägte Zersetzungsstufen (Abb. 3.2-2). Der Massenverlust von 3,6 % während der ersten Stufe zwischen RT und $250\text{ }^\circ\text{C}$ ist vermutlich auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen, das entweder an den Kristalliten adsorbiert vorlag oder während des sphärischen Kristallwachstums in die Kristallite eingeschlossen wurde. Die zweite Massenabnahme zwischen 420 und $680\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht mit 4,3 % genau dem für eine vollständige Abgabe von einem Molekül NH_3 pro Formeleinheit erwarteten Wert. Das entstandene Zwischenprodukt sollte demnach die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{NaBaP}_3\text{O}_6\text{N}_2$ haben. In entsprechenden Pyrolyse-Versuchen von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ bei 600 und $700\text{ }^\circ\text{C}$ in Kieselglasampullen (siehe Kap. 4) wurden allerdings nur amorphe Produkte erhalten. Bei Temperaturen über $900\text{ }^\circ\text{C}$ konnte in der TG-Untersuchung eine weitere Massenabnahme beobachtet werden, die bei der Endtemperatur der Messung von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ noch nicht abgeschlossen war und auf eine weitere Zersetzung des Zwischenproduktes hindeutet.

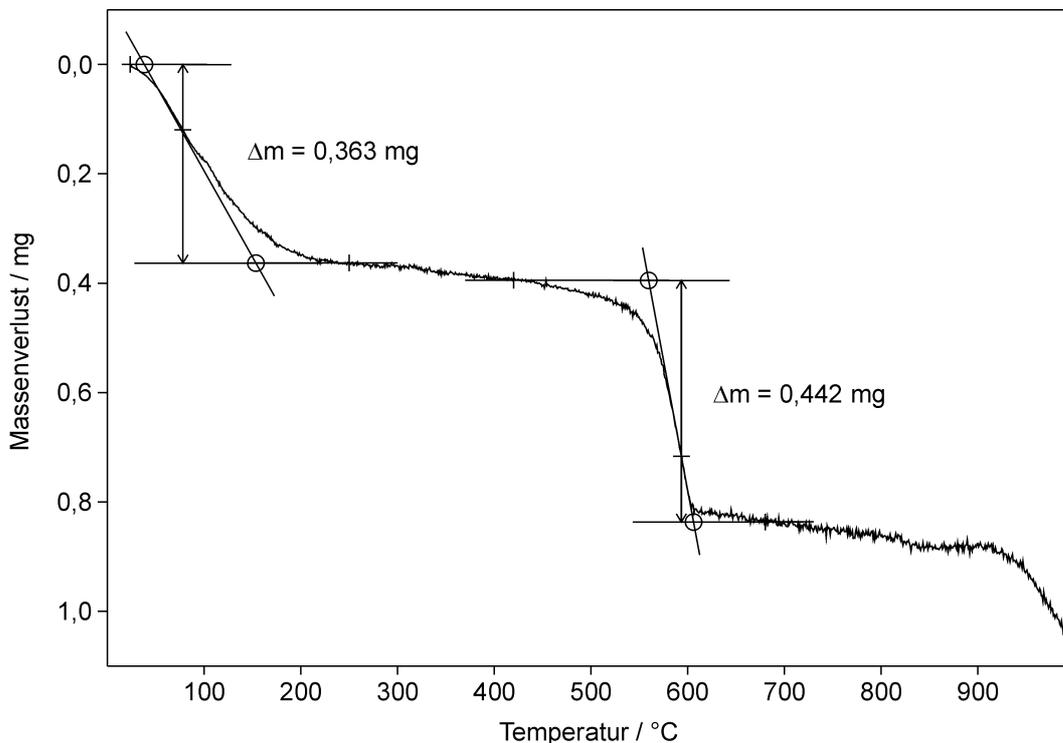


Abb. 3.2-2: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$, Einwaage $10,189\text{ mg}$.

IR-spektroskopische Untersuchung

Das IR-Spektrum von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ist in Abb. 3.2-3 dargestellt. Die beobachteten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung sind in Tab. 3.2-2 aufgeführt. Die getroffene Zuordnung der Banden beruht im wesentlichen auf dem Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45]

Die Banden bei 3619 und 1669 cm^{-1} können den Streck- bzw. Deformationsschwingungen in den o. g. adsorbierten bzw. eingeschlossen H_2O -Molekülen zugeordnet werden. Zwischen 2900 und 3400 cm^{-1} werden die Streckschwingungen und zwischen 1250 und 1350 cm^{-1} die Deformationsschwingungen der NH-Gruppen beobachtet. Es folgen PO_2^- (ν_{as} : $1160 - 1230\text{ cm}^{-1}$, ν_{s} : $1050 - 1110\text{ cm}^{-1}$) und PN-Streckschwingungen (ν_{as} : 934 cm^{-1} , ν_{s} : $790 - 820\text{ cm}^{-1}$) sowie NH-, PO_2^- und PN-Deformationsschwingungen unterhalb von 770 cm^{-1} .

Bei Vergleich der Bandenlagen mit den von *Corbridge* und *Lowe*^[73] in der Literatur angegebenen Werten für kristallwasserhaltiges Natriumbariumtrimetaphosphimat konnte keine Übereinstimmung festgestellt werden.

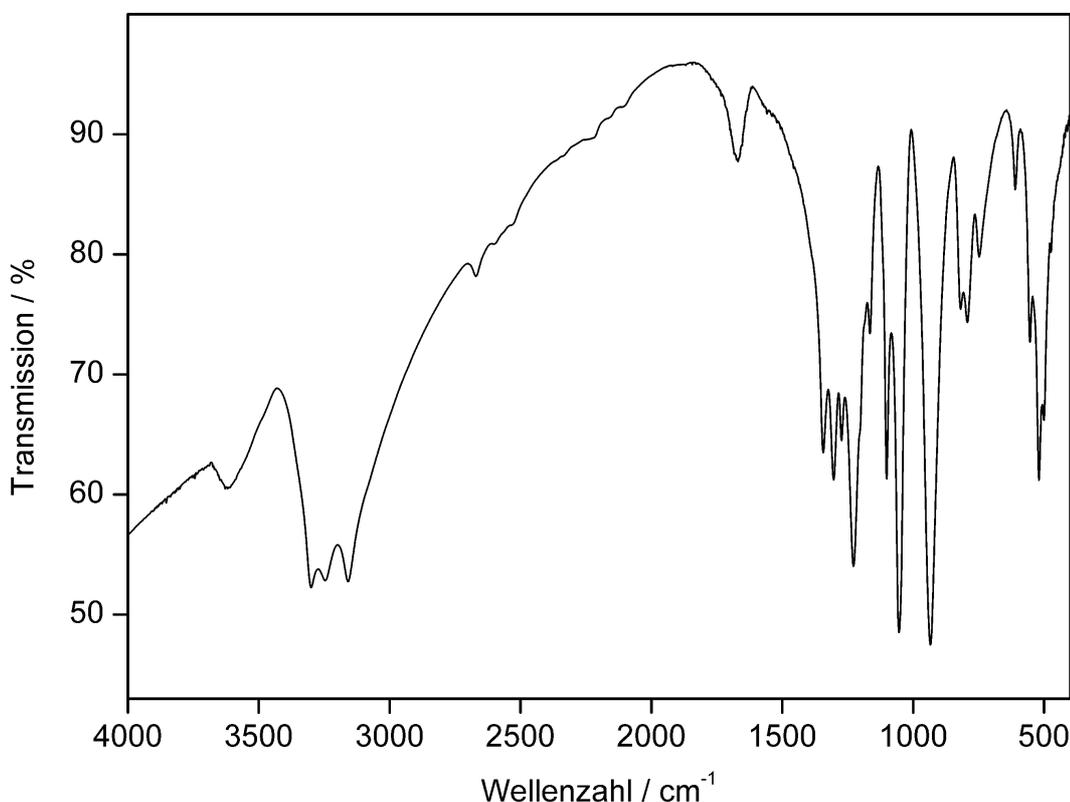


Abb. 3.2-3: FT-IR-Spektrum von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$.

Tab. 3.2-2: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|--|-----------------------------|--|----------------------|
| 3619 s, b | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1102 s | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3300 vs, b | νNH | 1054 vs | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3246 vs, b | νNH | 934 vs | $\nu_{as} \text{PN}$ |
| 3159 vs, b | νNH | 819 m | $\nu_s \text{PN}$ |
| 2671 m, b | $2\delta \text{NH}$ | 793 m | $\nu_s \text{PN}$ |
| 1669 w, b | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 748 m | γNH |
| 1344 s | δNH | 610 w | δPO_2 |
| 1304 s | δNH | 554 m | δPO_2 |
| 1274 s | δNH | 520 s | γPN |
| 1228 vs | $\nu_{as} \text{PO}_2$ | 501 s, sh | γPN |
| 1165 m | $\nu_{as} \text{PO}_2$ | 474 m, sh | δPN |

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ wurde mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Kristallstruktur konnte anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 3.2-3 zusammengefasst. Die genaue Vorgehensweise bei der Strukturanalyse sowie Atomparameter (Tab. 3.2-4) und Auslenkungsparameter (Tab. 3.2-5) sind im Anhang unter 9.1 aufgeführt.

Für die pulverdiffraktometrische Untersuchung wurden einige der polykristallinen Kugeln zerstoßen, das Pulver bei RT getrocknet und in dünner Schicht auf einen Flächenträger präpariert, um bei der Messung Absorptionseffekte zu minimieren. In Abb. 3.2-4 ist das in Transmissions-Geometrie aufgenommene Pulverdiffraktogramm der $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ -Probe dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm gegenübergestellt (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06 \text{ pm}$). Beide Diffraktogramme stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Die Indizierung des gemessenen Diffraktogramms mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 1084,5(2) \text{ pm}$, $b = 1023,2(2) \text{ pm}$, $c = 796,2(1) \text{ pm}$, $\beta = 115,25(1)^\circ$ und $V = 799,1(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (101 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,035^\circ$, $F(30) = 121,2$).

Tab. 3.2-3: Kristallographische Daten von NaBa(PO₂NH)₃.

| | |
|--|--|
| Formel | NaBa(PO ₂ NH) ₃ |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 394,29 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C2/m (Nr. 12) |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 1084,5(2)$ $b = 1025,0(2)$ $c = 796,24(16)$ $\beta = 115,18(3)$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 801,0(3) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 |
| röntgenographische Dichte / g cm ⁻³ | 3,270 |
| Abs. Koeffizient / cm ⁻¹ | 56,19 |
| F (000) | 736 |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,20 × 0,13 × 0,09 |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | $2,83 \leq \theta \leq 29,05$ |
| h, k, l | $-14 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 13, -10 \leq l \leq 10$; alle Oktanten |
| Anzahl gemessener Reflexe | 3725 |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 1119 ($R_{\text{int}} = 0,0259$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 1026 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption |
| Absorptionskorrektur | numerisch mit HABITUS ^[96] |
| max. / min. Transmission | 0,6293 / 0,4462 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 72 |
| GOF | 1,055 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0230, wR_2 = 0,0650$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0251, wR_2 = 0,0654$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0515 P)^2$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 1,019 / -1,077 |

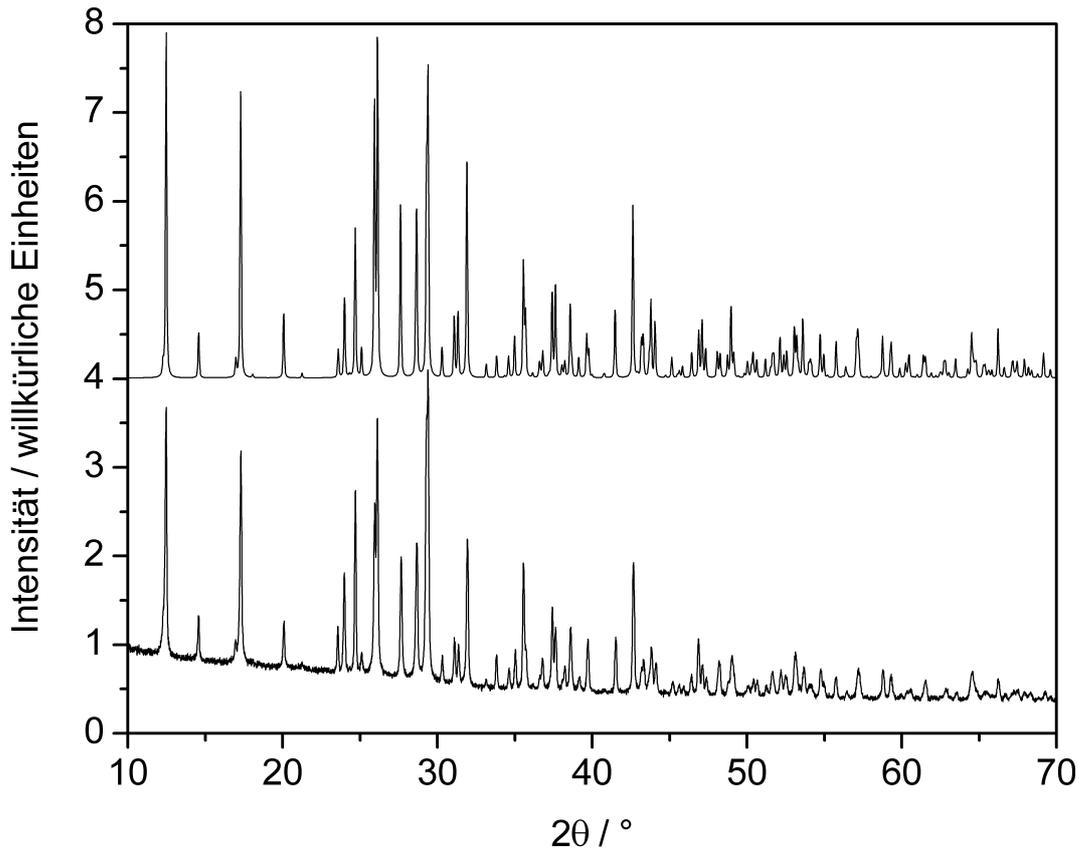


Abb. 3.2-4: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ist im Kristall aus Na^+ , Ba^{2+} und $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ aufgebaut (Abb. 3.2-5). Die P_3N_3 -Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen liegen offensichtlich in einer Sesselkonformation vor. Anhand der Torsionswinkel^[130,131], der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133], die über das Programm PARST97^[102] ermittelt werden können, ist die Abweichung von einer idealen Ringkonformation genau quantifizierbar (siehe Kap. 2.3.10). Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe ergibt, dass die P_3N_3 -Ringe in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ eine nahezu ideale Sesselkonformation annehmen. Die Torsionswinkel (Abb. 3.2-6) sind vom Betrag her annähernd gleich und haben alternierende Vorzeichen, die DAP-Werte (Abb. 3.2-6) sind sowohl für die Spiegelebenen als auch für die zweizähligen Achsen sehr klein, und auch die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,005(4)$, $q_3 = Q_T = 0,528(3)$, $\theta = 0,6(4)^\circ$) bestätigen die nahezu ideale Sesselkonformation. Die Betrachtung des Phasenwinkels ist demnach nicht erforderlich, da die zugehörige Puckering-Amplitude null und somit das Verhältnis zwischen Boot- und Twistkonformation bedeutungslos ist.

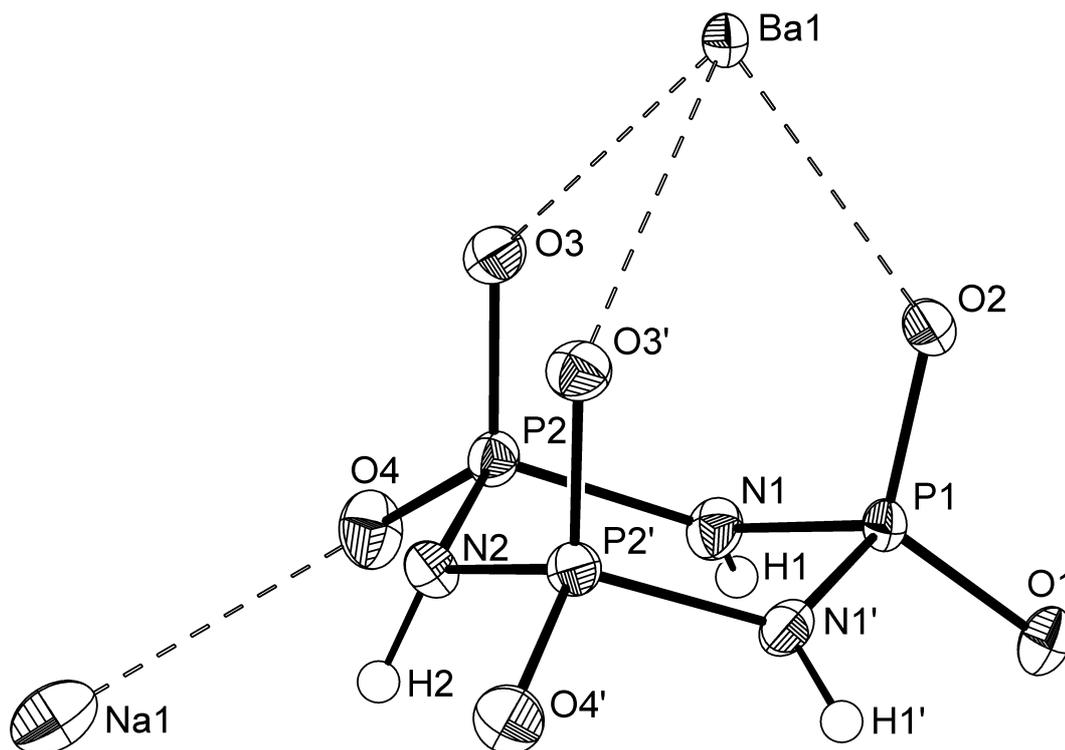


Abb. 3.2-5: Kristallstruktur von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ($T = 293 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

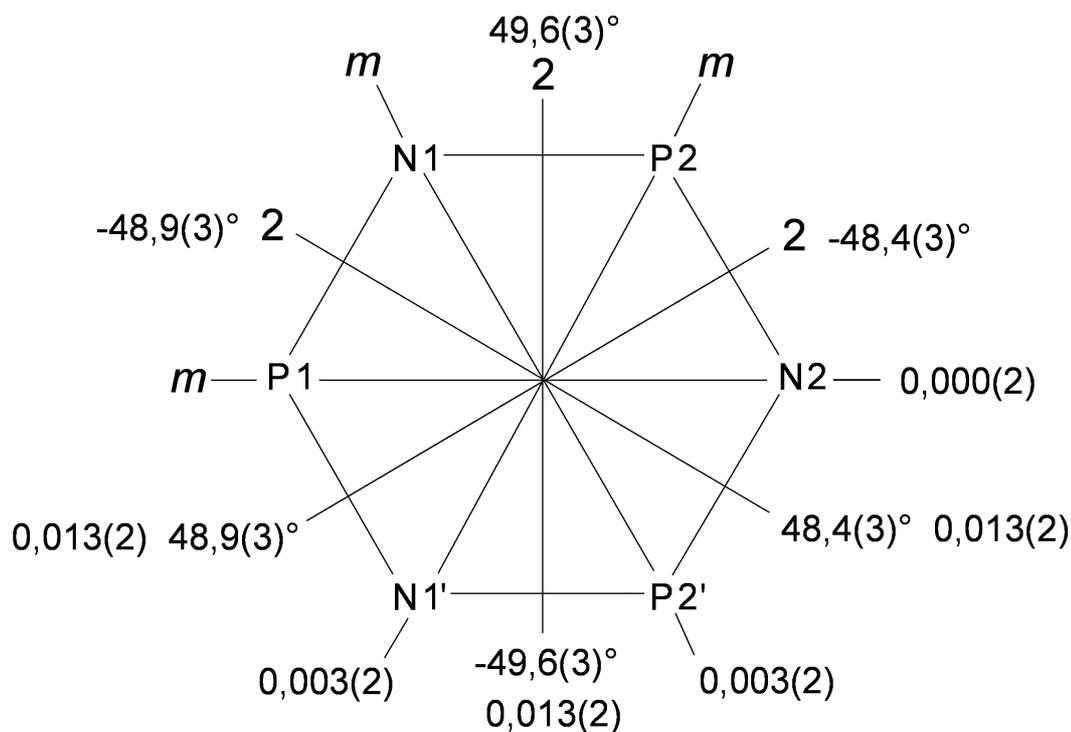


Abb. 3.2-6: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

In $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ fungieren die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen als ein-, zwei- und dreizählige Liganden von Ba^{2+} . Diese Kombination der Koordination wurde bei Trimetaphosphimaten bislang noch nicht beobachtet. Darüber hinaus werden die Ba^{2+} -Ionen nicht nur, wie gewöhnlich, über die O-Atome, sondern zum Teil auch über N-Atome der Phosphimat-Ringe koordiniert. Von dieser Art der Koordination ist bei Trimetaphosphimaten bisher nur ein Beispiel bekannt, nämlich $\text{Ag}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$.^[77] Innerhalb einer Koordinationssphäre von 3,5 Å sind die Ba^{2+} -Ionen jeweils von neun O-Atomen und einem N-Atom umgeben, wobei letzteres ebenso wie ein O-Atom etwas weiter entfernt ist (Koordinationszahl 8 + 2). Insgesamt sind fünf $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ an der Koordination von einem Ba^{2+} beteiligt (Abb. 3.2-7).

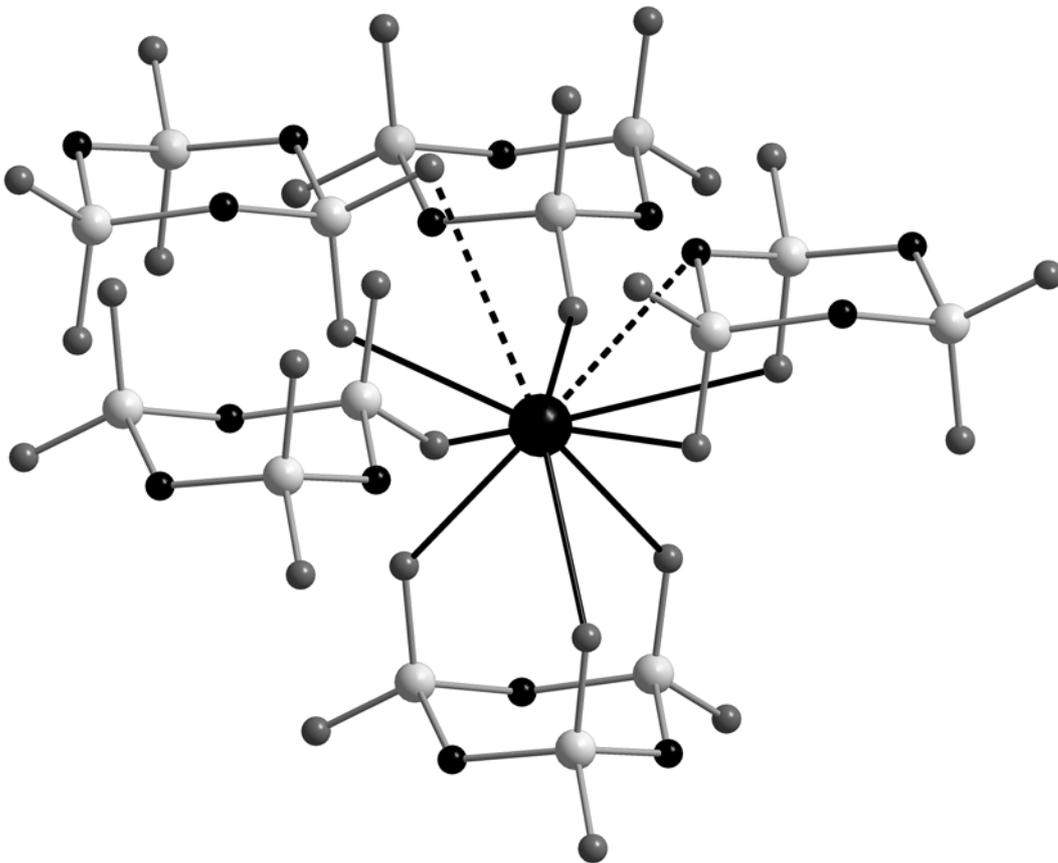


Abb. 3.2-7: Koordinationssphäre von Ba^{2+} in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. Die beiden längeren Koordinationsabstände sind durch unterbrochene Linien dargestellt (Ba: schwarz (groß); P: hellgrau; N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen).

Die Na^+ -Ionen werden verzerrt oktaedrisch von sechs Trimetaphosphimat-Ionen als einzähnige Liganden über O-Atome koordiniert. Je zwei NaO_6 -Oktader sind über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden Oktaederdoppel. Somit sind alle Sauerstoff- und Stickstoffatome des Phosphimat-Rings außer N1 an der Koordination der Metall-Ionen beteiligt.

Im Kristall sind die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen in parallelen Strängen entlang $[0\ 1\ 0]$ angeordnet (Abb. 3.2-8). Ihre Ausrichtung innerhalb der Stränge wechselt alternierend um jeweils 180° . Durch die Koordination der Trimetaphosphimat-Ionen an die Metall-Ionen werden diese Stränge untereinander verknüpft, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren die Struktur noch zusätzlich (Tab. 3.2-6).

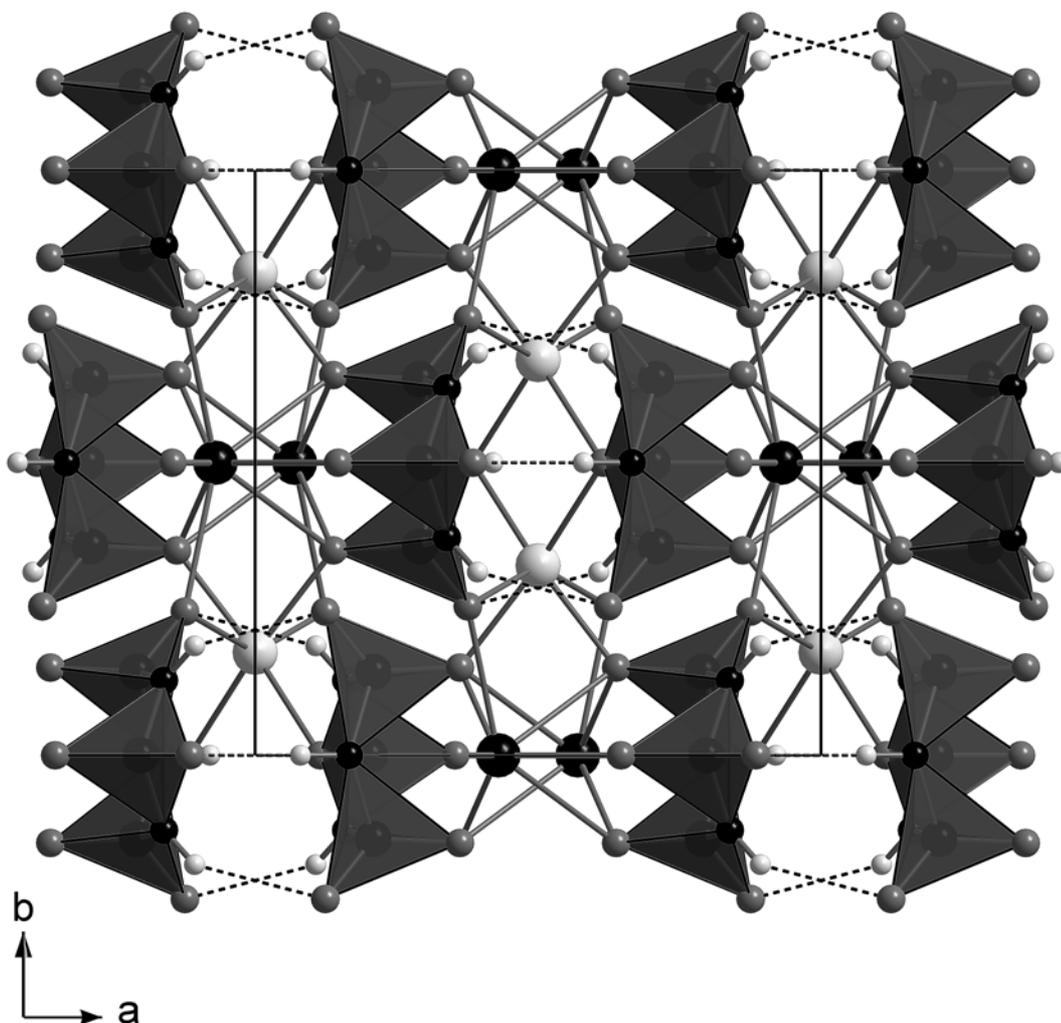


Abb. 3.2-8: Anordnung der Stränge aus wechselseitig ausgerichteten $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen entlang $[0\ 1\ 0]$ in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. Die Stränge sind sowohl über Koordination zu den Kationen als auch über $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (unterbrochene Linien) verknüpft (Ba: schwarz (groß); Na: hellgrau (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; Blick entlang $[0\ 0\ -1]$).

Tab. 3.2-6: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| N1–H1···O4 | 86,2(4) | 319,9(4) | 243,9(4) | 147,4(4) | 103,0 | 229,9(4) | 145,2(4) |
| N2–H2···O1 | 90,7(6) | 297,5(6) | 206,8(6) | 179,2(6) | 103,0 | 194,5(6) | 179,1(6) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Eine Auswahl an interatomaren Abständen und Winkeln in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ist in Tab. 3.2-7 aufgeführt. Die Na–O-Abstände streuen zwischen 233 und 276 pm und verhalten sich damit ähnlich wie in anderen Trimetaphosphimaten, die Na^+ enthalten^[45,178] (Summe der Ionenradien: 237 pm).^[190,191] Mit 268 – 349 pm überschreitet dagegen der Bereich der Ba–L-Abstände leicht die in der Literatur genannte obere Grenze von 343 pm in Ba–L_n-Polyedern mit L = O.^[192] Diese Aufweitung der Ba-Koordinationssphäre ist vermutlich auf die Beteiligung des Stickstoffs an der Koordination zurückzuführen. Die P–O- und die P–N-Bindungslängen liegen in engen Bereichen von 148 – 151 pm bzw. 167 – 169 pm und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Dies gilt auch für die Winkel in den PO_2N_2 -Tetraedern der Phosphimat-Ringe, die ebenfalls nur wenig in ihren jeweiligen Bereichen variieren (P–N–P: 121 – 123°; N–P–N: 104 – 105°; O–P–O: 116 – 120°; O–P–N: 106 – 109°).

Tab. 3.2-7: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | |
|------------|---------------------|---------------|-------------------------|
| Ba1–O1 | 348,5(5) | O–Ba1–O | 61,34(9) – 148,67(11) |
| Ba1–O (8×) | 267,6(4) – 300,2(2) | O–Ba1–N2 | 48,48(7) – 178,20(9) |
| Ba1–N2 | 318,0(4) | O–Na1–O | 76,96(9) – 113,73(10), |
| Na1–O | 232,8(3) – 276,1(3) | | 149,96(14) – 165,83(10) |
| P1–N1 (2×) | 167,1(3) | N1–P1–N1 | 103,64(19) |
| P2–N1 (2×) | 168,4(3) | N1–P2–N2 (2×) | 105,10(16) |
| P2–N2 (2×) | 168,5(2) | P1–N1–P2 (2×) | 123,19(17) |
| P1–O1 | 149,2(3) | P2–N2–P2 | 120,8(2) |
| P1–O2 | 149,9(4) | O1–P1–O2 | 116,2(2) |
| P2–O3 (2×) | 150,5(2) | O3–P2–O4 (2×) | 120,30(14) |
| P2–O4 (2×) | 148,4(2) | O–P–N | 105,59(17) – 109,21(14) |

3.2.2 $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Über Synthese, Struktur oder Eigenschaften von Kaliumstrontiumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Ammoniumstrontiumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in der Literatur noch nicht berichtet.

Synthese

$\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ließen sich direkt durch Vereinigung wässriger 0,05 M Lösungen von $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (54,6 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) bzw. $(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (61,2 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) und $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (42,3 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) darstellen. Aus der Lösung schieden sich bei RT nach einigen Tagen transparente, farblose Kristalle von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Kristallisation war erst abgeschlossen, als nach mehreren Tagen der größte Teil des Wassers verdunstet war. Die Kristalle wurden über einem Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und Ethanol gewaschen.

$\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind in Wasser leicht löslich und an Luft stabil. Die Charakterisierung erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnten die Zusammensetzungen der Verbindungen sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.2-8 und Tab. 3.2-9). Die etwas geringeren experimentell ermittelten Werten für Sauerstoff sind zum einen auf die höhere Ungenauigkeit der Messmethode bei leichteren Elementen zurückzuführen. Zum anderen wurde die Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops für die Messungen evakuiert, wobei den Verbindungen möglicherweise ein Teil des Kristallwassers entzogen wurde.

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Werte, vor allem die der schweren Elemente, mit dem Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überein.

Tab. 3.2-8: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzung von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und daraus abgeleitetes Atomverhältnis Sr : K : P : N : O, normiert auf Sr; zum Vergleich das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | Atomverhältnis | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|----------------|----------------------------|
| Sr | 6,0 | 1 | 1 |
| K | 4,7 | 0,8 | 1 |
| P | 16,5 | 2,8 | 3 |
| N | 22,5 | 3,8 | 3 |
| O | 50,3 | 8,4 | 10 |

Tab. 3.2-9: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzung von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und daraus abgeleitetes Atomverhältnis Sr : P : N : O, normiert auf Sr; zum Vergleich das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | Atomverhältnis | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|----------------|----------------------------|
| Sr | 5,8 | 1 | 1 |
| P | 16,3 | 2,8 | 3 |
| N | 25,0 | 4,3 | 4 |
| O | 52,9 | 9,2 | 10 |

Thermisches Verhalten

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwischen RT und 900 °C (Heizrate: 5 °C min⁻¹; N₂-Atmosphäre) ergab zwei Zersetzungsstufen (Abb. 3.2-9). Die Massenabnahme während der ersten, sehr ausgeprägten Stufe zwischen RT und 190 °C entspricht mit 12,5 % genau dem Wert für die Abgabe von drei der vier Kristallwassermoleküle pro Formeleinheit. Der zweite Massenverlust von 6,1 % zwischen 190 und 600 °C ist, zumindest partiell, auf die Abgabe des vierten Kristallwassermoleküls zurückzuführen (theoretischer Wert: 4,2 %). Der restliche Teil der zweiten Stufe (1,9 % Massenverlust) ist vermutlich der Abgabe von NH₃ zuzuordnen, das als Produkt von Kondensationsreaktionen während der weiteren Zersetzung entsteht.

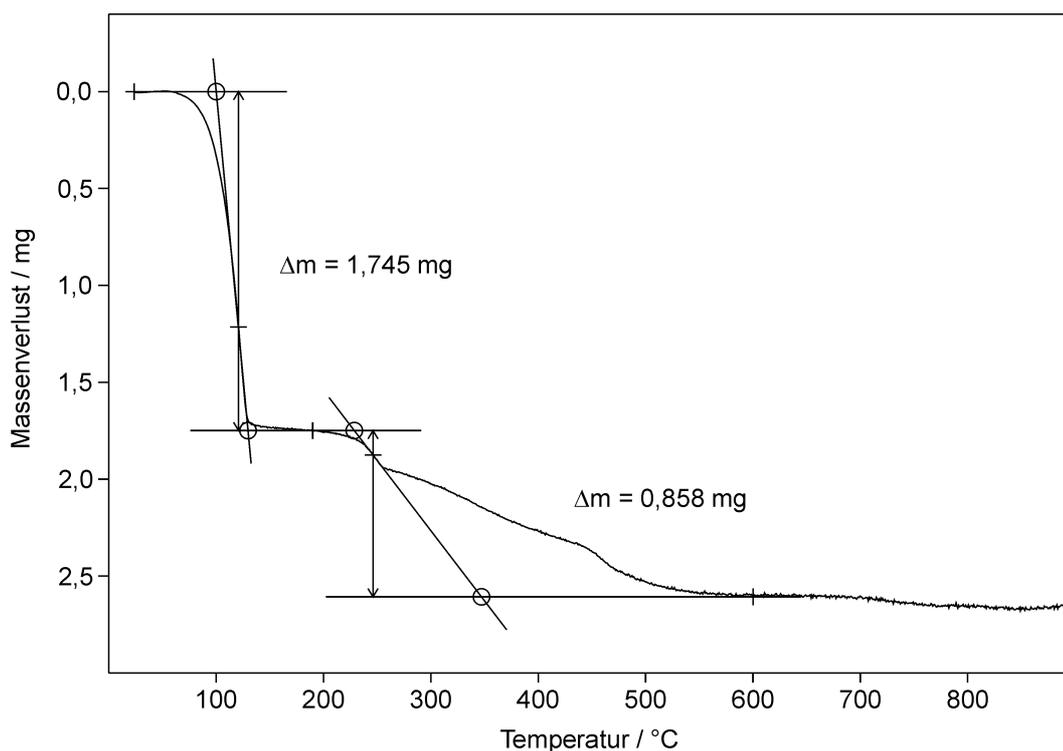


Abb. 3.2-9: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Einwaage 14,020 mg.

Das Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwischen RT und 650 °C (Heizrate: 5 °C min⁻¹; N₂-Atmosph.) ist in Abb. 3.2-10 dargestellt. Die TG-Messung zeigt drei ausgeprägte Zersetzungsstufen. Die Massenänderungen während der ersten beiden Stufen zwischen RT und 160 °C und zwischen 210 und 300 °C entsprechen mit 22,1 % in der Summe der vollständigen Abgabe des Kristallwassers (theoretischer Wert: 17,5 %) und der Entwicklung von einem Molekül NH₃ pro Formeleinheit (theoretischer Wert: 4,1 %), welches aus dem Ammonium-Ion stammt. Der Massenverlust von 4,1 % während der dritten Stufe zwischen 400 and 600 °C ist vermutlich auf eine weitere Abgabe von NH₃ zurückzuführen, das bei einsetzender Kondensation entsteht.

Bei der Pyrolyse von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einer Duranampulle bei 530 °C entstanden neben einer geringen Menge stickstoffhaltigen Phosphatglases hauptsächlich bereits bekannte Strontiumphosphate (siehe Kap. 4).

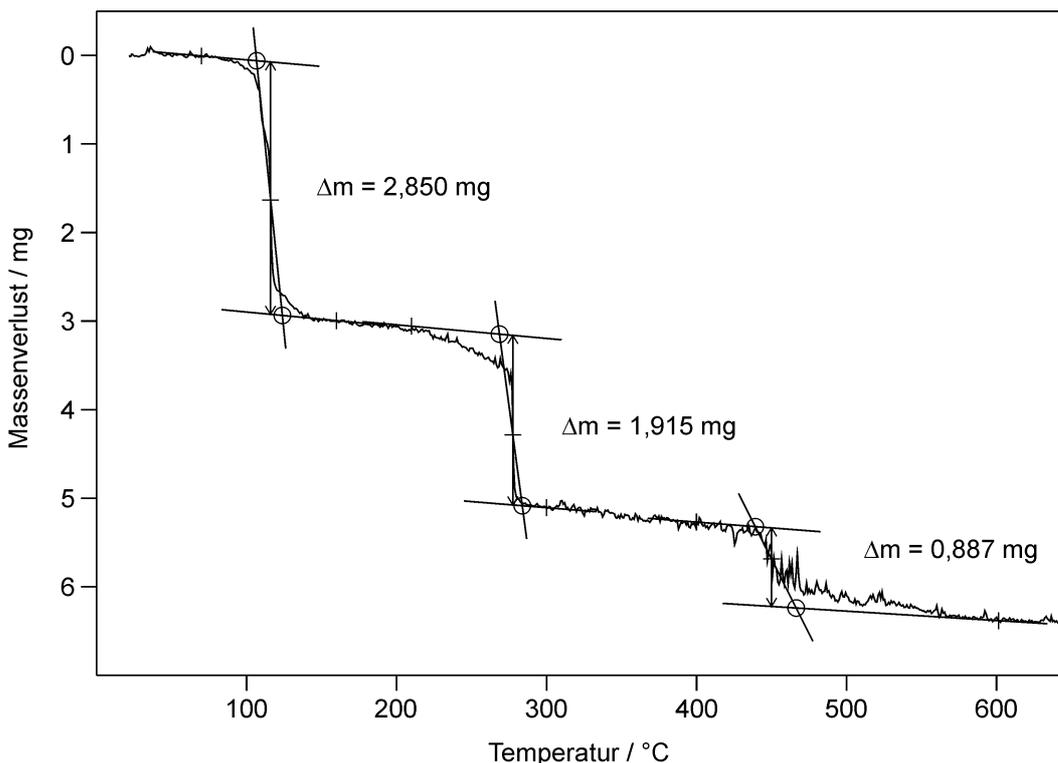


Abb. 3.2-10: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Einwaage 21,567 mg.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. 3.2-11 und Abb. 3.2-12 dargestellt, die beobachteten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung in Tab. 3.2-10 aufgeführt. Die getroffene Zuordnung der Banden beruht im wesentlichen auf dem Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45]

Die Spektren beider Verbindungen sind sehr ähnlich. Aufgrund des Kristallwassergehaltes und der NH-Gruppen werden mehrere breite Banden zwischen 3700 und 2800 cm^{-1} beobachtet, die den OH- und NH-Streckschwingungen zuzuordnen sind. Die Breite der Banden lässt das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen vermuten. Zwischen 2500 und 2700 cm^{-1} werden die Oberschwingungen der NH-Gruppen und bei 1637 cm^{-1} die Biegeschwingung des Wassers angeregt. Die NH-Deformationsschwingungen werden im Bereich $1280 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, wobei die breite Bande bei 1446 cm^{-1} im Spektrum von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf die NH_4^+ -Gruppe zurückzuführen ist. Es folgen die PO_2^- (ν_{as} : $1160 - 1230 \text{ cm}^{-1}$, ν_{s} : $1030 - 1120 \text{ cm}^{-1}$) und die PN-Streckschwingungen (ν_{as} : 925 cm^{-1} , ν_{s} : 799 bzw. 803 cm^{-1} und 828 cm^{-1}). Unterhalb von 780 cm^{-1} werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt ($\gamma \text{ NH}$, $\delta \text{ PO}_2$, $\gamma \text{ PN}$ und $\delta \text{ PN}$).

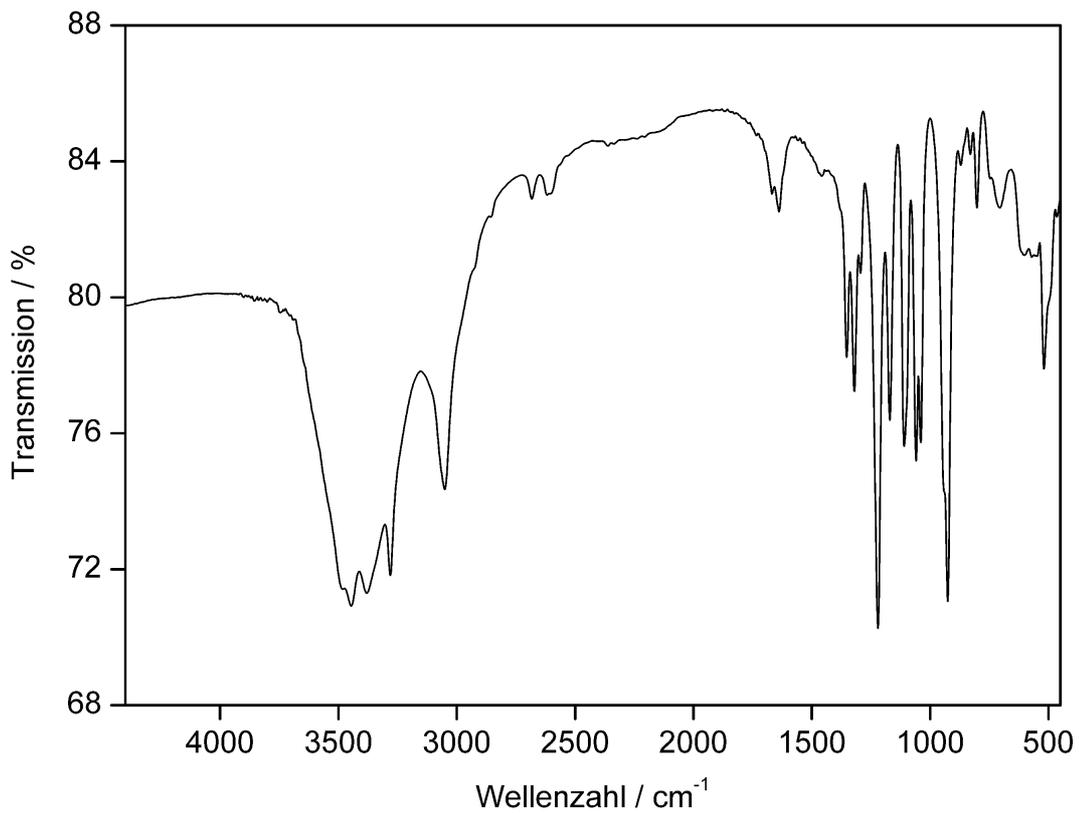


Abb. 3.2-11: FT-IR-Spektrum von $\text{K Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

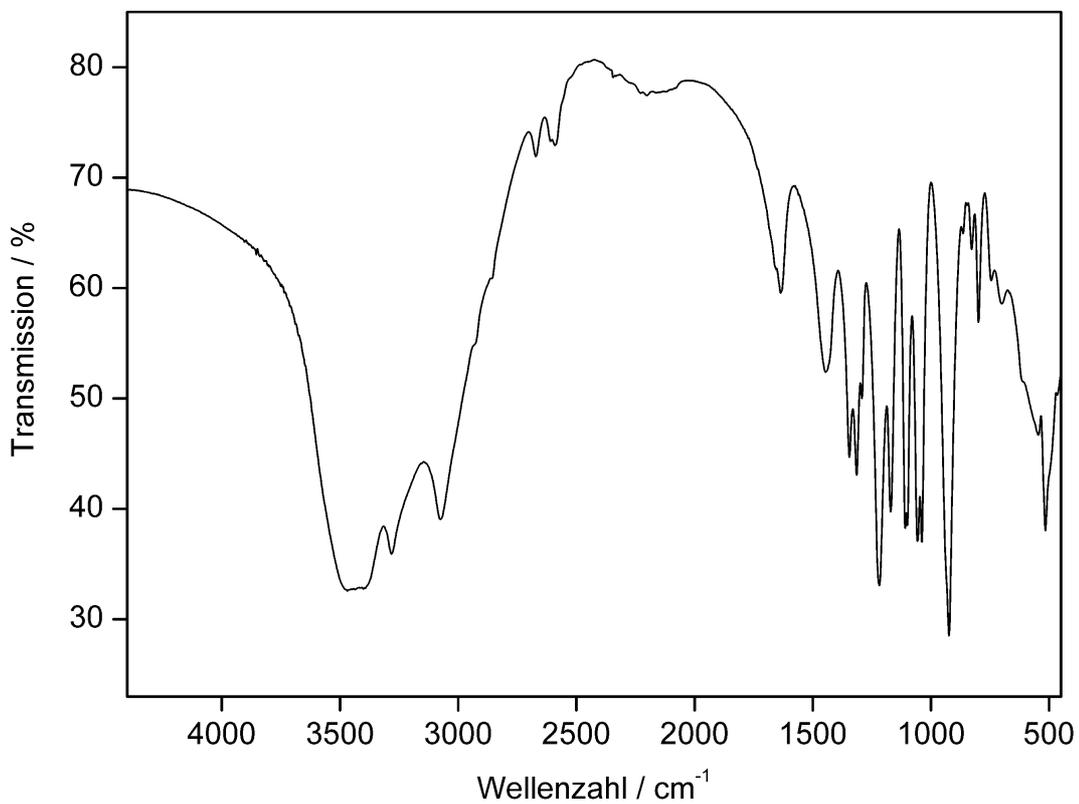


Abb. 3.2-12: FT-IR-Spektrum von $\text{NH}_4 \text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.2-10: Beobachtete Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder)

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | Zuordnung |
|--|--|-----------------------------|--|--|----------------------|
| $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | | $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | |
| 3482 vs, sh | | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1107 s | 1105 s | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3447 vs, b | 3468 vs, b | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1056 s | 1057 s | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3380 vs, b | 3399 vs, b | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1036 s | 1038 s | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3280 vs | 3282 vs | νNH | 925 vs | 925 vs | $\nu_{as} \text{PN}$ |
| 3050 s, b | 3075 s, b | νNH | 870 w | 864 w, sh | νPN |
| 2683 w, b | 2672 w | $2\delta \text{NH}$ | 828 w | 828 w | $\nu_s \text{PN}$ |
| 2611 w, b | 2591 w | $2\delta \text{NH}$ | 803 w | 799 m | $\nu_s \text{PN}$ |
| 1637 w, b | 1637 m, b | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 747 w, sh | 745 w, sh | γNH |
| | 1446 m, b | δNH_4^+ | 704 w, b | 701 m, b | γNH |
| 1351 m | 1345 s | δNH | 600 w, b | 612 m, sh | δPO_2 |
| 1317 m | 1314 s | δNH | 561 w, b | 545 m, b | δPO_2 |
| 1293 w | 1292 m, sh | δNH | 517 m | 516 s | γPN |
| 1218 vs | 1218 vs | $\nu_{as} \text{PO}_2$ | 497 m, sh | 497 s, sh | γPN |
| 1167 m | 1170 s | $\nu_{as} \text{PO}_2$ | 467 w, sh | 465 m, sh | δPN |

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Strukturen der Verbindungen sind isotyp und konnten anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 3.2-11 zusammengefasst. Die genaue Vorgehensweise bei den Strukturanalysen sowie Atomparameter (Tab. 3.2-12 und Tab. 3.2-13) und Auslenkungsparameter (Tab. 3.2-14 und Tab. 3.2-15) sind im Anhang unter 9.2 aufgeführt. Aufgrund der dynamischen Fehlordnung der NH_4^+ -Gruppe bei RT wurde die Strukturaufklärung von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ anhand von Beugungsdaten durchgeführt, die bei 200 K gesammelt wurden.

In Abb. 3.2-13 und Abb. 3.2-14 sind die bei RT bzw. 200 K gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06 \text{ pm}$) den entsprechenden aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen gegenübergestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Diffraktogramme bei beiden Verbindungen jeweils gut überein.

Tab. 3.2-11: Kristallographische Daten von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$) und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 200 \text{ K}$).

| Formel | $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
|--|--|---|
| Molmasse / g mol^{-1} | 432,75 | 411,69 |
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | | $P2_1/n$ (Nr. 14) |
| Gitterparameter / $\text{pm}, ^\circ$ | $a = 1087,2(2)$ $b = 1049,6(2)$ $c = 1191,2(2)$ $\beta = 111,98(3)$ | $a = 1088,4(2)$ $b = 1048,5(2)$ $c = 1196,9(2)$ $\beta = 111,43(3)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 1260,5(4) | 1271,5(4) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 | 4 |
| röntgenograph. Dichte / g cm^{-3} | 2,280 | 2,151 |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 50,36 | 46,70 |
| F (000) | 856 | 824 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,23 \times 0,14 \times 0,08$ | $0,50 \times 0,32 \times 0,19$ |
| Einkristalldiffraktometer | | Stoe IPDS |
| Strahlung, Monochromator | | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit |
| Messtemperatur / K | 293(2) | 200(3) |
| Messbereich / $^\circ$ | $2,68 \leq \theta \leq 30,30$ | $2,67 \leq \theta \leq 30,33$ |
| h, k, l | $-15 \leq h \leq 15, -14 \leq k \leq 13,$ $-16 \leq l \leq 16$; alle Oktanten | $-15 \leq h \leq 15, -13 \leq k \leq 12,$ $-16 \leq l \leq 16$; alle Oktanten |
| Anzahl gemessener Reflexe | 13057 | 11029 |
| Anzahl symmetrieunabh. Refl. | 3732 ($R_{\text{int}} = 0,0410$) | 3475 ($R_{\text{int}} = 0,0275$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 2844 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 3198 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] |
| Strukturverfeinerung | | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] |
| Korrekturen | | Lorentz, Polarisation, Absorption |
| Absorptionskorrektur | | semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] |
| max. / min. Transmission | 0,9941 / 0,6896 | 0,9268 / 0,6349 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 163 | 163 |
| GOF | 0,885 | 1,075 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0246$ $wR_2 = 0,0495$ | $R_1 = 0,0253$ $wR_2 = 0,0697$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0399$ $wR_2 = 0,0516$ | $R_1 = 0,0282$ $wR_2 = 0,0712$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0273 P)^2$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0494 P)^2 + 0,2811 P$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 0,543 / -0,431 | 0,798 / -0,879 |

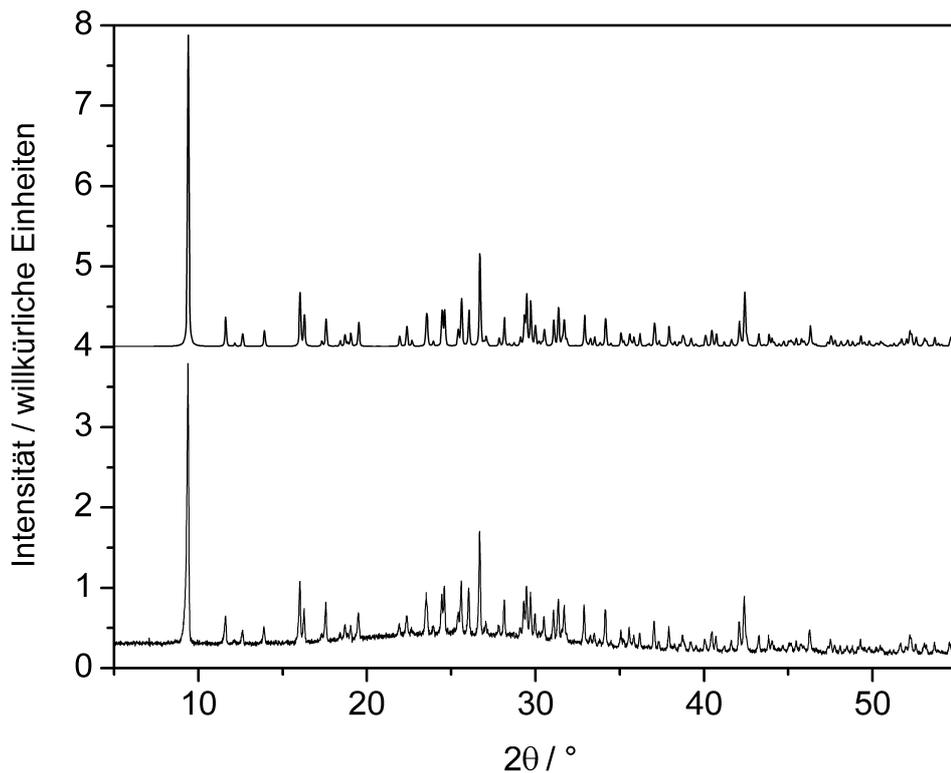


Abb. 3.2-13: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{K Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

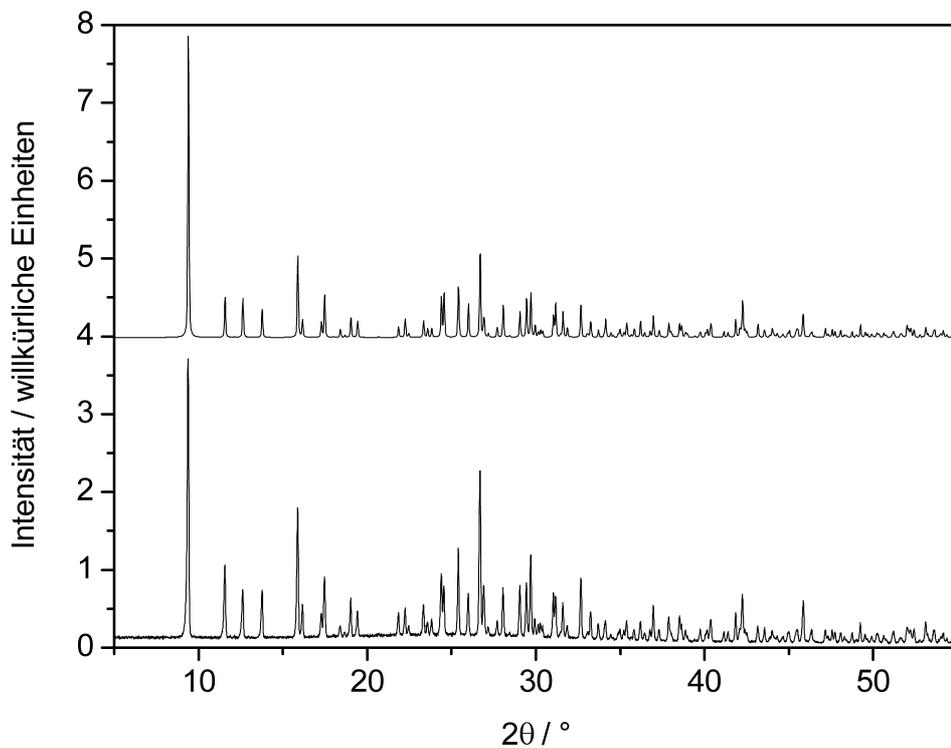


Abb. 3.2-14: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 200 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

Die Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 1087,6(2)$, $b = 1049,6(2)$, $c = 1191,0(2)$ pm, $\beta = 111,92(1)^\circ$, $V = 1261,3(3) \cdot 10^6$ pm³ (110 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 138,2$) (K₂Sr(PO₂NH)₃·4H₂O) und $a = 1089,1(1)$, $b = 1049,0(1)$, $c = 1197,4(1)$ pm, $\beta = 111,45(1)^\circ$, $V = 1273,2(3) \cdot 10^6$ pm³ (170 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 227,1$) (NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O).

Strukturbeschreibung und -diskussion

K₂Sr(PO₂NH)₃·4H₂O und NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O sind im Kristall aus Sr²⁺, K⁺ bzw. NH₄⁺, (PO₂NH)₃³⁻ und Kristallwassermolekülen aufgebaut (Abb. 3.2-15 und Abb. 3.2-16). Die P₃N₃-Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen liegen wie im NaBa(PO₂NH)₃ offensichtlich in einer Sesselkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) ergibt, dass die P₃N₃-Ringe in beiden Verbindungen analog eine fast ideale Sesselkonformation annehmen. Abb. 3.2-17 zeigt exemplarisch die Torsionswinkel und die DAP-Werte von K₂Sr(PO₂NH)₃·4H₂O. Die Torsionswinkel sind vom Betrag her sehr ähnlich und haben alternierende Vorzeichen, und die DAP-Werte sind sowohl für die Spiegelebenen als auch für die zweizähligen Achsen klein. Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,028(2)$, $q_3 = 0,571(2)$, $Q_T = 0,572(2)$, $\theta = 2,8(2)^\circ$, $\phi = -2,5(2,8)^\circ$ für K₂Sr(PO₂NH)₃·4H₂O und $q_2 = 0,035(2)$, $q_3 = 0,578(2)$, $Q_T = 0,579(2)$, $\theta = 3,4(2)^\circ$, $\phi = 43,2(2,3)^\circ$ für NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O) bestätigen die fast ideale Sesselkonformation. Die Betrachtung der Phasenwinkel ist nicht sinnvoll, da die zugehörigen Puckering-Amplituden fast null sind und somit in beiden Fällen keine nennenswerte Beimischung von Boot- bzw. Twistkonformation vorhanden ist.

In beiden Verbindungen K₂Sr(PO₂NH)₃·4H₂O und NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O fungieren die (PO₂NH)₃³⁻-Ionen als ein- und dreizählige Liganden von Sr²⁺. Jedes Strontium-Ion wird siebenfach von fünf O-Atomen der Phosphimat-Ringe und zwei Kristallwassermolekülen koordiniert. Die gleiche Koordinationszahl tritt auch bei den K⁺-Ionen in K₂Sr(PO₂NH)₃·4H₂O auf, allerdings ist hier neben drei Kristallwassermolekülen und drei O-Atomen auch ein N-Atom eines Trimetaphosphimat-Ions an der Koordination beteiligt. Diese seltene Art der Koordination wurde zuvor nur bei NaBa(PO₂NH)₃ (Kap. 3.2.1) und bei Ag₃(PO₂NH)₃^[77] beobachtet. Zusammen mit Wasserstoffbrücken (Tab. 3.2-16) führen diese koordinativen Wechselwirkungen zur Bildung von Schichten in der (-1 0 1)-Ebene (Abb. 3.2-18, oben). In NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O nehmen die NH₄⁺-Ionen die Kalium-Positionen ein und bilden weitere H-Brücken zu den benachbarten Atomen aus (Abb. 3.2-18, unten; Tab. 3.2-17).

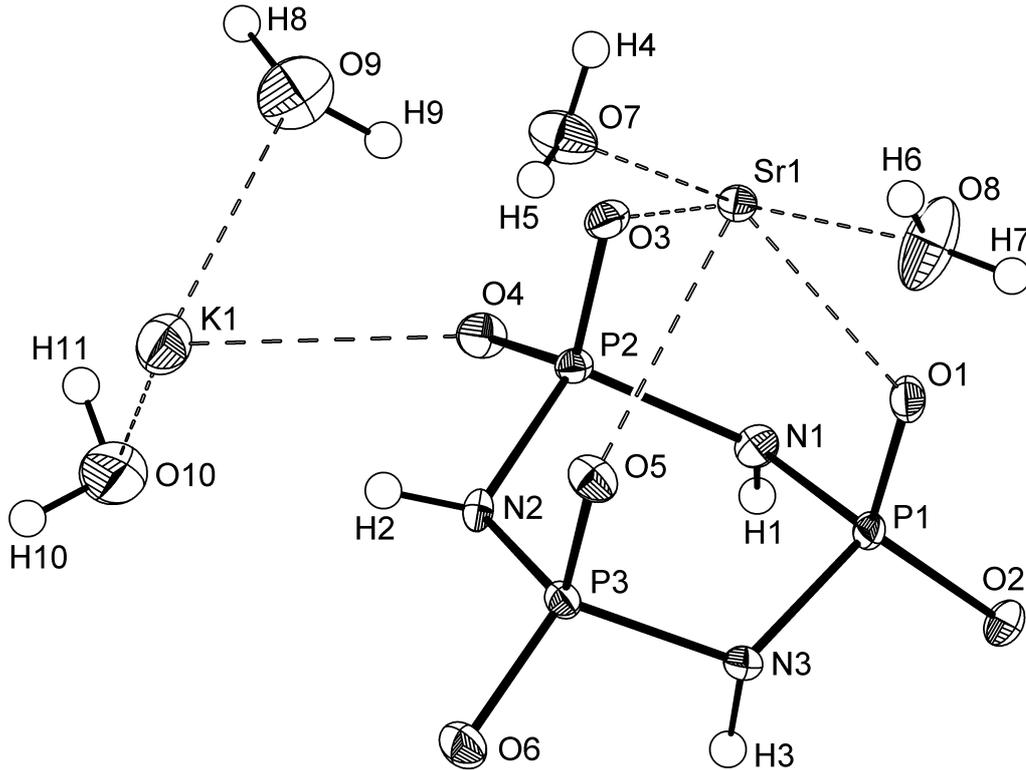


Abb. 3.2-15: Kristallstruktur von $\text{K Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

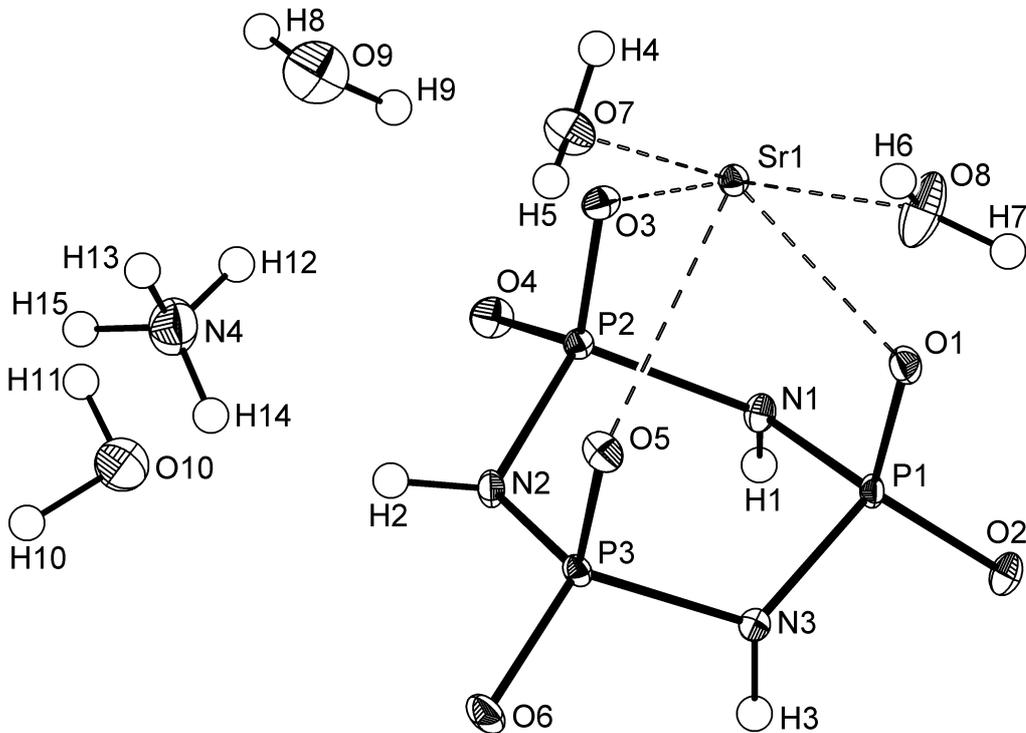


Abb. 3.2-16: Kristallstruktur von $\text{NH}_4\text{ Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 200 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

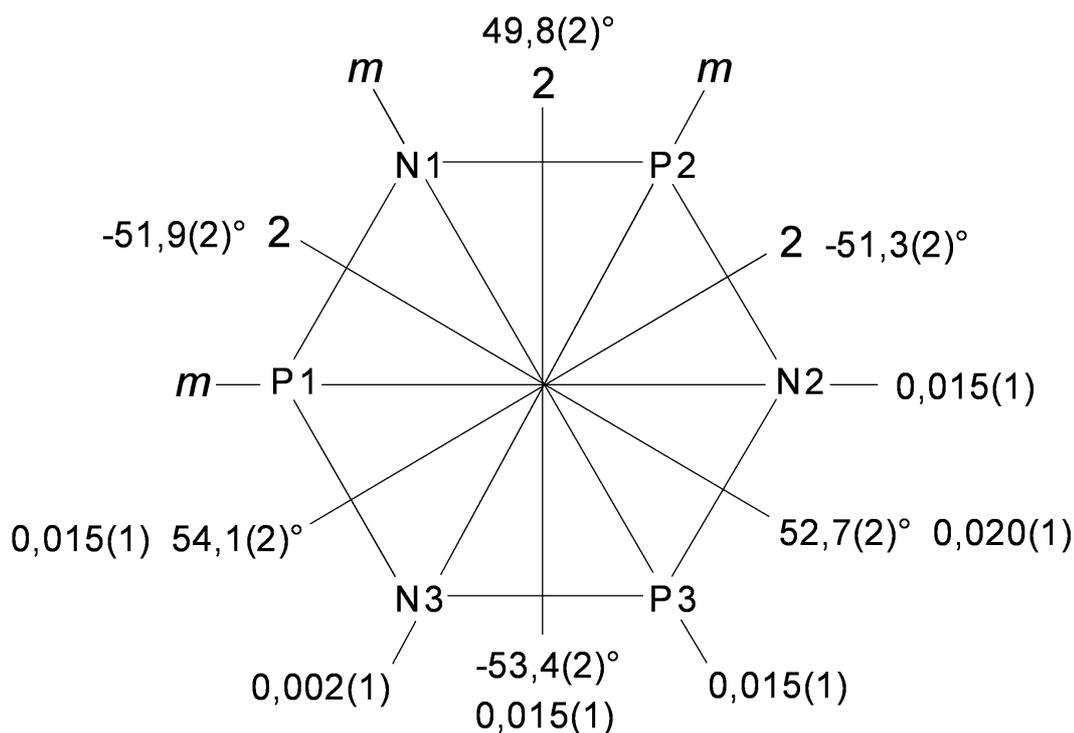


Abb. 3.2-17: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{K Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

Tab. 3.2-16: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und $^\circ$) in $\text{K Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D-H...A | D-H | D...A | H...A | D-H...A | D-H ^a | H...A ^a | D-H...A ^a |
|--------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| N1-H1...N2 | 86,0(3) | 329,6(3) | 256,3(2) | 143,7(3) | 103,0 | 242,8(2) | 141,4(3) |
| N2-H2...O1 | 80,3(2) | 287,5(2) | 208,7(2) | 167,1(3) | 103,0 | 186,7(2) | 165,5(3) |
| N3-H3...O4 | 84,3(2) | 292,3(2) | 208,7(2) | 171,0(3) | 103,0 | 190,3(2) | 170,1(3) |
| O7-H4...O4 | 79,7(2) | 282,0(3) | 214,5(3) | 142,6(3) | 93,8 | 203,5(3) | 140,1(3) |
| O7-H5...O6 | 78,2(3) | 278,8(3) | 202,3(3) | 165,8(3) | 93,8 | 187,2(3) | 164,6(3) |
| O8-H6...O9 | 79,1(3) | 278,2(3) | 200,0(3) | 170,0(3) | 93,8 | 185,5(3) | 169,2(3) |
| O8-H7...O6 | 76,1(2) | 275,2(2) | 203,6(2) | 156,8(3) | 93,8 | 187,5(2) | 154,7(3) |
| O9-H8...O5 | 96,8(3) | 289,7(3) | 195,4(3) | 164,3(3) | 93,8 | 198,3(3) | 164,5(3) |
| O9-H9...O10 | 89,8(3) | 278,4(3) | 188,7(3) | 176,5(3) | 93,8 | 184,7(3) | 176,5(3) |
| O10-H10...O5 | 81,2(3) | 283,5(3) | 203,3(3) | 169,4(3) | 93,8 | 190,9(3) | 168,7(3) |
| O10-H11...O6 | 81,1(4) | 295,0(3) | 215,0(3) | 168,8(4) | 93,8 | 202,6(3) | 168,1(4) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

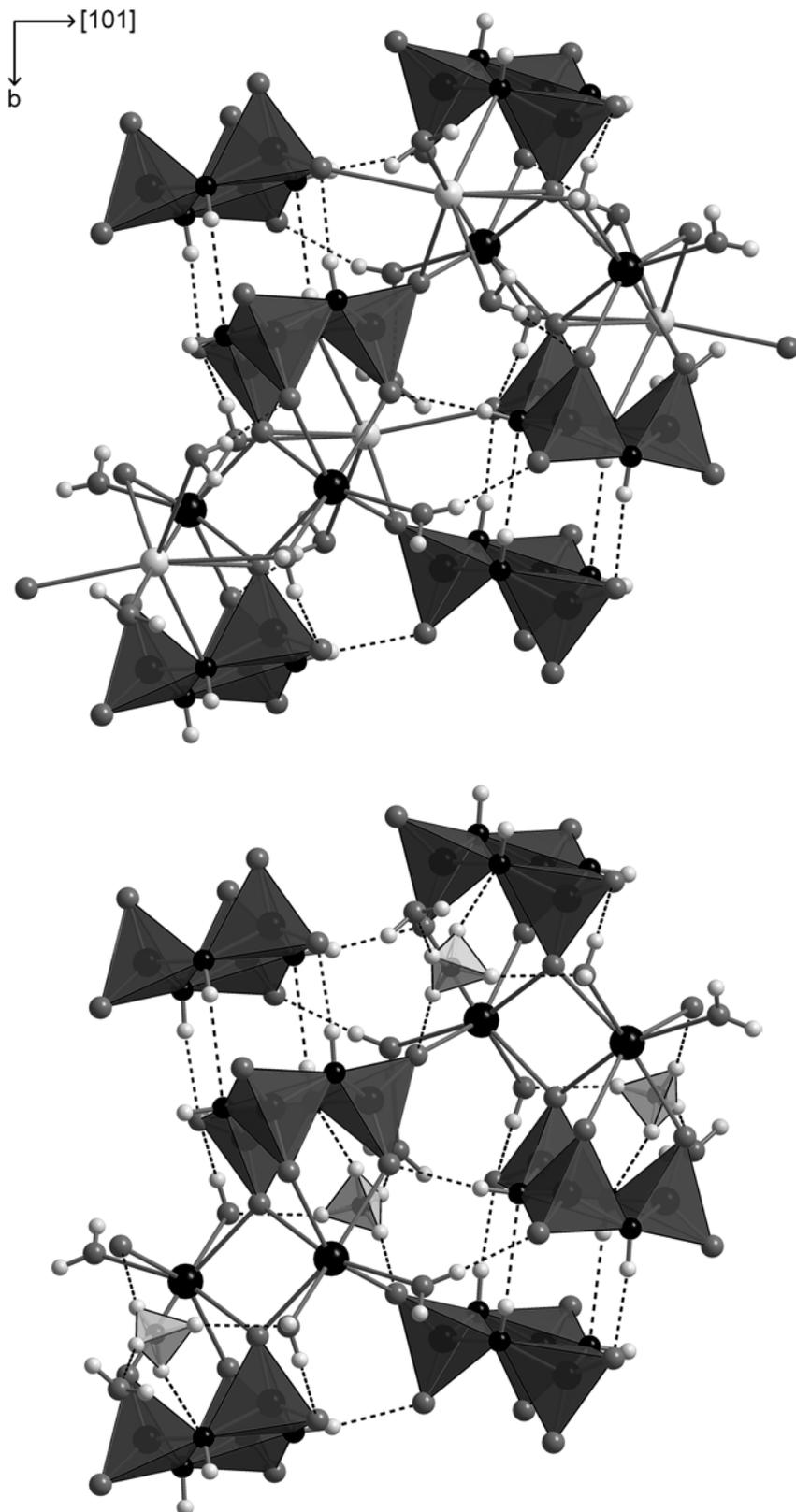


Abb. 3.2-18: Anordnung der Trimetaphosphimat-Anionen und der Kationen in $\text{K Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (oben) und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (unten). Die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen werden durch Koordination zu Sr^{2+} (und K^+ bei der Kalium-Verbindung) und durch Wasserstoffbrückenbindungen (unterbrochene Linien) zu Schichten in der $(-1\ 0\ 1)$ -Ebene verknüpft (Sr: schwarz (groß); K: hellgrau (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{NH}_4]$: hellgraue Polyeder; Blick senkrecht zu $(-1\ 0\ 1)$).

Tab. 3.2-17: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…N2 | 86,4(2) | 328,5(2) | 251,4(2) | 149,1(2) | 103,0 | 237,3(2) | 147,0(2) |
| N2–H2…O1 | 85,7(2) | 290,9(2) | 206,1(2) | 170,2(2) | 103,0 | 189,1(2) | 169,4(2) |
| N3–H3…O4 | 90,3(2) | 290,4(2) | 200,7(2) | 172,1(2) | 103,0 | 188,1(2) | 171,6(2) |
| N4–H12…O9 | 85,9(3) | 282,5(3) | 200,4(3) | 159,5(3) | 103,0 | 184,5(3) | 157,6(3) |
| N4–H13…N1 | 93,3(3) | 311,6(3) | 222,5(3) | 159,2(3) | 103,0 | 213,5(3) | 158,3(3) |
| N4–H14…O2 | 85,6(3) | 285,0(3) | 202,9(3) | 160,5(3) | 103,0 | 186,6(3) | 158,7(3) |
| N4–H15…O7 | 91,1(2) | 296,9(2) | 207,6(2) | 166,4(3) | 103,0 | 196,1(2) | 165,6(3) |
| O7–H4…O4 | 79,4(2) | 281,0(2) | 214,6(2) | 141,5(2) | 93,8 | 203,4(2) | 139,0(2) |
| O7–H5…O6 | 80,1(3) | 278,1(2) | 199,2(2) | 167,8(3) | 93,8 | 185,9(2) | 166,9(3) |
| O8–H6…O9 | 82,6(3) | 279,6(3) | 198,3(3) | 168,3(3) | 93,8 | 187,3(3) | 167,6(3) |
| O8–H7…O6 | 81,5(2) | 277,2(2) | 196,3(2) | 171,4(3) | 93,8 | 184,2(2) | 170,9(3) |
| O9–H8…O5 | 79,1(2) | 291,9(2) | 214,0(2) | 168,3(3) | 93,8 | 199,6(2) | 167,4(3) |
| O9–H9…O10 | 85,7(3) | 274,2(3) | 191,9(2) | 160,6(3) | 93,8 | 184,2(2) | 159,7(3) |
| O10–H10…O5 | 95,1(3) | 278,1(2) | 184,7(2) | 166,3(3) | 93,8 | 186,0(2) | 166,4(3) |
| O10–H11…O6 | 82,5(3) | 289,5(3) | 207,1(3) | 175,7(3) | 93,8 | 195,9(3) | 175,4(3) |

^aWerte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Der Zusammenhalt der Schichten untereinander erfolgt ausschließlich durch O–H…O-Wasserstoffbrücken über Kristallwassermoleküle zwischen den Schichten (Abb. 3.2-19).

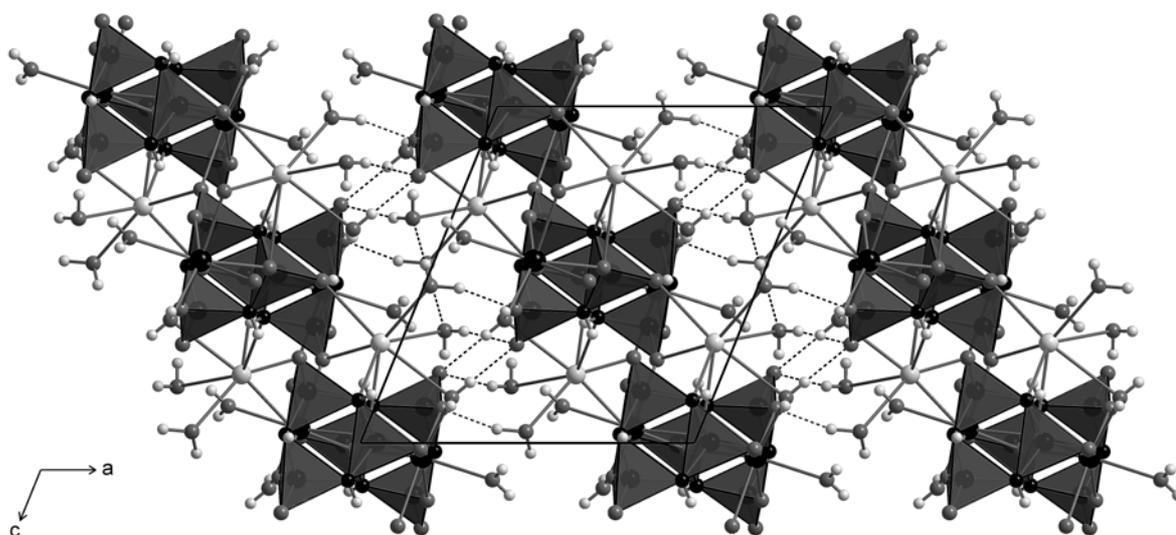


Abb. 3.2-19: Anordnung der Schichten in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (in $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besetzen NH_4^+ die K^+ -Positionen). Die Schichten sind ausschließlich über H-Brücken verknüpft (Sr: schwarz (groß); K: hellgrau (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: graue Polyeder; Blick entlang $[0 -1 0]$).

Eine Auswahl an interatomaren Abständen und Winkeln in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ist in Tab. 3.2-18 aufgeführt. Während die Sr–O-Abstände (249 – 265 pm in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. 250 – 263 pm in $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nur leicht von der Summe der Ionenradien (256 pm)^[190,191] abweichen, überschreitet dagegen der Bereich der K–O-Abstände in der Kaliumverbindung mit 273 – 316 pm leicht die in der Literatur genannte obere Grenze von 309 pm in K–O-Polyedern mit CN = 7.^[193] Diese Aufweitung der K-Koordinationsphäre ist wie bei der Ba-Umgebung in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (siehe Kap. 3.2.1) vermutlich auf die Beteiligung des Stickstoffs an der Koordination zurückzuführen. Die P–O- und die P–N-Bindungslängen liegen in engen Bereichen von 149 – 151 pm bzw. 168 – 169 pm und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Dies gilt auch für die Winkel in den PO_2N_2 -Tetraedern der Phosphimat-Ringe, die ebenfalls nur wenig in ihren jeweiligen Bereichen variieren (P–N–P: 119 – 122°; N–P–N: 103 – 105°; O–P–O: 116 – 119°; O–P–N: 106 – 111°).

Tab. 3.2-18: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T = 293 K) und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (T = 200 K) (Standardabweichungen in Klammern).

| Abstand | $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Winkel | $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
|---------|--|--|--------------------|--|--|
| Sr1–O | 248,8(2) – 265,3(2) | 249,7(2) – 263,0(2) | O–Sr1–O | 76,88(5) – 161,69(6) | 71,21(5) – 163,00(5) |
| K1–O | 273,0(2) – 316,1(3) | | O–K1–O, O–K1–N1 | 48,95(4) – 166,96(5) | |
| K1–N1 | 306,1(2) | | P1–N1–P2 | 120,13(11) | 120,68(9) |
| P1–N1 | 169,3(2) | 169,3(2) | P2–N2–P3 | 122,30(11) | 121,33(9) |
| P1–N3 | 168,7(2) | 168,7(2) | P1–N3–P3 | 119,77(10) | 119,36(10) |
| P2–N1 | 168,0(2) | 168,4(2) | N1–P1–N3 | 104,98(10) | 104,57(8) |
| P2–N2 | 168,0(2) | 168,4(2) | N1–P2–N2 | 104,31(9) | 104,21(8) |
| P3–N2 | 168,3(2) | 168,3(2) | N2–P3–N3 | 103,35(10) | 103,73(8) |
| P3–N3 | 167,7(2) | 167,6(2) | O1–P1–O2 | 119,32(9) | 119,18(8) |
| P1–O1 | 149,4(2) | 149,4(2) | O3–P2–O4 | 115,96(8) | 115,89(8) |
| P1–O2 | 148,7(2) | 148,9(2) | O5–P3–O6 | 116,74(10) | 117,11(8) |
| P2–O3 | 150,9(2) | 150,5(2) | O–P–N | 105,87(9) – 110,96(9) | 106,46(8) – 110,98(8) |
| P2–O4 | 149,6(2) | 149,3(2) | | | |
| P3–O5 | 150,8(2) | 150,8(2) | | | |
| P3–O6 | 149,7(2) | 150,0(2) | | | |

3.2.3 $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$

Innerhalb ihrer systematischen spektroskopischen Untersuchungen anorganischer phosphorhaltiger Verbindungen zeichneten *Corbridge* und *Lowe* von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein IR-Spektrum auf, dokumentierten aber lediglich die Bandenlagen und gaben weder eine Synthesebeschreibung an noch führten sie weitere Analysen für eine umfassende Charakterisierung der Verbindung durch.^[73] Über Verbindungen mit anderem Kristallwassergehalt, speziell ohne und mit acht eingebauten H_2O -Molekülen, wurde in der Literatur noch nicht berichtet.

Im Rahmen der systematischen synthetischen und strukturellen Untersuchungen von Trimetaphosphimaten in dieser Arbeit wurden auch Experimente zur Herstellung calciumhaltiger Verbindungen durchgeführt. Alle Synthesen fanden unter Verwendung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Edukte in wässriger Lösung, teils unter diffusionskontrollierten Kristallisationsbedingungen, statt. Insgesamt wurden fünf Phasen hergestellt, die sich in ihrem strukturellem Aufbau und ihrer chemischen Zusammensetzung unterschieden:

- Vier Natriumcalciumtrimetaphosphimate, von denen drei strukturell aufgeklärt und umfassend charakterisiert werden konnten. Diese wurden als wasserfreies Natriumcalciumtrimetaphosphimat, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$, Natriumcalciumtrimetaphosphimat-Tetrahydrat, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, und Natriumcalciumtrimetaphosphimat-Octahydrat, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, identifiziert und werden im Folgenden ausführlich charakterisiert. Die vierte Verbindung konnte anhand ihres IR-Spektrums und EDX-Analysen ebenfalls als Natriumcalciumtrimetaphosphimat identifiziert werden. Durch Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms wurde diese Phase zwar als röntgenographisch phasenreine Verbindungen erkannt, es gelang aber weder, für röntgendiffraktometrische Untersuchungen geeignete Einkristalle zu züchten, noch die Kristallstruktur anhand der Pulverdaten zu lösen. Alle Untersuchungsergebnisse zu dieser Verbindung sind in Kap. 3.2.4 aufgeführt.
- Ein Calciumtrimetaphosphimat, das mittels rasterelektronenmikroskopischen Experimenten, IR-Spektroskopie und pulverdiffraktometrischen Methoden untersucht wurde, dessen Kristallstruktur aber aus den selben Gründen wie bei der o. g. vierten Verbindung ebenfalls nicht bestimmt werden konnte. Auf diese Verbindung wird in Kap. 3.3.2 näher eingegangen.

Synthesen

Die Natriumcalciumtrimetaphosphimate $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ließen sich durch Vereinigung wässriger 0,1 M Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (150,0 mg, 0,4 mmol in 4 ml H_2O) und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (47,2 mg, 0,2 mmol in 2 ml H_2O) darstellen. Aus der Mischung schieden sich bei RT nach einiger Zeit farblose, dendritenförmige Kristalle des o. g. Calciumtrimetaphosphimates ab. Deckte man das Gemisch spätestens 24 h nach der Vereinigung der Eduktlösungen größtenteils ab, sodass die Verdunstung des Lösungsmittels verzögert wurde (Positionierung eines Uhrglases auf der Kristallierschale), lösten sich die anfänglich gebildeten Kristalle wieder auf und die beiden Zielprodukte bildeten sich. Die Kristalle konnten durch vorsichtiges Filtrieren von der Mutterlauge separiert werden. Meistens lagen beide Verbindungen nebeneinander vor. Eine bevorzugte Bildung des Tetrahydrates konnte bei einem größeren Überschuss an $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Verhältnis 4 : 1 zu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und bei höher konzentrierten Startlösungen beobachtet werden.

Natriumcalciumtrimetaphosphimat-Octahydrat gibt an Luft bereits nach kurzer Zeit merklich sein Kristallwasser ab und wandelt sich innerhalb weniger Tage vollständig in das wasserfreie $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ um. Diese Umwandlung wurde auch bei beschleunigter Verdunstung einer offen aufstehenden Lösung beobachtet (leicht erhöhte RT), welche Kristalle des Octahydrates enthielt. Ließ man eine solche Mutterlauge dagegen nur sehr langsam innerhalb mehrerer Monate verdunsten (Glasampulle mit kleiner Öffnung), so wandelten sich die Kristalle in das Tetrahydrat um.

Im Gegensatz zum $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sind die Verbindungen $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ an Luft stabil. Die Kristalle des Octahydrates sind stäbchen- bzw. nadelförmig und lassen sich gut von den bis zu 1 mm^3 großen Quadern des Tetrahydrates unterscheiden. Die wasserfreie Verbindung fällt in Lösung als polykristalline Kugeln, an Luft als mikrokristallines Pulver an. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie, energiedispersiver Röntgenmikroanalyse, Mikrosonden-Analyse und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. 3.2-20 und Abb. 3.2-21 dargestellt, die beobachteten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung in Tab. 3.2-19 aufgeführt. Die getroffene Zuordnung der Banden beruht im wesentlichen auf dem Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock*

synthetisiert und untersucht wurden.^[45] Auf die Aufnahme eines Spektrums des Octahydrates wurde verzichtet, da die Identität der Verbindung über die Vorbereitung der Probe zur Messung hinaus aufgrund ihrer Instabilität nicht gewährleistet werden konnte.

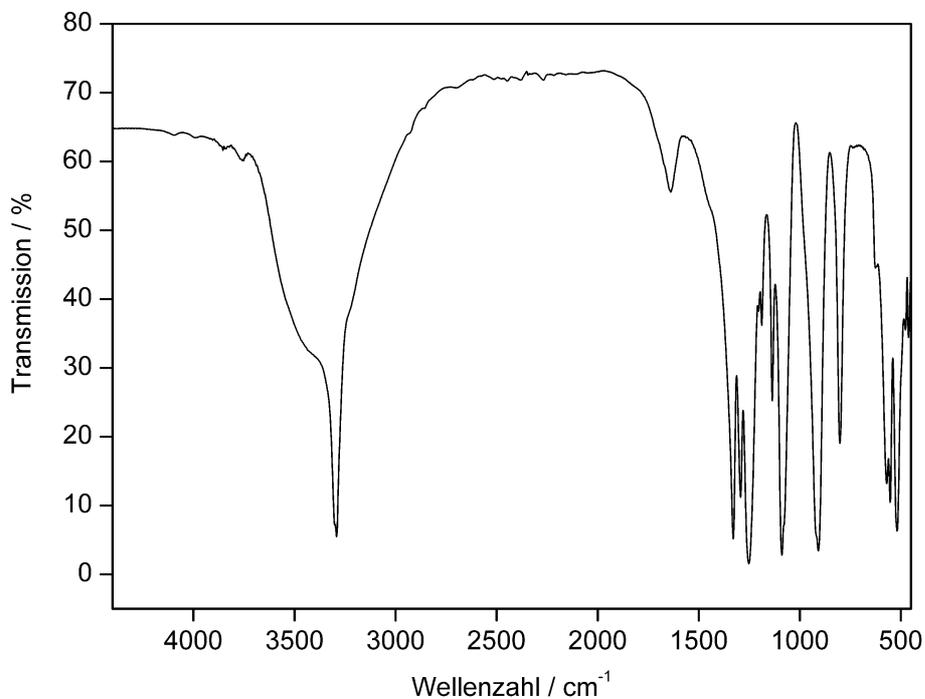


Abb. 3.2-20: FT-IR-Spektrum von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$.

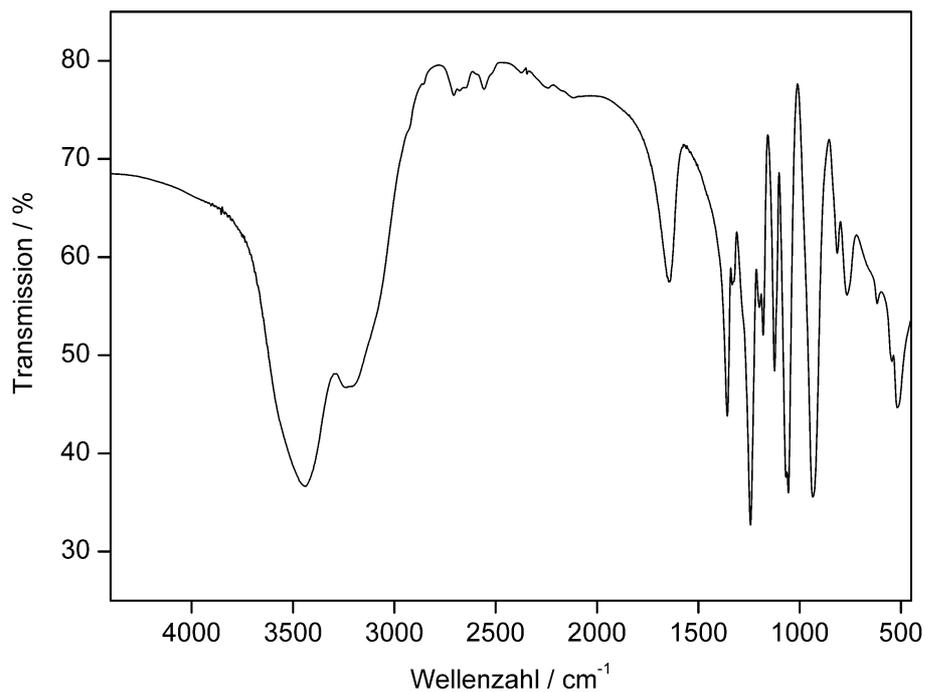


Abb. 3.2-21: FT-IR-Spektrum von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.2-19: Beobachtete Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder)

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | |
|---|---|-------------------------------|---|---|--|
| $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ | $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Zuordnung | $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ | $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Zuordnung |
| 3400 m, b | 3437 vs, b | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | | 1056 vs | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3301 vs | 3224 s, b | νNH | 909 vs | 936 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PN}$ |
| | 2675 w, b | $2\delta \text{NH}$ | | 815 m | νPN |
| | 2558 w, b | comb | 802 s | 766 m | $\nu_s \text{PN}$ |
| 1639 w, b | 1646 m, b | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | | 663 m, sh | γNH |
| 1329 vs | 1357 s | δNH | 623 m | 618 m | $\delta \text{PO}_2, \gamma \text{NH}$ |
| 1293 s | 1333 m | δNH | 570 s | | δPO_2 |
| 1252 vs | 1243 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ | 553 s | 545 s, sh | δPO_2 |
| 1204 m | 1199 m | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ | | 519 s | $\delta \text{PO}_2, \gamma \text{PN}$ |
| 1188 m | 1180 s | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ | 519 vs | | γPN |
| 1136 m | 1124 s | $\nu_s \text{PO}_2$ | 477 m | | $\gamma \text{PN}, \delta \text{PN}$ |
| 1089 vs | 1068 vs | $\nu_s \text{PO}_2$ | 463 m | | $\gamma \text{PN}, \delta \text{PN}$ |

Die Spektren von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ unterscheiden sich v. a. im Bereich unter 900 cm^{-1} in der Intensität der Banden und im Bereich der OH- und NH-Valenzschwingungen in den Bandenlagen und -breiten. Aufgrund der NH-Gruppen und des Kristallwassergehaltes im Tetrahydrat werden zwei breite Banden zwischen 3700 und 3000 cm^{-1} beobachtet, die den OH- und NH-Streckschwingungen zuzuordnen sind. Die Breite der Banden lässt das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen vermuten. Die OH-Schwingungen im Spektrum von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ sind wie bei $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Kap. 3.2.1) wohl auf adsorbierte H_2O -Moleküle zurückzuführen. Die im Vergleich zum Tetrahydrat schärfere und bei höherer Frequenz auftretende NH-Bande (3301 vs. 3224 cm^{-1}) weist auf schwächere NH-Wasserstoffbrückenbindungen in der wasserfreien Verbindung hin. Zwischen 2100 und 2800 cm^{-1} werden die Oberschwingungen der NH-Gruppen und bei 1639 bzw. 1646 cm^{-1} die Biegeschwingung des Wassers angeregt. Die NH-Deformationsschwingungen werden im Bereich $1270 - 1390 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Es folgen die PO_2^- (ν_{as} : $1160 - 1270 \text{ cm}^{-1}$, ν_s : $1030 - 1160 \text{ cm}^{-1}$) und die PN-Streckschwingungen (ν_{as} : 909 bzw. 936 cm^{-1} , andere: 730 bis 840 cm^{-1}). Unterhalb von 730 cm^{-1} werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt (γNH , δPO_2 , γPN und δPN).

Thermogravimetrische Untersuchung

Zur Ermittlung des Kristallwassergehaltes wurde eine Probe von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thermogravimetrisch untersucht. Auf eine entsprechende Messung des Octahydrates wurde wie in der IR-Spektroskopie verzichtet, da eine korrekte experimentelle Ermittlung des theoretisch vorhandenen Gehaltes von acht Kristallwassern aufgrund der Instabilität der trockenen Verbindung unwahrscheinlich erschien.

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwischen RT und 700 °C (Heizrate: 2 °C min⁻¹; N₂-Atmosphäre) ergab drei Zeretzungsstufen (Abb. 3.2-22). Die Massenänderungen während der ersten, sehr ausgeprägten Stufe zwischen RT und 220 °C und der zweiten Stufe zwischen 220 und 360 °C entsprechen mit 18,5 % in der Summe dem Wert für die Abgabe von 3,8 Kristallwassermolekülen pro Formeleinheit. Dies lässt auf den Einbau von insgesamt vier H₂O-Molekülen pro Formeleinheit dieses Natriumcalciumtrimetaphosphimates schließen (theoretischer Wert: 19,5 %). Der dritte Massenverlust zwischen 360 °C und 700 °C ist mit 4,4 % vermutlich der Abgabe von einem Molekül NH₃ pro Formeleinheit zuzuordnen (theoretischer Wert: 4,6 %), das als Kondensationsprodukt der weiteren Zersetzung entsteht.

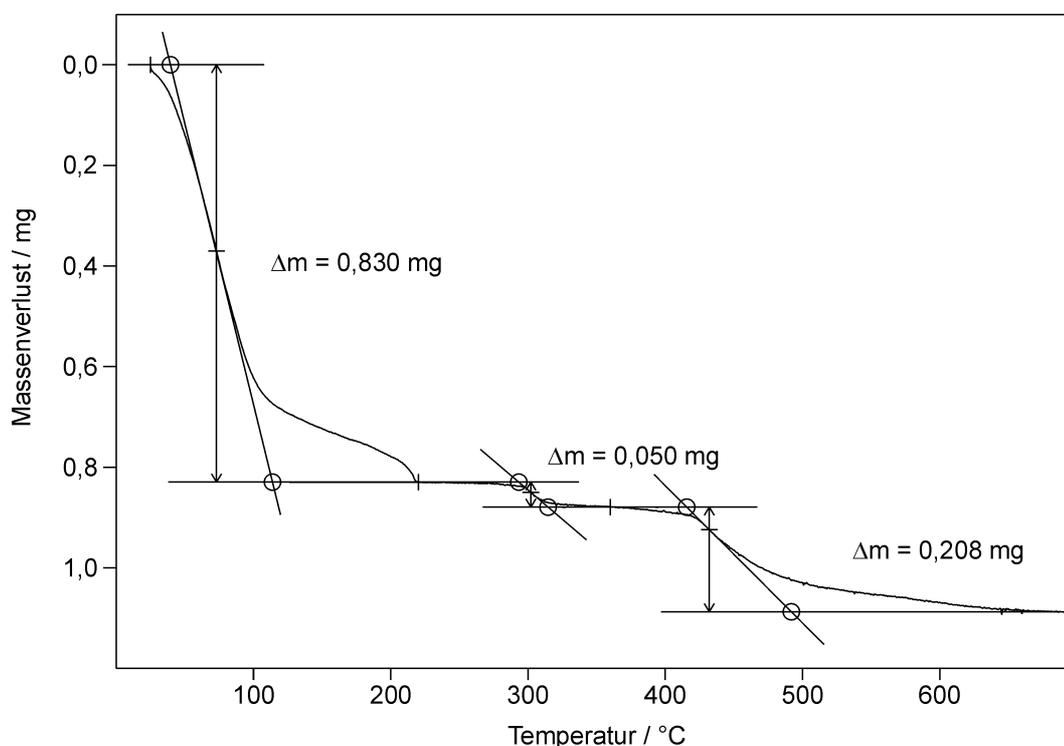


Abb. 3.2-22: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Einwaage 4,761 mg.

Rasterelektronenmikroskopische und Mikrosonden-analytische Untersuchungen

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnten die Zusammensetzungen von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.2-20). Die etwas größere Differenz zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten für Natrium, Sauerstoff und Stickstoff ist vermutlich auf die höhere Ungenauigkeit der Messmethode bei leichteren Elementen zurückzuführen.

Tab. 3.2-20: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzungen von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 4, 8$ und daraus abgeleitete Atomverhältnisse $\text{Ca} : \text{Na} : \text{P} : \text{N} : \text{O}$, normiert auf Ca; zum Vergleich jeweils das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ($x = 8$) bzw. röntgenographisch / thermogravimetrisch / mikrosondenanalytisch ($x = 4$) ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | | Atomverhältnis | | berechnetes Atomverhältnis | |
|---------|-------------|---------|----------------|---------|----------------------------|---------|
| | $x = 4$ | $x = 8$ | $x = 4$ | $x = 8$ | $x = 4$ | $x = 8$ |
| Ca | 5,4 | 5,2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Na | 5,2 | 4,3 | 1,0 | 0,8 | 1 | 1 |
| P | 17,0 | 16,9 | 3,2 | 3,2 | 3 | 3 |
| N | 20,4 | 22,8 | 3,8 | 4,4 | 3 | 3 |
| O | 52,0 | 50,8 | 9,7 | 9,7 | 10 | 14 |

Da die Überprüfung der korrekten stöchiometrischen Zusammensetzung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgrund der Fehlordnung eines Teils der Na^+ -Ionen und aller Kristallwassermoleküle in der Kristallstruktur anhand der Röntgendaten nicht möglich war (näheres dazu später), wurde zusätzlich Mikrosondenanalytik (EPMA) an Einkristallen dieser Verbindung durchgeführt (Tab. 3.2-21).

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Ergebnisse beider Untersuchungen untereinander und im Fall des Octahydrates mit den Daten der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überein. Die Mikrosondenanalyse bestätigt den in der EDX-Analyse gefundenen Gehalt von Natrium in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In Verbindung mit dem Ergebnis der Thermogravimetrie wurde folglich diese Summenformel als korrekte Beschreibung der Zusammensetzung dieser Verbindung angenommen und als Basis für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Der deutlich zu niedrige Stickstoffgehalt in der Mikrosondenanalyse liegt vermutlich an der langen Messdauer, die für eine ausreichende Messstatistik bei der Durchführung der Punktmessungen benötigt wurde. Dadurch wurde der Probe lokal so viel Wärme

zugeführt, dass bereits zum Teil Kondensationsreaktionen unter Abgabe von NH_3 einsetzen und damit den Stickstoffverlust bewirkten. EDX-Testmessungen, die nachträglich innerhalb der Mikrosonden-Messpunkte an der angeschliffenen Probe durchgeführt wurden, ergaben ebenfalls einen deutlich zu geringen Stickstoffgehalt gegenüber Vergleichsmessungen, welche neben den Mikrosonden-Messpunkten vorgenommen wurden.

Tab. 3.2-21: Aus Mikrosonden-Analysen quantitativ bestimmte Zusammensetzung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und daraus abgeleitetes Atomverhältnis Ca : Na : P : N : O, normiert auf Ca bzw. P; zum Vergleich das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch / thermogravimetrisch ermittelten Summenformel (Standardabweichungen in Klammern).

| Element | Gewichts- prozent | Atomprozent | Atomverhältnis, normiert auf | | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|----------------------|-------------|------------------------------|-------|-------------------------------|
| | | | Ca | P | |
| Ca | 12,61(13) | 6,50(13) | 1 | 1,11 | 1 |
| Na | 6,92(17) | 6,22(20) | 0,96 | 1,06 | 1 |
| P | 26,33(26) | 17,58(29) | 2,70 | 3 | 3 |
| N | 5,91(60) | 8,71(80) | 1,34 | 1,49 | 3 |
| O | 47,22(72) | 60,99(57) | 9,38 | 10,42 | 10 |
| Summe | 98,99(97) | 100 | | | |

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen konnten anhand von Einkristalldaten aufgeklärt werden, die bei 200 bzw. 100 K gesammelt wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.2-22 zusammengefasst. Für die Strukturanalyse des Tetrahydrates wurden die Ergebnisse der Thermogravimetrie und der Mikrosondenanalyse vorausgesetzt. Die genaue Vorgehensweise bei den beiden Strukturanalysen sowie die Atomparameter (Tab. 3.2-23 und Tab. 3.2-24) und die Auslenkungsparameter (Tab. 3.2-25 und Tab. 3.2-26) sind im Anhang unter 9.3 und 9.4 aufgeführt.

In Abb. 3.2-23 und Abb. 3.2-24 sind die bei RT gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm) den entsprechenden aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen gegenübergestellt. Die Probe des Octahyrates wurde zur Messung in ein Markröhrchen unter Mutterlauge gegeben, um die schnelle Umwandlung in die wasserfreie Verbindung zu verhindern.

Tab. 3.2-22: Kristallographische Daten von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 4, 8$ bei $T = 100$ bzw. 200 K

| Formel | $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
|--|--|--|
| Molmasse / g mol^{-1} | 369,10 | 441,16 |
| Kristallsystem | trigonal | monoklin |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr. 148) | $P2_1/c$ (Nr. 14) |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 1786,3(3)$ $b = 1786,3(3)$ $c = 2054,8(4)$ $\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$ | $a = 781,38(16)$ $b = 680,26(14)$ $c = 2969,3(6)$ $\alpha = 90$ $\beta = 92,18(3)$ $\gamma = 90$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 5677,9(16) | 1577,1(6) |
| Formeleinheiten / Zelle | 18 | 4 |
| röntgenograph. Dichte / g cm^{-3} | 1,943 | 1,858 |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 9,60 | 8,02 |
| F (000) | 3384 | 912 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,25 \times 0,17 \times 0,08$ | $0,49 \times 0,21 \times 0,15$ |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 100(2) | 200(2) |
| Messbereich / ° | $2,38 \leq \theta \leq 27,48$ $-23 \leq h \leq 14, -22 \leq k \leq 23,$ $-26 \leq l \leq 18$; alle Oktanten | $2,61 \leq \theta \leq 27,50$ $-10 \leq h \leq 10, -7 \leq k \leq 7,$ $-38 \leq l \leq 38$; alle Oktanten |
| Anzahl gemessener Reflexe | 8828 | 10812 |
| Anzahl symmetrieunabh. Refl. | 2887 ($R_{\text{int}} = 0,0367$) | 3383 ($R_{\text{int}} = 0,0346$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 2331 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 3098 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] | |
| max. / min. Transmission | 0,9056 / 0,8015 | 0,7645 / 0,7264 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 205 | 199 |
| GOF | 1,041 | 1,036 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0481$ $wR_2 = 0,1145$ | $R_1 = 0,0316$ $wR_2 = 0,0841$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0622$ $wR_2 = 0,1191$ $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0533 P)^2$ + 61,0000 P mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | $R_1 = 0,0345$ $wR_2 = 0,0859$ $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0470 P)^2 + 1,9893 P$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| Wichtung | | |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 0,923 / -0,678 | 1,294 / -0,495 |

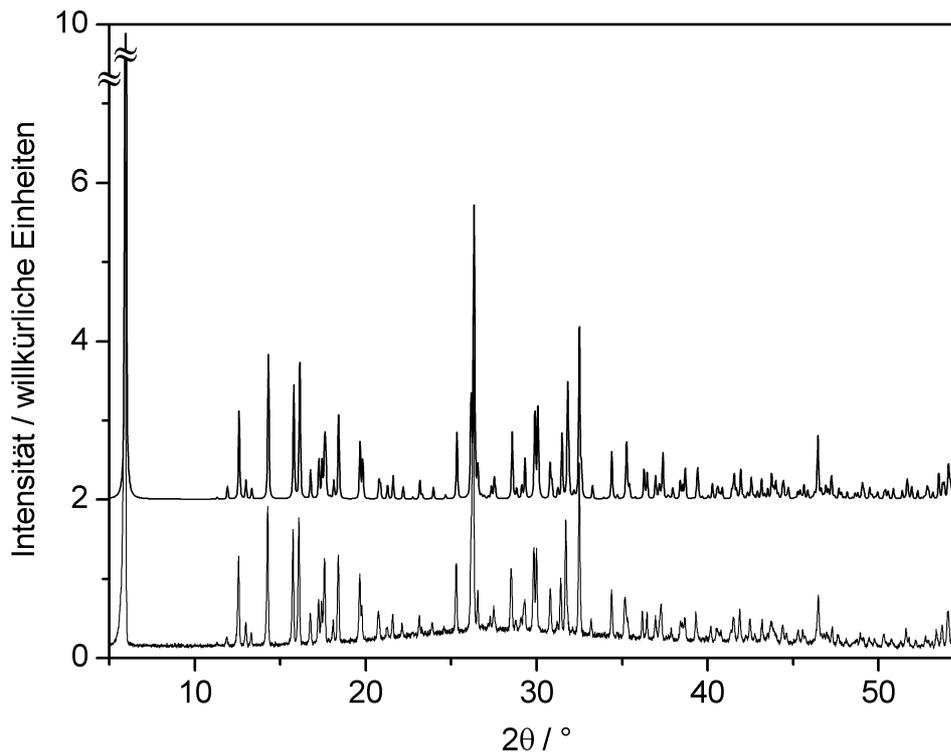


Abb. 3.2-23: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Diffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben versch.) von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293$ bzw. 200 K; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

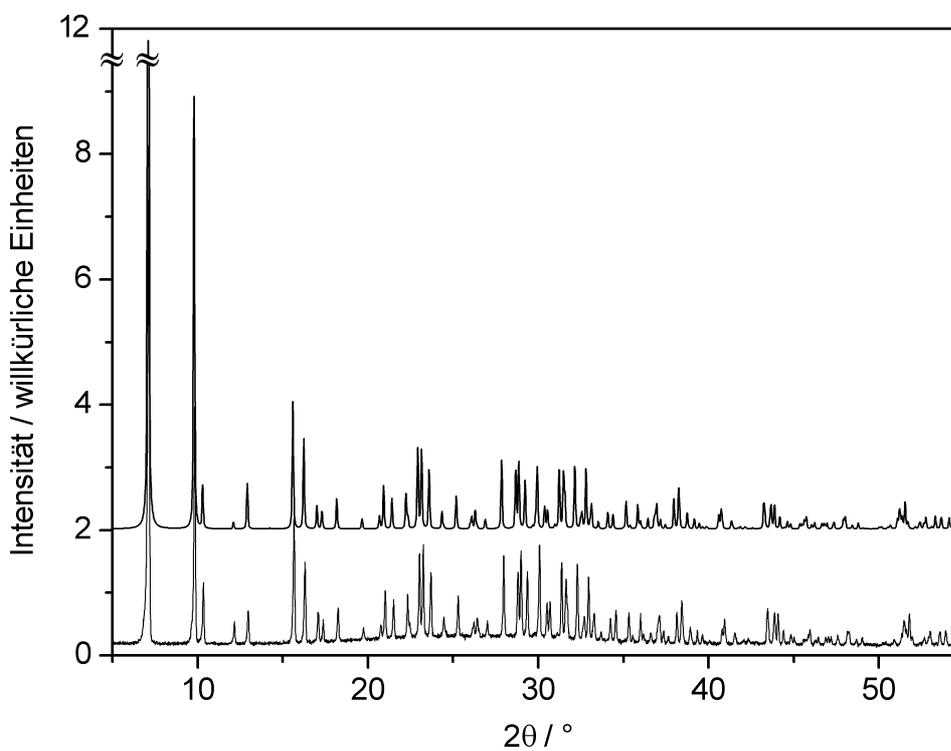


Abb. 3.2-24: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293$ K; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

Das simulierte Pulverdiffraktogramm des Octahydrates ist gegenüber dem gemessenen geringfügig systematisch verschoben, da es auf Einkristalldaten beruht, die bei 200 K gesammelt wurden. Für den Vergleich mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm des Tetrahydrates wurde ein Diffraktogramm verwendet, welches aus Einkristalldaten einer RT-Messung simuliert wurde. Die Strukturverfeinerung dieser Daten wurde analog zu derjenigen durchgeführt, welche auf der Messung bei 100 K basiert (siehe Anhang, Kap. 9.4, Tab. 3.2-27). Im Rahmen der Messgenauigkeit und des o. g. Versatzes stimmen die Diffraktogramme bei beiden Verbindungen jeweils gut überein.

Die Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit Hilfe der Programme ITO^[111] und TREOR90^[112] ergab die Gitterparameter $a = 781,5(1)$, $b = 681,7(1)$, $c = 2978,8(3)$ pm, $\beta = 92,35(1)^\circ$ und $V = 1585,7(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (152 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 116,8$) für $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $a = 1797,0(2)$, $c = 2044,8(2)$ pm und $V = 5718,6(9) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (131 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,025^\circ$, $F(30) = 329,9$) für $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ konnten keine für röntgendiffraktometrische Untersuchungen geeigneten Einkristalle erhalten werden. Dennoch gelang es, die Kristallstruktur anhand der Pulverdaten mit Direkten Methoden zu lösen und einer Rietveld-Verfeinerung zu unterwerfen. Abb. 3.2-25 zeigt das aus dieser Rietveld-Verfeinerung berechnete Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum gemessenen Diffraktogramm von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$.

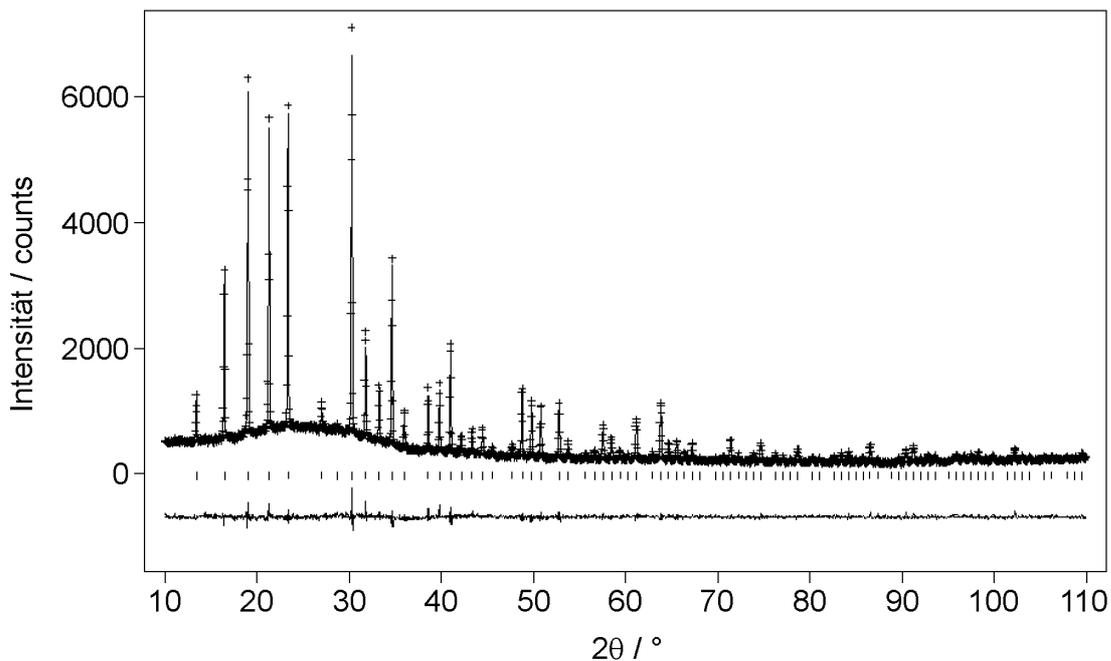


Abb. 3.2-25: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. Die Reihe vertikaler Linien zeigt erlaubte Positionen der Reflexe an ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

In Tab. 3.2-28 sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung wiedergegeben. Die genaue Vorgehensweise hierbei sowie die Atomparameter (Tab. 3.2-29) sind im Anhang unter 9.5 angegeben. Wasserstoffe konnten im Rahmen der Verfeinerung erwartungsgemäß nicht lokalisiert werden. Die Unterscheidung zwischen Stickstoff und Sauerstoff wurde anhand strukturchemischer Überlegungen getroffen.

Die Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit Hilfe des Programms TREOR90^[112] ergab die Gitterparameter $a = 933,73(3)$ pm und $V = 814,06(3) \cdot 10^6$ pm³ (78 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,025^\circ$, $F(30) = 328,0$).

Tab. 3.2-28: Kristallographische Daten von NaCa(PO₂NH)₃.

| | |
|--|--|
| Formel | NaCa(PO ₂ NH) ₃ |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 297,03 |
| Kristallsystem | kubisch |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 3 (Nr. 198) |
| Gitterparameter / pm | $a = 934,023(10)$ |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 814,841(15) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 |
| röntgenographische Dichte / g cm ⁻³ | 2,421 |
| F (000) | 592 |
| Pulverdiffraktometer | Stoe STADI P |
| Strahlung, Monochromator | Cu-K α_1 ($\lambda = 154,056$ pm), Germanium (111) |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | $10,00 \leq 2\theta \leq 109,99$ |
| Datenpunkte | 9999 |
| h, k, l | $1 \leq h \leq 10, 0 \leq k \leq 7, 0 \leq l \leq 6$ |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 208 |
| Strukturverfeinerung | GSAS (Rietveld-Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[117] |
| Profilfunktion | Pseudo-Voigt ^[120] mit Asymmetriekorrektur ^[121] |
| Anzahl verfeinerter Atomparameter | 20 |
| Anzahl verfeinerter Profilparameter | 6 |
| Anzahl verfeinerter Untergrundparameter | 15 |
| GOF | 1,18 |
| χ^2_{red} | 1,382 |
| R-Werte | $R_p = 0,0444$ $wR_p = 0,0577$ $R_{ F ^2} = 0,07809$ |

Um das Hochtemperatur-Verhalten von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ näher zu charakterisieren, wurde zusätzlich zu den TG-Experimenten auch temperaturabhängige Röntgenbeugungs-Experimente am Pulver durchgeführt. Die Probe wurde unter Luftatmosphäre von 25 auf 700 °C in Schritten von 25 °C erhitzt (Heizrate: 50 °C min^{-1}) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Diffraktogramm im 2θ -Bereich von 4 – 17° aufgenommen (Messdauer: 32 min). Die auf diese Weise erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abb. 3.2-26 in graphischer Form zusammengefasst.

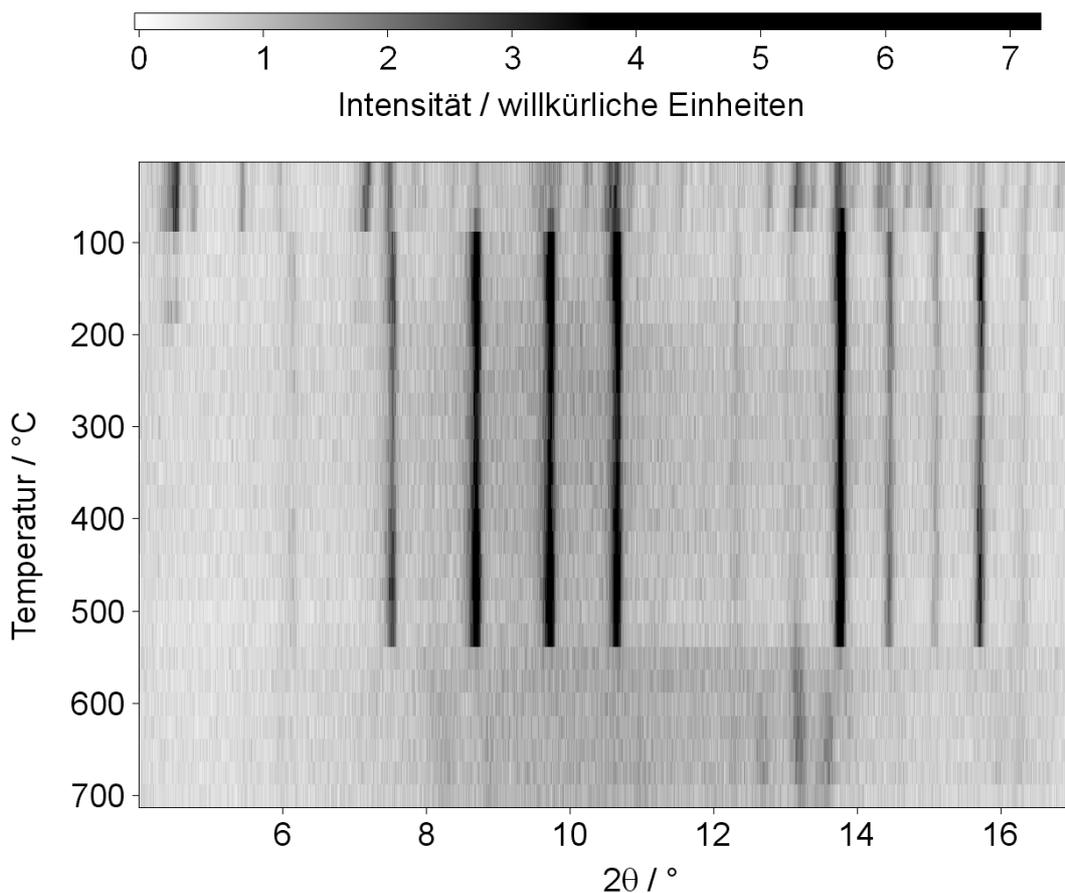


Abb. 3.2-26: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Temperaturbereich 25 – 700 °C (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung).

Bereits bei 50 °C beginnt $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sein Kristallwasser abzugeben und in die wasserfreie Verbindung $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ überzugehen. Bei 100 °C ist diese Umwandlung abgeschlossen. $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ bleibt bei weiterem Erhitzen bis 525 °C stabil. Erst bei höherer Temperatur zersetzt sich die Verbindung, vermutlich unter Einsetzen von Kondensationsreaktionen und Abspaltung von NH_3 . Aufgrund des hohen amorphen Anteils war eine Identifizierung des partiell mikrokristallinen Endproduktes nicht möglich.

Strukturbeschreibung und Konformationsanalyse von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ist im Kristall aus Ca^{2+} , Na^+ , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und H_2O -Molekülen aufgebaut (Abb. 3.2-27). Die P_3N_3 -Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen liegen augenscheinlich in einer Bootkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) ergibt, dass die Phosphimat-Ringe aber eine Mischung aus Boot- und Twistkonformation annehmen. Abb. 3.2-28 zeigt die Torsionswinkel und die DAP-Werte im P_3N_3 -Ring. Nicht nur die Abfolge der Torsionswinkel (135,2(2), -150,2(2), -32,7(2), 142,4(2), -155,7(1), -32,1(2)) weist auf eine Mischung aus Boot- und Twistkonformation hin (ideal für Boot: $x/-x/0/x/-x/0$; ideal für Twist: $x/-y/x/x/-y/x$), sondern auch die Displacement-Asymmetry-Parameter, die für die entsprechenden Symmetrieelemente (Bootkonformation: zwei Spiegelebenen senkrecht zueinander; Twistkonformation: zwei C_2 -Achsen senkrecht zueinander) jeweils die kleinsten Werte besitzen. Die beiden etwas kleineren Werte für die Spiegelebenen (0,027(1), 0,032(1)) im Vergleich zu den Werten für die C_2 -Achsen (0,037(1), 0,059(1)) zeigen einen größeren Anteil der Boot- gegenüber der Twistkonformation an. Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,612(2)$, $q_3 = 0,035(2)$, $Q_T = 0,613(2)$, $\theta = 86,7(2)^\circ$, $\phi = 66,7(2)^\circ$) bestätigen dieses Mischungsverhältnis. Der Phasenwinkel ϕ liegt mit $66,7(2)^\circ$ deutlich näher am Wert für eine reine Bootkonformation ($\phi = 60^\circ$) als an demjenigen für eine reine Twistkonformation ($\phi = 90^\circ$), das Verhältnis der Konformationen beträgt etwa 3 : 1. Der Anteil der Beimischung der Sesselkonformation kann dem Polarwinkel zufolge vernachlässigt werden. Im Gegensatz zu den Trimetaphosphimaten von Co, Zn^[159] und Ag^[77], die eine stark verzerrte Twistkonformation aufweisen (Mischungsverhältnis aus Boot- und Twistkonformation von etwa 1 : 2), kann die Konformation der Trimetaphosphimat-Ringe in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ als stark verzerrte Bootkonformation angesehen werden.

In festem $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fungieren die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen als ein- und zweizählige Liganden und koordinieren jeweils vier Calcium-Ionen, eines davon über zwei O-Atome desselben PO_2N_2 -Tetraeders. Umgekehrt ist jedes Ca^{2+} siebenfach von fünf O-Atomen der Phosphimat-Ringe und zwei Kristallwassermolekülen verzerrt pentagonal bipyramidal umgeben. Zusammen mit N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken (Tab. 3.2-30) führen diese koordinativen Wechselwirkungen zur Bildung von Schichten in der (0 0 1)-Ebene. Abb. 3.2-29 zeigt zwei verschiedene Schnitte senkrecht durch diese Schichten.

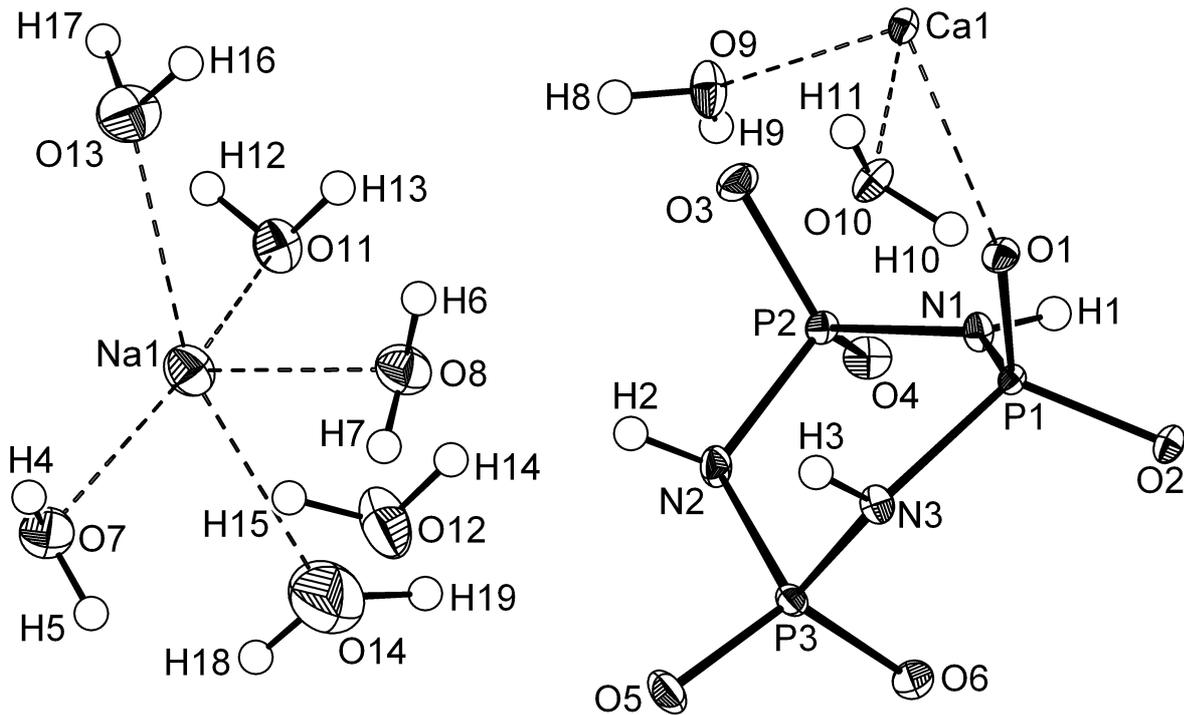


Abb. 3.2-27: Kristallstruktur von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($T = 200 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

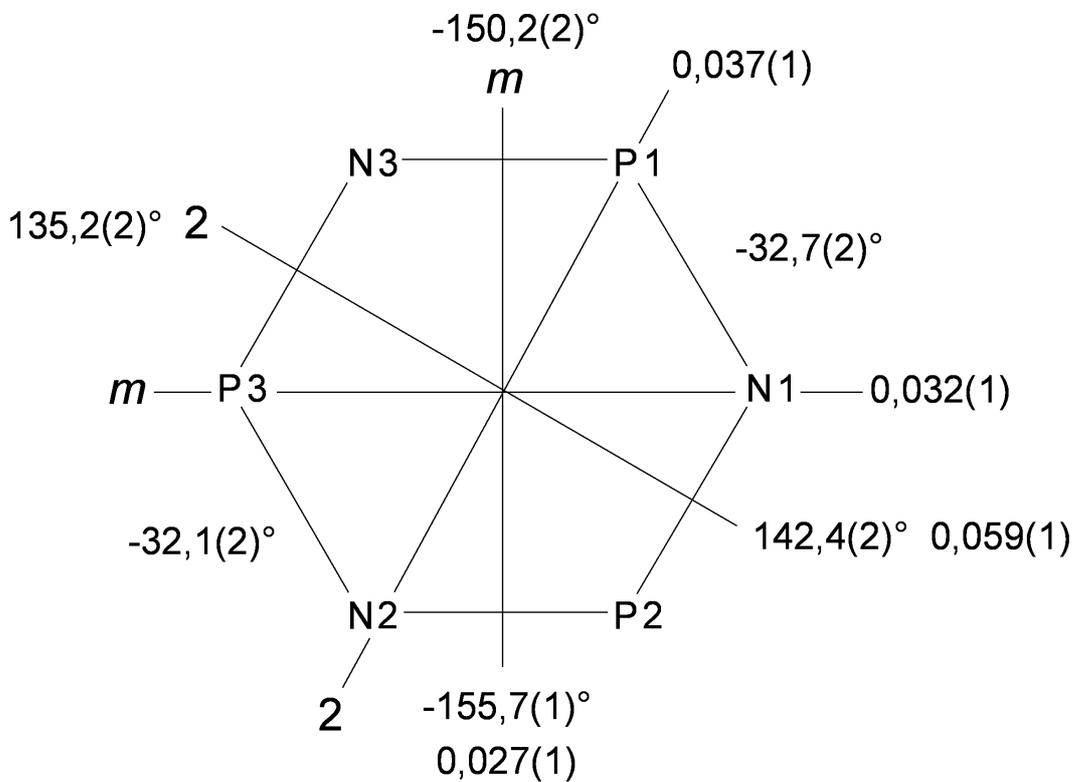


Abb. 3.2-28: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2.

Tab. 3.2-30: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|-------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…O3 | 84,9(2) | 305,8(2) | 225,6(2) | 157,3(2) | 103,0 | 209,1(2) | 155,4(2) |
| N2–H2…O8 | 84,1(3) | 304,5(3) | 220,6(3) | 174,5(3) | 103,0 | 201,8(3) | 174,0(3) |
| N3–H3…O11 | 82,4(3) | 299,7(3) | 217,5(3) | 174,9(3) | 103,0 | 197,0(3) | 174,4(3) |
| O7–H4…O12 | 85,3(3) | 277,3(3) | 192,4(3) | 173,6(3) | 93,8 | 183,9(3) | 173,3(3) |
| O7–H5…O5 | 82,7(3) | 301,8(2) | 219,8(2) | 171,1(3) | 93,8 | 208,8(2) | 170,7(3) |
| O8–H6…O6 | 86,9(2) | 278,8(2) | 193,8(2) | 165,6(3) | 93,8 | 187,1(2) | 165,1(3) |
| O8–H7…O12 | 79,8(2) | 288,8(2) | 211,8(2) | 162,2(2) | 93,8 | 198,5(2) | 161,0(2) |
| O9–H8…O6 | 87,1(2) | 274,5(2) | 190,5(2) | 161,4(2) | 93,8 | 184,2(2) | 160,7(2) |
| O9–H9…O3 | 81,7(2) | 271,5(2) | 190,5(2) | 171,4(2) | 93,8 | 178,5(2) | 170,8(2) |
| O10–H10…O3 | 86,0(2) | 268,5(2) | 183,0(2) | 172,6(2) | 93,8 | 175,2(2) | 172,3(2) |
| O10–H11…O4 | 82,4(2) | 287,6(2) | 205,9(2) | 171,4(2) | 93,8 | 194,6(2) | 170,9(2) |
| O11–H12…O6 | 85,8(3) | 297,0(2) | 211,4(2) | 175,2(3) | 93,8 | 203,5(2) | 175,0(3) |
| O11–H13…O10 | 83,8(2) | 281,1(2) | 197,3(2) | 179,3(2) | 93,8 | 187,3(2) | 179,3(2) |
| O12–H14…O5 | 86,5(2) | 280,7(2) | 194,9(2) | 171,0(3) | 93,8 | 187,7(2) | 170,7(3) |
| O12–H15…O5 | 90,6(3) | 279,3(2) | 190,2(2) | 167,5(3) | 93,8 | 187,0(2) | 167,2(3) |
| O13–H16…N2 | 88,2(2) | 315,0(2) | 234,4(2) | 151,9(2) | 93,8 | 229,5(2) | 151,3(2) |
| O13–H17…N3 | 93,8(2) | 309,9(2) | 217,0(2) | 170,2(2) | 93,8 | 217,0(2) | 170,2(2) |
| O14–H18…O14 | 87,2(4) | 282,4(4) | 198,1(4) | 162,5(4) | 93,8 | 191,8(4) | 161,9(4) |
| O14–H19…O13 | 98,8(4) | 289,1(3) | 191,1(3) | 171,0(3) | 93,8 | 196,0(3) | 171,2(3) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Zwischen den Schichten aus Calcium- und Trimetaphosphimat-Ionen befinden sich die Kristallwassermoleküle und die Na^+ -Ionen. Letztere werden jeweils verzerrt oktaedrisch von sechs H_2O -Moleküle koordiniert. Je zwei NaO_6 -Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden isolierte Oktaederdoppel. Diese $[\text{Na}_2(\text{OH}_2)_{10}]^{2+}$ -Einheiten werden durch O–H…O- und O–H…N-Wasserstoffbrückenbindungen (Tab. 3.2-30) direkt und über weitere, isoliert vorliegende Kristallwassermoleküle untereinander und mit den o. g. Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Abb. 3.2-29).

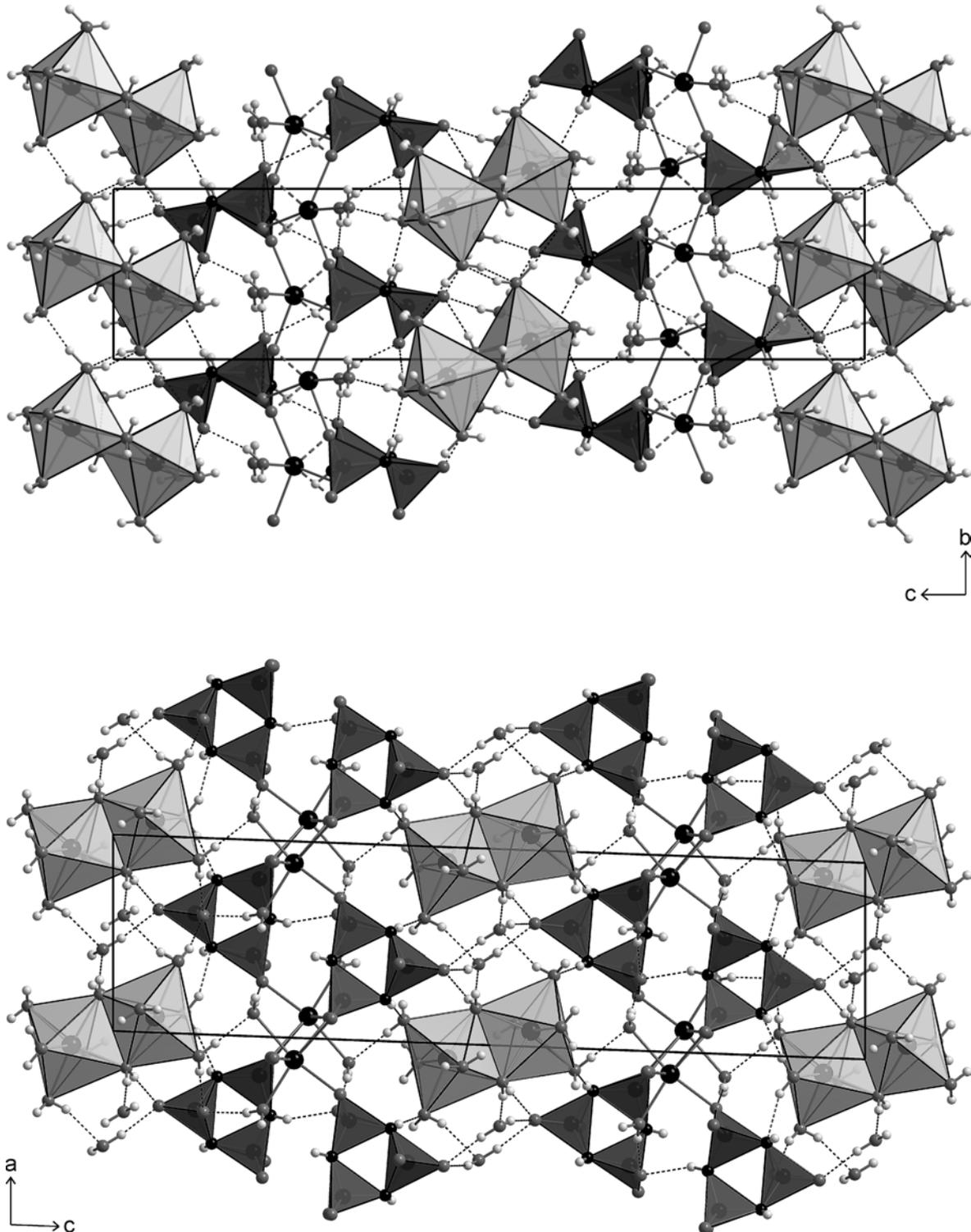


Abb. 3.2-29: Anordnung der Trimetaphosphimat-Anionen und der Kationen in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen werden durch Koordination zu Ca^{2+} und N–H \cdots O-Wasserstoffbrücken (unterbrochene Linien) zu Schichten in der (0 0 1)-Ebene verknüpft. Diese Schichten werden durch weitere Wasserstoffbrücken über $[\text{Na}_2(\text{OH}_2)_{10}]^{2+}$ -Einheiten und zusätzliche H_2O -Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Ca: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{NaO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[-1\ 0\ 0]$ (oben) bzw. $[0\ -1\ 0]$ (unten)).

Strukturbeschreibung und Konformationsanalyse von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Wie das Octahydrat ist auch $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Kristall aus Ca^{2+} , Na^+ , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und H_2O -Molekülen aufgebaut (Abb. 3.2-30). Die P_3N_3 -Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen liegen wie in den Barium- und Strontium-Verbindungen (Kap. 3.2.1 und 3.2.2) offensichtlich in einer Sesselkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) bestätigt diese Annahme. Abb. 3.2-31 zeigt die Torsionswinkel und die DAP-Werte im P_3N_3 -Ring. Die Torsionswinkel sind vom Betrag her sehr ähnlich und haben alternierende Vorzeichen, und die DAP-Werte sind sowohl für die Spiegelebenen als auch für die zweizähligen Achsen klein. Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,042(2)$, $q_3 = 0,554(2)$, $Q_T = 0,555(2)$, $\theta = 4,3(2)^\circ$) belegen ebenfalls die fast ideale Sesselkonformation. Die Diskussion des Phasenwinkels $\phi = 0,8(2,2)^\circ$ ist demnach nicht erforderlich, da die zugehörige Puckering-Amplitude fast null und somit keine nennenswerte Beimischung von Boot- bzw. Twistkonformation vorhanden ist.

Wie im Octahydrat koordinieren die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ jeweils vier Calcium-Ionen, allerdings in diesem Fall als ein- und dreizählige Liganden. Jedes Ca^{2+} ist wiederum siebenfach von Sauerstoff umgeben, sechs O-Atome stammen von den Phosphimat-Ionen, ein O-Atom (O7) von einem Kristallwassermolekül vervollständigt die Koordinationssphäre. Die Na^+ -Ionen besetzen in der Struktur eine spezielle Lage und sind jeweils fast unverzerrt oktaedrisch von sechs O-Atomen verschiedener $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen umgeben (Abb. 3.2-32). Zusammen mit Wasserstoffbrücken (Tab. 3.2-31) führen diese koordinativen Wechselwirkungen zur Bildung eines dreidimensionalen zeolithartigen Gerüsts (Abb. 3.2-33). Die in Abb. 3.2-32 gezeigten Einheiten aus je einem zentralen Na^+ , um das sich sechs Trimetaphosphimat-Ionen gruppieren, werden dabei über sechs Ca^{2+} -Ionen, die jeweils an drei dieser Phosphimate einzählig gebunden sind, mittels der dreizähligen Koordination der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen zu diesem Netzwerk verknüpft.

Die in Abb. 3.2-33 gut erkennbaren großen Kavitäten im Netzwerk sind komplett mit Kristallwassermolekülen und Na^+ -Ionen zum Ladungsausgleich gefüllt. Sowohl bei RT als auch bei tiefer Temperatur (100 K) liegen die Teilchen darin fehlgeordnet vor. Wie sich in der TG-Untersuchung und den temperaturabhängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigte, können die H_2O -Moleküle durch Erhitzen leicht entfernt werden, allerdings beginnt ab etwa 50°C auch das Gerüst zu kollabieren, und die Verbindung geht in die wasserfreie Phase $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ über.

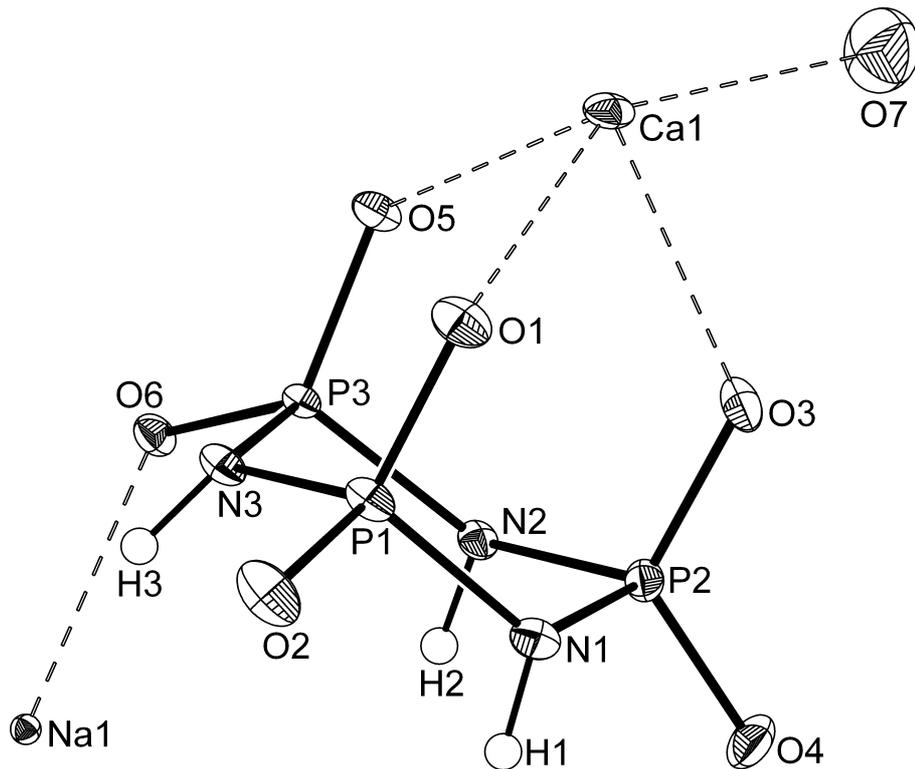


Abb. 3.2-30: Kristallstruktur von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T = 100 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

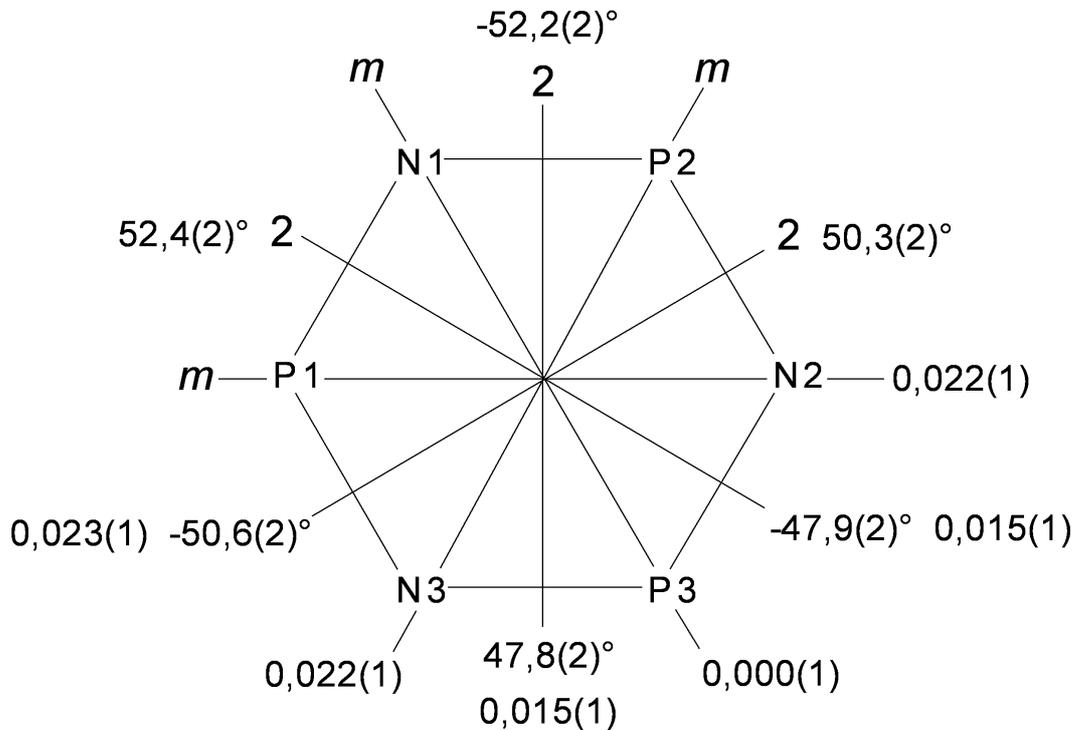


Abb. 3.2-31: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

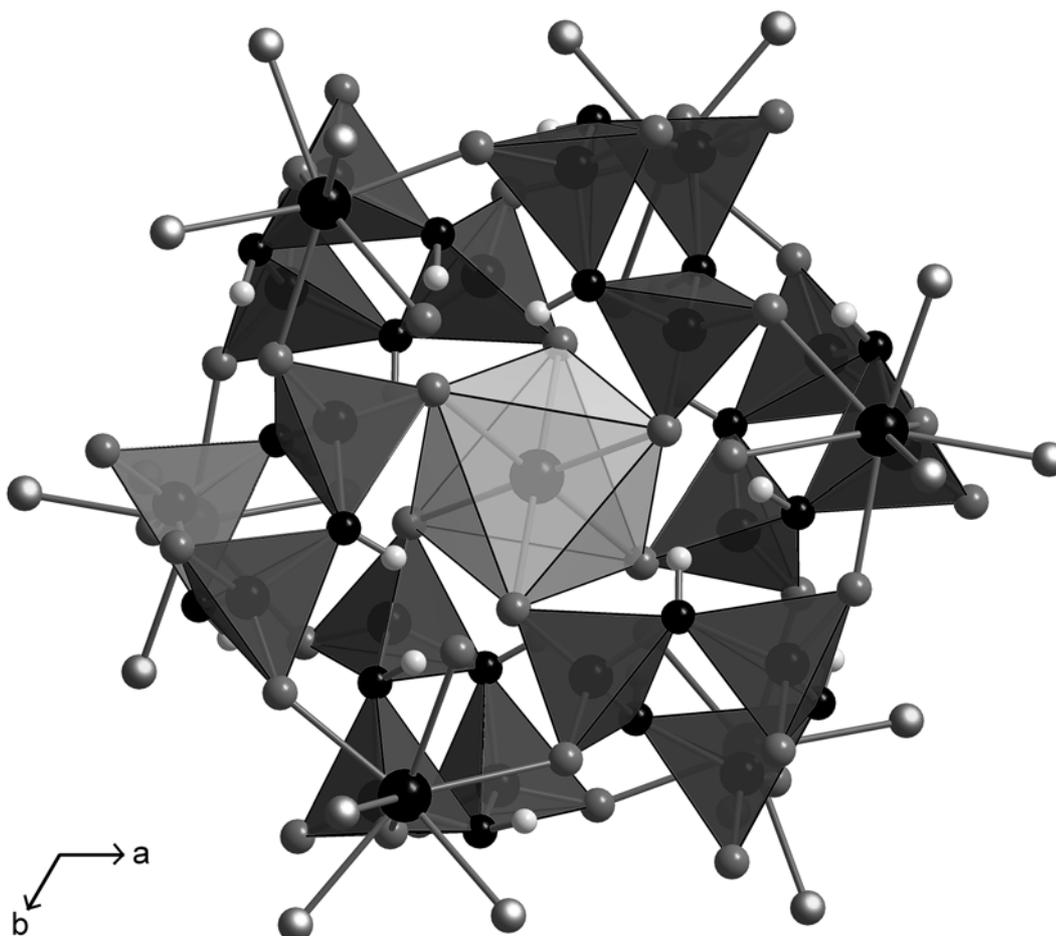


Abb. 3.2-32: Anordnung der Trimetaphosphimat-Anionen und der Kationen in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen koordinieren Ca^{2+} und Na^+ jeweils als einzähnige Liganden und bilden zusätzlich unterstützt von Wasserstoffbrückenbindungen komplexe Einheiten, die über die Ca^{2+} -Ionen mittels dreizähliger Koordination der Phosphimat-Ionen zu einem dreidimensionalen zeolithartigen Netzwerk verknüpft werden (Die verknüpfenden Sauerstoffatome der nicht vollständig gezeichneten $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen sind mit einem weißen Punkt markiert) (Ca: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{NaO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[0\ 0\ 1]$).

Tab. 3.2-31: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 100\ \text{K}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|----------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…N2 | 87,9(3) | 314,5(4) | 235,8(4) | 149,1(3) | 103,0 | 223,0(4) | 147,1(3) |
| N2–H2…O6 | 88,4(3) | 288,4(3) | 200,7(3) | 171,5(3) | 103,0 | 186,3(3) | 170,8(3) |
| N3–H3…O6 | 86,2(4) | 289,8(3) | 204,8(3) | 168,6(3) | 103,0 | 188,4(3) | 167,6(3) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

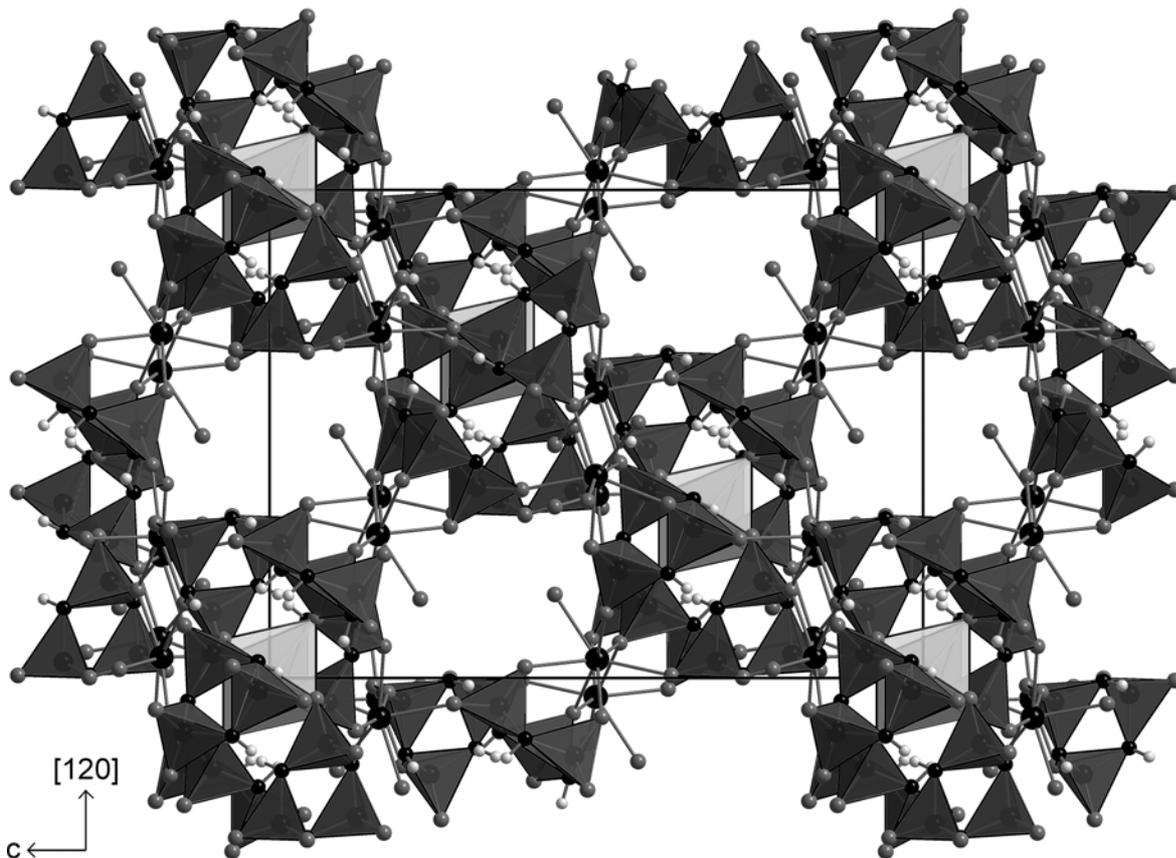


Abb. 3.2-33: Anordnung der komplexen Einheiten aus sechs Trimetaphosphimat-Ionen, sechs Ca^{2+} -Ionen und einem Na^+ -Ion in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Einheiten sind über die Ca^{2+} -Ionen zu einem zeolithartigen Netzwerk verknüpft. Die in den Kavitäten fehlgeordneten Kristallwassermoleküle und Na^+ -Ionen wurden der Übersicht halber weggelassen. (Ca: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{NaO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[-1\ 0\ 0]$).

Strukturbeschreibung und Konformationsanalyse von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$

Im Gegensatz zu den kristallwasserhaltigen Natriumcalciumtrimetaphosphimaten ist $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ im Festkörper ausschließlich aus Ca^{2+} , Na^+ und $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ aufgebaut. Die Konformationsanalyse der P_3N_3 -Ringe durch Vergleich der Torsionswinkel^[130,131] und Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] (Abb. 3.2-34) bzw. der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) ergibt, dass diese wie im Tetrahydrat und in den Barium- und Strontium-Verbindungen (Kap. 3.2.1 und 3.2.2) eine nahezu ideale Sesselkonformation annehmen. Die Torsionswinkel sind vom Betrag her annähernd gleich und haben alternierende Vorzeichen, und die DAP-Werte sind für die zweizähligen Achsen und die Spiegelebenen (annähernd) null. Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,000(7)$, $q_3 = Q_T = 0,631(4)$, $\theta = 0,0(6)^\circ$) bestätigen die nahezu ideale Sesselkonformation. Die Betrachtung des Phasenwinkels ist

demnach nicht erforderlich, da die zugehörige Puckering-Amplitude null und somit keine Beimischung von Boot- bzw. Twistkonformation vorhanden ist.

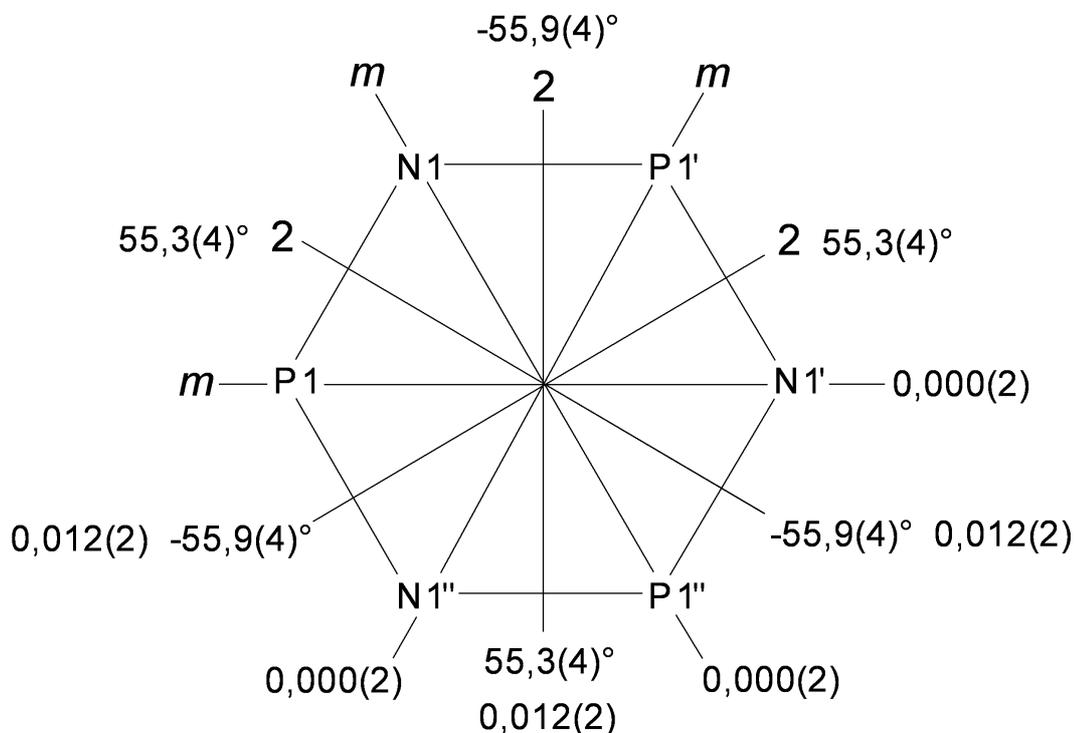


Abb. 3.2-34: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

In $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ fungieren die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen sowohl als dreizählige als auch als einzählige Liganden von Na^+ und ausschließlich als einzählige Liganden von Ca^{2+} . Alle Sauerstoffatome der Phosphimat-Ionen sind an der Koordination beteiligt, wobei jedes O-Atom zugleich an ein Na^+ und ein Ca^{2+} bindet. Beide Kationen sind jeweils leicht verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Stickstoffatome beteiligen sich nicht an der Koordination. Da die Wasserstoffatome in der Rietveld-Verfeinerung nicht lokalisiert werden konnten, ist eine unmittelbare Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur nicht möglich. Aufgrund des freien Abstandes von 321 pm zwischen den N-Atomen und den am nächsten benachbarten möglichen Akzeptor-Atomen, zwei weiteren N-Atomen, kann aber davon ausgegangen werden, dass sich jeweils dazwischen Wasserstoffbrücken ausbilden.

Im Kristall sind Anionen und Kationen dicht gepackt (Abb. 3.2-35). NaO_6^- - und CaO_6^- -Oktaeder sind jeweils alternierend über gemeinsame Kanten verknüpft, wobei jeder NaO_6^- -Oktaeder von drei CaO_6^- -Oktaeder umgeben ist und umgekehrt. Die Topologie der Kationen-Teilstruktur zeigt Abb. 3.2-36. Alle Kantenverknüpfungen sind als Bindungen zwischen den Kationen dargestellt. Durch die Struktur ziehen sich schraubenförmige Oktaederketten, die untereinander ebenfalls über gemeinsame Kanten quervernetzt sind. Ca^{2+} - und Na^+ -Ionen wirken in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ also als gleichberechtigte Vermittler und verknüpfen die Trimetaphosphimat-Ionen zu einem stabilen dreidimensionalen Netzwerk.

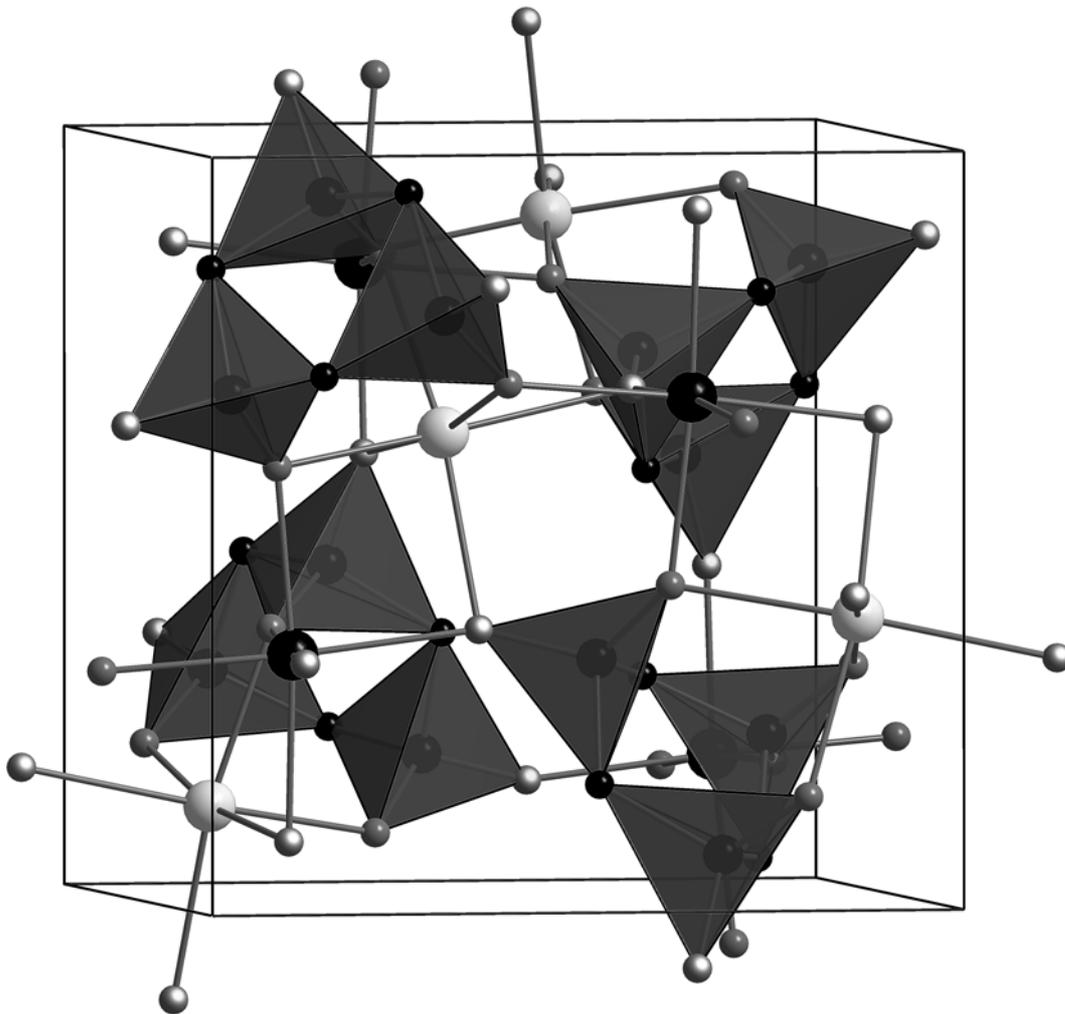


Abb. 3.2-35: Anordnung der Trimetaphosphimat-Anionen und der Kationen in der Elementarzelle von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. Die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen koordinieren Ca^{2+} als einzähnige und Na^+ als ein- und dreizähnige Liganden. Beide Kationen sind jeweils leicht verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben (Ca: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O1: dunkelgrau; O2: dunkelgrau, weiß markiert; Na: hellgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder).

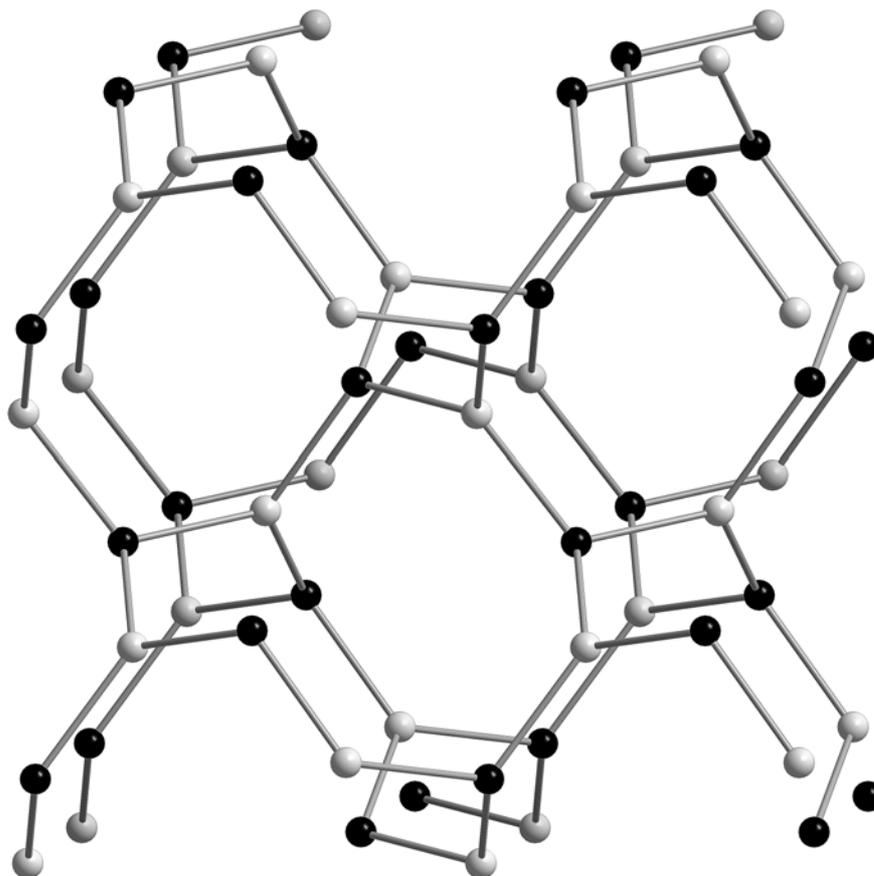


Abb. 3.2-36: Topologie der Kationen-Teilstruktur in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$. NaO_6 - und CaO_6 -Oktaeder sind jeweils alternierend über gemeinsame Kanten verknüpft. Diese Kantenverknüpfungen sind hier als Bindungen zwischen den Kationen dargestellt, P-, O- und N-Atome wurden weggelassen. Durch die Struktur ziehen sich entsprechend schraubenförmige Oktaederketten, die untereinander ebenfalls über gemeinsame Kanten quervernetzt sind (Ca: schwarz; Na: hellgrau).

Diskussion und Vergleich interatomarer Abstände und Winkel in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$

In Tab. 3.2-32 und Tab. 3.2-33 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ aufgeführt. Die Na–O-Abstände streuen zwischen 233 und 250 pm und liegen damit nahe an der Summe der Ionenradien (237 pm).^[190,191] Analoges gilt für die Ca–O-Abstände, die im Bereich 231 – 256 pm variieren (Summe der Ionenradien: 235 pm).^[190,191] Die P–O- und die P–N-Bindungslängen liegen in engen Bereichen von 148 – 151 pm bzw. 166 – 170 (174) pm und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten^[42,45] (Der etwas zu lange P–N-Abstand ist auf die ungenauere Strukturanalyse aus Pulverdaten von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ zurückzuführen). Im Tetrahydrat und der wasserfreien Verbindung variieren auch die Winkel in den PO_2N_2 -Tetraedern der

Phosphimat-Ringe nur wenig in ihren jeweiligen Bereichen (P–N–P: 118 – 120°; N–P–N: 105 – 107°; O–P–O: 118 – 120°; O–P–N: 106 – 111°). Im Octahydrat streuen die Winkel aufgrund der stark verzerrten Konformation des $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringes dagegen innerhalb größerer Bereiche (P–N–P: 120 – 133°; N–P–N: 104 – 105°; O–P–O: 110 – 118°; O–P–N: 106 – 116°). Analoges wurde auch in $\text{M}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$ beobachtet.^[159]

Tab. 3.2-32: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 4, 8$ (Standardabweichungen in Klammern).

| Abstand | x = 4 | x = 8 | Winkel | x = 4 | x = 8 |
|---------|------------------------|------------------------|----------|-------------------------------|--|
| Ca1–O | 231,2(2) – 255,7(3) | 232,3(2) – 252,8(2) | O–Ca1–O | 70,72(7) – 164,81(7) | 58,75(5) – 161,01(5) |
| Na1–O | 241,3(2) (6×) | 238,6(2) – 250,4(2) | O–Na1–O | 87,25(6), 92,75(6), 180 | 76,84(8) – 110,82(8), 160,43(7) – 168,14(7) |
| P1–N1 | 169,2(2) | 166,4(2) | | | |
| P1–N3 | 169,3(2) | 167,3(2) | | | |
| P2–N1 | 170,0(2) | 166,9(2) | P1–N1–P2 | 118,06(11) | 133,21(10) |
| P2–N2 | 169,8(2) | 168,0(2) | P2–N2–P3 | 120,41(12) | 121,19(10) |
| P3–N2 | 169,3(2) | 168,6(2) | P1–N3–P3 | 120,35(13) | 119,69(10) |
| P3–N3 | 168,3(2) | 169,0(2) | N1–P1–N3 | 106,66(10) | 104,25(8) |
| P1–O1 | 150,5(2) | 150,4(2) | N1–P2–N2 | 106,17(10) | 103,72(8) |
| P1–O2 | 149,6(2) | 150,6(2) | N2–P3–N3 | 106,63(9) | 104,86(8) |
| P2–O3 | 150,6(2) | 150,6(2) | O1–P1–O2 | 118,67(11) | 109,82(8) |
| P2–O4 | 149,9(2) | 150,2(2) | O3–P2–O4 | 119,89(10) | 113,02(9) |
| P3–O5 | 151,1(2) | 149,8(2) | O5–P3–O6 | 117,85(9) | 118,31(9) |
| P3–O6 | 150,2(2) | 149,7(2) | O–P–N | 106,40(11) – 108,82(11) | 105,75(8) – 115,97(8) |

Tab. 3.2-33: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (T = 293 K) (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | |
|-------------|----------|----------|--------------------------------------|
| Ca1–O1 (3×) | 234,3(4) | O–Ca1–O | 85,02(14) – 96,95(17), 174,14(22) |
| Ca1–O2 (3×) | 233,4(4) | | |
| Na1–O1 (3×) | 233,1(4) | O–Na1–O | 85,06(10) – 95,32(20), 170,62(24) |
| Na1–O2 (3×) | 248,4(4) | | |
| P1–N1(1) | 168,9(5) | P1–N1–P1 | 117,63(34) |
| P1–N1(2) | 173,6(5) | N1–P1–N1 | 104,9(4) |
| P1–O1 | 148,3(4) | O1–P1–O2 | 118,35(23) |
| P1–O2 | 148,0(4) | O–P–N | 105,70(27) – 110,80(25) |

3.2.4 $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Neben den drei in Kap. 3.2.3 ausführlich diskutierten Natriumcalciumtrimetaphosphimaten wurde bei der Untersuchung calciumhaltiger Phosphimate eine weitere, vierte Verbindung entdeckt, die EDX-Analysen zufolge ebenfalls Na^+ und Ca^{2+} neben $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ ungefähr zu gleichen Teilen enthält. Die Synthese gelang analog zu den drei o. g. Verbindungen unter Verwendung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung, allerdings vorwiegend bei äquimolarem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte und langsamer Verdunstung des Lösungsmittels. Die Verbindung ist bei RT an Luft stabil. Der Kristallwassergehalt wurde bislang nicht ermittelt.

Die Identifizierung als Trimetaphosphimat gelang über den Vergleich des gemessenen IR-Spektrums (Abb. 3.2-37 und Tab. 3.2-34, siehe Anhang unter 9.6) mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45] Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.2-38) konnte mit Hilfe der Programm-Routine ITO^[111] monoklin indiziert werden ($a = 986,4(1)$, $b = 785,5(1)$, $c = 1333,8(2)$ pm, $\beta = 104,46(1)^\circ$, $V = 1000,8(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (137 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 160,4$); mögliche Raumgruppe $P2_1/c$). Da die Verbindung stark verwachsene Kristall-Agglomerate bildete (Abb. 3.2-39, im Anhang unter 9.6), konnte keine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Auch der Versuch der Strukturlösung mittels Direkter Methoden aus Pulverdaten blieb erfolglos. Bis zur erfolgreichen Strukturaufklärung muss die eingangs genannte Summenformel als vorläufige Bezeichnung der Verbindung betrachtet werden.

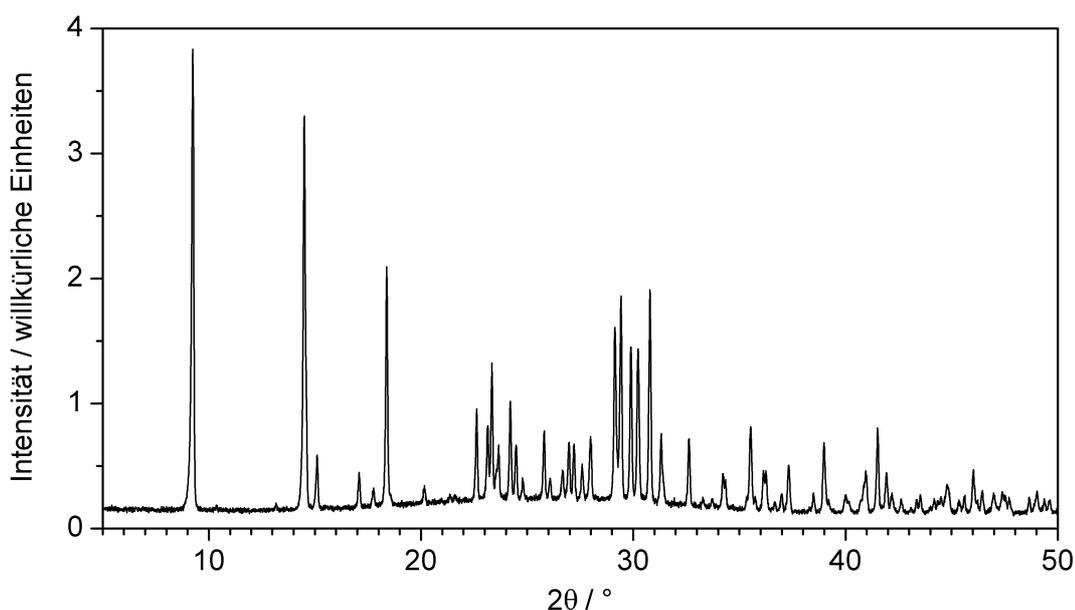


Abb. 3.2-38: Pulverdiffraktogramm von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Alle Reflexe konnten im monoklinen Kristallsystem indiziert werden ($a = 986,4(1)$, $b = 785,5(1)$, $c = 1333,8(2)$ pm, $\beta = 104,46(1)^\circ$).

3.3 Trimetaphosphimate zweiwertiger Kationen

Bei den Trimetaphosphimaten zweiwertiger Kationen ist bislang nur die Kristallstruktur von $M_3[(PO_2NH)_3]_2 \cdot 14H_2O$ ($M = Co, Zn$)^[159] bekannt. Weitere Verbindungen wurden zwar in der Literatur erwähnt, strukturelle Untersuchungen aber nicht durchgeführt.^[42]

3.3.1 Barium- und Strontiumtrimetaphosphimate

Bei Experimenten zur Herstellung der in Kap. 3.2.1 und 3.2.2 umfassend charakterisierten Trimetaphosphimate $NaBa(PO_2NH)_3$, $KSr(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ und $NH_4Sr(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ wurden durch Variation der Eduktkonzentrationen und der Synthesewege weitere Phasen erhalten, die anhand ihrer IR-Spektren, Pulverdiffraktogramme und EDX-Analysen als Bariumtrimetaphosphimate^[137] bzw. Strontiumtrimetaphosphimate identifiziert werden konnten und die keine einwertigen Kationen wie Na^+ , K^+ oder NH_4^+ enthielten. Durch Indizierung der gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden diese Phasen zwar als röntgenographisch phasenreine Verbindungen erkannt, es gelang aber weder, für röntgendiffraktometrische Untersuchungen geeignete Einkristalle zu züchten, noch die Strukturen anhand der Pulverdaten zu lösen. Für detaillierte Angaben zur Synthese und Charakterisierung dieser Verbindungen sei auf die Arbeit von *Sedlmaier* verwiesen.^[194]

3.3.2 $Ca_3[(PO_2NH)_3]_2 \cdot xH_2O$

Calciumtrimetaphosphimat, $Ca_3[(PO_2NH)_3]_2 \cdot xH_2O$, wurde bereits mehrmals in der Literatur erwähnt. *Radosavljević* und *Šašić* führten Experimente zur Optimierung der Synthese aus den Edukten $(PNCI_2)_3$ und $Ca(CH_3COO)_2$ durch und bestätigten die Summenformel mittels Elementaranalysen und IR-Spektroskopie.^[195] *Watanabe* gab den Kristallwassergehalt der Verbindung als Dodecahydrat an.^[162] Wegen der potentiellen Anwendung als Biomaterial ist v. a. eine strukturelle Charakterisierung der Verbindung erstrebenswert.^[186]

Wie bereits in Kap. 3.2.3 erwähnt bildete sich $Ca_3[(PO_2NH)_3]_2 \cdot xH_2O$ meist kurze Zeit nach Vereinigung wässriger 0,1 M Lösungen von $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ und $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ im Volumenverhältnis von 2 : 1, allerdings lösten sich die Kristalle nach einiger Zeit zu Gunsten der Bildung Na^+ enthaltender Verbindungen wieder auf. Eine optimale Synthese wurde bei Vereinigung wässriger 0,05 M Lösungen von $Na_3(PO_2NH)_3 \cdot 4H_2O$ (37,5 mg, 0,1 mmol in 2 ml H_2O) und $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (35,4 mg, 0,15 mmol in 3 ml H_2O) erreicht. Aus der Lösung schieden sich bei RT spätestens nach 24 Stunden die ersten Kristalle von

$\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Kristallisation war erst abgeschlossen, als nach mehreren Tagen der größte Teil des Wassers verdunstet war. Die Kristalle wurden vorsichtig von der Mutterlauge durch Filtration getrennt.

$\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ist bei RT an Luft stabil. Die Identifizierung als Trimetaphosphimat gelang über den Vergleich des gemessenen IR-Spektrums (Abb. 3.3-1 und Tab. 3.3-1, siehe Anhang unter 9.7) mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von Stock synthetisiert und untersucht wurden.^[45] EDX-Analysen führten zu einem molaren Verhältnis $\text{Ca} : \text{P} : \text{N} \approx 1 : 2 : 2$ und bestätigten damit die o. g. vorläufige Summenformel. Eine Bestimmung des Kristallwassergehaltes über thermogravimetrische Untersuchungen steht noch aus. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.3-2) konnte mit Hilfe des Programms TREOR90^[112] orthorhombisch indiziert werden ($a = 2696,6(3)$, $b = 1543,2(2)$, $c = 687,7(1)$ pm, $V = 2862(1) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (114 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 69,4$); mögliche Raumgruppen *Cmma*, *Cmmb*, *Cm2a* und *C2mb*). Die Verbindung kristallisiert in Form von dünnen Nadeln, oftmals nur mit einem Durchmesser mehrerer Mikrometer (Abb. 3.3-3, im Anhang unter 9.7). Bisher gelang weder die Züchtung größerer Kristalle noch die Montage einer der Kristallnadeln auf einem Einkristalldiffraktometer, um die Kristallstruktur aufklären zu können. Auch der Versuch der Strukturlösung mittels direkter Methoden aus Pulverdaten blieb erfolglos. Bis zur Strukturaufklärung muss die eingangs genannte Summenformel weiterhin als vorläufige Bezeichnung der Verbindung betrachtet werden. An $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden auch temperaturabhängige Beugungs-Experimente und Pyrolyse-Versuche bei 600°C in Kieselglasampullen durchgeführt; näheres siehe Kap. 4.

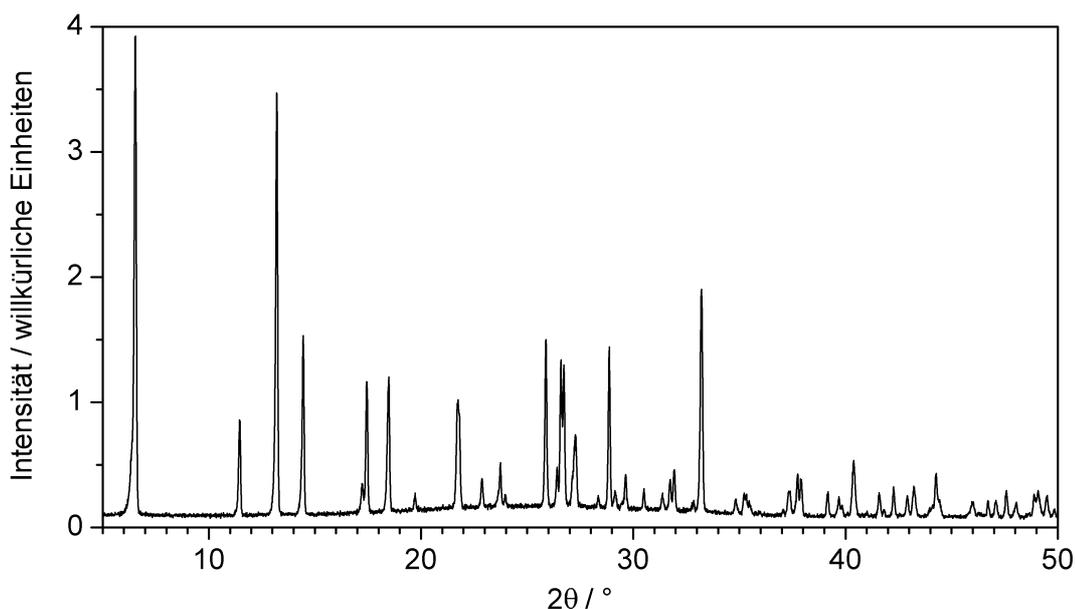


Abb. 3.3-2: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Alle Reflexe konnten im orthorhombischen Kristallsystem indiziert werden ($a = 2696,6(3)$, $b = 1543,2(2)$, $c = 687,7(1)$ pm).

3.4 Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen als Komplexverbindungen: Trimetaphosphimatometallate(II)

Eine Untergruppe der Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen stellen die Trimetaphosphimatometallate(II) einwertiger Kationen dar, bei denen die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung als koordinierende Liganden auftreten. Mit Hilfe potentiometrischer und spektroskopischer Methoden wurde diese Komplexbildung erst kürzlich bei Natriumtrimetaphosphimatometallaten von Co, Ni und Cu näher untersucht und Stabilitätskonstanten ermittelt.^[175]

Die Komplexbildung zeigt auch Auswirkungen, die im Festkörper mit strukturanalytischen Methoden zu beobachten sind. So sind in den Trimetaphosphimatohafnaten und -zirconaten die Bindungslängen zwischen den P-Atomen und denjenigen O-Atomen, die an Hf bzw. Zr koordinieren, im Mittel um etwa 4 pm länger als die restlichen P–O-Bindungen.^[178] In $\text{Na}_4\{\text{Cu}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ verursacht die Komplexbildung die Streckung des zentralen CuO_6 -Oktaeders.^[187,70,152]

Letztere Verbindung ist das bislang einzige strukturell umfassend charakterisierte Trimetaphosphimatometallat(II). Über weitere Verbindungen mit Co, Ni und Zn wurde zwar berichtet, aber entweder keine ausführlichen kristallographischen Daten mitgeteilt, oder keine Kristallstrukturverfeinerung mit befriedigenden Gütefaktoren erreicht.^[154,45,189]

3.4.1 $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit M = Mg, Co, Ni und Zn

Synthese

Die Natriumtrimetaphosphimatometallate $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit M = Mg, Co, Ni und Zn ließen sich durch Vereinigung wässriger 0,2 M Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (300,0 mg, 0,8 mmol in 4 ml H_2O) und dem entsprechenden Metall-Nitrat $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg: 102,6 mg, M = Co: 116,4 mg, M = Ni: 116,3 mg, M = Zn: 119,0 mg, jeweils 0,4 mmol in 2 ml H_2O) darstellen. Aus der Lösung schieden sich bei RT nach einigen Tagen transparente Kristalle von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ des entsprechenden Metalls ab. Die Kristallisation war erst abgeschlossen, als nach mehreren Tagen der größte Teil des Wassers verdunstet war. Die Kristalle wurden über einem Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und Ethanol gewaschen.

Die Verbindungen sind in Wasser leicht löslich und an Luft stabil. Die Charakterisierung erfolgte mittels EDX-Analyse, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern bei RT sowie bei hoher und tiefer Temperatur.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnten die Zusammensetzungen der Verbindungen sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.4-1). Die etwas größeren Differenzen zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten für Natrium, Stickstoff und Sauerstoff sind vermutlich auf die höhere Ungenauigkeit der Methode bei leichteren Elementen zurückzuführen. Die durchwegs zu niedrigen Werte für Sauerstoff können auch auf die für die Messungen notwendige Evakuierung der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops zurückgeführt werden, wobei den Verbindungen möglicherweise ein Teil des Kristallwassers entzogen wurde.

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Werte, vor allem die der schweren Elemente, mit dem Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überein.

Tab. 3.4-1: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzungen von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und daraus abgeleitete Atomverhältnisse $\text{M} : \text{Na} : \text{P} : \text{N} : \text{O}$, normiert auf M ; zum Vergleich jeweils das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | | | | Atomverhältnis | | | | ber. Atomverhältnis |
|---------|-------------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|---------------------|
| | M = Mg | M = Co | M = Ni | M = Zn | M = Mg | M = Co | M = Ni | M = Zn | |
| M | 2,5 | 2,8 | 2,5 | 2,4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Na | 8,9 | 10,7 | 10,4 | 12,5 | 3,5 | 3,8 | 4,1 | 5,2 | 4 |
| P | 15,0 | 18,4 | 15,2 | 13,9 | 5,9 | 6,5 | 6,0 | 5,8 | 6 |
| N | 17,5 | 20,1 | 19,9 | 20,6 | 6,9 | 7,1 | 7,8 | 8,6 | 6 |
| O | 56,1 | 48,0 | 52,0 | 50,6 | 22,0 | 17,0 | 20,4 | 21,1 | 24 |

Thermisches Verhalten

Alle vier Verbindungen zeigten in den thermogravimetrischen Untersuchungen äquivalentes Verhalten. Lediglich die Anfangs- und Endtemperaturen der sich entsprechenden Zersetzungsstufen differierten unter den vier Verbindungen leicht und werden deshalb explizit angegeben. In Abb. 3.4-1 ist exemplarisch das TG-Diagramm von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

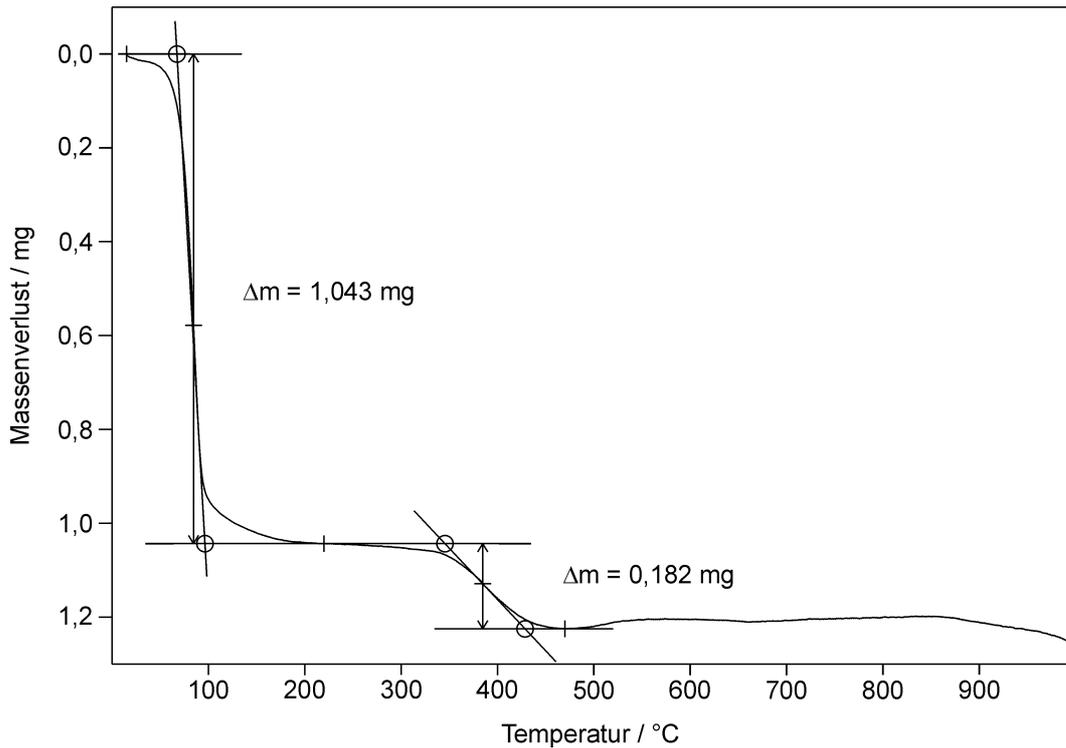


Abb. 3.4-1: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Einwaage 4,434 mg.

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zwischen RT und 1000 °C (Heizrate: 5 °C min^{-1} ; He-Atmosph.) ergab zwei ausgeprägte Zersetzungsstufen. Der Massenverlust von 23,5 % während der ersten Stufe zwischen RT und 220 °C ist auf die Abgabe des Kristallwassers zurückzuführen (theoretischer Wert: 25,9 %). Die zweite Massenabnahme zwischen 220 und 470 °C entspricht mit 4,1 % genau dem für eine vollständige Abgabe von zwei Molekülen NH_3 pro Formeleinheit erwarteten Wert. Das entstandene Zwischenprodukt sollte demnach die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{NiP}_6\text{O}_{12}\text{N}_4$ haben. In entsprechenden Pyrolyse-Versuchen von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei 500, 610 und 720 °C in Kieselglasampullen wurden teils amorphe, teils kristalline Produkte erhalten, die neben NaPO_3 auch andere, stickstoffhaltige Phosphate enthielten (siehe Kap. 4). Bei Temperaturen über 900 °C konnte in der TG-Untersuchung eine geringfügige, weitere Massenabnahme beobachtet werden, die bei der Endtemperatur der Messung von 1000 °C noch nicht abgeschlossen war und auf eine weitere Zersetzung des Zwischenproduktes hindeutet.

In den TG-Untersuchungen der drei anderen Phosphimatometallate traten die beiden Zersetzungsstufen zwischen RT und 240 °C bzw. 240 und 440 °C ($\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), zwischen RT und 230 °C bzw. 230 und 470 °C ($\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) und zwischen RT und 220 °C bzw. 220 und 460 °C ($\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) auf.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der vier Verbindungen sind untereinander sehr ähnlich. Exemplarisch ist in Abb. 3.4-2 das Spektrum von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gezeigt, die Spektren der drei anderen Phosphimatometallate sind in Abb. 3.4-3, Abb. 3.4-4 und Abb. 3.4-5 im Anhang unter 9.8 dargestellt. Die beobachteten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung sind in Tab. 3.4-2 aufgeführt. Die getroffene Zuordnung der Banden beruht im wesentlichen auf dem Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45] Anhand des IR-Spektrums von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wird diese Zuordnung im Folgenden näher erläutert.

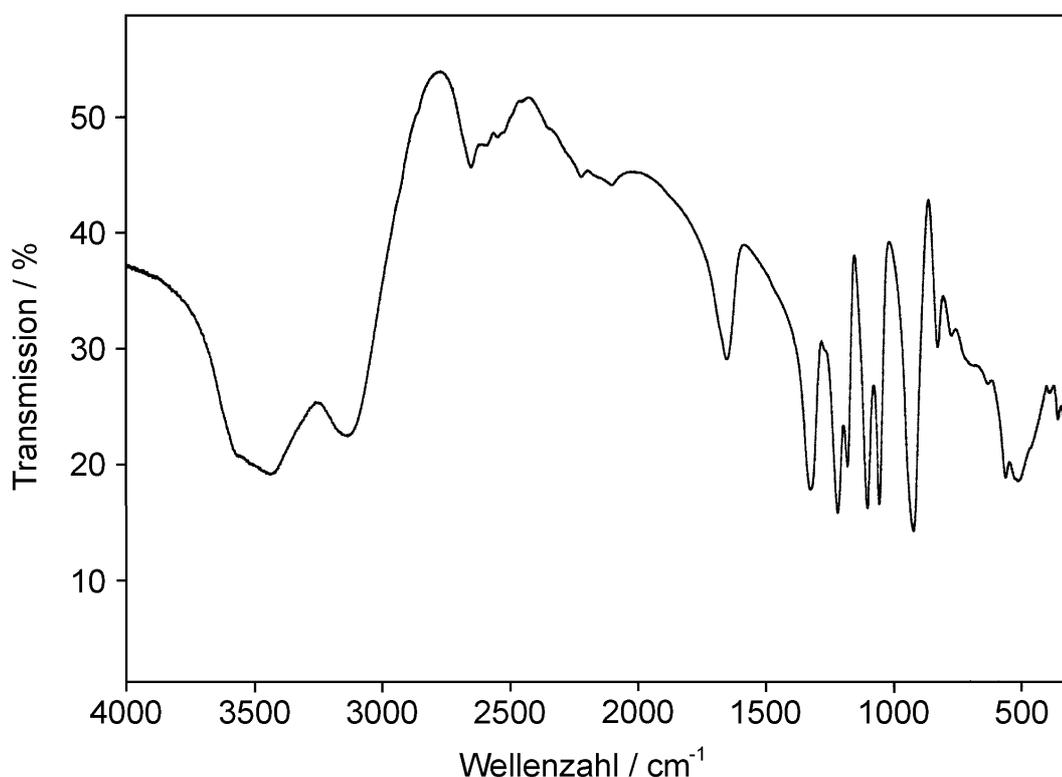


Abb. 3.4-2: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Aufgrund des hohen Kristallwassergehaltes und der vorhandenen Imido-Gruppen werden zwei breite Banden zwischen 3800 und 2800 cm^{-1} beobachtet, die den OH- und NH-Streckschwingungen zuzuordnen sind. Die Breite der Banden lässt das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen vermuten. Zwischen 2000 und 2800 cm^{-1} werden die Oberschwingungen der NH-Gruppen und Kombinationsschwingungen, bei 1651 cm^{-1} die Biegeschwingung des Wassers angeregt. Die NH-Deformationsschwingungen werden als etwas breitere Bande bei 1323 cm^{-1} gefunden. Es folgen PO_2^- (ν_{as} : 1179 und 1218 cm^{-1} ,

ν_s : 1056 und 1102 cm^{-1}) und PN-Streckschwingungen (ν_{as} : 922 cm^{-1} , ν_s und andere: 772 und 825 cm^{-1}). Unterhalb von 750 cm^{-1} werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt (γ NH, ω PO₂, δ PO₂, γ PN und δ PN).

Tab. 3.4-2: Beobachtete Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren von Na₄{M[(PO₂NH)₃]₂}.12H₂O mit M = Mg, Co, Ni, Zn und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, ω = wagging, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | | | Zuordnung |
|--|-------------|-------------|-------------|--|
| M = Mg | M = Co | M = Ni | M = Zn | |
| 3568 vs, sh | 3548 vs, sh | 3550 vs, sh | 3548 vs, sh | ν H ₂ O |
| 3436 vs, b | 3430 vs, b | 3439 vs, b | 3450 vs, b | ν H ₂ O |
| 3150 s, b | 3127 s, b | 3134 s, b | 3150 s, b | ν NH |
| 2652 w, b | 2654 w, b | 2649 w, b | 2656 w, b | 2 δ NH |
| 2594 w, sh | 2605 w, sh | 2589 w, b | 2593 w, sh | comb |
| 2543 w, b | 2545 w, b | 2541 w, b | 2543 w, b | comb |
| 2220 w, b | 2217 w, b | 2215 w, b | 2216 w, b | comb |
| 2110 w, b | 2104 w, b | 2099 w, b | 2095 w, b | comb |
| 1646 m, b | 1648 m, b | 1651 m, b | 1646 m, b | δ H ₂ O |
| 1383 w, sh | | | 1384 m, sh | δ NH |
| 1328 vs | 1323 vs | 1323 s | 1333 vs | δ NH |
| 1226 vs | 1218 vs | 1218 vs | 1221 vs | ν_{as} PO ₂ |
| 1186 s | 1179 s | 1179 s | 1180 s | ν_{as} PO ₂ |
| 1109 vs | 1102 vs | 1102 vs | 1099 vs | ν_s PO ₂ |
| 1064 vs | 1054 vs | 1056 vs | 1056 vs | ν_s PO ₂ |
| 922 vs | 923 vs | 922 vs | 925 vs | ν_{as} PN |
| 826 m | 824 m | 825 m | 824 m | ν PN |
| 774 w | 769 m | 772 m | 769 w | ν_s PN |
| 701 m, b | 693 m, b | 690 m, b | 700 m, b | γ NH |
| 628 m, sh | 628 m | 629 m | 622 m | γ NH, δ PO ₂ |
| 566 vs | 558 s | 560 s | 560 s | δ PO ₂ |
| 508 s, b | 511 s, b | 512 s, b | 510 s, b | δ PO ₂ , γ PN |
| 468 s, sh | | 463 s, sh | 460 m, sh | γ PN |
| | 391 m | 389 m | 388 m | δ PN |
| 348 s | 354 m | 357 m | 354 m | ω PO ₂ , δ PN |
| 330 m, sh | 321 m | 321 s, sh | 317 m | δ PN |

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurden mittels Röntgenbeugungsmethoden an Einkristallen und Pulvern untersucht. Die Strukturen der Verbindungen sind isomorph und konnten anhand von Einkristalldaten aufgeklärt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 3.4-3 zusammengefasst.

Bei der Mg-, Co-, und der Ni-Verbindung wurde jeweils bei tiefen Temperaturen ein reversibler Phasenübergang zweiter Ordnung beobachtet, wobei sich die Symmetrie der Struktur von $C2/c$ nach $P2_1/n$ änderte (Tab. 3.4-4). Die genaue Vorgehensweise bei den Strukturanalysen der Hoch- und Tieftemperatur-Modifikationen sowie Atomparameter (Tab. 3.4-5 bis Tab. 3.4-11) und Auslenkungsparameter (Tab. 3.4-12 bis Tab. 3.4-18) sind im Anhang unter 9.9 und 9.10 aufgeführt. Aufgrund ihrer dynamischen Fehlordnung in der Hochtemperatur-Modifikation weisen die Auslenkungsparameter von O212 und O24 jeweils höhere als die für Kristallwassermoleküle gewöhnlich zu erwartenden Werte auf. Bei tiefer Temperatur geht dieses dynamische Phänomen zurück. In der Tieftemperatur-Modifikation liegen alle Atome wohl geordnet vor, ihre Auslenkungsparameter nehmen die erwarteten Werte an.

Zur Verifizierung der unterschiedlichen Symmetrien der Hoch- und der Tieftemperatur-Modifikation wurden anhand von Einkristallen von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Präzessions- und Schwenkkristallaufnahmen durchgeführt. Abb. 3.4-3 und Abb. 3.4-4 zeigen die Präzessionsaufnahmen der (h 0 l)- und der (h 1 l)-Ebene bzw. der (0 k l)- und der (1 k l)-Ebene jeweils im Originalmaßstab, aufgenommen bei RT (Mo-K α -Strahl., $\lambda = 71,073$ pm). Im Anhang unter 9.11 sind weitere Präzessionsaufnahmen der (h 2 l)- und der (2 k l)-Ebene (Abb. 3.4-5) und bei 173 K aufgenommene Schwenkkristallaufnahmen (Drehachse parallel [1 0 0] bzw. [0 1 0]; Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71,073$ pm) dargestellt (Abb. 3.4-6). Die aus den Präzessionsaufnahmen berechneten Gitterparameter ($a = 894(4)$, $b = 1892(7)$, $c = 1717(7)$ pm, $\beta = 104,5(4)^\circ$) stimmen im Rahmen der geschätzten Fehlergrenzen, bedingt durch die Messgenauigkeit, mit der bei RT am Einkristalldiffraktometer ermittelten Metrik überein. Auch die bei der Hoch- und der Tieftemperatur-Modifikation erhaltenen Auslöschungsbedingungen werden durch die Präzessions- und Schwenkkristallaufnahmen bestätigt. Die Aufnahmen weisen keine weiteren Zwischenreflexe auf.

In Abb. 3.4-7 und Abb. 3.4-8 sind exemplarisch die bei 293 K bzw. 173 K gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Cu-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm) den entsprechenden aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen gegenübergestellt. Die Diffraktogramme der drei anderen Phosphimatometallate sind in Abb. 3.4-9 bis Abb. 3.4-13 im Anhang unter 9.12 dargestellt.

Tab. 3.4-3: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit M = Mg, Co, Ni und Zn in C2/c (Hochtemperatur-Modifikation)

| Formel | $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| M | Mg | Co | Ni | Zn |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 800,39 | 835,01 | 834,79 | 841,45 |
| Kristallsystem | monoklin | | | |
| Raumgruppe | C2/c (Nr. 15) | | | |
| Gitterparameter / pm, ° | a = 892,7(2) b = 1901,2(4) c = 1720,2(3) α = 90 β = 104,50(3) γ = 90 | a = 888,9(1) b = 1901,8(2) c = 1711,2(2) α = 90 β = 104,59(1) γ = 90 | a = 894,4(1) b = 1890,6(1) c = 1723,6(1) α = 90 β = 104,49(1) γ = 90 | a = 888,3(1) b = 1899,4(2) c = 1712,6(2) α = 90 β = 104,54(1) γ = 90 |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 2826,5(10) | 2799,4(4) | 2821,8(2) | 2797,3(4) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 | 4 | 4 | 4 |
| röntgenograph. Dichte / g cm ⁻³ | 1,881 | 1,981 | 1,965 | 1,998 |
| Abs. Koeffizient / cm ⁻¹ | 5,67 | 11,22 | 11,92 | 13,87 |
| F (000) | 1640 | 1700 | 1704 | 1712 |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,29 × 0,22 × 0,15 | 0,22 × 0,20 × 0,16 | 0,44 × 0,40 × 0,34 | 0,60 × 0,46 × 0,46 |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe Stadi4 | Bruker P4 | Bruker P4 | Bruker P4 |
| Strahlung, Monochromator | | | Mo-Kα (λ = 71,073 pm), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 293(2) | 173(2) | 293(2) | 173(2) |
| Messbereich / ° | 2,14 ≤ θ ≤ 27,43 | 2,14 ≤ θ ≤ 27,51 | 2,15 ≤ θ ≤ 30,00 | 2,14 ≤ θ ≤ 27,50 |
| h, k, l | -11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 22 | -11 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 22 | -12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -24 ≤ l ≤ 24 | -11 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 24, -22 ≤ l ≤ 22 |
| | $\bar{h}k\bar{l}/hkl/h\bar{k}l$ | $\bar{h}k\bar{l}/hkl/h\bar{k}l$ | $hkl/\bar{h}\bar{k}l/hkl/\bar{h}\bar{k}l$ | $hkl/\bar{h}\bar{k}l/hkl/\bar{h}\bar{k}l$ |

(Fortsetzung von Tab. 3.4-3: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Zn in C2/c (Hochtemperatur-Modifikation))

| Formel | $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | | |
|--|---|--|---|--|
| M | Mg | Co | Ni | Zn |
| Anzahl gemessener Reflexe | 6146 | 6060 | 8672 | 6038 |
| Anzahl symmetrieunabh. Refl. | 3242 ($R_{\text{int}} = 0,0225$) | 3232 ($R_{\text{int}} = 0,0281$) | 4118 ($R_{\text{int}} = 0,0150$) | 3210 ($R_{\text{int}} = 0,0186$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 2662 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 2756 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 3802 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 3034 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | | |
| Strukturverfeinerung | | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | | |
| Korrekturen | | Lorentz, Polarisation, Absorption, Extinktion | | |
| Absorptionskorrektur | | Semiempirisch (Ψ -Scans) mit XPREP ^[93] | | |
| Extinktionskorrektur | 0,0026(3) | 0,0007(2) | 0,0035(2) | 0,0004(2) |
| max. / min. Transmission | 0,9222 / 0,8765 | 0,6114 / 0,5642 | 0,4306 / 0,3925 | 0,3586 / 0,3231 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 194 | 194 | 194 | 194 |
| GOF | 1,068 | 1,042 | 1,037 | 1,084 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0406$ $wR_2 = 0,1028$ | $R_1 = 0,0416$ $wR_2 = 0,0963$ | $R_1 = 0,0322$ $wR_2 = 0,0888$ | $R_1 = 0,0416$ $wR_2 = 0,1003$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0531$ $wR_2 = 0,1099$ | $R_1 = 0,0514$ $wR_2 = 0,1013$ | $R_1 = 0,0353$ $wR_2 = 0,0908$ | $R_1 = 0,0449$ $wR_2 = 0,1038$ |
| Wichtung | $w^1 = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0545 \text{ P})^2 + 7,1613 \text{ P}$ mit $\text{P} = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | $w^1 = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0353 \text{ P})^2 + 17,9193 \text{ P}$ mit $\text{P} = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | $w^1 = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0470 \text{ P})^2 + 6,7056 \text{ P}$ mit $\text{P} = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | $w^1 = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0345 \text{ P})^2 + 23,0537 \text{ P}$ mit $\text{P} = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 1,105 / -0,437 | 1,371 / -1,112 | 0,985 / -0,741 | 1,467 / -1,163 |

Tab. 3.4-4: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}_n \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}$, Co und Ni in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation)

| Formel | $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}_n \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | |
|--|---|---|---|
| M | Mg | Co | Ni |
| Molmasse / g mol^{-1} | 800,39 | 835,01 | 834,79 |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ (Nr. 14) | | |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 890,7(2)$ $b = 1903,0(4)$ $c = 1711,6(3)$ $\alpha = 90$ $\beta = 104,57(3)$ $\gamma = 90$ | $a = 887,1(2)$ $b = 1900,1(4)$ $c = 1707,2(3)$ $\alpha = 90$ $\beta = 104,59(2)$ $\gamma = 90$ | $a = 890,3(1)$ $b = 1890,2(2)$ $c = 1713,3(2)$ $\alpha = 90$ $\beta = 104,62(1)$ $\gamma = 90$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 2807,9(10) | 2784,7(10) | 2789,9(3) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 | 4 | 4 |
| röntgenograph. Dichte / g cm^{-3} | 1,893 | 1,992 | 1,987 |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 5,71 | 11,28 | 12,06 |
| F (000) | 1640 | 1700 | 1704 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,36 \times 0,26 \times 0,18$ | $0,58 \times 0,42 \times 0,24$ | $0,44 \times 0,40 \times 0,34$ |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS | Stoe STADI4 | Bruker P4 |
| Strahlung, Monochromator | | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 140(2) | 123(2) | 173(2) |
| Messbereich / ° | $2,37 \leq \theta \leq 27,98$ | $1,63 \leq \theta \leq 27,49$ | $1,63 \leq \theta \leq 25,00$ |
| h, k, l | $-11 \leq h \leq 11, -24 \leq k \leq 23, -22 \leq l \leq 18$ | $-11 \leq h \leq 11, -24 \leq k \leq 24, -22 \leq l \leq 22$ | $-10 \leq h \leq 10, -22 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 20$ |
| | alle Oktanten | $hk/\bar{h}\bar{k}l/\bar{h}k/\bar{h}\bar{k}l$ | $hk/\bar{h}\bar{k}l/\bar{h}k/\bar{h}\bar{k}l$ |

(Fortsetzung von Tab. 3.4-4: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ und Ni in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Mod.))

| Formel | $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | |
|--|--|--|---|
| M | Co | Ni | |
| Anzahl gemessener Reflexe | 12707 | 9476 | |
| Anzahl symmetrieunabh. Refl. | 6408 ($R_{\text{int}} = 0,0328$) | 4747 ($R_{\text{int}} = 0,0150$) | |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 4944 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 4116 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption, Extinktion | | |
| Absorptionskorrektur | Lorentz, Polarisation, Absorption | | |
| Extinktionskorrektur | Semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] | | |
| max. / min. Transmission | 0,8951 / 0,7695 | 0,9974 / 0,9010 | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 373 | 374 | |
| GOF | 0,975 | 1,033 | 1,051 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0307$ | $R_1 = 0,0386$ | $R_1 = 0,0462$ |
| R-Werte (alle Daten) | $wR_2 = 0,0835$ | $wR_2 = 0,0971$ | $wR_2 = 0,1204$ |
| Wichtung | $R_1 = 0,0445$ | $R_1 = 0,0538$ | $R_1 = 0,0521$ |
| | $wR_2 = 0,0870$ | $wR_2 = 0,1062$ | $wR_2 = 0,1253$ |
| | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0560 P)^2$ | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0435 P)^2 + 5,6752 P$ | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0559 P)^2 + 12,6702 P$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ 1,107 / -0,395 | mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ 1,632 / -0,606 | mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ 2,061 / -0,738 |

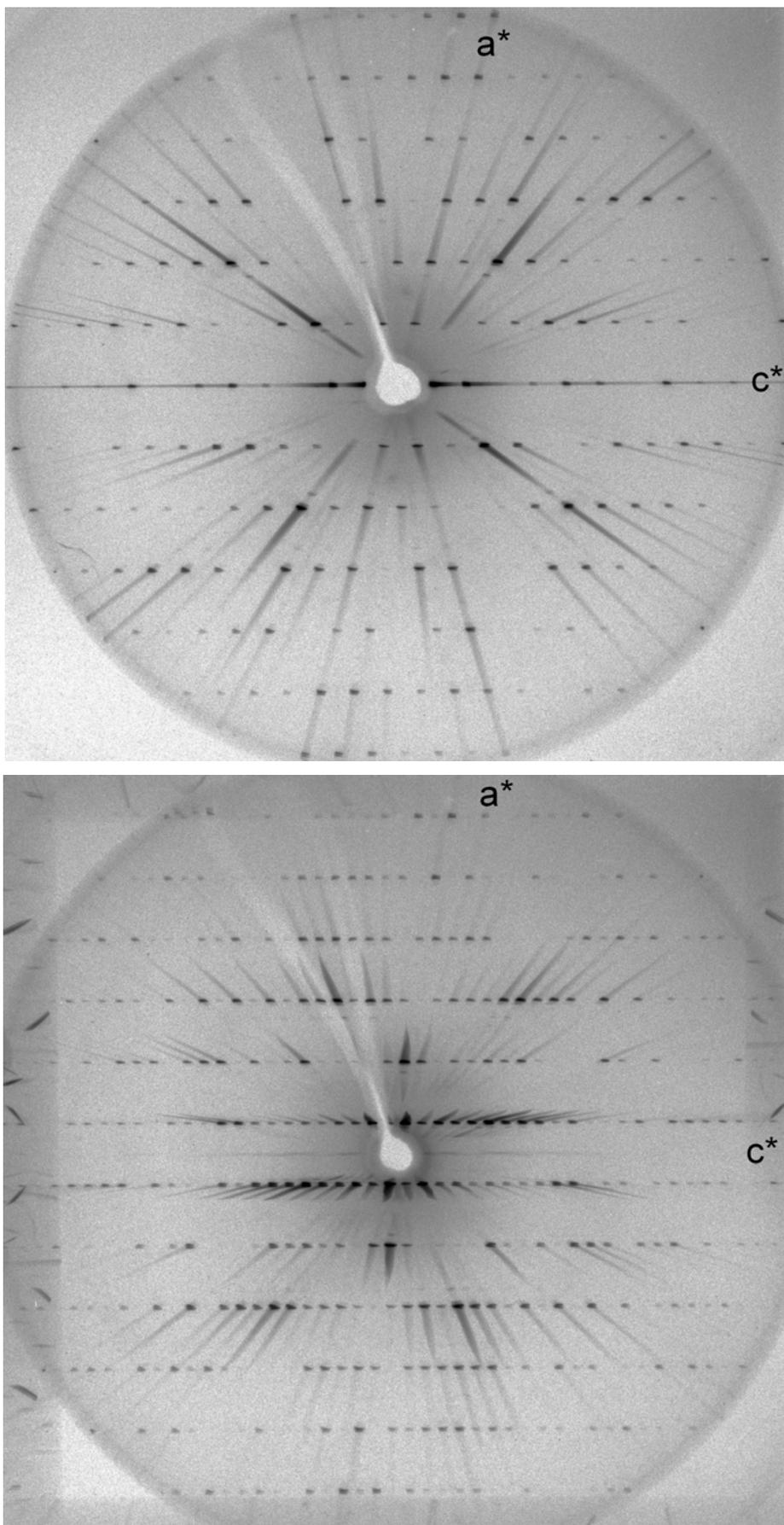


Abb. 3.4-3: Präzessionsaufnahmen der $(h\ 0\ l)$ -Ebene (o.) und $(h\ 1\ l)$ -Ebene (u.) v. $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

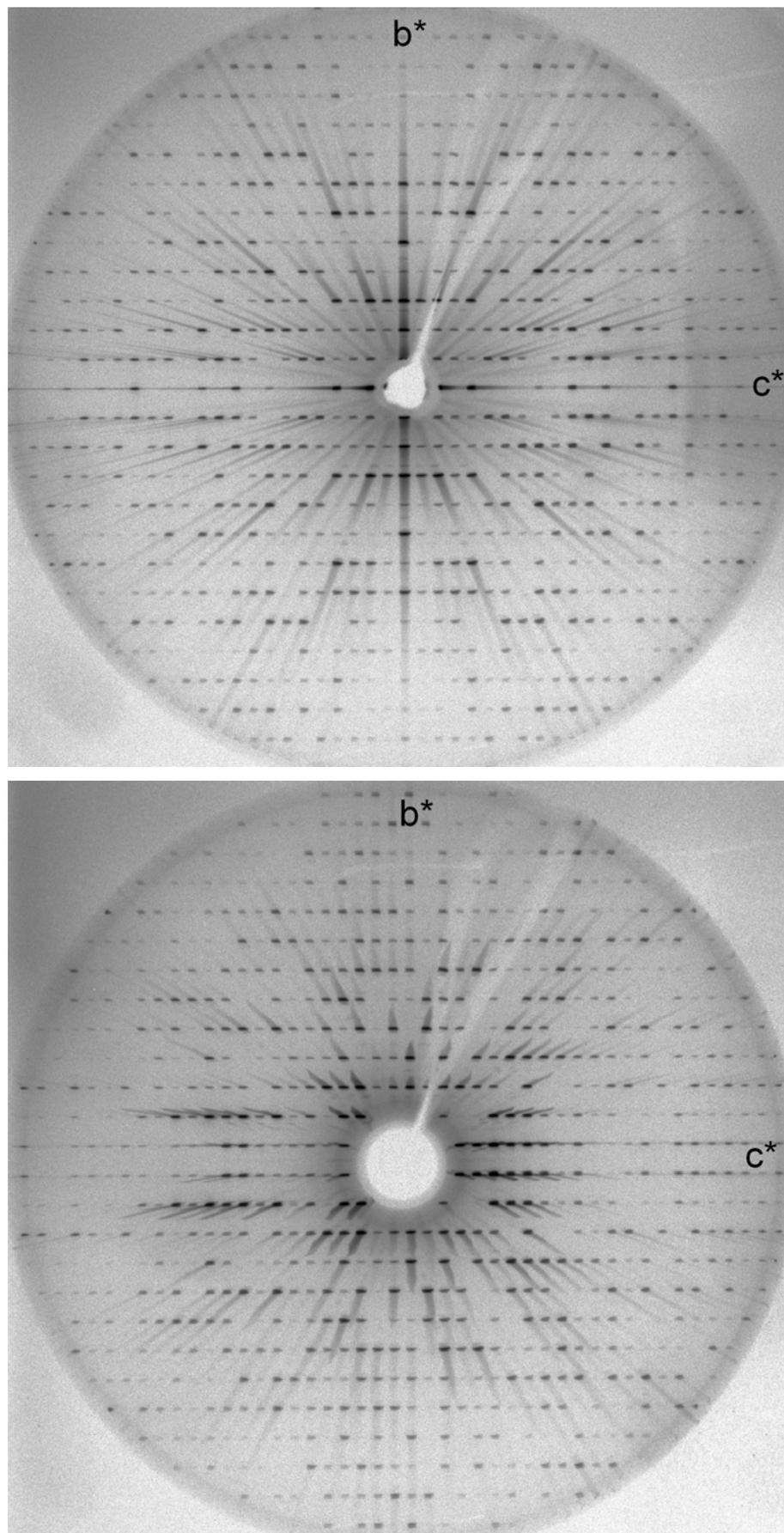


Abb. 3.4-4: Präzessionsaufnahmen der $(0\ k\ l)$ -Ebene (o.) und $(1\ k\ l)$ -Ebene (u.) v. $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

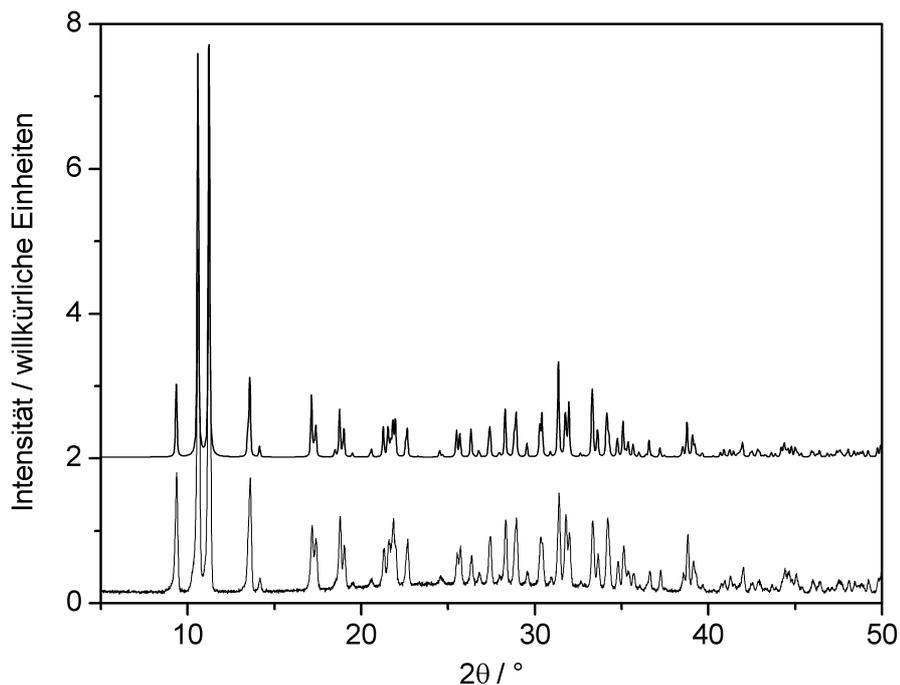


Abb. 3.4-7: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) ($T = 293 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

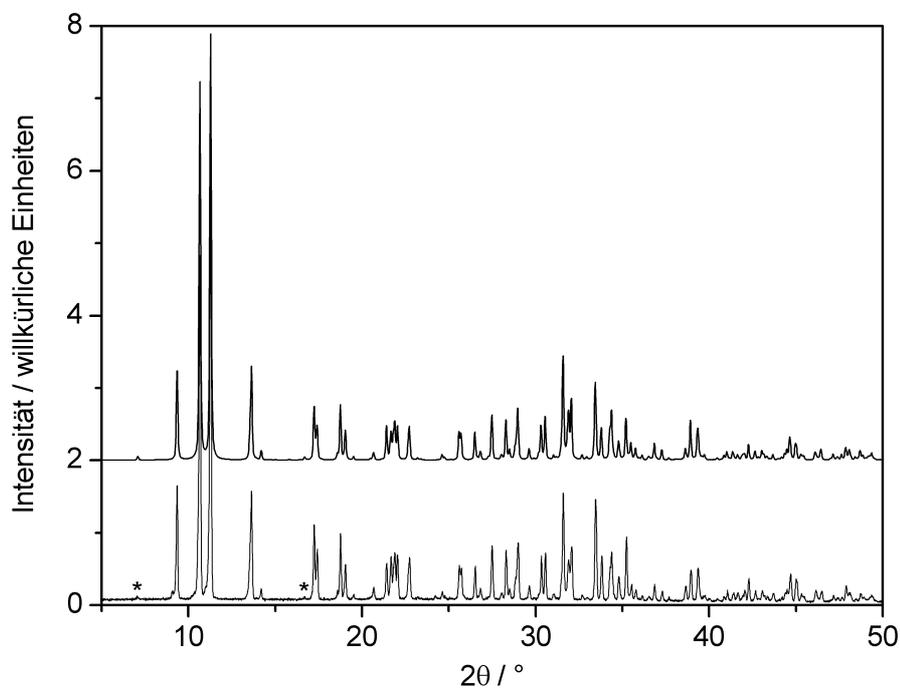


Abb. 3.4-8: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation) ($T = 173 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Zusätzliche Reflexe im Vergleich zu dem Diffraktogramm der Hochtemperatur-Modifikation aufgrund der Symmetrie-Erniedrigung sind mit Sternen (*) markiert.

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Diffraktogramme bei beiden Modifikationen jeweils gut überein. Durch die Symmetrie-Erniedrigung von $C2/c$ nach $P2_1/n$ in Folge des Phasenübergangs sind im Diffraktogramm der Tieftemperatur-Modifikation zusätzliche Reflexe zu beobachten (in Abb. 3.4-8 mit Sternen (*) markiert).

Die Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 894,6(2)$, $b = 1890,4(2)$, $c = 1723,2(2)$ pm, $\beta = 104,50(1)^\circ$ und $V = 2821,5(6) 10^6 \text{ pm}^3$ (136 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 55,6$; $C2/c$, Hochtemperatur-Modifikation, 293 K) bzw. $a = 889,8(2)$, $b = 1888,5(3)$, $c = 1711,8(3)$ pm, $\beta = 104,61(2)^\circ$ und $V = 2783,6(8) 10^6 \text{ pm}^3$ (140 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,029^\circ$, $F(30) = 49,4$; $P2_1/n$, Tieftemperatur-Modifikation, 173 K). Die Ergebnisse der Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme der drei anderen Phosphimatometallate sind in Tab. 3.4-19 im Anhang unter 9.12 aufgeführt.

Bei $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ konnte in temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Untersuchungen von 293 bis 123 K keine Veränderung der Symmetrie $C2/c$ festgestellt werden. Die Temperaturen des Phasenübergangs der anderen drei Verbindungen sind unterschiedlich und konnten durch Abkühlung der Proben in Schritten von 10°C und Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms bei jeder eingestellten Temperatur jeweils auf ein entsprechendes Temperaturintervall eingegrenzt werden. Der Phasenübergang wurde durch das Auftreten der o. g. zusätzlichen Reflexe angezeigt (in den Abbildungen der Diffraktogramme mit Sternen (*) markiert), welche die Reflexionsbedingungen der C-Zentrierung durchbrechen. Bei $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ liegt diesen Untersuchungen zufolge die Temperatur des Phasenübergangs zwischen 220 und 230 K und bei der Mg-Verbindung zwischen 165 und 175 K. Die tiefste Phasenübergangstemperatur mit einem Wert zwischen 130 und 140 K wurde beim Trimetaphosphimatocobaltat beobachtet.

Die Verbindungen $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Zn könnten sich als molekularionische Vorstufen zur Synthese kondensierter Oxonitridophosphate eignen. Um das Hochtemperatur-Verhalten der vier Verbindungen näher zu charakterisieren, wurden zusätzlich zu den TG-Experimenten auch temperaturabhängige Röntgenbeugungs-Experimente zwischen RT und 900°C an Pulverproben durchgeführt. Die Proben wurden jeweils unter Luftatmosphäre von 20 bzw. 80°C auf 900°C in Schritten von 20°C erhitzt (Heizrate: $50^\circ\text{C min}^{-1}$) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Pulverdiffraktogramm im 2θ -Bereich von $4 - 17^\circ$ aufgenommen (Messdauer: 25 – 30 min). Die auf diese Weise erhaltenen Diffraktogramme sind in Abb. 3.4-14 und Abb. 3.4-15 in graphischer Form zusammengefasst.

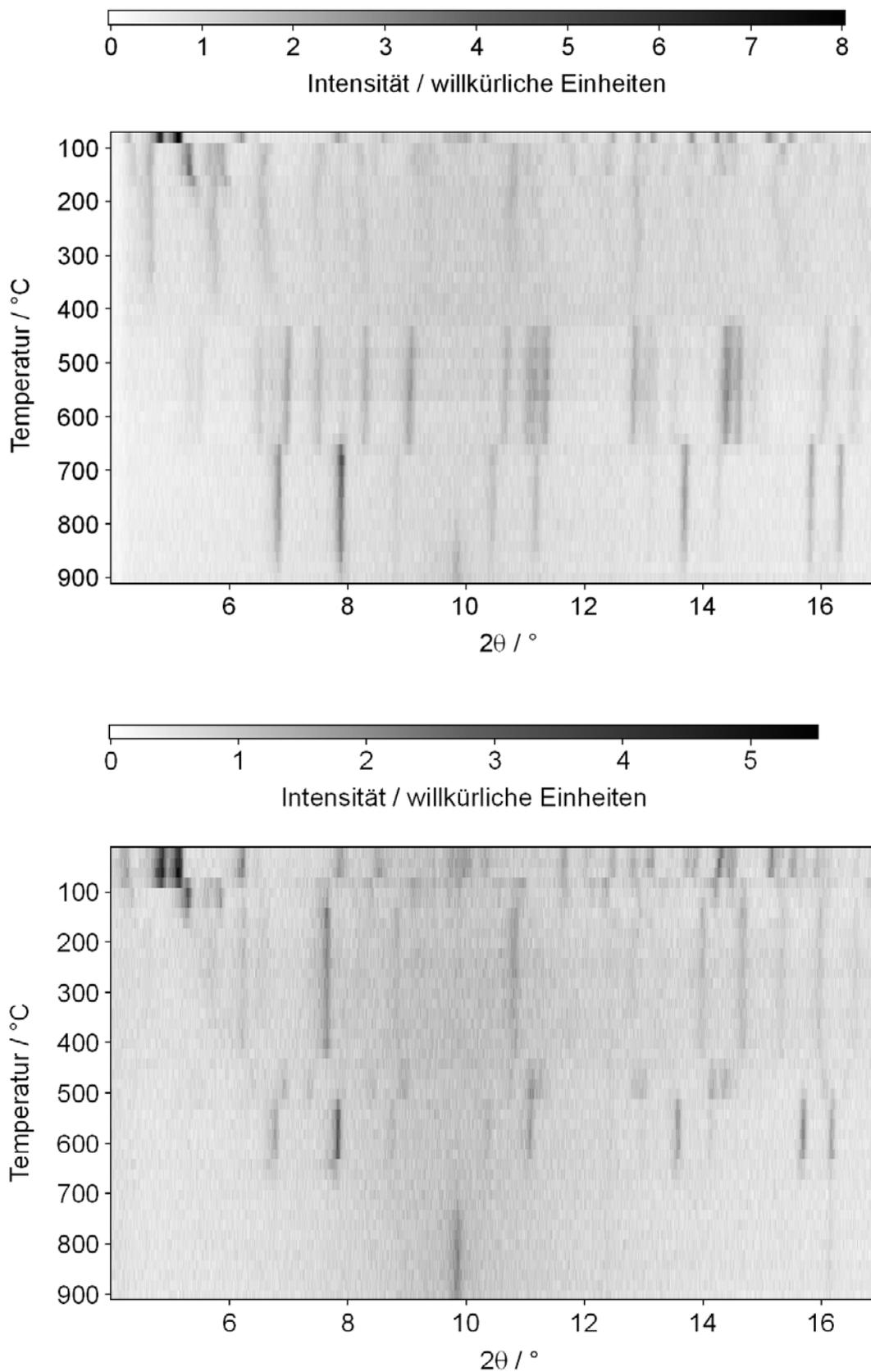


Abb. 3.4-14: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (oben) und $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (unten) im Temperaturbereich zwischen 80 bzw. 20 $^\circ\text{C}$ und 900 $^\circ\text{C}$ (Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung).

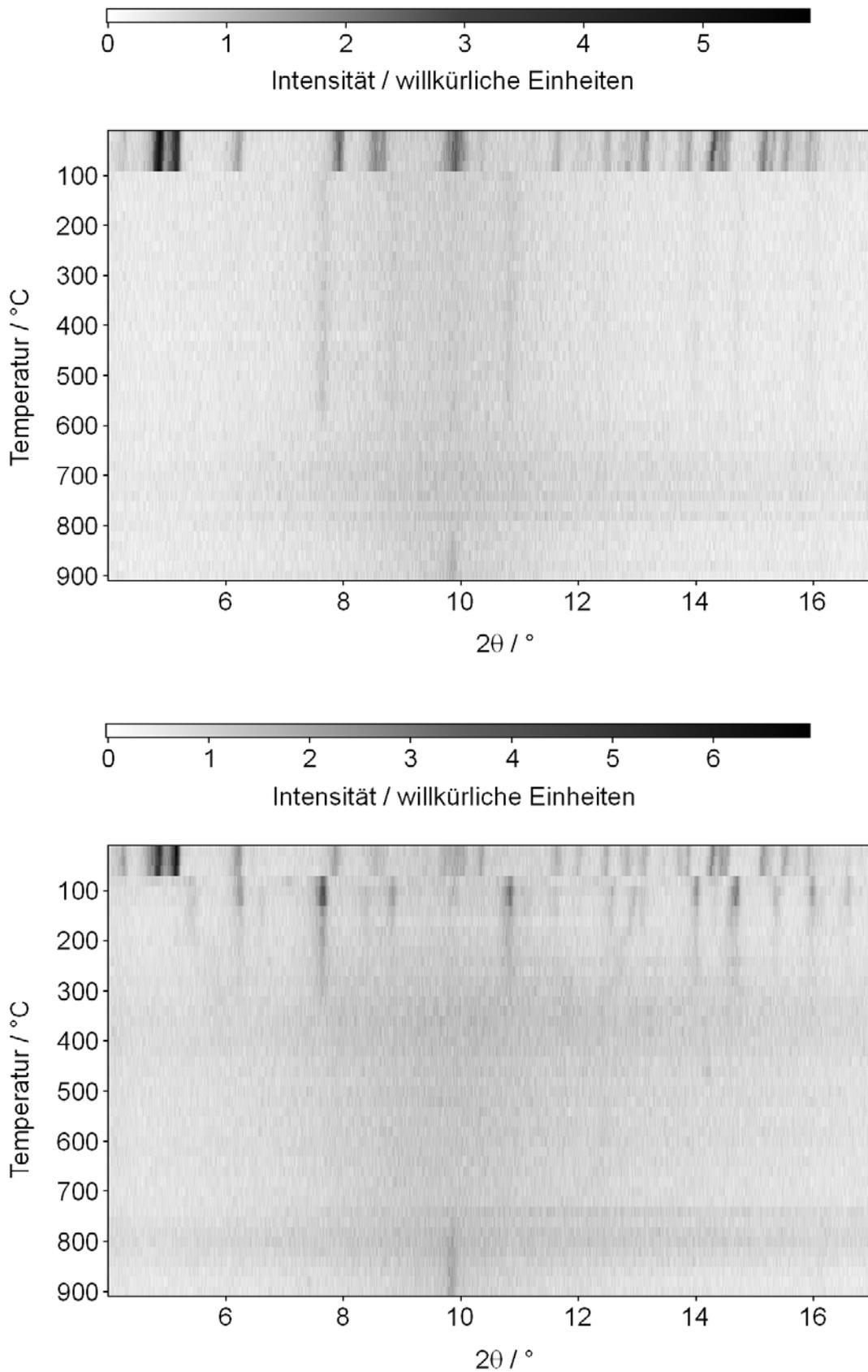


Abb. 3.4-15: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (oben) und $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (unten) im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 900 °C (Mo-K α_1 -Strahlung).

Im Vergleich zu den TG-Experimenten zeigen die Hochtemperatur-Beugungsexperimente einige Unterschiede im Hochtemperatur-Verhalten der vier Phosphimatometallate auf.

Die Zersetzung zwischen 80 und 100 °C aufgrund des Kristallwasserverlustes wird bei allen vier Verbindungen gleichermaßen beobachtet und steht im Einklang mit den TG-Experimenten. Die nachfolgend aufgenommenen Pulverdiffraktogramme zwischen 100 und 420 °C weisen allerdings auf unterschiedliche Zersetzungsprodukte hin. Während bei der Co-, Ni- und Zn-Verbindung offensichtlich mindestens zwei Phasen entstehen, von denen sich eine nach weiterer Erwärmung bereits bei über 140 – 160 °C wieder zersetzt, besteht das Produkt bei der Mg-Verbindung wohl aus nur einer mikrokristallinen Phase. Den Reflexlagen nach könnte es sich dabei um das zu $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ analoge und vermutlich isotype Natriummagnesiumtrimetaphosphimat handeln (Kap. 3.2.3; Abb. 3.2-26). Ähnliche Beugungsintensitäten treten auch in den Pulverdiffraktogrammen der Co- und Zn-Verbindung zwischen 80 und 420 bzw. 300 °C auf, was ebenfalls die Entstehung der entsprechenden Na-Co- und Na-Zn-Verbindung vermuten lässt. Alle darüber hinaus beobachteten Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen der Co-, Ni- und Zn-Verbindung innerhalb dieses Temperaturbereiches sind wohl auf die Bildung (weiterer) wasserfreier bzw. nur gering wasserhaltiger Trimetaphosphimatometallate zurückzuführen.

Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur Zersetzung dieser kristallinen Phasen, die Proben werden amorph. Ausschließlich bei der Co- und der Ni-Verbindung entsteht über etwa 440 °C aufgrund von Kondensationsreaktionen erneut eine kristalline Phase, die sich bei 520 °C (Co) bzw. 660 °C (Ni) in eine weitere Phase umwandelt.

In Pyrolyse-Versuchen von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in Kieselglasampullen (siehe Kap. 4) konnte letztere Phase bei 610 °C reproduziert und über Beugungsuntersuchungen an Einkristallen und elementaranalytischen Methoden als $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ identifiziert werden, ein stickstoffhaltiges Phosphat aus isolierten Viererringen (Kap. 4.2).

Der Reflex bei etwa $10^\circ 2\theta$ in Diffraktogrammen, welche über 740 – 800 °C aufgenommen wurden, ist auf die Kristallisation des Kieselglases des Markröhrchens zurückzuführen.

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sind im Kristall aus den entsprechenden zweiwertigen Metallkationen, Na^+ , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und Kristallwassermolekülen aufgebaut. Abb. 3.4-16 zeigt exemplarisch die Kristallstruktur von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in der Hoch- und der Tieftemperatur-Modifikation. Beide Modifikationen unterscheiden sich lediglich in der strukturellen Ausordnung eines Teils der Na^+ -Ionen und Kristallwassermoleküle.

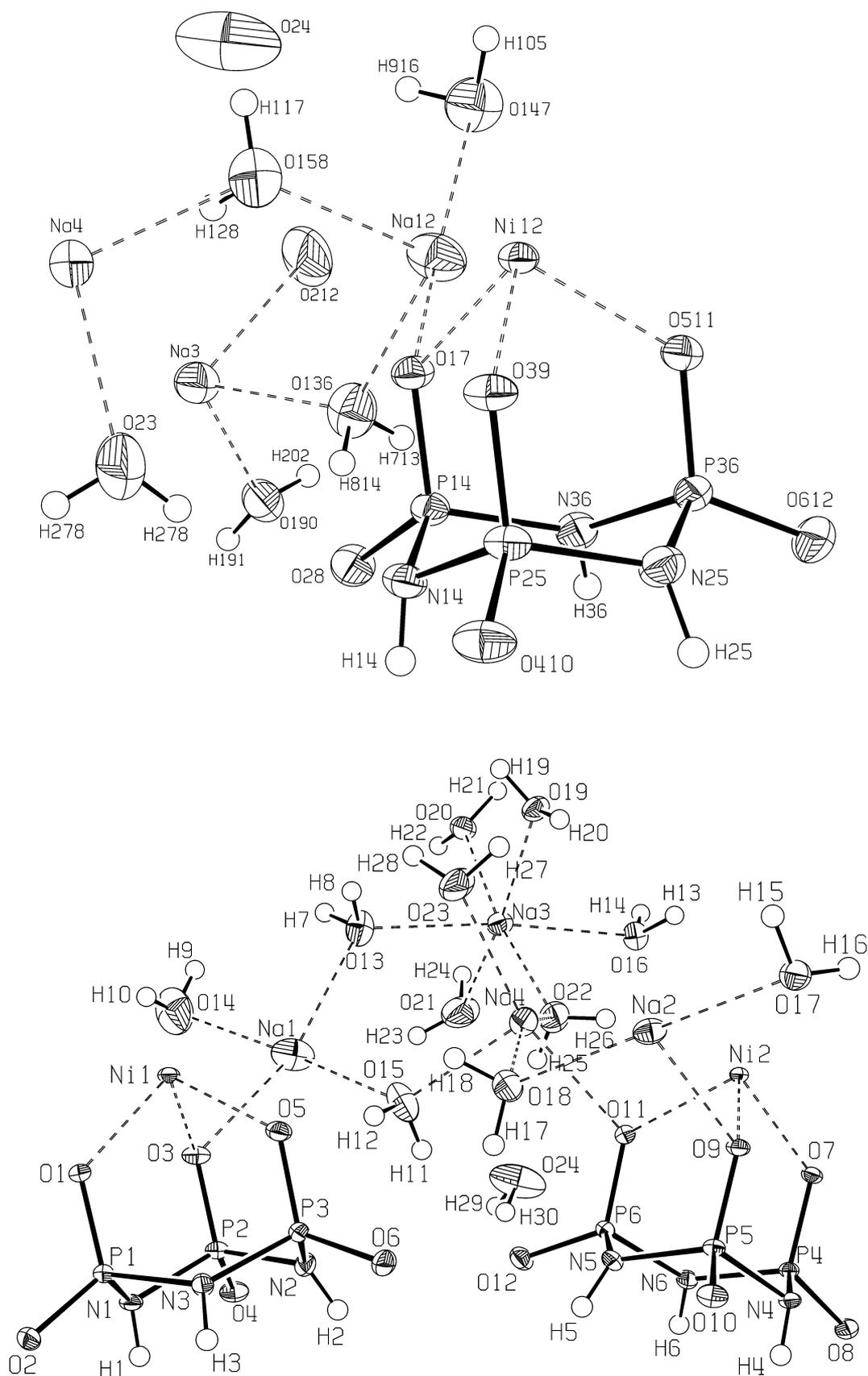


Abb. 3.4-16: Kristallstruktur von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation, $T = 293\text{ K}$) (oben) und in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation, $T = 173\text{ K}$) (unten), Schwingungsellipsoide jeweils mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

In beiden Modifikationen liegen die P_3N_3 -Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen wie in zwei der Calcium- und allen Strontium- und Barium-Verbindungen (Kap. 3.2.1 bis 3.2.3) offensichtlich in einer Sesselkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) bestätigt diese Annahme. Abb. 3.4-17 und 3.4-18 zeigen die Torsionswinkel und die DAP-Werte in den P_3N_3 -Ringen. Die Torsionswinkel sind vom Betrag her sehr ähnlich und haben alternierende Vorzeichen, und die DAP-Werte sind sowohl für die Spiegelebenen als auch für die zweizähligen Achsen klein. Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,018(2)$, $q_3 = Q_T = 0,583(2)$, $\theta = 1,8(2)^\circ$ (Hochtemperatur-Modifikation); $q_2 = 0,027(3)$, $q_3 = 0,591(3)$, $Q_T = 0,592(3)$, $\theta = 2,6(3)^\circ$ (Ring P1–N1–P2–N2–P3–N3) bzw. $q_2 = 0,015(3)$, $q_3 = Q_T = 0,583(3)$, $\theta = 1,5(3)^\circ$ (Ring P4–N4–P5–N5–P6–N6) (Tieftemperatur-Modifikation)) belegen ebenfalls die fast ideale Sesselkonformation. Die Betrachtung der Phasenwinkel ist nicht sinnvoll, da die zugehörigen Puckering-Amplituden fast null sind und somit jeweils keine nennenswerte Beimischung von Boot- bzw. Twistkonformation vorhanden ist.

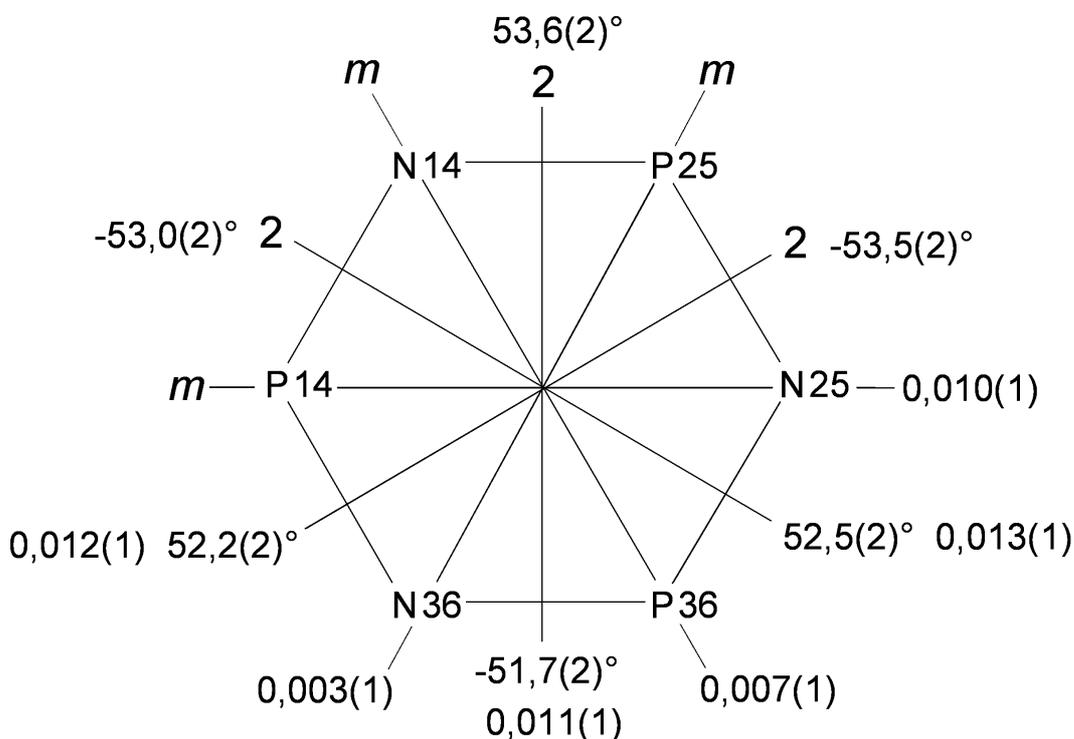


Abb. 3.4-17: Symmetrie der $(PO_2NH)_3^{3-}$ -Ringe in der Hochtemperatur-Modifikation ($T = 293\text{ K}$) von $Na_4\{Ni[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ (in $C2/c$). Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

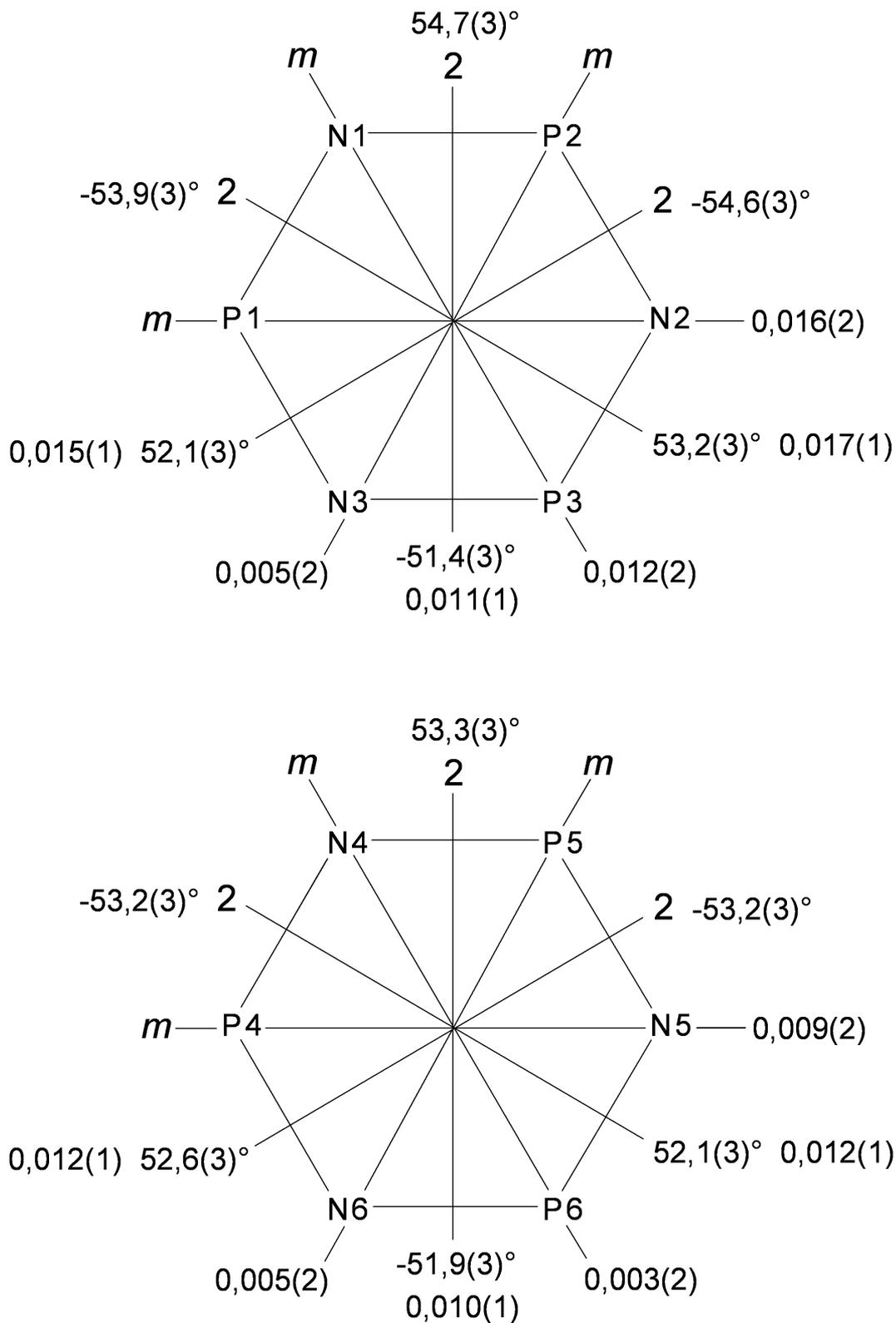


Abb. 3.4-18: Symmetrie der beiden kristallographisch unabhängigen $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in der Tieftemperatur-Modifikation ($T = 173 \text{ K}$) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (in $P2_1/n$). Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

In $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) koordinieren jeweils zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen als dreizählige Liganden ein Metall-Ion und bilden isolierte komplexe Anionen der Zusammensetzung $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$ (Abb. 3.4-19). Das Metall-Ion befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist nur leicht verzerrt oktaedrisch von den sechs O-Atomen der Phosphimat-Ionen umgeben. Derartige Einheiten wurden auch in $\text{Na}_3\{\text{Ga}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ beobachtet.^[151] In $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) werden diese komplexen Anionen über die Koordination zu Na^+ und dazwischenliegende H_2O -Moleküle zu Schichten in der (0 1 0)-Ebene verknüpft. O–H...N und O–H...O-Wasserstoffbrücken verstärken diese Vernetzung noch zusätzlich (Abb. 3.4-20; exemplarisch gezeigt anhand der Tieftemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Diese Schichten sind über weitere N–H...O- und O–H...O-Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Abb. 3.4-21; dito). Während dieser Zusammenhalt zwischen den Schichten ausschließlich über die H-Atome der Imido-Gruppen und H191 bzw. H19 und H21 (in der Hoch- bzw. der Tieftemperaturphase) gewährleistet wird, tragen alle weiteren H-Atome zur Vernetzung innerhalb der Schichten bei. Alle Wasserstoffbrückenbindungen in der Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 3.4-20 und Tab. 3.4-21 zusammengefasst. Die Daten über die Wasserstoffbrücken in den drei anderen Phosphimatometallaten sind in den Tab. 3.4-22 bis Tab. 3.4-26 im Anhang unter 9.13 aufgeführt.

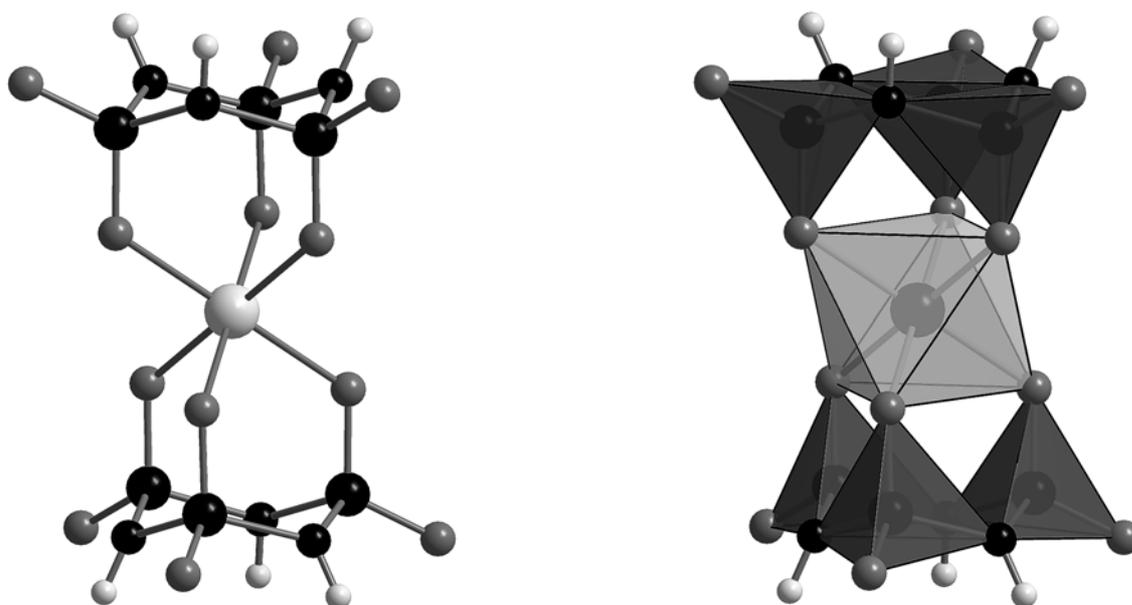


Abb. 3.4-19: Ansicht der isolierten komplexen Anionen der Zusammensetzung $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$ in der Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Zn (links: Kugel-Stab-Modell; rechts: Polyeder-Modell) (M: hellgrau (groß); P: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{MO}_6]$: hellgraue Polyeder).

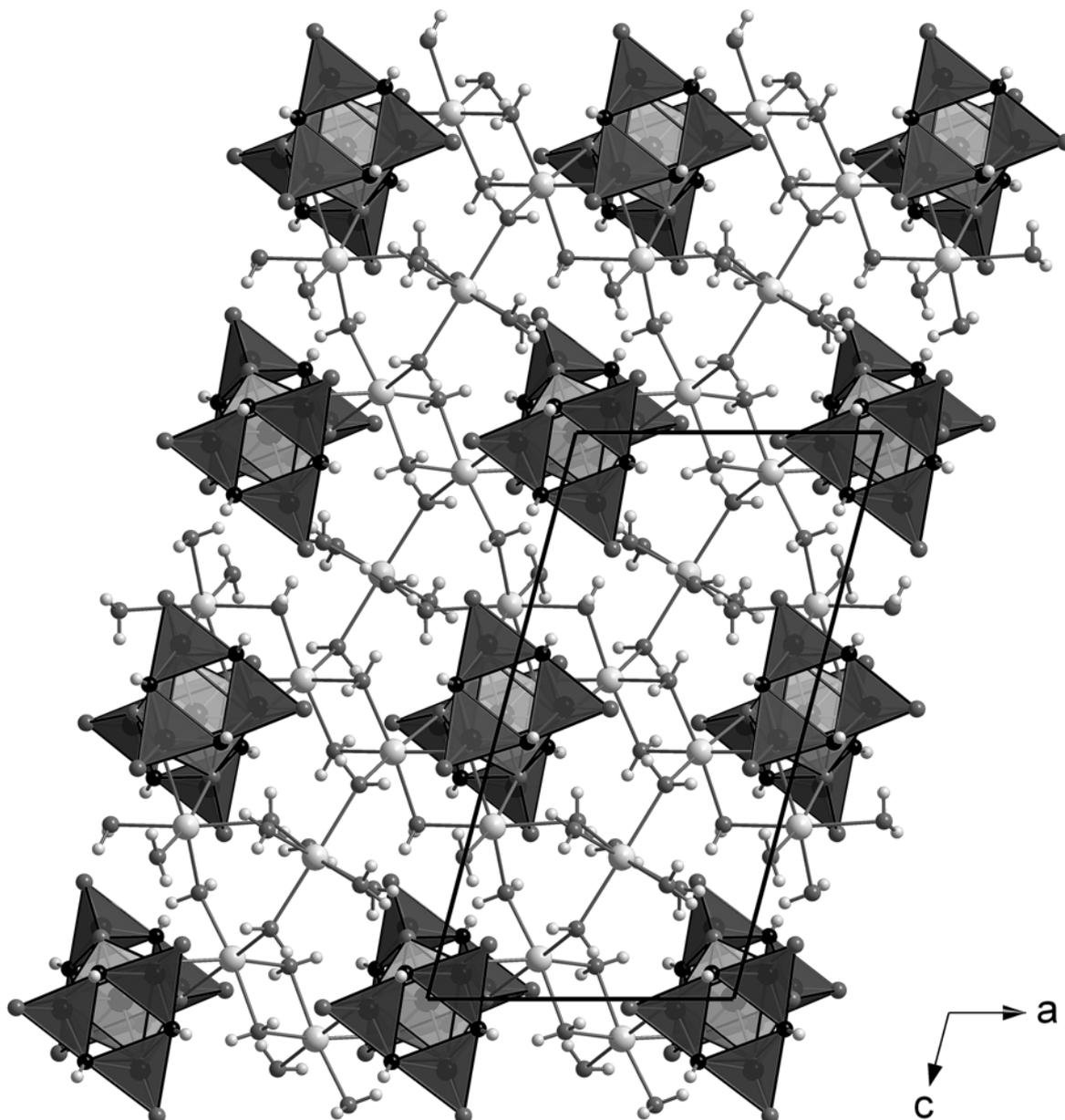


Abb. 3.4-20: Anordnung der komplexen Anionen $\{M[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$ in der Tieftemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{M[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Mg}, \text{Co}$ und Ni (exemplarisch gezeigt anhand der Ni -Verbindung). Die komplexen Anionen sind über die Koordination zu Na^+ und Kristallwassermoleküle zu Schichten in der $(0\ 1\ 0)$ -Ebene verknüpft (Na: hellgrau (groß); N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{MO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[0\ -1\ 0]$; Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der Elementarzelle in Richtung $[0\ 1\ 0]$ gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen wurden weggelassen).

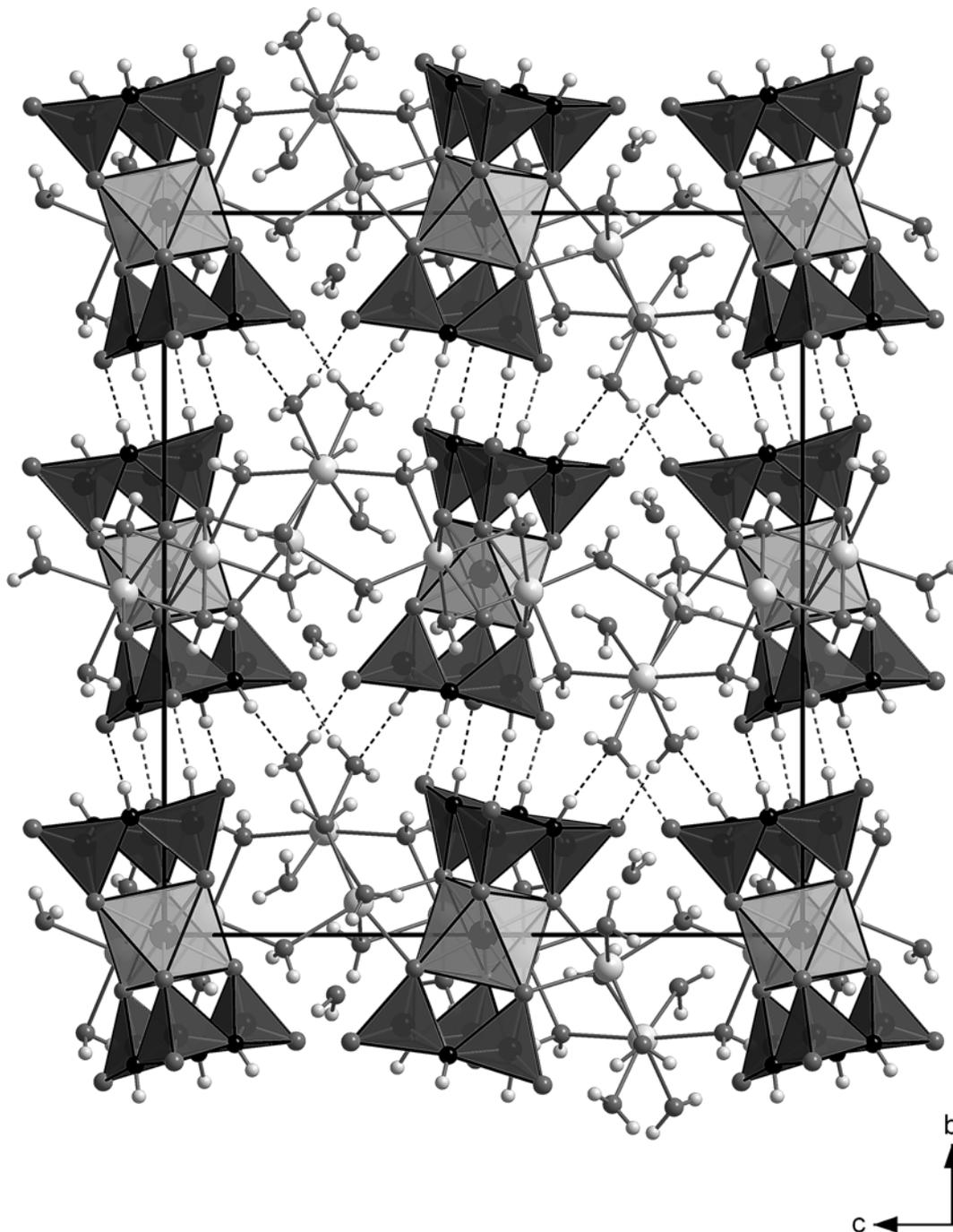


Abb. 3.4-21: Anordnung der aus $\{M[(PO_2NH)_3]_2\}^{4+}$, Na^+ und H_2O -Molekülen gebildeten Schichten in der Tieftemperatur-Modifikation von $Na_4\{M[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ mit $M = Mg, Co$ und Ni (exemplarisch gezeigt anhand der Ni -Verbindung). Entlang $[0\ 1\ 0]$ werden diese Schichten durch starke $N-H \cdots O$ - und $O-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen (unterbrochene Linien) unter Beteiligung der H-Atome der Imido-Gruppen und H19 und H21 zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Na: hellgrau (groß); N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[PO_2N_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[MO_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[1\ 0\ 0]$; Zur besseren Übersicht sind nur die o. g. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Schichten dargestellt, alle weiteren wurden weggelassen).

Tab. 3.4-20: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Mod.) (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|-------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…O10 | 83,8(4) | 291,4(4) | 208,4(4) | 170,8(4) | 103,0 | 189,4(4) | 169,9(4) |
| N2–H2…O19 | 86,2(5) | 296,2(4) | 212,1(4) | 164,9(4) | 103,0 | 195,9(4) | 163,6(4) |
| N3–H3…O8 | 88,4(4) | 283,6(4) | 195,5(4) | 175,7(4) | 103,0 | 180,9(4) | 175,3(4) |
| N4–H4…O4 | 83,1(4) | 284,8(4) | 201,8(4) | 176,7(4) | 103,0 | 182,0(4) | 176,3(4) |
| N5–H5…O20 | 84,1(4) | 294,8(4) | 212,5(4) | 166,1(4) | 103,0 | 194,2(4) | 164,7(4) |
| N6–H6…O2 | 83,0(4) | 287,7(4) | 204,9(4) | 176,3(4) | 103,0 | 184,9(4) | 175,9(4) |
| O13–H7…O4 | 89,5(4) | 286,9(3) | 198,1(3) | 171,3(4) | 93,8 | 193,8(3) | 171,1(4) |
| O13–H8…O2 | 87,8(4) | 289,0(4) | 205,1(4) | 159,6(4) | 93,8 | 199,5(4) | 159,0(4) |
| O14–H9…O4 | 85,7(5) | 288,3(5) | 204,8(5) | 164,6(5) | 93,8 | 196,9(5) | 163,9(5) |
| O14–H10…N3 | 84,9(5) | 312,9(5) | 242,7(5) | 140,5(5) | 93,8 | 235,9(5) | 139,1(5) |
| O15–H11…O12 | 83,9(5) | 308,3(4) | 230,7(4) | 154,0(5) | 93,8 | 221,8(4) | 152,9(5) |
| O15–H12…O5 | 88,2(5) | 319,1(5) | 231,9(5) | 169,8(4) | 93,8 | 226,4(5) | 169,6(4) |
| O16–H13…O10 | 93,1(3) | 282,1(3) | 189,4(3) | 173,5(4) | 93,8 | 188,7(3) | 173,4(4) |
| O16–H14…O8 | 85,8(4) | 284,6(4) | 200,3(4) | 167,1(4) | 93,8 | 192,5(4) | 166,6(4) |
| O17–H15…O10 | 93,1(4) | 280,0(4) | 189,2(4) | 164,4(4) | 93,8 | 188,5(4) | 164,4(4) |
| O17–H16…O24 | 82,1(4) | 293,8(6) | 215,1(6) | 160,7(4) | 93,8 | 204,1(6) | 159,6(4) |
| O18–H17…O6 | 88,4(4) | 315,3(4) | 235,9(4) | 149,7(4) | 93,8 | 231,2(4) | 149,0(4) |
| O18–H18…O21 | 89,6(4) | 278,8(5) | 191,6(5) | 164,0(4) | 93,8 | 187,6(5) | 163,7(4) |
| O19–H19…O12 | 86,2(4) | 275,0(4) | 190,0(4) | 168,0(4) | 93,8 | 182,6(4) | 167,5(4) |
| O19–H20…N4 | 84,1(3) | 308,3(4) | 235,1(4) | 145,7(4) | 93,8 | 227,2(4) | 144,4(4) |
| O20–H21…O6 | 91,9(4) | 273,2(4) | 182,0(4) | 171,0(4) | 93,8 | 180,2(4) | 170,9(4) |
| O20–H22…N1 | 91,7(3) | 309,6(4) | 230,4(4) | 144,3(3) | 93,8 | 228,7(4) | 144,0(3) |
| O21–H23…O5 | 85,0(5) | 283,3(4) | 220,2(4) | 131,0(4) | 93,8 | 214,5(4) | 129,2(4) |
| O21–H24…O23 | 89,5(5) | 318,4(5) | 244,0(5) | 140,8(4) | 93,8 | 240,7(5) | 140,1(4) |
| O22–H25…O24 | 82,7(4) | 295,6(5) | 214,9(5) | 165,3(4) | 93,8 | 204,1(5) | 164,5(4) |
| O22–H26…O9 | 83,1(4) | 303,4(4) | 221,7(4) | 167,8(4) | 93,8 | 211,2(4) | 167,2(4) |
| O23–H27…O8 | 86,9(5) | 285,5(4) | 203,5(4) | 156,9(4) | 93,8 | 197,2(4) | 156,1(4) |
| O23–H28…O2 | 88,7(4) | 284,2(4) | 198,9(4) | 160,9(4) | 93,8 | 194,1(4) | 160,4(4) |
| O24–H29…O6 | 89,2(5) | 286,4(4) | 199,7(4) | 163,7(5) | 93,8 | 195,3(4) | 163,3(5) |
| O24–H30…O12 | 87,5(6) | 278,0(4) | 196,4(4) | 154,6(5) | 93,8 | 190,8(4) | 153,8(5) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.4-21: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$ in C2/c (Hochtemperatur-Mod.) (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|------------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| N14–H14···O410 | 83,2(2) | 289,2(2) | 206,9(2) | 169,9(2) | 103,0 | 187,4(2) | 168,9(2) |
| N25–H25···O190 | 91,9(2) | 298,5(3) | 208,8(3) | 164,7(2) | 103,0 | 198,1(3) | 163,9(2) |
| N36–H36···O28 | 83,9(2) | 286,7(2) | 202,8(2) | 178,4(2) | 103,0 | 183,7(2) | 178,2(2) |
| O136–H713···O410 | 85,7(2) | 286,4(2) | 203,5(2) | 162,7(3) | 93,8 | 195,7(2) | 162,0(3) |
| O136–H814···O28 | 90,0(3) | 287,7(2) | 199,9(3) | 164,8(3) | 93,8 | 196,2(3) | 164,5(3) |
| O147–H916···O24 | 88,6(3) | 326,3(2) | 238,4(2) | 171,7(3) | 93,8 | 233,3(2) | 171,5(3) |
| O147–H105···O410 | 95,4(3) | 283,8(3) | 193,0(3) | 158,3(3) | 93,8 | 194,5(3) | 158,4(3) |
| O158–H117···O612 | 86,3(3) | 313,8(3) | 233,9(3) | 154,1(3) | 93,8 | 227,2(3) | 153,3(3) |
| O158–H128···O212 | 82,7(3) | 311,2(4) | 229,0(4) | 172,6(3) | 93,8 | 218,0(4) | 172,2(3) |
| O190–H191···O612 | 87,4(3) | 274,6(2) | 188,4(2) | 168,2(3) | 93,8 | 182,2(2) | 167,8(3) |
| O190–H202···N14 | 85,4(2) | 312,5(2) | 237,9(2) | 146,2(2) | 93,8 | 230,9(2) | 145,1(2) |
| O23–H278···O28 | 83,2(3) | 285,3(2) | 207,6(2) | 155,4(1) | 93,8 | 198,0(2) | 154,1(1) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Wie bereits erwähnt unterscheiden sich Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation lediglich in der strukturellen Ausordnung eines Teils der Na^+ -Ionen und Kristallwassermoleküle. In beiden Modifikationen werden die Na^+ -Ionen jeweils verzerrt oktaedrisch von vier Kristallwassermolekülen und zwei Trimetaphosphimat-Ionen als einzähnige Liganden (Na1 und Na2 bzw. Na12, und Na4) oder von sechs Kristallwassermolekülen (Na3) über O-Atome koordiniert. Die verzerrten NaO_6 -Oktaeder sind innerhalb der Schichten in der (0 1 0)-Ebene über gemeinsame Kanten und Ecken miteinander und ausschließlich über gemeinsamen Kanten mit den komplexen Anionen verknüpft (Abb. 3.4-20).

Während in der Tieftemperatur-Modifikation alle Na^+ -Ionen geordnet vorliegen, ist die Position von Na4 in der Hochtemperatur-Modifikation nur zur Hälfte statistisch besetzt (siehe Abb. 3.4-22; exemplarisch gezeigt anhand der Hochtemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Abb. 3.4-23 zeigt repräsentative Ausschnitte der Schichten in der Hoch- und der Tieftemperatur-Modifikation im direkten Vergleich. Die Zentren der imaginär flächenverknüpften Oktaederdoppel, welche die komplexen Anionen verbrücken, sind in der Tieftemperatur-Modifikation alternierend geordnet mit Na^+ besetzt (Abb. 3.4-23, oben). In der Hochtemperatur-Modifikation sind diese Positionen dagegen statistisch halb besetzt, wobei jedes Oktaederdoppel insgesamt ein Na^+ enthält (Abb. 3.4-23, unten). Zwei Kristallwassermoleküle in der Umgebung dieser Positionen werden von dieser Fehlordnung merklich beeinflusst, was zu erhöhten Werten der Auslenkungsparameter der entsprechenden O-Atome (O24 und O212) in der Hochtemperatur-Modifikation führt.

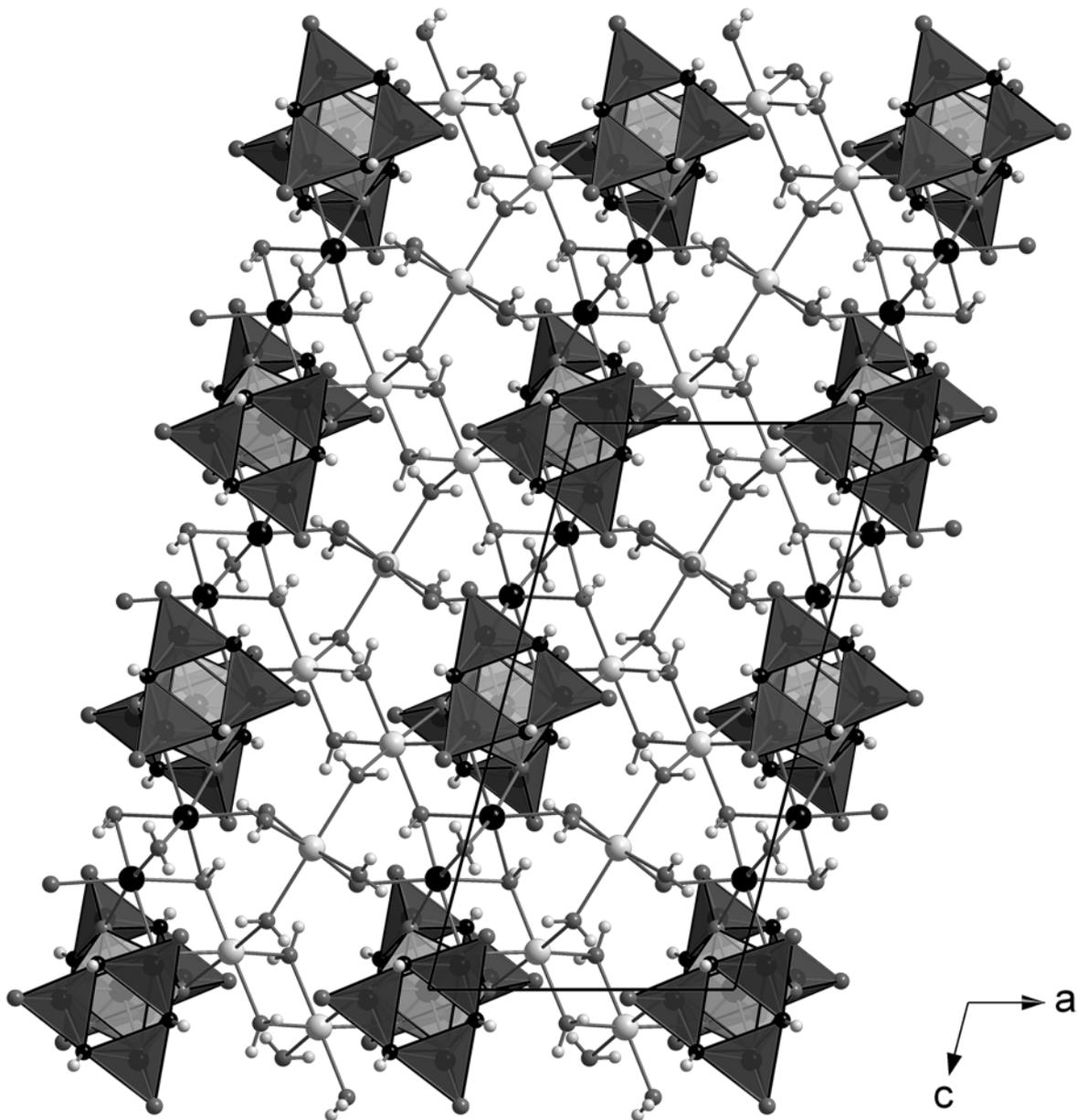


Abb. 3.4-22: Anordnung der komplexen Anionen $\{M[(PO_2NH)_3]_2\}^{4-}$ in der Hochtemperatur-Modifikation von $Na_4\{M[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ mit $M = Mg, Co$ und Ni bzw. in $Na_4\{Zn[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ (exemplarisch gezeigt anhand der Ni -Verbindung). Abgesehen von der Verknüpfung über die Koordination zu Na_4 , dessen Position statistisch nur zur Hälfte besetzt ist, sind die komplexen Anionen auf die selbe Weise wie in der Tieftemperatur-Modifikation über Na^+ und Kristallwassermoleküle zu Schichten in der $(0\ 1\ 0)$ -Ebene verknüpft (Na_{12} und Na_3 : hellgrau (groß); Na_4 : schwarz (groß); N : schwarz (klein); O : dunkelgrau; H : hellgrau (klein); $[PO_2N_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[MO_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[0\ -1\ 0]$; Zur besseren Übersicht ist nur die Hälfte der Elementarzelle in Richtung $[0\ 1\ 0]$ gezeigt, Wasserstoffbrückenbindungen wurden weggelassen).

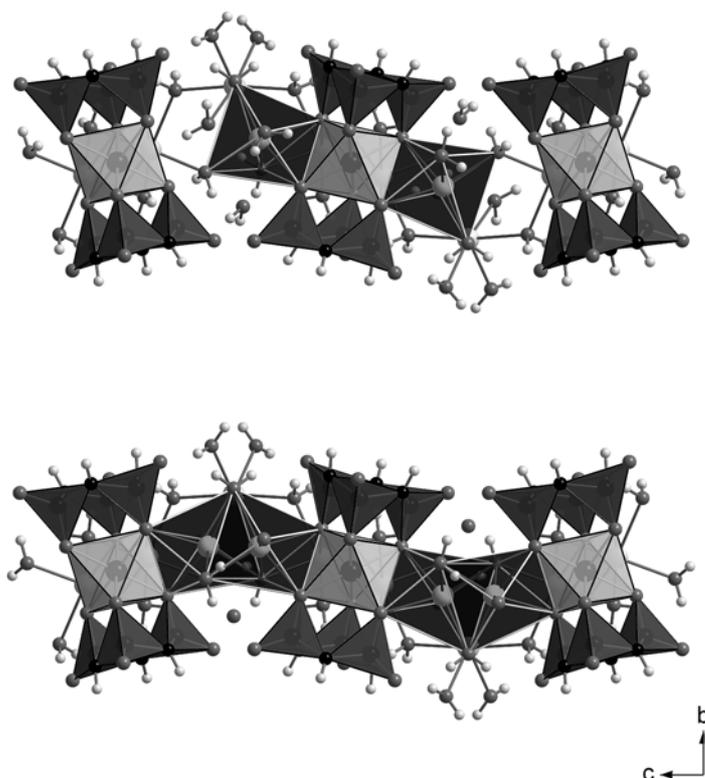


Abb. 3.4-23: Direkter Vergleich repräsentativer Ausschnitte der Schichten in der Tieftemperatur-Modifikation (oben) und der Hochtemperatur-Modifikation (unten) von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ und Ni bzw. in $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (unten) (exemplarisch gezeigt anhand der Ni-Verbindung). Die Zentren der imaginär flächenverknüpften Oktaederdoppel (schwarz markiert), welche die komplexen Anionen verbrücken, sind in der Tieftemperatur-Modifikation alternierend geordnet mit Na^+ besetzt (oben). In der Hochtemperatur-Modifikation sind diese Positionen dagegen statistisch halb besetzt, wobei jedes Oktaederdoppel insgesamt ein Na^+ enthält (unten) (Na: hellgrau (groß); N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{MO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[0 -1 0]$).

In Tab. 3.4-27, Tab. 3.4-28 und Tab. 3.4-29 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ und Ni (Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation) bzw. in $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aufgeführt. Die Na–O-Abstände streuen zwischen 223 und 260 pm und verhalten sich damit ähnlich wie in anderen Trimetaphosphimaten, die Na^+ enthalten^[45,178] (Summe der Ionenradien: 237 pm).^[190,191] Die M–O-Abstände variieren nur wenig (Mg–O: 205 – 210 pm; Co–O: 206 – 213 pm; Ni–O: 205 – 209 pm; Zn–O: 208 – 211 pm) und weichen jeweils gering von den Summen der Ionenradien ab (Mg–O: 207 pm; Co–O: 210 pm; Ni–O: 204 pm; Zn–O: 209 pm).^[190,191] Auch die P–O- und die P–N-Bindungslängen liegen in engen Bereichen (149 – 151 pm bzw. 167 – 170 pm) und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Anders als erwartet,^[178] aber genau wie in $\text{Na}_4\{\text{Cu}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[187,70] sind die mittleren Bindungslängen zwischen den

P-Atomen und denjenigen O-Atomen, die an das Metall koordinieren (Mg: 150,8 pm; Co, Ni, Zn: 150,9 pm) nur etwa 1,5 pm länger als die mittleren Bindungslängen zwischen den P-Atomen und den O-Atomen, die an Na⁺ oder H₂O-Moleküle koordinieren (Mg: 149,7 pm; Co: 149,3 pm; Ni: 149,4 pm; Zn: 149,5 pm). Auch die Winkel in den PO₂N₂-Tetraedern der Phosphimat-Ringe variieren nur wenig in ihren jeweiligen Bereichen (P–N–P: 117 – 119°; N–P–N: 105 – 106°; O–P–O: 116 – 118°; O–P–N: 105 – 111°) und entsprechen damit den gefundenen Werten in bisher strukturell charakterisierten Trimetaphosphimaten.^[42,45]

Tab. 3.4-27: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) in Na₄{M[(PO₂NH)₃]₂·12H₂O mit M = Mg, Co, Ni in P2_{1/n} (Tiefemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern).

| Abstand | M = Mg | M = Co | M = Ni |
|---------|---------------------|---------------------|---------------------|
| M1–O | 205,4(2) – 208,4(2) | 207,0(2) – 210,8(2) | 205,4(3) – 207,5(2) |
| M2–O | 205,0(2) – 210,3(2) | 205,9(2) – 212,6(2) | 204,9(2) – 208,9(2) |
| Na1–O | 234,4(2) – 259,6(2) | 232,5(3) – 257,7(2) | 231,0(4) – 254,1(3) |
| Na2–O | 234,9(2) – 250,2(2) | 234,5(2) – 251,0(2) | 235,0(3) – 250,9(3) |
| Na3–O | 234,2(2) – 248,5(2) | 233,8(2) – 247,6(2) | 234,4(3) – 248,3(3) |
| Na4–O | 232,9(2) – 248,8(2) | 232,1(3) – 248,0(2) | 231,3(3) – 247,7(3) |
| P1–N1 | 169,7(2) | 169,1(2) | 169,0(3) |
| P1–N3 | 168,7(2) | 167,8(2) | 167,9(3) |
| P2–N1 | 169,8(2) | 169,0(2) | 169,4(3) |
| P2–N2 | 168,7(2) | 168,4(2) | 168,2(3) |
| P3–N2 | 169,0(2) | 168,4(2) | 168,5(3) |
| P3–N3 | 168,5(2) | 168,6(2) | 168,4(3) |
| P4–N4 | 169,2(2) | 168,9(2) | 168,6(3) |
| P4–N6 | 167,3(2) | 166,5(2) | 166,9(3) |
| P5–N4 | 169,4(2) | 168,7(2) | 168,8(3) |
| P5–N5 | 168,2(2) | 168,1(2) | 167,9(3) |
| P6–N5 | 168,9(2) | 167,7(2) | 168,1(3) |
| P6–N6 | 168,3(2) | 168,0(2) | 168,3(3) |
| P1–O1 | 150,6(2) | 150,4(2) | 151,0(3) |
| P1–O2 | 150,1(2) | 149,4(2) | 149,5(3) |
| P2–O3 | 150,5(2) | 150,6(2) | 150,6(3) |
| P2–O4 | 150,0(2) | 149,5(2) | 149,8(3) |
| P3–O5 | 150,8(2) | 150,9(2) | 150,9(3) |
| P3–O6 | 149,5(2) | 149,1(2) | 149,3(3) |
| P4–O7 | 151,3(2) | 151,1(2) | 151,3(3) |
| P4–O8 | 149,9(2) | 149,5(2) | 149,4(3) |
| P5–O9 | 151,0(2) | 151,2(2) | 151,1(3) |
| P5–O10 | 150,1(2) | 149,6(2) | 149,5(3) |
| P6–O11 | 150,7(2) | 150,6(2) | 150,6(3) |
| P6–O12 | 149,7(2) | 148,9(2) | 149,2(3) |

Tab. 3.4-28: Ausgewählte Winkel (in °) in $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern).

| Winkel | M = Mg | M = Co | M = Ni |
|------------|--|---|--|
| O–M1–O | 88,12(5) – 91,88(5), 180 | 88,85(8) – 91,15(8), 180 | 89,43(10) – 90,57(10), 180 |
| O–M2–O | 86,97(5) – 93,03(5), 180 | 87,18(7) – 92,82(7), 180 | 88,08(9) – 91,92(9), 180 |
| O–Na1–O | 71,30(5) – 110,54(6), 155,55(6) – 173,27(7) | 72,23(7) – 110,75(10), 156,23(10) – 172,27(11) | 71,69(10) – 108,89(14), 157,29(14) – 173,67(15) |
| O–Na2–O | 76,91(5) – 108,49(6), 160,75(6) – 174,66(6) | 78,74(7) – 108,63(8), 161,36(8) – 174,32(9) | 76,40(9) – 108,18(11), 160,64(11) – 174,75(12) |
| O–Na3–O | 82,25(5) – 99,80(6), 167,27(6) – 173,71(6) | 82,31(8) – 99,91(9), 166,98(10) – 173,67(9) | 82,02(11) – 99,51(14), 168,09(14) – 173,26(13) |
| O–Na4–O | 73,91(5) – 108,57(6), 158,26(6) – 164,56(6) | 73,75(7) – 108,15(9), 158,06(9) – 164,69(9) | 73,40(10) – 107,14(13), 158,48(13) – 164,08(12) |
| P1–N1–P2 | 117,54(9) | 118,15(13) | 117,72(17) |
| P2–N2–P3 | 118,36(9) | 118,69(14) | 118,62(18) |
| P1–N3–P3 | 118,20(8) | 118,79(13) | 118,60(18) |
| P4–N4–P5 | 117,30(9) | 117,66(13) | 117,54(17) |
| P5–N5–P6 | 118,08(9) | 118,60(14) | 118,49(18) |
| P4–N6–P6 | 118,67(9) | 119,26(13) | 118,77(18) |
| N1–P1–N3 | 106,31(8) | 106,14(11) | 106,27(15) |
| N1–P2–N2 | 104,62(7) | 104,69(11) | 104,93(15) |
| N2–P3–N3 | 106,19(8) | 106,19(12) | 106,13(15) |
| N4–P4–N6 | 106,31(8) | 106,27(11) | 106,44(15) |
| N4–P5–N5 | 105,99(7) | 106,16(11) | 106,07(15) |
| N5–P6–N6 | 106,20(8) | 106,18(12) | 106,14(15) |
| O1–P1–O2 | 117,20(8) | 116,90(11) | 116,92(15) |
| O3–P2–O4 | 116,49(7) | 116,09(11) | 116,47(15) |
| O5–P3–O6 | 117,96(7) | 117,41(11) | 117,33(15) |
| O7–P4–O8 | 116,77(8) | 116,34(11) | 116,54(14) |
| O9–P5–O10 | 117,41(7) | 117,07(11) | 117,06(15) |
| O11–P6–O12 | 118,00(7) | 117,35(11) | 117,58(15) |
| O–P–N | 105,37(8) – 110,67(8) | 105,59(12) – 110,59(12) | 105,66(15) – 110,70(15) |

Tab. 3.4-29: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{Na}_4[\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg, Co, Ni, Zn}$ in C2/c (Mg, Co, Ni: Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern).

| Abstand / Winkel | M = Mg | M = Co | M = Ni | M = Zn |
|------------------|--|--|--|--|
| M–O | 206,9(2) – 208,2(2) | 208,1(2) – 211,5(2) | 206,3(2) – 208,3(2) | 208,3(2) – 210,9(2) |
| Na12–O | 235,7(3) – 251,7(3) | 233,0(3) – 251,4(3) | 235,0(2) – 253,1(2) | 233,5(3) – 251,0(3) |
| Na3–O | 234,2(3) – 252,0(2) | 233,2(4) – 249,5(2) | 233,3(2) – 252,3(2) | 232,7(4) – 249,6(3) |
| Na4–O | 227,7(3) – 245,2(3) | 223,3(6) – 241,0(4) | 228,1(3) – 242,9(2) | 228,6(4) – 242,3(3) |
| P14–N14 | 168,5(2) | 168,7(3) | 168,7(2) | 168,8(3) |
| P14–N36 | 167,8(2) | 167,5(3) | 167,4(2) | 167,5(3) |
| P25–N14 | 168,9(2) | 169,1(3) | 168,9(2) | 169,1(3) |
| P25–N25 | 167,9(2) | 168,1(3) | 168,2(2) | 168,3(3) |
| P36–N25 | 168,8(2) | 168,4(3) | 168,5(2) | 168,2(3) |
| P36–N36 | 167,8(2) | 167,9(3) | 168,0(2) | 167,9(3) |
| P14–O17 | 150,7(2) | 151,0(2) | 151,0(2) | 150,9(2) |
| P14–O28 | 149,3(2) | 149,5(2) | 149,3(2) | 149,5(2) |
| P25–O39 | 150,8(2) | 151,1(2) | 150,9(2) | 150,8(2) |
| P25–O410 | 149,4(2) | 149,4(2) | 149,5(2) | 149,7(2) |
| P36–O511 | 150,6(2) | 150,8(2) | 150,8(2) | 150,9(2) |
| P36–O612 | 149,0(2) | 149,2(2) | 149,1(2) | 149,2(2) |
| O–M–O | 88,35(7) – 91,65(7), 180 | 88,59(8) – 91,41(8), 180 | 89,45(9) – 90,55(5), 180 | 88,81(8) – 91,19(8), 180 |
| O–Na12–O | 74,11(7) – 109,18(9), 158,86(9) – 177,54(11) | 75,67(8) – 109,36(10), 159,66(10) – 177,62(12) | 74,12(5) – 108,49(7), 159,29(7) – 178,33(9) | 75,29(8) – 109,91(10), 159,17(10) – 177,54(12) |
| O–Na3–O | 82,50(12) – 93,73(9), 172,42(10) – 173,66(14) | 83,60(13) – 96,8(3), 172,68(13) – 173,36(15) | 82,57(9) – 93,39(9), 172,31(8) – 174,14(11) | 83,72(13) – 94,6(3), 173,05(12) – 173,74(15) |
| O–Na4–O | 73,00(13) – 105,19(14), 156,03(17) – 164,72(13) | 75,86(15) – 103,28(16), 158,92(19) – 165,12(13) | 72,68(10) – 104,87(11), 156,73(13) – 164,58(11) | 74,07(15) – 104,22(16), 156,89(18) – 165,30(13) |
| P14–N14–P25 | 117,94(12) | 118,15(15) | 117,86(9) | 118,02(15) |
| P25–N25–P36 | 118,27(13) | 118,74(15) | 118,52(9) | 118,65(15) |
| P14–N36–P36 | 118,68(13) | 119,04(15) | 118,98(9) | 119,07(15) |
| N14–P14–N36 | 106,19(11) | 106,24(13) | 106,31(8) | 106,26(13) |
| N14–P25–N25 | 105,57(11) | 105,50(13) | 105,67(8) | 105,55(12) |
| N25–P36–N36 | 106,24(11) | 106,39(13) | 106,09(8) | 106,26(13) |
| O17–P14–O28 | 117,36(11) | 116,49(13) | 116,81(8) | 116,73(13) |
| O39–P25–O410 | 117,09(11) | 116,66(13) | 116,87(8) | 116,50(13) |
| O511–P36–O612 | 117,90(11) | 117,37(13) | 117,39(8) | 117,32(13) |
| O–P–N | 105,33(11) – 110,33(12) | 105,46(13) – 110,49(14) | 105,64(8) – 110,29(9) | 105,68(13) – 110,34(13) |

3.4.2 $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$

Kaliumtetrakis(trimetaphosphimato)trocuprat-Hexahydrat $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ wurde in der Literatur bisher noch nicht erwähnt.

Synthese

$K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ ließ sich durch Vereinigung wässriger 0,05 M Lösungen von $K_3(PO_2NH)_3$ (54,6 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) und $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (36,2 mg, 0,15 mmol in 3 ml H_2O) darstellen. Aus der Lösung schieden sich bei RT nach einigen Tagen kleine transparente, hellblaue Kristalle von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ auf nierigen, hellblauen Konglomeraten eines weiteren, bislang unbekanntes Kaliumtrimetaphosphimatocuprates ab (Abb. 3.4-24, Anhang unter 9.14). Die Kristallisation war erst abgeschlossen, als nach mehreren Tagen der größte Teil des Wassers verdunstet war. Die Kristalle wurden über einem Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser und Ethanol gewaschen.

$K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und an Luft stabil. Die Verbindung wurde ausnahmslos im Gemenge mit dem o. g. Nebenprodukt erhalten. Die vollständige Separierung gelang nicht, da beide Phasen zumeist stark miteinander verwachsen vorlagen. Eine bevorzugte Bildung von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ gegenüber dem Nebenprodukt konnte durch Variation des Eduktverhältnisses, der Startkonzentration oder der Kristallisationsbedingungen nicht erreicht werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-Spektroskopie, rasterelektronenmikroskopischen Methoden sowie Einkristall- und Pulver-Röntgenbeugung.

IR-spektroskopische Untersuchung und energiedispersive Röntgenmikroanalysen

Da keine vollständige Abtrennung des Nebenproduktes von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ gelang, wurde ein IR-Spektrum des Gemenges aufgenommen (siehe Abb. 3.4-25 im Anhang unter 9.14). Durch Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden,^[45] konnten alle beobachteten Banden den typischen Schwingungen von Trimetaphosphimaten zugeordnet (Tab. 3.4-30, Anhang, 9.14) und somit beide Phasen als Trimetaphosphimate identifiziert werden. In EDX-Analysen konnte die Anwesenheit der Elemente K, Cu, P, O und N im Gesamtprodukt bestätigt werden. Das mittlere molare Verhältnis der schweren Elemente Cu : K : P im Produktgemenge wurde semiquantitativ zu 1 : 1,3 : 4 bestimmt.

Röntgenographische Untersuchungen

$K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ wurde mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Kristallstruktur konnte anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 3.4-31 zusammengefasst.

Tab. 3.4-31: Kristallographische Daten von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ bei $T = 200$ K.

| | | |
|---|---|---------------------|
| Formel | $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ | |
| Molmasse / $g\ mol^{-1}$ | 1469,17 | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) | |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 849,8(2)$ | $\alpha = 86,72(3)$ |
| | $b = 955,2(2)$ | $\beta = 75,09(3)$ |
| | $c = 1322,2(3)$ | $\gamma = 70,95(3)$ |
| Zellvolumen / $10^6\ pm^3$ | 979,9(3) | |
| Formeleinheiten / Zelle | 1 | |
| röntgenographische Dichte / $g\ cm^{-3}$ | 2,490 | |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 28,56 | |
| F (000) | 729 | |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,05 \times 0,04 \times 0,03$ | |
| Einkristalldiffraktometer | Bruker Kappa CCD | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 200(2) | |
| Messbereich / ° | $3,19 \leq \theta \leq 27,50$ | |
| h, k, l | $-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 17$ | |
| Anzahl gemessener Reflexe | 8568 ($R_\sigma = 0,0979$) | |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 4480 ($R_{int} = 0,0655$) | |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 2866 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] | |
| max. / min. Transmission | 0,9854 / 0,7765 | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 286 | |
| GOF | 1,048 | |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0660;$ | $wR_2 = 0,1684$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,1152;$ | $wR_2 = 0,1930$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,1061 P)^2 + 0,5720 P$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | |
| max. / min. Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$ | 4,391 / -1,049 | |

Da für die Einkristall-Messung lediglich ein sehr kleiner Kristall zur Verfügung stand und nur ein Datensatz mit einem geringen Peak / Untergrund-Verhältnis erhalten wurde, konnten die H-Atome auf der Basis dieser Daten nicht lokalisiert werden. Die höchste Restelektronendichte befand sich in der Nähe der Cu₂-Position auf einer speziellen kristallographischen Lage und wies keine strukturell sinnvolle Umgebung auf. Daher wurde sie auf Abbrucheffekte bei der Fourier-Summation zurückgeführt. Das Auftreten zusätzlicher Symmetrieelemente konnte mit Hilfe des Programms ADDSYM, einem Unterprogramm von PLATON,^[105] ausgeschlossen werden. Die Vorgehensweise bei der Strukturanalyse sowie Atomparameter und Auslenkungsparameter (Tab. 3.4-32 und 3.4-33) sind im Anhang unter 9.15 aufgeführt.

In Abb. 3.4-26 ist das bei RT gemessene Pulverdiffraktogramm von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ (Cu-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm) dem aus Einkristalldaten (T = 200 K) simulierten Diffraktogramm gegenübergestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit und der durch den Temperaturunterschied hervorgerufenen systematischen Verschiebung stimmen beide Diffraktogramme überein. Aufgrund der vorhandenen Beimengung des Nebenproduktes in der Probe (größte Reflexe in Abb. 3.4-26 mit Sternen (*) markiert) wurde auf eine Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms verzichtet.

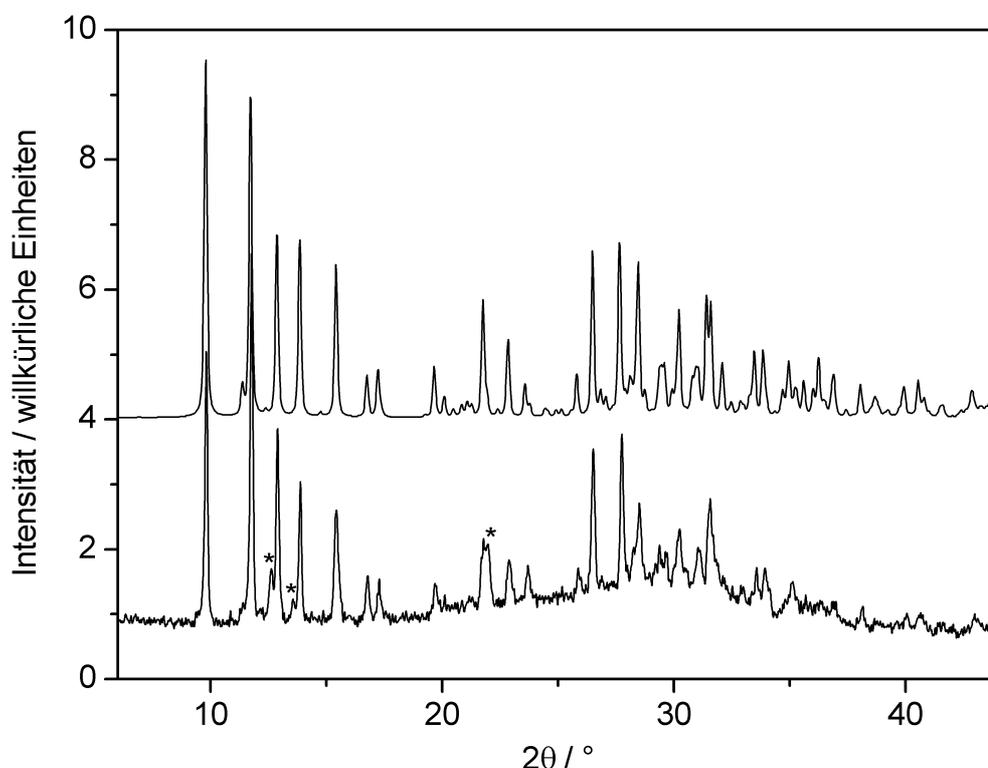


Abb. 3.4-26: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ (T = 293 bzw. 200 K; Cu-K α_1 -Strahlung). Die größten beobachteten Reflexe des Nebenproduktes sind mit Sternen (*) markiert.

Strukturbeschreibung und -diskussion

$K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ ist im Kristall aus K^+ , Cu^{2+} , $(PO_2NH)_3^{3-}$ und H_2O -Molekülen aufgebaut (Abb. 3.4-27). Die P_3N_3 -Ringe in den beiden kristallographisch unabhängigen Trimetaphosphimat-Ionen liegen offensichtlich annähernd in einer Sesselkonformation vor. Anhand der Torsionswinkel^[130,131], der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133], die über das Programm PARST97^[102] ermittelt wurden, konnte jeweils die Abweichung von der idealen Sesselkonformation genau quantifiziert werden (siehe Kap. 2.3.10). Der Vergleich mit den entsprechenden Werten der idealen Konformation ergibt, dass einer der beiden P_3N_3 -Ringe in $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ eine leicht verzerrte Sesselkonformation annimmt (Ring P1–N5–P5–N6–P2–N4), der andere Ring eine starke Verzerrung aufweist (Ring P3–N1–P6–N2–P4–N3). Der Betrag der Torsionswinkel (Abb. 3.4-28) variiert zwischen $48,0(5)$ und $55,2(5)^\circ$ bzw. zwischen $41,2(6)$ und $55,0(5)^\circ$ (alternierende Vorzeichen), und die DAP-Werte für die Spiegelebenen und die zweizähligen Achsen (Abb. 3.4-28) liegen zwischen $0,002(2)$ und $0,028(3)$ bzw. zwischen $0,016(2)$ und $0,059(3)$. Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,048(5)$, $q_3 = 0,568(5)$, $Q_T = 0,570(5)$, $\theta = 4,9(5)^\circ$, $\phi = 64(6)^\circ$ (Ring P1–N5–P5–N6–P2–N4) bzw. $q_2 = 0,096(5)$, $q_3 = 0,522(5)$, $Q_T = 0,531(5)$, $\theta = 10,4(6)^\circ$, $\phi = 76(3)^\circ$ (Ring P3–N1–P6–N2–P4–N3)) weisen ebenfalls auf die leicht bzw. stark verzerrte Sesselkonformation hin. Die Puckering-Amplituden q_2 in Verbindung mit den zugehörigen Phasenwinkeln ϕ zeigen, dass im Vergleich zu den bisher in dieser Arbeit diskutierten Phosphimat-Ionen, welche eine Sesselkonformation annehmen, in den beiden Ringen ein erheblicher Anteil an einer beigemischten Bootkonformation (Ring P1–N5–P5–N6–P2–N4) bzw. an einer Mischung von Boot- und Twistkonformation (etwa 1 : 1) (Ring P3–N1–P6–N2–P4–N3) vorliegt.

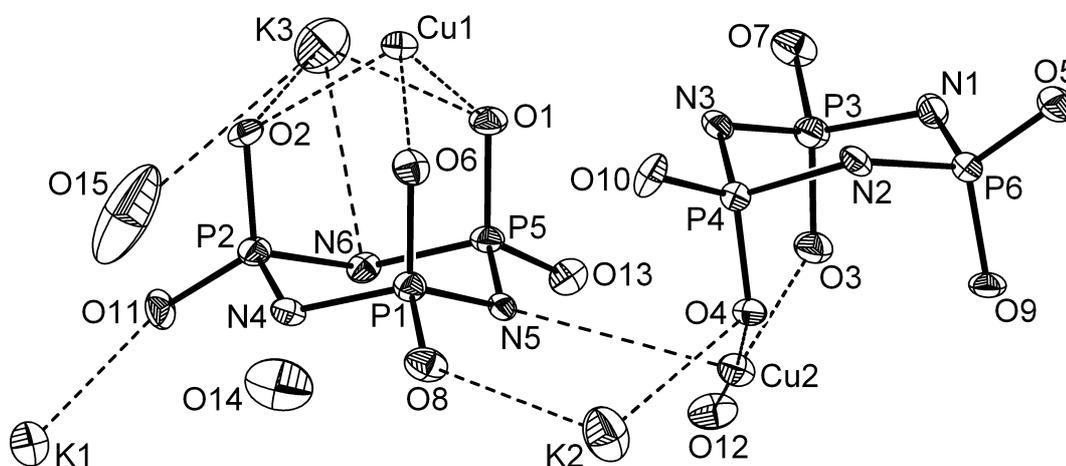


Abb. 3.4-27: Kristallstruktur von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ ($T = 200$ K), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

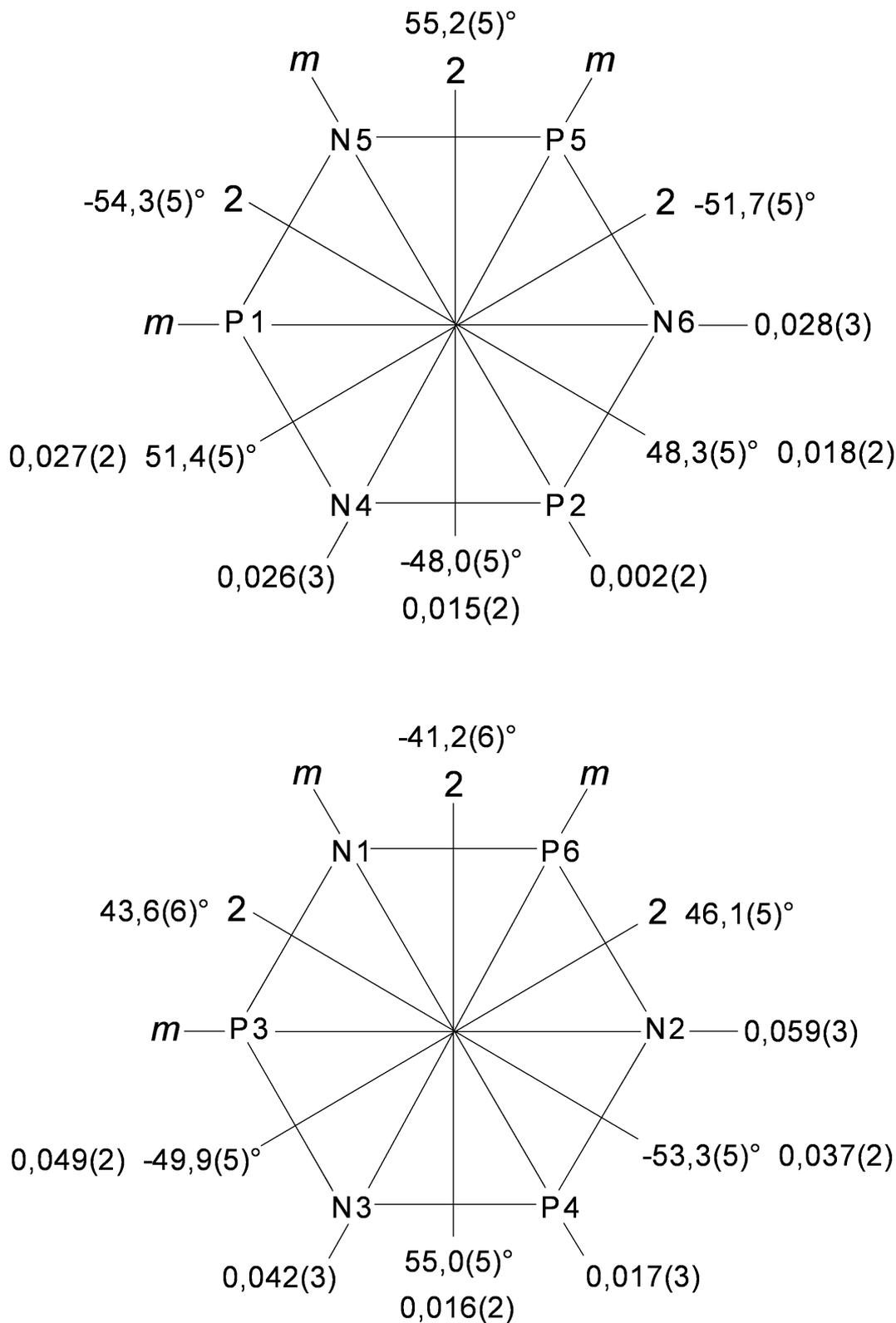


Abb. 3.4-28: Symmetrie der beiden kristallographisch unabhängigen $(\text{PO}_2\text{NH})_3^-$ -Ringe in $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($T = 200 \text{ K}$). Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

In $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ fungieren die $(PO_2NH)_3^{3-}$ -Ionen als ein-, zwei- und dreizählige Liganden sowohl von Cu^{2+} als auch von K^+ . In beiden Fällen sind N-Atome an der Koordination beteiligt. Wie in $Na_4\{M[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ ($M = Mg, Co, Ni, Zn$) (siehe Kap. 3.4.1) bilden sich isolierte komplexe Anionen, wobei jeweils zwei $(PO_2NH)_3^{3-}$ -Ionen als dreizählige Liganden an ein Cu^{2+} koordinieren. Zusätzlich zu diesen einkernigen $\{Cu[(PO_2NH)_3]_2\}^4-$ -Ionen liegen in $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ auch zweikernige komplexe Anionen der Zusammensetzung $\{Cu_2[(PO_2NH)_3]_2 \cdot 2H_2O\}^{2-}$ vor, in denen zwei $(PO_2NH)_3^{3-}$ -Ionen jeweils als ein- und zweizählige Liganden an zwei Cu^{2+} -Ionen koordinieren (Abb. 3.4-29). Derartige Bausteine wurden bislang in keinem Trimetaphosphimatometallat beobachtet. In den $\{Cu[(PO_2NH)_3]_2\}^4-$ -Ionen befindet sich das Übergangsmetall auf einem Inversionszentrum und ist nur leicht verzerrt oktaedrisch von den sechs O-Atomen der Phosphimat-Ionen umgeben. In den $\{Cu_2[(PO_2NH)_3]_2 \cdot 2H_2O\}^{2-}$ -Ionen liegen die beiden Cu^{2+} jeweils im Zentrum der Grundfläche einer quadratischen Pyramide aus vier O-Atomen der $(PO_2NH)_3^{3-}$ -Ionen und einem Kristallwassermolekül. Etwas weiter entfernte N-Atome von benachbarten $\{Cu[(PO_2NH)_3]_2\}^4-$ -Ionen (Abstand $Cu \cdots N$: 302 pm) vervollständigen die Koordinationssphären der Metall-Zentren (Koordinationszahl $5 + 1$). Über diese schwache koordinative Wechselwirkung und mittels zusätzlicher Koordination über K^+ -Ionen werden die beiden verschiedenen komplexen Anionen im Kristall alternierend zu Strängen entlang $[1\ 0\ -1]$ verknüpft (Abb. 3.4-29). Über Koordination zu weiteren, dazwischen liegenden K^+ werden diese Stränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Abb. 3.4-30).

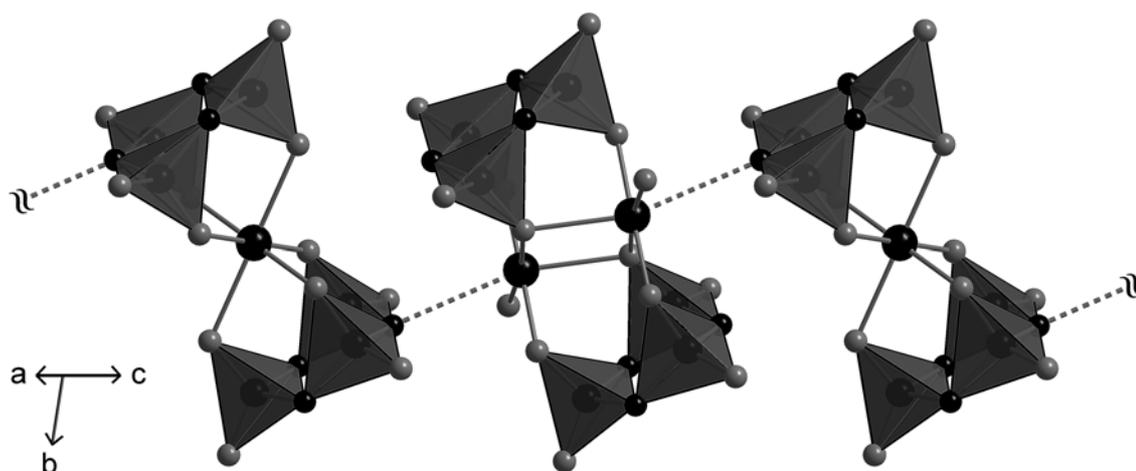


Abb. 3.4-29: Anordnung der $(PO_2NH)_3^{3-}$ - und der Cu^{2+} -Ionen in $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$. Es liegen isolierte komplexe Anionen der Zusammensetzungen $\{Cu[(PO_2NH)_3]_2\}^4-$ und $\{Cu_2[(PO_2NH)_3]_2 \cdot 2H_2O\}^{2-}$ vor, die sich über schwache $Cu \cdots N$ -Wechselwirkungen (unterbrochene Linien) und Koordination zu K^+ -Ionen (der Übersicht halber weggelassen) alternierend zu Strängen entlang $[1\ 0\ -1]$ formieren (Cu: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; $[PO_2N_2]$: dunkelgraue Polyeder; Blick senkrecht auf die Ebene, die durch b^* und $[1\ 0\ -1]$ aufgespannt wird).

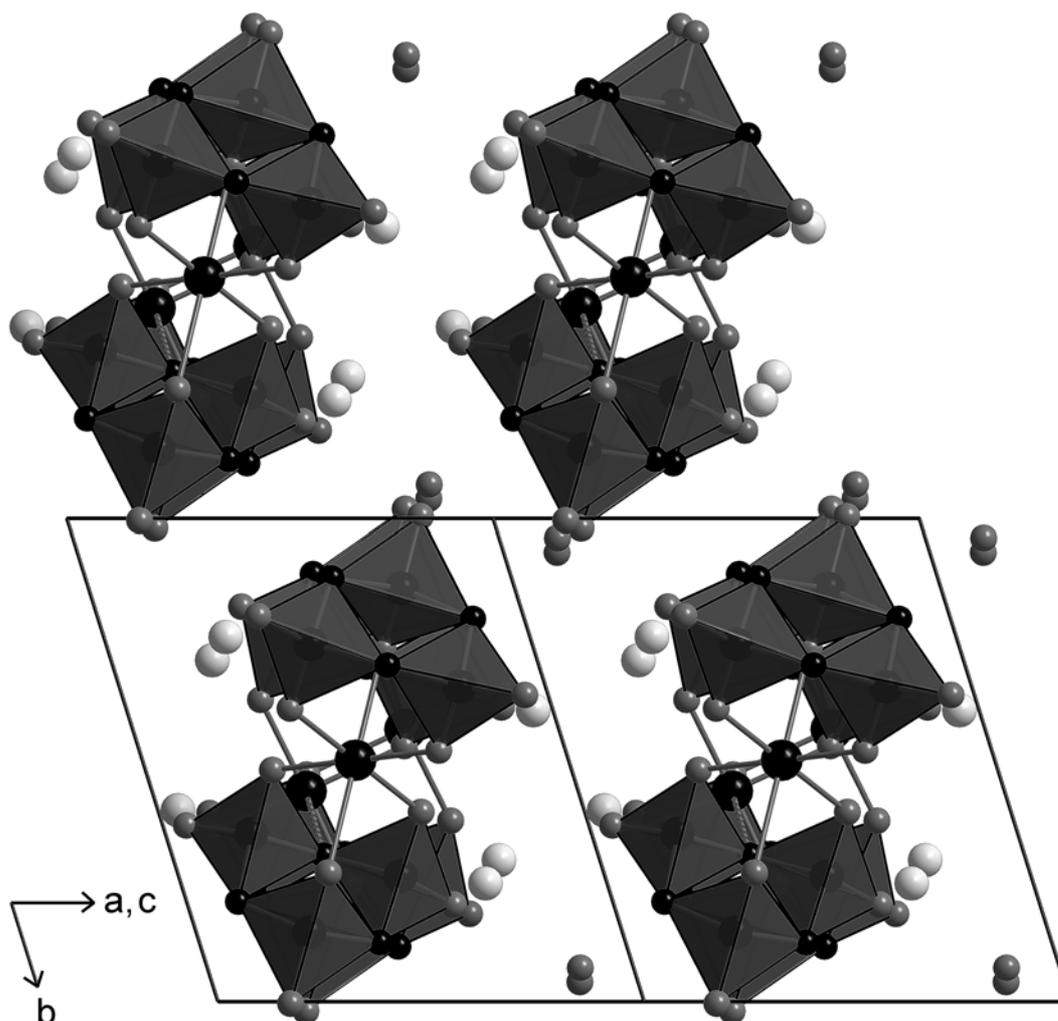


Abb. 3.4-30: Anordnung der entlang $[1\ 0\ -1]$ verlaufenden Stränge aus $\{\text{Cu}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$ - und $\{\text{Cu}_2[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$ -Ionen in $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Stränge werden untereinander über die Koordination zu K^+ -Ionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden (Cu: schwarz (groß); K: hellgrau; N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; Blick entlang $[-1\ 0\ 1]$).

Die K^+ -Ionen besetzen drei kristallographisch unterschiedliche Positionen in der Struktur. Innerhalb einer Koordinationssphäre von 3,3 Å sind sie sieben- bis zehnfach von O- und N-Atomen der Phosphimat-Ionen und Kristallwassermolekülen umgeben, wobei ein- bzw. drei der O-Atome in den Umgebungen von K2 und K3 etwas weiter entfernt sind (Koordinationszahlen 6 + 1 bzw. 7 + 3). Analog zu $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (siehe Kap. 3.2.2) werden die Kaliumatome K1 und K3 in $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jeweils auch von einem $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ion als dreizähligen Ligand unter Beteiligung eines N-Atoms koordiniert. Eine Koordination über Stickstoff wurde bei Trimetaphosphimaten bislang nur bei den Erdalkali-Verbindungen in dieser Arbeit (Kap. 3.2.1 und 3.2.2) und bei $\text{Ag}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ^[77] beobachtet.

Eine Auswahl an interatomaren Abständen und Winkeln in $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\}\cdot 6H_2O$ ist in Tab. 3.4-34 aufgeführt. Abgesehen von dem schon erwähnten langen $Cu\cdots N$ -Abstand liegen die Abstände zwischen Cu und den weiteren Liganden-Atomen, den O-Atomen, auf der Basis der Summe der Ionenradien (200 pm für CN = 5 bzw. 208 pm für CN = 6)^[190,191] unter Berücksichtigung des Jahn-Teller-Effektes mit 194 – 236 pm im typischen Bereich. Mit 263 – 334 pm streuen die K–O-Abstände in einem großen Bereich um die Summe der Ionenradien (281 pm für CN = 7 bzw. 294 pm für CN = 10)^[190,191] Vor allem die Abstände an der oberen Grenze des Bereichs sind im Vergleich mit typischen Werten aus der Literatur verhältnismäßig lang.^[193] Aufgrund der Beteiligung von Stickstoffatomen an der Koordination der K^+ -Ionen ist aber wie in $KSr(PO_2NH)_3\cdot 4H_2O$ (Kap. 3.2.2) vermutlich eine Aufweitung der K-Koordinationssphären zu erwarten und damit die hohe obere Grenze zu erklären. Die P–O- und die P–N-Bindungslängen liegen in Bereichen von 148 – 153 pm bzw. 166 – 172 pm und befinden sich damit – unter Berücksichtigung der geringen Qualität des Datensatzes – im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell charakterisierten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Dies gilt auch für die Winkel in den PO_2N_2 -Tetraedern der Phosphimat-Ringe, die in Maßen in ihren jeweiligen Bereichen variieren (P–N–P: 118 – 123°; N–P–N: 106 – 107°; O–P–O: 117 – 119°; O–P–N: 105 – 113°).

Tab. 3.4-34: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\}\cdot 6H_2O$ bei T = 200 K (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | |
|--------------------|---------------------|--------------------|------------------------|
| Cu1–O (6×) | 193,6(5) – 235,9(5) | O–Cu1–O | 87,5(2) – 92,5(2), 180 |
| Cu2–O (5×) | 194,1(5) – 234,2(5) | O–Cu2–O | 85,1(2) – 101,1(2), |
| Cu2 \cdots N5 | 301,5(6) | | 173,1(2), 177,9(2) |
| K1–O (6×) | 262,5(5) – 291,9(5) | O4–Cu2 \cdots N5 | 162,7(2) |
| K1–N4 | 303,1(6) | O–K1–O | 59,42(15) – 162,68(17) |
| K2–O (6×) | 268,8(5) – 303,1(5) | O–K1–N4 | 51,37(14) – 123,57(16) |
| K2 \cdots O10 | 326,6(6) | O–K2–O | 49,68(13) – 163,24(17) |
| K3–O (6×) | 268,7(5) – 312,2(6) | O–K3–O | 47,41(13) – 158,33(15) |
| K3 \cdots O (3×) | 321,1(6) – 333,5(6) | O–K3–N6 | 47,33(14) – 146,31(17) |
| K3–N6 | 313,8(6) | N–P–N (6×) | 106,0(3) – 106,9(3) |
| P–N (6×) | 166,4(6) – 171,6(6) | P–N–P (6×) | 117,8(3) – 123,1(4) |
| P–O (6×) | 147,6(5) – 152,7(5) | O–P–O (6×) | 116,6(3) – 119,1(3) |
| | | O–P–N (24×) | 104,7(3) – 112,8(3) |

3.5 Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen

Auf dem Gebiet der Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen wurden bisher nur eine Hauptgruppenmetall- und eine Lanthanidverbindung umfassend strukturell charakterisiert. Beide enthalten komplexe Anionen. In $\text{Na}_3\{\text{Ga}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[151] liegen isolierte Anionen wie in $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Co, Ni, Zn) (Kap. 3.4.1) und $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kap. 3.4.2) vor, in $\text{K}_{1,3}(\text{NH}_4)_{1,7}\{\text{Pr}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bilden die Phosphimat-Ionen zusammen mit den Pr^{3+} -Ionen anionische Schichten, die jeweils über Koordination zu den Kationen verknüpft werden.^[155]

$\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$

Sokol, Rozanov et al. berichteten erstmals über die Synthese von Trimetaphosphimaten unter Beteiligung von Rhodium, führten aber keine strukturellen Untersuchungen durch oder teilten, wie bei $\text{Rh}(\text{PO}_2\text{NH})_3(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, keine ausführlichen kristallographischen Daten mit. Bei allen hergestellten Verbindungen handelte es sich zudem um kombinierte Trimetaphosphimat-Ammin-Komplexe.^[153]

Bei dem Versuch in dieser Arbeit, ein reines Rhodiumtrimetaphosphimat aus $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung darzustellen, wurde lediglich ein mit Rh dotiertes Natriumtrimetaphosphimat erhalten, dessen Struktur große Ähnlichkeit zu dem von *Stock* synthetisierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufweist.^[45,188] Genauere Untersuchungen zeigten aber, dass es sich bei dem in dieser Arbeit hergestellten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ interessanterweise um eine zentrosymmetrische Variante der azentrischen Verbindung von *Stock* handelt und deshalb im Folgenden vorgestellt wird.

Synthese

Mit Rhodium dotiertes Natriumtrimetaphosphimat-Monohydrat $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ wurde durch diffusionskontrollierte Zugabe von Ethanol zu einer vereinigten wässrigen 0,05 M Lösung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (75,0 mg, 0,2 mmol in 4 ml H_2O) und $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (24,5 mg, 0,1 mmol in 2 ml H_2O) unter „Fremdionenzusatz“ von NaCl (58,4 mg, 1 mmol) erhalten, indem die Produktlösung in einem 10 ml Rollrandglas mit 4 ml eines Ethanol / Wasser-Gemisches (1 : 10) versetzt, mit einem Laborfilm frei von Luftblasen verschlossen und anschließend in ein mit Ethanol gefülltes Becherglas gestellt wurde (Kap. 2.1.3). Aus der Mischung schieden sich bei RT nach einigen Wochen wenige transparente, schwach gelbe Kristalle ab, die abfiltriert und an Luft getrocknet wurden.

$\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ist bei RT an Luft stabil. Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-Spektroskopie, EDX-Analyse sowie Einkristall- und Pulver-Röntgenbeugung.

IR-spektroskopische Untersuchung und energiedispersive Röntgenmikroanalysen

Die Identifizierung als Trimetaphosphimat gelang über den Vergleich des gemessenen IR-Spektrums (Abb. 3.5-1 und Tab. 3.5-1, siehe Anhang unter 9.16) mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45] In EDX-Analysen konnte die Anwesenheit der Elemente Na, P, O, N und Rh im Produkt bestätigt werden. Die Verhältnisse der ersten vier Elemente untereinander entsprachen grob den aus der Summenformel erwarteten Werten (ohne Rh-Dotierung). Da sich die Probe während der EDX-Messung im Elektronenstrahl zersetzte, wurde auf eine semiquantitative Bestimmung der Zusammensetzung verzichtet. Der atomare Anteil an Rhodium lag innerhalb der entsprechend großen Fehlergrenzen^[60] bei etwa 1 – 5 %.

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ wurde mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Kristallstruktur konnte anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 3.5-2 zusammengefasst. Die Rh^{3+} -Ionen ersetzen offensichtlich statistisch einen geringen Teil der Na^+ -Ionen in der Struktur. Der Ladungsausgleich findet vermutlich über die entsprechend doppelte Anzahl an Leerstellen statt. Die Dotierung konnte in der Verfeinerung allerdings nicht erfasst werden, die Freigabe der Besetzungsparameter gemischt mit Na^+ und Rh^{3+} besetzter Na-Positionen führte zu einer Vollbesetzung mit Na^+ -Ionen. Daher wurde die Kristallstruktur auch auf dieser Basis ermittelt. Weitere Angaben zur Vorgehensweise bei der Strukturanalyse sowie Atomparameter (Tab. 3.5-3) und Auslenkungsparameter (Tab. 3.5-4) sind im Anhang unter 9.17 aufgeführt.

In Abb. 3.5-2 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm gegenübergestellt ($T = 173 \text{ K}$, $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Diffraktogramme gut überein. Die Indizierung des gemessenen Diffraktogramms mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 995,4(1)$, $b = 1208,3(1)$, $c = 763,1(1) \text{ pm}$, $\beta = 104,97(1)^\circ$ und $V = 886,7(2) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (140 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 279,5$).

Abb 3.5-3 zeigt einen Ausschnitt von gemessenem und simuliertem Diffraktogramm von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ($C2/m$) im Vergleich mit dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm ($T = 173 \text{ K}$) des von *Stock* synthetisierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C2$).^[188] Der Unterschied zwischen zentrischer und azentrischer Strukturvariante ist deutlich erkennbar.

Tab. 3.5-2: Kristallographische Daten von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{:Rh})$ in $C2/m$ bei $T = 173 \text{ K}$

| | |
|--|---|
| Formel | $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{:Rh})$ |
| Molmasse / g mol^{-1} | 320,95 (ohne Rh-Dotierung) |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | $C2/m$ (Nr. 12) |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 997,6(2)$ $b = 1210,5(3)$ $c = 764,1(2)$ $\beta = 104,95(3)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 891,4(4) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 |
| röntgenographische Dichte / g cm^{-3} | 2,392 (ohne Rh-Dotierung) |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 8,38 (ohne Rh-Dotierung) |
| F (000) | 640 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,06 \times 0,04 \times 0,01$ |
| Einkristalldiffraktometer | Bruker Kappa CCD |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit |
| Messtemperatur / K | 173(2) |
| Messbereich / ° | $2,70 \leq \theta \leq 27,49$ |
| h, k, l | $-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 12, -9 \leq l \leq 9$ |
| Anzahl gemessener Reflexe | 3193 |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 1060 ($R_{\text{int}} = 0,0490$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 870 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption, Extinktion |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] |
| Extinktionskorrektur | 0,0021(12) |
| max. / min. Transmission | 0,9976 / 0,8172 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 87 |
| GOF | 1,116 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0438$ $wR_2 = 0,0964$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0592$ $wR_2 = 0,1028$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0301 P)^2 + 4,9857 P$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 0,511 / -0,531 |

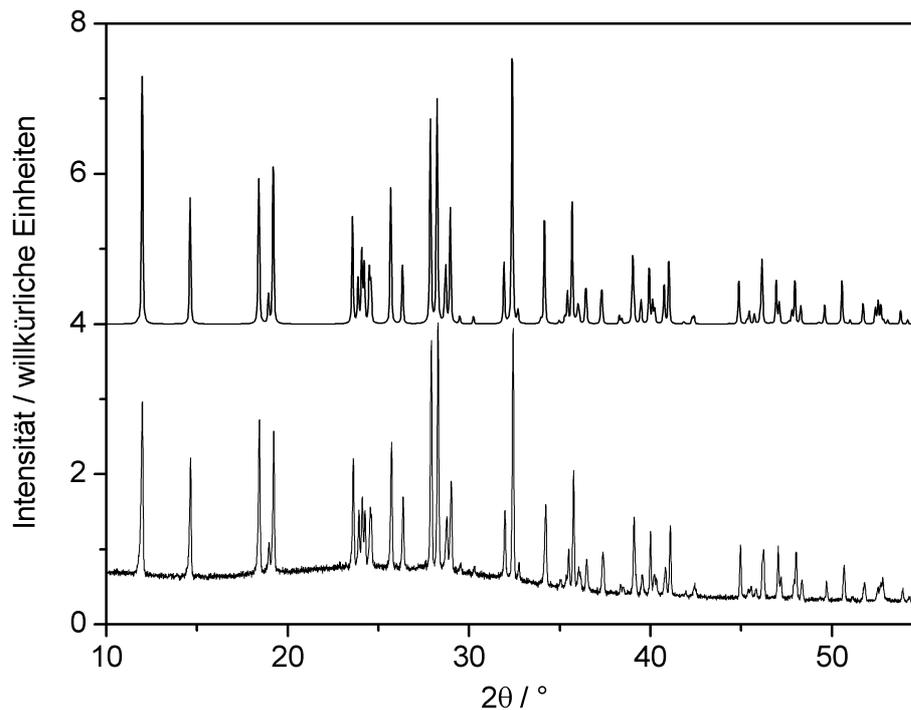


Abb. 3.5-2: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ($T = 173 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

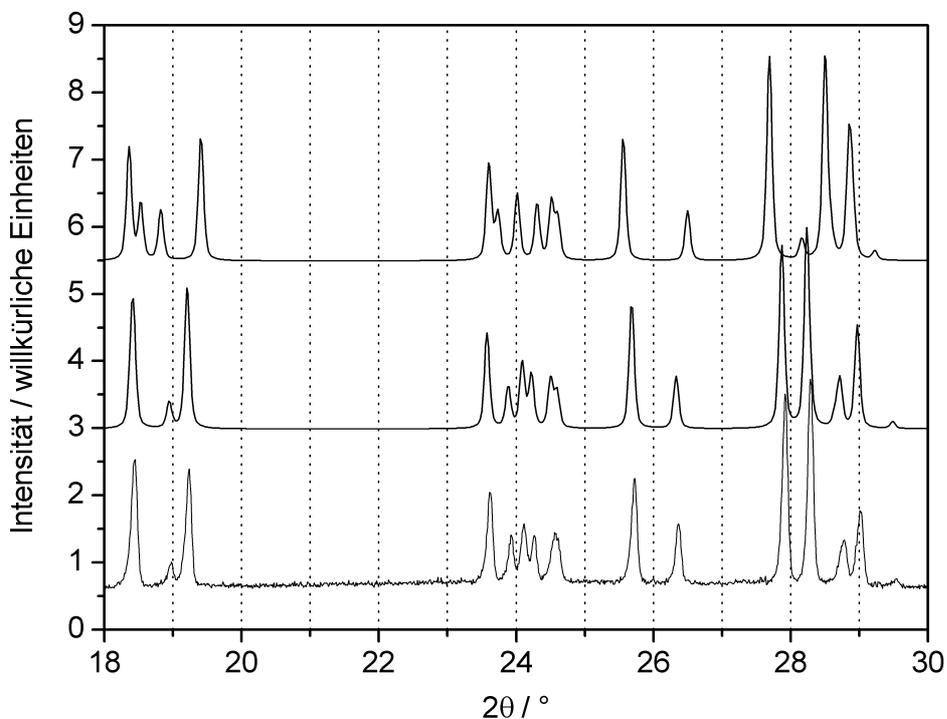


Abb. 3.5-3: Vergleich eines Ausschnittes von gemessenem (u.) und simuliertem Pulverdiffraktogramm (mitte; drei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ($C2/m$) mit dem entsprechenden Ausschnitt des aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramms (o.; fünfeinhalb willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von dem von *Stock* synthetisierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C2$)^[188] (173 K ; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ ist im Kristall aus Na^+ , Rh^{3+} , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und H_2O -Molekülen aufgebaut (Abb. 3.5-4). Die P_3N_3 -Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen liegen wie im azentrischen $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[188]}$ offensichtlich annähernd in einer Sesselkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133], die über das Programm PARST97^[102] ermittelt wurden, mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) ergibt, dass die P_3N_3 -Ringe in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ ebenfalls eine leicht verzerrte Sesselkonformation annehmen. Der Betrag der Torsionswinkel (Abb. 3.5-5) variiert zwischen $39,1(3)$ und $45,6(3)^\circ$ (alternierende Vorzeichen), und die DAP-Werte für die Spiegelebenen und die zweizähligen Achsen (Abb. 3.5-5) liegen zwischen $0,000(2)$ und $0,034(2)$. Auch die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,063(3)$, $q_3 = 0,437(3)$, $Q_T = 0,442(3)$, $\theta = 8,2(4)^\circ$, $\phi = 60,0(2,2)^\circ$) weisen auf die leicht verzerrte Sesselkonformation hin. Die Puckering-Amplitude q_2 in Verbindung mit dem Phasenwinkel ϕ zeigt, dass ein erheblicher Anteil einer beigemischten Bootkonformation vorliegt. Der Anteil beträgt dem Polarwinkel θ zufolge etwa 9 %.

Im undotierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C2$)^[188] liegt im Vergleich dazu eine leicht verzerrte Sesselkonformation vor, der insgesamt zu etwa 8 % gleiche Anteile einer Boot- und Twistkonformation beigemischt sind.^[45]

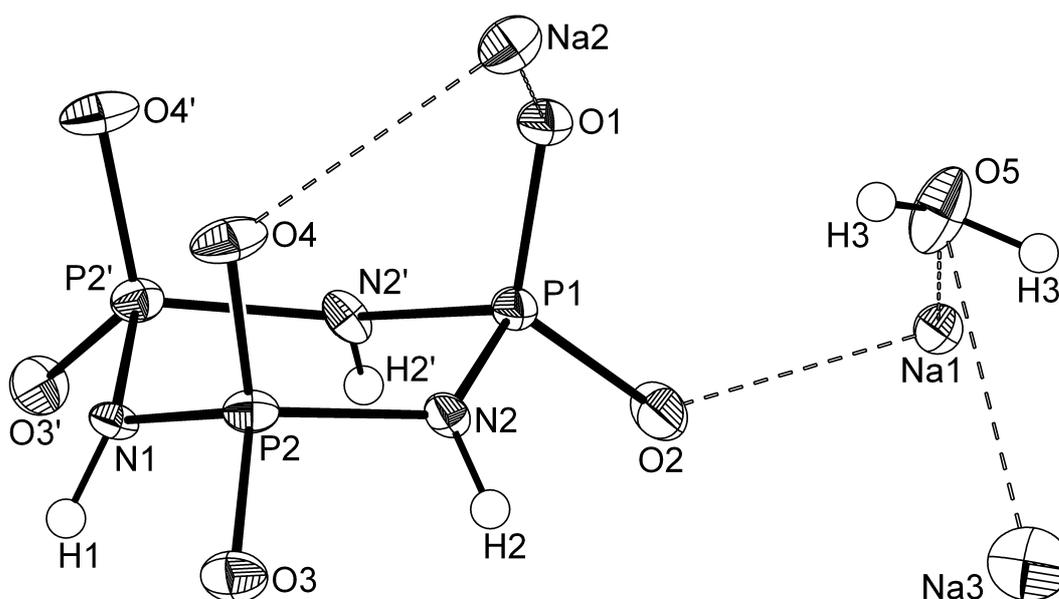


Abb. 3.5-4: Kristallstruktur von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ ($C2/m$, $T = 173 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Rh^{3+} -Ionen besetzen statistisch zu einem geringen Teil die Na-Positionen. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

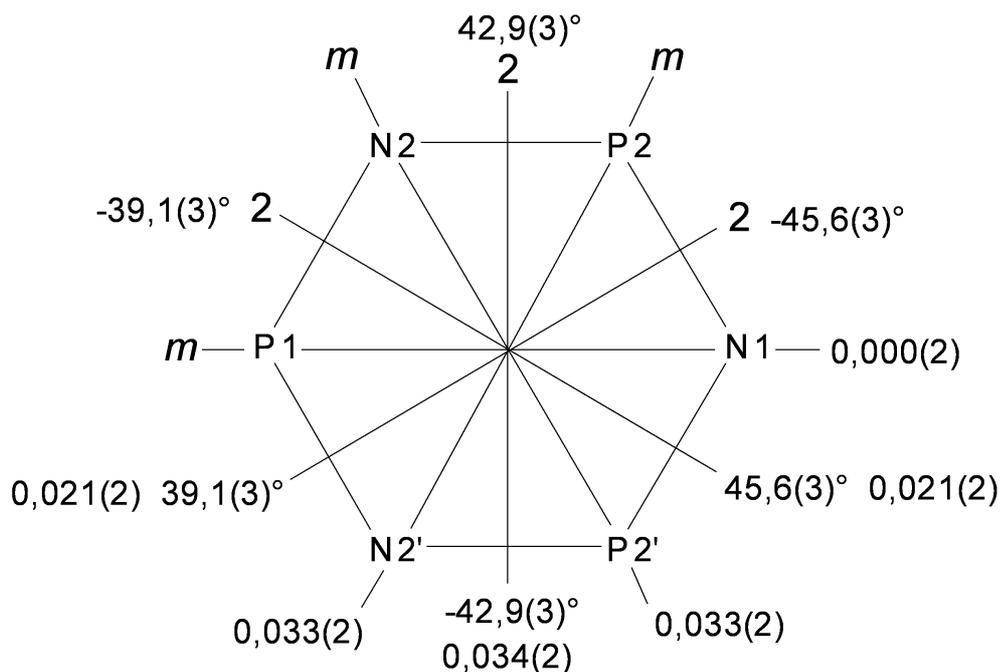


Abb. 3.5-5: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2.

In festem $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ fungieren die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen als ein- und zweizählige Liganden von Na^+ bzw. Rh^{3+} . Alle Sauerstoffatome der Phosphimat-Ionen sind an der Koordination beteiligt, wobei jedes O-Atom zugleich an zwei oder drei Na^+ (bzw. Rh^{3+}) bindet. Die Metall-Ionen sind auf diese Weise jeweils leicht verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Die Stickstoffatome beteiligen sich nicht an der Koordination. Jeweils zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen werden wie in $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ^[77,78] und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[188] durch insgesamt sechs Wasserstoffbrücken zu Paaren verknüpft (Tab. 3.5-5, Abb. 3.5-6). Diese Paare werden über die Koordination zu den Metall-Ionen und dazwischen liegenden Kristallwassermolekülen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Weitere Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren die Struktur noch zusätzlich.

Tab. 3.5-5: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und $^\circ$) in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ in $C2/m$ bei $T = 173 \text{ K}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H⋯A | D–H | D⋯A | H⋯A | D–H⋯A | D–H ^a | H⋯A ^a | D–H⋯A ^a |
|----------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1⋯O2 | 84,0(5) | 297,3(6) | 213,9(6) | 172,1(5) | 103,0 | 195,0(6) | 171,3(5) |
| N2–H2⋯O3 | 79,3(5) | 318,9(4) | 239,9(4) | 174,5(4) | 103,0 | 216,3(4) | 173,9(4) |
| O5–H3⋯O3 | 83,4(3) | 269,8(4) | 187,5(4) | 169,0(8) | 93,8 | 177,3(4) | 168,3(8) |

^aWerte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

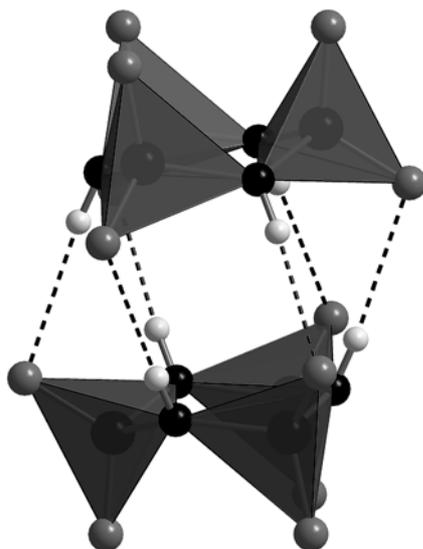


Abb. 3.5-6: Ansicht der aus je zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen bestehenden Paare in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ($C2/m$). (N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; H-Brücken: unterbrochene Linien).

In Tab. 3.5-6 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ aufgeführt. Die Na–O- (bzw. Rh–O-) Abstände streuen zwischen 227 und 291 pm und verhalten sich damit ähnlich wie in anderen Trimetaphosphimaten, die Na^+ enthalten^[45,178] (Summe der Ionenradien: 237 pm (Na–O) bzw. 202 pm (Rh–O)).^[190,191] Die P–O- und die P–N-Bindungslängen variieren wenig in Bereichen von 148 – 150 pm bzw. 164 – 166 pm und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Analoges gilt auch für die Winkel in den PO_2N_2 -Tetraedern (P–N–P: 123 – 128°; N–P–N: 104°; O–P–O: 119 – 120°; O–P–N: 106 – 109°).

Tab. 3.5-6: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ($C2/m$) (Standardabweichungen in Klammern). Aufgrund der Teilbesetzung der Na-Positionen mit Rh^{3+} entsprechen die Abstände und Winkel, an denen Natrium beteiligt ist, auch denen unter Beteiligung von Rhodium.

| | | | |
|------------|---------------------|---------------|-------------------------|
| Na1–O | 226,8(4) – 246,4(3) | O–Na1 / Na2–O | 78,05(8) – 108,21(9), |
| Na2–O | 241,9(3) – 260,8(3) | | 161,56(16) – 175,00(11) |
| Na3–O | 232,9(4) – 291,1(4) | O–Na3–O | 59,28(9) – 153,57(16) |
| P1–N2 (2×) | 163,8(3) | P2–N1–P2 | 123,4(2) |
| P2–N1 | 166,2(2) | P1–N2–P2 | 127,70(18) |
| P2–N2 | 164,2(3) | N2–P1–N2 | 104,1(2) |
| P1–O1 | 149,3(3) | N1–P2–N2 | 104,27(17) |
| P1–O2 | 148,1(4) | O1–P1–O2 | 119,7(2) |
| P2–O3 | 149,4(2) | O3–P2–O4 | 118,97(15) |
| P2–O4 | 149,5(2) | O–P–N | 106,43(15) – 109,33(17) |

Vergleich der Strukturen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ ($C2/m$) und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C2$)

Die Symmetrie der Kristallstruktur von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ dieser Arbeit unterscheidet sich – unabhängig von der Rh-Dotierung – von derjenigen des von *Stock* synthetisierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[188] lediglich in zusätzlich vorhandenen Spiegelebenen senkrecht zu *b*. Abb. 3.5-7 zeigt analoge Ausschnitte beider Strukturen. Durch die Spiegelebenen werden in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ zusätzliche Na-Positionen erzeugt (Na₃; in Abb. 3.5-7 schwarz markiert), die aber wie ihre erzeugenden Positionen nur statistisch zur Hälfte besetzt sind. In der Kristallstruktur des undotierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ befinden sich dagegen alle Na^+ -Ionen geordnet auf voll besetzten Lagen. Ein vergleichbares strukturelles Verhalten wurde bei den Natriumtrimetaphosphimatometallaten $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ (siehe Kap. 3.4.1) beobachtet, allerdings sind bei diesen Verbindungen die beiden Modifikationen durch Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung ineinander überföhrbar. Bei tiefer Temperatur liegen hier die Na^+ -Ionen geordnet vor. Die beiden Strukturvarianten von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $C2/m$ (mit Rh dotiert) und in $C2$ (Übersicht siehe Tab. 3.5-7 im Anhang unter 9.18) sind dagegen sowohl bei RT als auch bei tiefer Temperatur nebeneinander existent. Eine Überföhrung der einen in die andere Modifikation wurde nicht beobachtet. Ein Grund für die Kristallisation der dotierten Verbindung in der zentrischen Symmetrie könnte in der Anwesenheit des Rhodiums liegen. Nähere Untersuchungen dazu wurden allerdings noch nicht durchgeföhr.

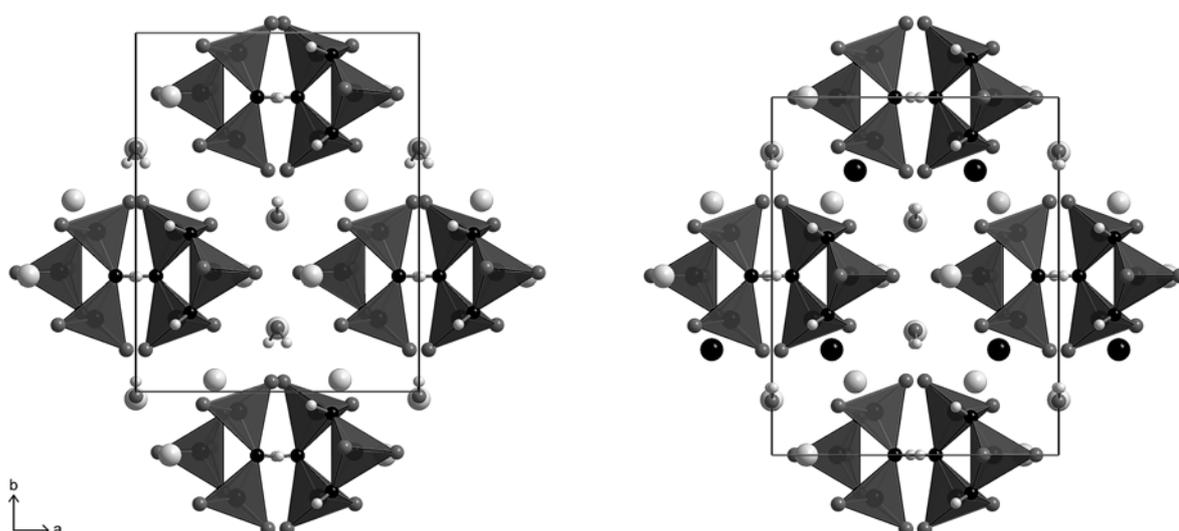


Abb. 3.5-7: Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ in $C2/m$ (rechts) und derjenigen des von *Stock* synthetisierten, undotierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[188,45] in $C2$ (links). Durch die Spiegelebenen werden in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ im Vergleich zur undotierten Verbindung zusätzliche Na-Positionen erzeugt (schwarz markiert), die aber wie ihre erzeugenden Positionen nur statistisch zur Hälfte besetzt sind (Na: hellgrau (groß); N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; Blick entlang $[0\ 0\ -1]$).

3.6 Trimetaphosphimate dreiwertiger Kationen

Die Synthese von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit einem offenen Gerüst (siehe Kap. 3.2.3) zeigt, dass die Herstellung von mikroporösen Metalltrimetaphosphimaten grundsätzlich möglich sein sollte. Um die Entfernung der Gastmoleküle, vor allem der Kristallwassermoleküle, vornehmen zu können, ohne dass das Gerüst zusammenbricht, ist eine Verbesserung der Gerüststabilität, in erster Linie gegenüber höheren Temperaturen, notwendig. Diese sollte durch Einsatz von Metallen als Koordinationszentren erreicht werden, bei denen zum einen eine möglichst hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie auftritt. Zum anderen sollten diese Metalle eine gewisse Größe aufweisen, um durch simultane Koordination mehrerer $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen eine dreidimensionale Verknüpfung herstellen zu können. Zu ersteren Metallen sind beispielsweise oktaedrisch koordiniertes Cr^{3+} , zu letzteren die dreiwertigen Lanthanide zu zählen. Eine zweidimensionale Verknüpfung der Phosphimat-Ionen über Ln^{3+} wurde bereits in $\text{K}_{1,3}(\text{NH}_4)_{1,7}\{\text{Pr}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$) beobachtet.^[155] In dieser Verbindung werden die Schichten durch Koordination über weitere Kationen verbunden. Entsprechend könnten Trimetaphosphimate ausschließlich dreiwertiger Kationen stabile, dreidimensional vernetzte, potentiell mikroporöse Gerüststrukturen aufweisen.

Über Trimetaphosphimate ausschließlich dreiwertiger Kationen wurde in der Literatur bereits berichtet, umfassende Charakterisierungen, speziell hinsichtlich ihrer Strukturen, wurden aber nicht durchgeführt.^[150,176,196,197]

3.6.1 $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Rozanov et al. untersuchten erstmals ein Chromtrimetaphosphimat, postulierten dessen Summenformel allerdings lediglich auf der Grundlage von IR-spektroskopischen und thermischen Untersuchungen mit acht Kristallwassermolekülen.^[197] Die Kristallstruktur und umfassende kristallographische Daten dieser Verbindung teilten sie nicht mit.

Synthese

Chrom(III)-trimetaphosphimat-Heptahydrat $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Zu 5 ml einer 0,2 M Lösung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (375 mg, 1 mmol) wurden 5 ml einer 0,2 M Lösung von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (400 mg, 1 mmol) gegeben. Aus der Mischung schied sich bei RT sofort ein violetter, mikrokristalliner Niederschlag ab, der über einem Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen wurde.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten in Speisegelatine mit der Doppeldiffusionstechnik im U-Rohr erzeugt werden. Hierzu wurden 0,25 g Gelatine in 10 ml Wasser 5 min eingeweicht und anschließend unter Erwärmen gelöst. Die heiße Gelatinelösung wurde in ein U-Rohr gegeben, sodass die Biegung des Glasrohrs komplett verschlossen war. Zum Gelieren wurde das gefüllte U-Rohr 24 h bei 5 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wurde in die beiden Schenkel des U-Rohrs getrennt voneinander jeweils 10 ml einer wässrigen $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (375 mg, 1 mmol in 10 ml H_2O ; 2 eq) und 10 ml einer wässrigen $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (200 mg, 0,5 mmol in 10 ml H_2O ; 1 eq) eingebracht und die Öffnungen des U-Rohrs mit Laborfilm (parafilm M, American National Can Company) verschlossen. Nach drei Tagen bildeten sich einige violettfarbene, blättrige Dendriten, deren Äste sich innerhalb von zwei Wochen so weit verdickten, dass Bruchstücke davon als Einkristalle isoliert werden konnten (Abb. 3.6-1).



Abb. 3.6-1: Digitalfoto-Aufnahme der in Gelatine-Gel gewachsenen blättrigen Kristall-Dendriten von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Gezeigt ist ein Ausschnitt des U-Rohres des Gelkristallisationsversuchs.

$\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist schwerlöslich in Wasser und an Luft stabil. Die Charakterisierung erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnte die Zusammensetzung der Verbindung sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.6-1). Die etwas größere Differenz zwischen theoretisch berechnetem und experimentell ermitteltem Wert für Stickstoff ist vermutlich auf die höhere Ungenauigkeit der Messmethode bei leichteren Elementen zurückzuführen.

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Werte, vor allem die der schweren Elemente, mit dem Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse überein.

Tab. 3.6-1: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzung von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und daraus abgeleitetes Atomverhältnis Cr : P : N : O, normiert auf Cr; zum Vergleich das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | Atomverhältnis | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|----------------|----------------------------|
| Cr | 4,6 | 1 | 1 |
| P | 13,7 | 3,0 | 3 |
| N | 18,0 | 3,9 | 3 |
| O | 63,7 | 13,8 | 13 |

Thermisches Verhalten

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zwischen RT und 1000 °C (Heizrate: 5 °C min⁻¹; N₂-Atmosphäre) ergab zwei Zersetzungsstufen (Abb. 3.6-2), die mit 30,6 % in der Summe exakt der vollständigen Abgabe des Kristallwassers entsprechen. Der Massenverlust während der ersten Stufe zwischen RT und 180 °C kommt mit 21,1 % dem theoretischen Wert für die Massenabnahme von fünf Wassermolekülen (21,9 %) pro Formeleinheit sehr nahe. Die zweite Stufe im Bereich zwischen 180 und 600 °C entspricht mit 9,5 % den zwei restlichen Kristallwassermolekülen (theoretischer Wert: 8,7 %). Die langsame Gewichtsabnahme über 600 °C ist wohl auf weitere Zersetzung unter Verlust von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten zurückzuführen. Der mikrokristalline Anteil des bei 1000 °C zurückbleibenden Produktes konnte mittels pulverdiffraktometrischen Untersuchungen als $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ identifiziert werden.

Das entsprechende Endprodukt einer weiteren thermogravimetrischen Untersuchung, die nur zwischen RT und 800 °C durchgeführt wurde, war amorph. Gleiches wurde für das Produkt einer zweitägigen thermischen Behandlung von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ im offenen Korundschiffchen im Kammerofen bei 200 °C beobachtet, welche die Herstellung eines chromhaltigen kondensierten Oxonitridophosphates unter milden Bedingungen als Ziel hatte. EDX-Analysen zufolge enthielt dieses Produkt allerdings kaum noch Stickstoff. Das steht im Einklang mit Ergebnissen von Hochtemperatur-Untersuchungen,^[45,160-164] wonach die Erwärmung von Trimetaphosphimat-Verbindungen um einen Betrag von bis zu 200 °C über die Schwelle von etwa 145 – 170 °C an Luft zumeist zu einer langsamen Zersetzung in die entsprechenden Phosphate führt (für Ergebnisse von Pyrolyse-Experimenten unter Luftabschluss bei noch höheren Temperaturen siehe Kap. 4).

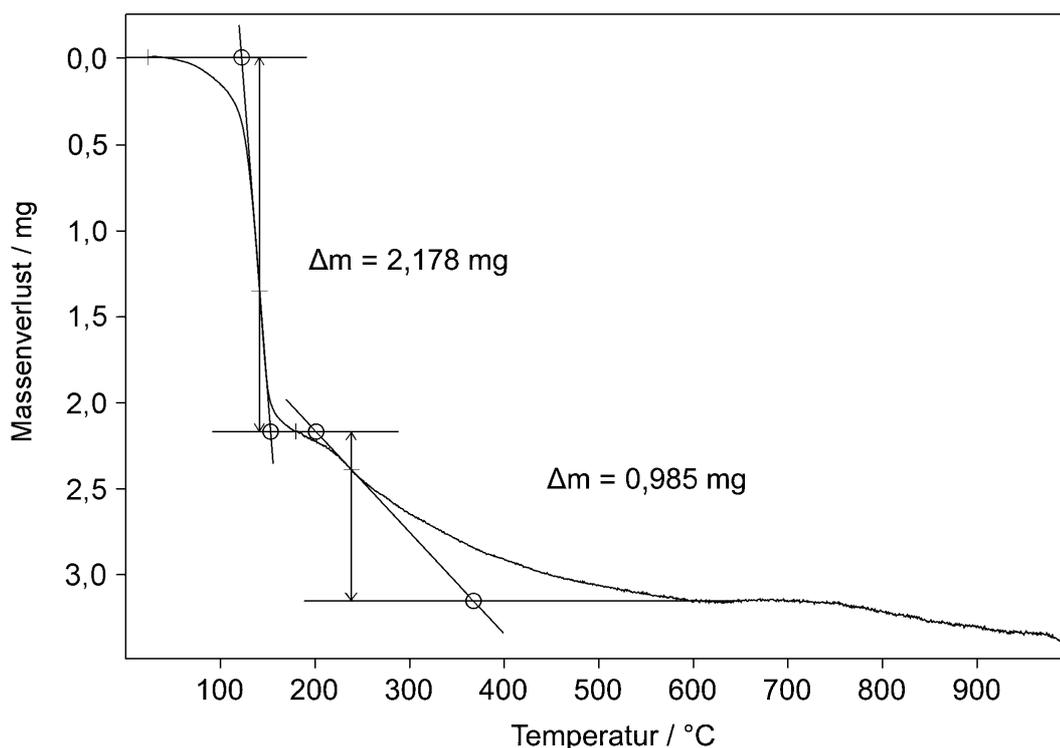


Abb. 3.6-2: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Einwaage 10,344 mg.

IR-spektroskopische Untersuchung

Das IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 3.6-3 dargestellt. Die beobachteten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung sind in Tab. 3.6-2 aufgeführt. Die getroffene Zuordnung der Banden beruht im wesentlichen auf dem Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45]

Aufgrund des hohen Kristallwassergehaltes und der NH-Gruppen werden mehrere teils sehr breite Absorptionsbanden zwischen 3700 und 2100 cm^{-1} beobachtet, die den OH- und NH-Streckschwingungen bzw. den Oberschwingungen der NH-Gruppen zuzuordnen sind. Die Breite der Banden lässt das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen vermuten. Um etwa 1630 cm^{-1} werden die Deformationsschwingungen des Wassers und im Bereich $1230 - 1350\text{ cm}^{-1}$ die NH-Deformationsschwingungen gefunden. Es folgen die PO_2^- (ν_{as} : $1115 - 1200\text{ cm}^{-1}$, ν_{s} : $1010 - 1115\text{ cm}^{-1}$) und die PN-Streckschwingungen (ν_{as} : $920 - 1000\text{ cm}^{-1}$, ν_{s} und andere: $700 - 900\text{ cm}^{-1}$). Unterhalb von 700 cm^{-1} werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt (γ NH, ω PO_2 , δ PO_2 , γ PN, δ PN).

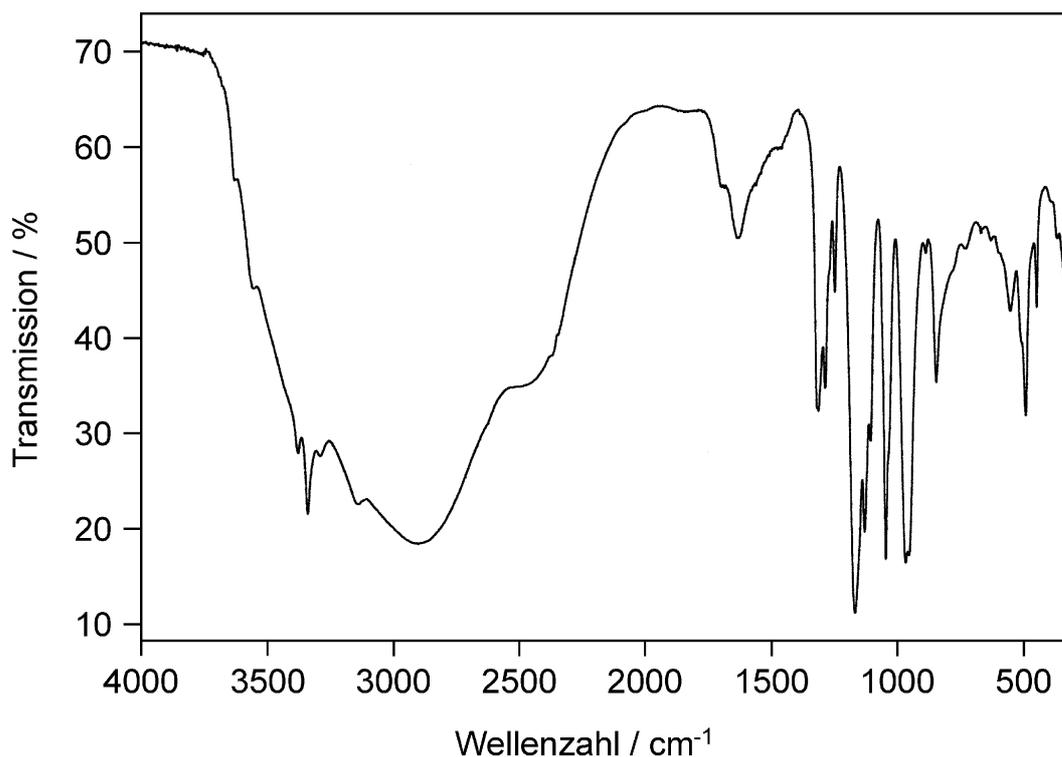


Abb. 3.6-3: FT-IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.6-2: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, ω = wagging; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|---|---|---|--|
| 3639 w, sh | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1129 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ |
| 3559 m, sh | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1106 s | $\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$ |
| 3379 s, sh | $\nu \text{H}_2\text{O}, \nu \text{NH}$ | 1045 vs | $\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$ |
| 3342 vs | $\nu \text{H}_2\text{O}, \nu \text{NH}$ | 967 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PN}$ |
| 3286 s, sh | $\nu \text{H}_2\text{O}, \nu \text{NH}$ | 954 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PN}$ |
| 3140 vs, sh | $\nu \text{H}_2\text{O}, \nu \text{NH}$ | 888 w | νPN |
| 2909 vs, b | $\nu \text{H}_2\text{O}, \nu \text{NH}$ | 845 s | $\nu_{\text{s}} \text{PN}$ |
| 2455 s, b, sh | $2\delta \text{NH}$ | 728 w, sh | $\nu_{\text{s}} \text{PN}, \gamma \text{NH}$ |
| 1690 w, b, sh | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 670 w | γNH |
| 1631 m, b | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 628 w | γNH |
| 1463 w, sh | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 552 m | δPO_2 |
| 1312 s | δNH | 492 s | $\delta \text{PO}_2, \gamma \text{PN}$ |
| 1285 s | δNH | 447 m | γPN |
| 1247 m | δNH | 369 w, sh | δPN |
| 1168 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ | 332 m | $\omega \text{PO}_2, \delta \text{PN}$ |

Röntgenographische Untersuchungen

Cr(PO₂NH)₃·7H₂O wurde mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Kristallstruktur konnte anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden, die Ergebnisse sind in Tab. 3.6-3 zusammengefasst.

Tab. 3.6-3: Kristallographische Daten von Cr(PO₂NH)₃·7H₂O.

| | | |
|---|--|--------------------------|
| Formel | Cr(PO ₂ NH) ₃ ·7H ₂ O | |
| Molmasse / g mol ⁻¹ | 412,08 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n (Nr. 14) | |
| Gitterparameter / pm, ° | a = 946,1(2) | β = 92,68(3) |
| | b = 1076,0(2) | |
| | c = 1295,4(3) | |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 1317,2(5) | |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 | |
| röntgenographische Dichte / g cm ⁻³ | 2,078 | |
| Abs. Koeffizient / cm ⁻¹ | 13,06 | |
| F (000) | 844 | |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,10 × 0,25 × 0,47 | |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-Kα (λ = 71,073 pm), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 293(2) | |
| Messbereich / ° | 3,15 ≤ θ ≤ 30,22 | |
| h, k, l | -13 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 18 | |
| Anzahl gemessener Reflexe | 14253 | |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 3794 (R _{int} = 0,0273) | |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 2998 (F _o ² ≥ 2 σ(F _o ²)) | |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen F ²) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption | |
| Absorptionskorrektur | semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] | |
| max. / min. Transmission | 0,9830 / 0,8083 | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 184 | |
| GOF | 0,984 | |
| R-Werte (F _o ² ≥ 2 σ(F _o ²)) | R ₁ = 0,0267; | wR ₂ = 0,0759 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0,0356; | wR ₂ = 0,0777 |
| Wichtung | w ⁻¹ = σ ² (F _o ²) + (0,0515 P) ² mit P = (F _o ² + 2 F _c ²) / 3 | |
| max. / min. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0,417 / -0,335 | |

Die genaue Vorgehensweise bei der Strukturanalyse sowie Atomparameter (Tab. 3.6-4) und Auslenkungsparameter (Tab. 3.6-5) sind im Anhang unter 9.19 aufgeführt.

In Abb. 3.6-4 ist das bei RT gemessene Pulverdiffraktogramm von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dem aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogramm gegenübergestellt (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06 \text{ pm}$). Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen beide Diffraktogramme gut überein. Die Indizierung des gemessenen Diffraktogramms mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 946,9(1) \text{ pm}$, $b = 1076,9(1) \text{ pm}$, $c = 1294,7(2) \text{ pm}$, $\beta = 92,70(1)^\circ$ und $V = 1318,8(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (160 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 141,1$).

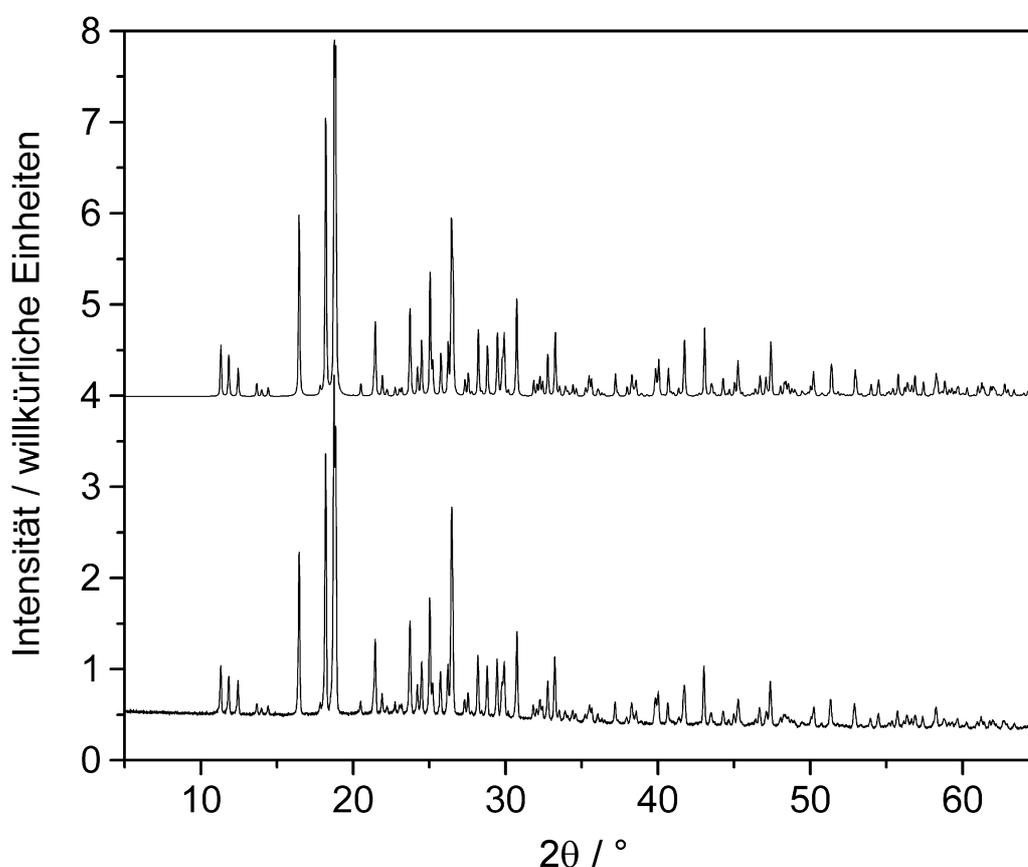


Abb. 3.6-4: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06 \text{ pm}$).

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist im Festkörper aus Cr^{3+} , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und H_2O -Molekülen aufgebaut (Abb. 3.6-5). Die Konformation der P_3N_3 -Ringe in den Trimetaphosphimat-Ionen ist bei Betrachtung der Kristallstruktur (siehe Abb. 3.6-5) nicht eindeutig erkennbar. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-

Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (Kap. 2.3.10) ergibt, dass die Phosphimat-Ringe eine Mischung aus Boot- und Twistkonformation annehmen. Nicht nur die Abfolge der Torsionswinkel (17,4(2), 45,2(2), -58,5(2), 9,5(2), 35,4(2) und -52,9(2)) (Abb. 3.6-6) weist auf eine Mischung aus Boot- und Twistkonformation hin (ideal für Boot: 0/x/-x/0/x/-x; ideal für Twist: x/x/-y/x/x/-y), sondern auch die Displacement-Asymmetry-Parameter (Abb. 3.6-6), die für die entsprechenden Symmetrieelemente (Bootkonformation: zwei Spiegelebenen senkrecht zueinander; Twistkonformation: zwei C₂-Achsen senkrecht zueinander) jeweils die kleinsten Werte besitzen (Werte für die Spiegelebenen: 0,097(1), 0,115(1); Werten für die C₂-Achsen: 0,072(1), 0,100(1)). Die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,698(2)$, $q_3 = 0,003(2)$, $Q_T = 0,698(3)$, $\theta = 89,8(2)^\circ$, $\phi = 15,0(2)^\circ$) bestätigen die Mischung aus Boot- und Twistkonformation. Der Phasenwinkel ϕ liegt mit $15,0(2)^\circ$ exakt zwischen den Werten für eine reine Boot- ($\phi = 0^\circ$) und eine reine Twistkonformation ($\phi = 30^\circ$) und zeigt damit ein Mischungsverhältnis der beiden Konformationen von 1 : 1 an. Der Anteil der Beimischung der Sesselkonformation kann dem Polarwinkel zufolge vernachlässigt werden. Somit ist $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hinsichtlich der Ringkonformation zwischen den Trimetaphosphimaten von Co, Zn^[159] und Ag^[77], die eine stark verzerrte Twistkonformation aufweisen (Mischungsverhältnis aus Boot- und Twistkonformation von etwa 1 : 2) und dem Trimetaphosphimat $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (diese Arbeit, Kap. 3.2.3), welches eine stark verzerrte Bootkonformation enthält (Mischungsverhältnis aus Boot- und Twistkonformation von etwa 3 : 1), einzureihen.

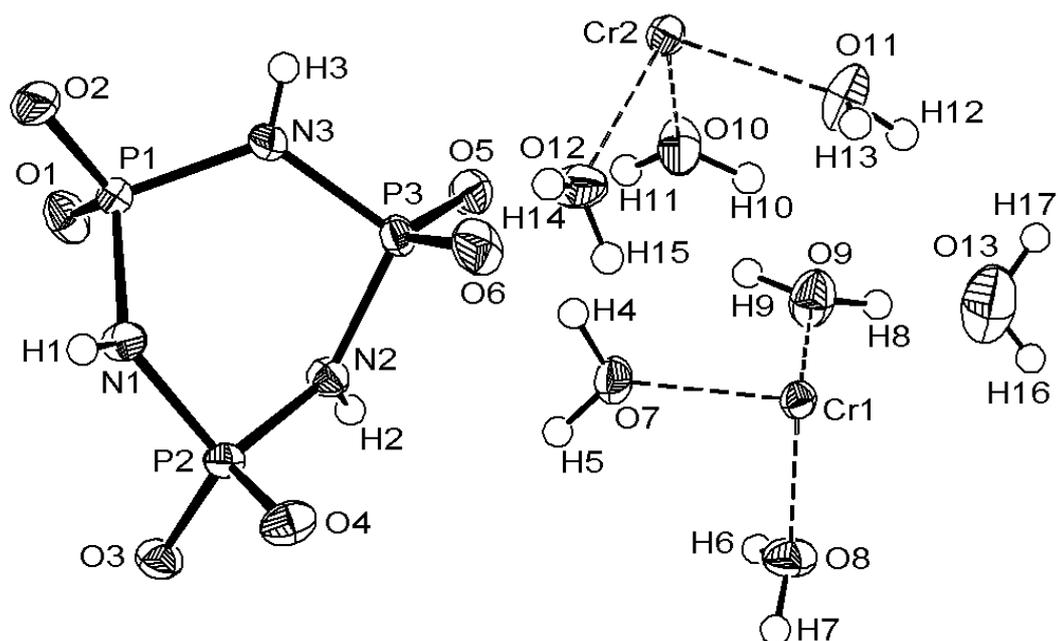


Abb. 3.6-5: Kristallstruktur von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

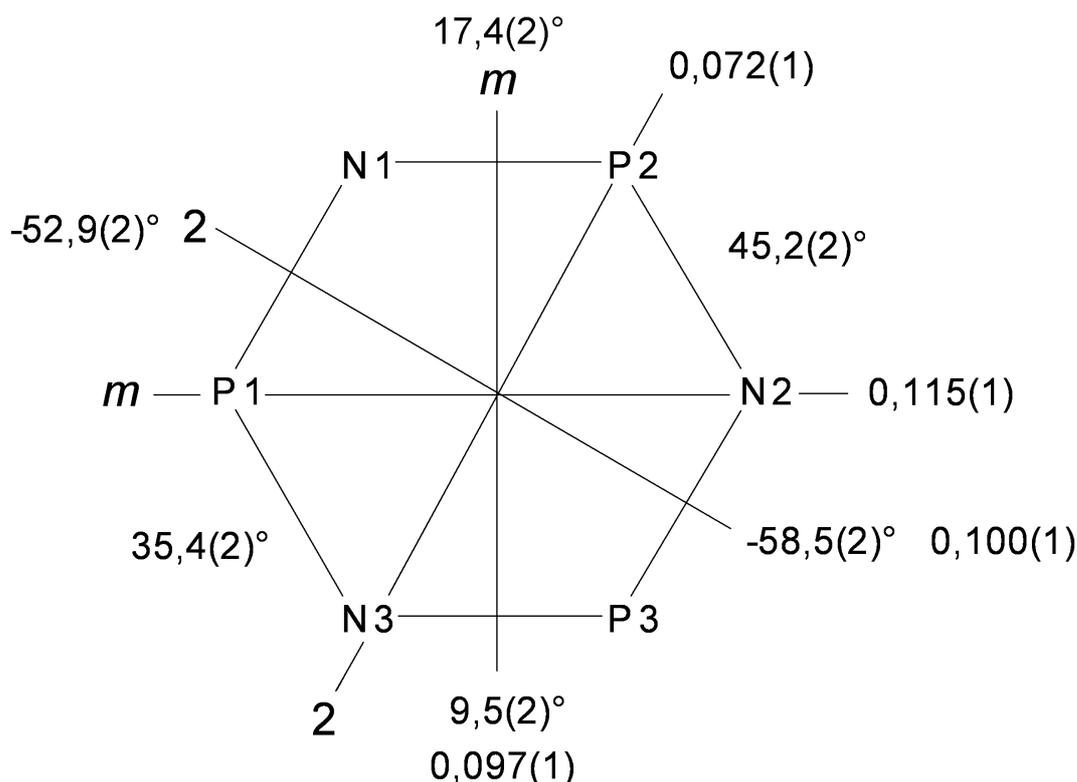


Abb. 3.6-6: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 .

Die Cr^{3+} -Ionen befinden sich in der Struktur auf zwei kristallographisch unterschiedlichen, speziellen Lagen und sind jeweils fast unverzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Alle koordinierenden Sauerstoffatome gehören zu Kristallwassermolekülen. Damit ist $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ das erste Trimetaphosphimat, in dem der Phosphimat-Ring nicht direkt an ein in der Verbindung vorhandenes Metall-Ion koordiniert.

In der Struktur liegen die annähernd oktaedrischen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen und die Trimetaphosphimat-Ringe ohne direkte Verknüpfung isoliert nebeneinander vor. Diese beiden Bausteine bilden jeweils für sich formal Stränge parallel $[0\ 0\ 1]$ (Abb. 3.6-7). Der Zusammenhalt der Bausteine erfolgt über ein komplexes Netzwerk von $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ - und $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (Tab. 3.6-6). In dieses Netzwerk ist ein weiteres Kristallwassermolekül (O13) mit eingebunden, das zwischen den Strängen angeordnet ist. Unter Zugrundelegung der Schwerpunkte der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe und der $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen ergibt sich eine verzerrte Variante des CsCl-Strukturtyps (Abb. 3.6-8).

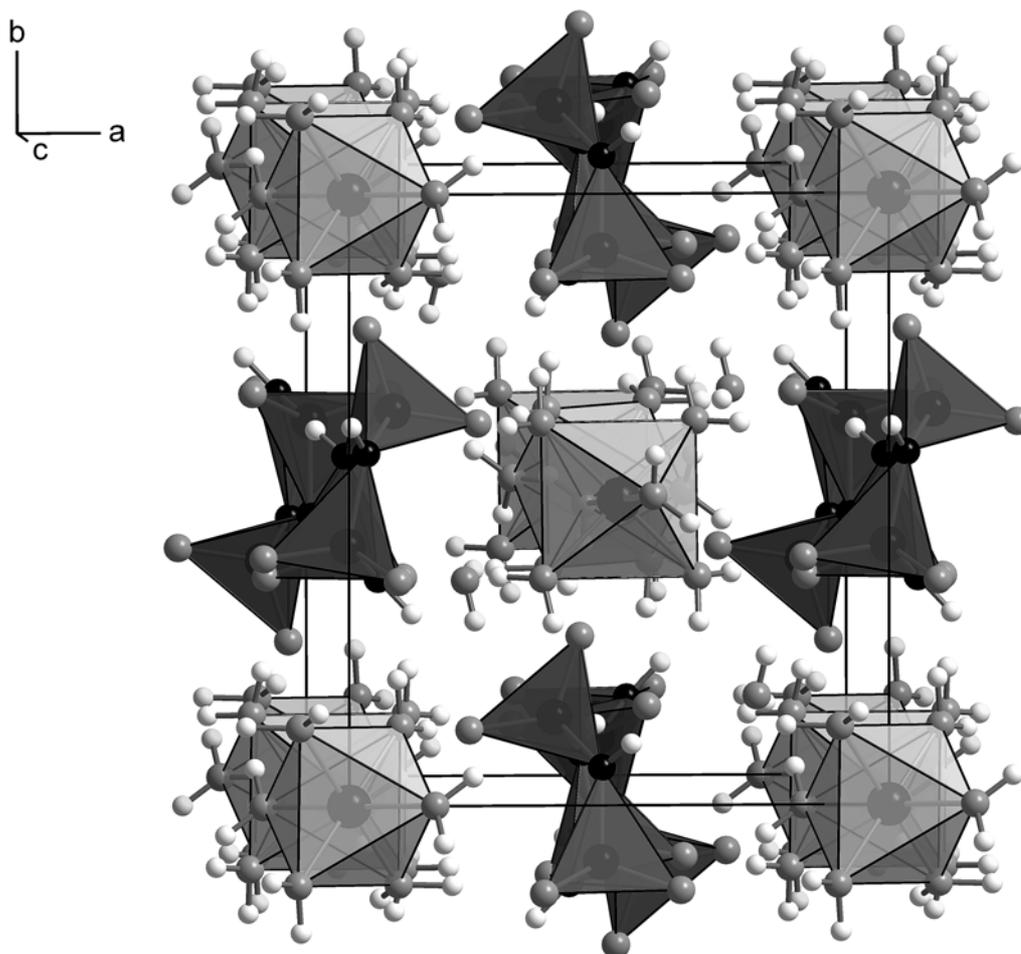


Abb. 3.6-7: Anordnung der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ - und der $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen in der Elementarzelle von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Beide Ionen liegen isoliert ohne direkte Verknüpfung formal in Strängen entlang $[0\ 0\ 1]$ vor (N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{CrO}_6]$: hellgraue Polyeder).

Tab. 3.6-6: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und $^\circ$) in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|-----------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…O3 | 82,2(2) | 317,1(2) | 241,5(2) | 153,4(2) | 103,0 | 223,1(2) | 151,0(2) |
| N2–H2…O1 | 85,2(2) | 311,3(2) | 229,2(2) | 161,9(2) | 103,0 | 212,4(2) | 160,5(2) |
| N3–H3…O5 | 81,6(2) | 304,0(2) | 230,9(2) | 149,5(2) | 103,0 | 212,7(2) | 146,6(2) |
| O7–H4…O5 | 86,2(2) | 258,5(2) | 173,0(2) | 171,2(2) | 93,8 | 165,5(2) | 170,8(2) |
| O7–H5…O1 | 84,7(2) | 258,3(2) | 174,2(2) | 171,9(2) | 93,8 | 165,2(2) | 171,5(2) |
| O8–H6…O3 | 93,4(2) | 254,6(2) | 161,9(2) | 171,5(2) | 93,8 | 161,5(2) | 171,5(2) |
| O8–H7…O2 | 85,3(2) | 267,6(2) | 184,8(2) | 163,3(2) | 93,8 | 176,6(2) | 162,5(2) |
| O9–H8…O13 | 83,6(2) | 256,0(3) | 173,8(3) | 167,6(2) | 93,8 | 163,8(3) | 166,8(2) |
| O9–H9…O4 | 84,0(2) | 262,1(2) | 178,4(2) | 174,7(2) | 93,8 | 168,6(2) | 174,3(2) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

(Fortsetzung von Tab. 3.6-6: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern)).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|---------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| O10–H10···O3 | 83,9(2) | 265,3(2) | 181,8(2) | 173,6(2) | 93,8 | 172,0(2) | 173,3(2) |
| O10–H11···O6 | 72,4(2) | 258,4(2) | 187,1(2) | 168,6(3) | 93,8 | 166,1(2) | 167,2(3) |
| O11–H12···O4 | 81,7(2) | 263,5(2) | 183,2(2) | 167,2(2) | 93,8 | 171,4(2) | 166,3(2) |
| O11–H13···O5 | 83,8(2) | 263,7(2) | 180,8(2) | 169,6(2) | 93,8 | 171,0(2) | 169,0(2) |
| O12–H14···O1 | 85,8(2) | 263,7(2) | 178,4(2) | 172,8(2) | 93,8 | 170,4(2) | 172,5(2) |
| O12–H15···O2 | 77,6(2) | 265,3(2) | 187,8(2) | 175,2(2) | 93,8 | 171,7(2) | 174,7(2) |
| O13–H16···O6 | 73,9(3) | 287,0(3) | 216,3(3) | 160,6(3) | 93,8 | 197,6(3) | 158,7(3) |
| O13–H17···O11 | 86,8(3) | 322,5(3) | 235,8(3) | 176,3(3) | 93,8 | 228,9(3) | 176,2(3) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

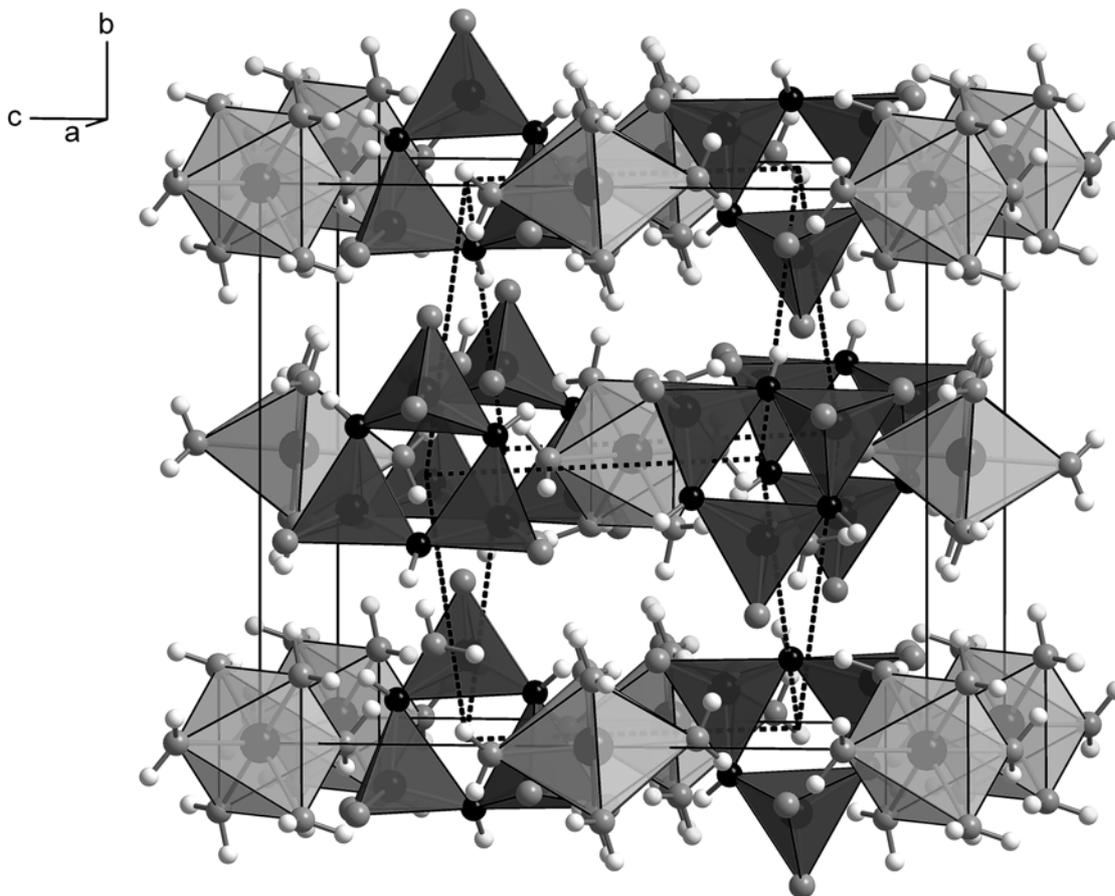


Abb. 3.6-8: Unter Zugrundelegung der Schwerpunkte der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe (durch unterbrochene Linien verbunden) und der $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen ergibt sich eine verzerrte Variante des CsCl-Strukturtyps (N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{CrO}_6]$: hellgraue Polyeder).

In Tab. 3.6-7 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aufgeführt. Die Cr–O-Abstände variieren nur wenig zwischen 193 und 198 pm und entsprechen annähernd der Summe der Ionenradien (197 pm).^[190,191] Die P–O- und die P–N-Bindungslängen liegen in engen Bereichen von 149 – 151 pm bzw. 166 – 167 pm und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Wie die Atomabstände variieren auch die Bindungswinkel in den PO_2N_2 -Tetraedern der Phosphimat-Ringe nur wenig in ihren jeweiligen Bereichen (P–N–P: 124 – 126°; N–P–N: 101 – 105°; O–P–O: 112 – 116°; O–P–N: 107 – 114°).

Tab. 3.6-7: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | |
|-------|---------------------|----------|-----------------------|
| Cr1–O | 193,4(2) – 196,2(2) | O–Cr1–O | 88,24(6) – 91,76(6), |
| Cr2–O | 195,2(2) – 197,5(2) | | 180 |
| P1–N3 | 165,9(2) | O–Cr2–O | 88,11(6) – 91,89(6), |
| P1–N1 | 167,1(2) | | 180 |
| P2–N2 | 165,9(2) | P1–N1–P2 | 123,94(10) |
| P2–N1 | 166,5(2) | P2–N2–P3 | 125,72(9) |
| P3–N3 | 165,8(2) | P1–N3–P3 | 124,16(9) |
| P3–N2 | 167,2(2) | N1–P1–N3 | 105,24(8) |
| P1–O2 | 149,5(2) | N1–P2–N2 | 100,68(8) |
| P1–O1 | 150,3(2) | N2–P3–N3 | 101,71(7) |
| P2–O4 | 149,8(2) | O1–P1–O2 | 115,98(9) |
| P2–O3 | 150,9(2) | O3–P2–O4 | 112,01(8) |
| P3–O6 | 149,1(2) | O5–P3–O6 | 115,69(9) |
| P3–O5 | 150,7(2) | O–P–N | 107,17(8) – 113,88(8) |

Das angestrebte Ziel, durch Einsatz von Cr^{3+} zusammen mit $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen eine höher vernetzte Koordinationsverbindung herzustellen, welche möglicherweise eine mikroporöse Struktur aufweist, wurde mit $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nicht erreicht. In wässriger Lösung ist das Phosphimat-Ion offensichtlich nicht in der Lage, die Liganden des Hexaaquachrom-Komplexes zu verdrängen. Synthesen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln erscheinen sinnvoll, allerdings sind die zumeist eingesetzten Edukte $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zufolge in den gängigen, verhältnismäßig polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol, Methanol, Dimethylsulfoxid und Acetonitril nicht erkennbar löslich.

3.6.2 $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ce}$

Eine stabile, dreidimensionale Vernetzung der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen durch Komplexierung über Metallzentren könnte mit Lanthaniden erreicht werden. Von Trimetaphosphimaten dreiwertiger Lanthanide wurde in der Literatur bereits berichtet, es wurden aber zumeist nur die Komplex-Bildung in Lösung untersucht^[176] und IR-spektroskopische Experimente durchgeführt.^[147,150] Lediglich ein mikrokristallines Lanthantrimetaphosphimat wurde erwähnt, das 5,5 mol Kristallwasser pro Formeleinheit enthalten soll, es wurden aber keine kristallographischen Daten mitgeteilt.^[196] Strukturelle Untersuchungen von Praseodym- und Certrimetaphosphimat wurden bislang noch nicht vorgenommen.

Synthese

Praseodym- und Certrimetaphosphimat-Pentahydrat $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ce}$ ließen sich direkt durch Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (150,0 mg, 0,4 mmol in 40 ml H_2O) und $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (71,1 mg, 0,2 mmol in 20 ml H_2O) bzw. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (74,5 mg, 0,2 mmol in 36 ml H_2O) darstellen. Aus der Lösung schieden sich bei RT nach einigen Tagen transparente, hellgrüne Kristalle von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. transparente, farblose Kristalle von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Kristallisation war erst abgeschlossen, als nach mehreren Tagen der größte Teil des Wassers verdunstet war. Die Kristalle konnten durch vorsichtiges Filtrieren von der Mutterlauge separiert werden.

Während bei wiederholten Syntheseversuchen von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ immer die phasenreine Zielverbindung in Form quaderförmiger Kristalle erhalten wurde, bildete sich bei der Herstellung von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ darüber hinaus zumeist ein beträchtlicher Anteil eines bislang unbekanntes kristallinen Nebenproduktes, das aus verwachsenen dünnen Plättchen bestand. Beide Kristallsorten erwiesen sich als äußerst fragil und konnten deshalb nicht in größerer Menge voneinander separiert werden. Der Anteil des Nebenproduktes konnte allerdings bei Kristallisation unter diffusionskontrollierter Zugabe von Ethanol zu einer vereinigten Mischung der o. g. wässrigen Eduktlösungen deutlich zurückgedrängt werden. Dazu wurden 10 ml der Mischung in ein entsprechend großes Rollrandglas gegeben, mit einem Laborfilm frei von Luftblasen verschlossen und anschließend in ein Becherglas gestellt, das ein Ethanol / Wasser-Gemisch (1 : 10) enthielt (Kap. 2.1.3). Aus der Eduktmischung schieden sich bei RT nach einigen Wochen wenige transparente, farblose Kristalle ab, die durch vorsichtiges Filtrieren von der Mutterlauge separiert werden konnten.

Praseodym- und Certrimetaphosphimat-Pentahydrat geben an Luft bereits nach kurzer Zeit merklich ihr Kristallwasser ab und wandeln sich innerhalb weniger Tage vollständig in vermutlich wasserärmere Trimetaphosphimate um, deren struktureller Aufbau bislang nicht bestimmt wurde (Ergebnisse rasterelektronenmikroskopischer, IR-spektroskopischer und pulverdiffraktometrischer Untersuchungen des Zersetzungsprodukts von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ siehe Anhang unter 9.20 (Abb. 3.6-9 bis 3.6-11 und Tab. 3.6-8)). Unter Mutterlauge sind $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ längere Zeit stabil. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels EDX-Analyse und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnten die Zusammensetzungen von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.6-9). Die etwas größere Differenz zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten für Stickstoff kann mit der höheren Ungenauigkeit der Messmethode bei leichteren Elementen erklärt werden. Die deutlich zu niedrigen Werte für Sauerstoff sind wohl auf die für die Messungen nötige Evakuierung der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops zurückzuführen, wobei den Verbindungen vermutlich ein Teil des Kristallwassers entzogen wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Werte, vor allem die der schweren Elemente, mit den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen überein.

Tab. 3.6-9: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzungen von $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ce}$ und daraus abgeleitete Atomverhältnisse $\text{Ln} : \text{P} : \text{N} : \text{O}$, normiert auf Ln; zum Vergleich jeweils das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | | Atomverhältnis | | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|---------|----------------|---------|----------------------------|
| | Ln = Pr | Ln = Ce | Ln = Pr | Ln = Ce | |
| Ln | 6,0 | 6,4 | 1 | 1 | 1 |
| P | 17,8 | 18,9 | 3,0 | 2,9 | 3 |
| N | 22,8 | 21,9 | 3,8 | 3,4 | 3 |
| O | 53,4 | 52,8 | 8,9 | 8,2 | 11 |

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Struktur konnte anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden (Ergebnisse in Tab. 3.6-10).

Tab. 3.6-10: Kristallographische Daten von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

| | |
|--|--|
| Formel | $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Molmasse / g mol^{-1} | 464,95 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P2_12_12$ (Nr. 18) |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 730,7(1)$ $b = 915,9(1)$ $c = 958,5(2)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 641,4(2) |
| Formeleinheiten / Zelle | 2 |
| röntgenographische Dichte / g cm^{-3} | 2,407 |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 42,26 |
| F (000) | 452 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,27 \times 0,11 \times 0,08$ |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | $3,08 \leq \theta \leq 32,77$ |
| h, k, l | $-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 13, -14 \leq l \leq 14$ |
| Anzahl gemessener Reflexe | 8256 |
| Anzahl symmetrieunabh. Reflexe | 2187 ($R_{\text{int}} = 0,0393$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 1995 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption, Extinktion |
| Absorptionskorrektur | numerisch (multiscan) mit HABITUS ^[96] |
| Extinktionskorrektur | 0,0276(13) |
| max. / min. Transmission | 0,5917 / 0,4608 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 89 |
| Flack-Parameter | -0,018(16) |
| GOF | 1,040 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0234;$ $wR_2 = 0,0518$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0285;$ $wR_2 = 0,0532$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0323 P)^2;$ $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2)$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 1,060 / -1,827 |

Wegen ihrer großen Fragilität konnten von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ keine Einkristalle für röntgendiffraktometrische Untersuchungen präpariert werden. Aus diesem Grund wurde die Verbindung ausschließlich pulverdiffraktometrisch untersucht und die Kristallstruktur

anhand der Pulverdaten verfeinert. Da die Strukturen beider Verbindungen isotyp sind, konnten die für die Praseodym-Verbindung ermittelten Atomkoordinaten als Startwerte für das Strukturmodell der Cer-Verbindung verwendet und dieses einer Rietveld-Verfeinerung unterworfen werden. Tab. 3.6-11 zeigt die Ergebnisse dieser Verfeinerung.

Die Wasserstoffe konnten im Rahmen der Rietveld-Verfeinerung nicht lokalisiert werden. Die Unterscheidung zwischen Stickstoff und Sauerstoff wurde anhand strukturechemischer Überlegungen getroffen. Die genaue Vorgehensweise bei beiden Strukturanalysen sowie Atomparameter (Tab. 3.6-12 und 3.6-13) und die anisotropen Auslenkungsparameter der Praseodym-Verbindung (Tab. 3.6-14) sind im Anhang unter 9.21 und 9.22 aufgeführt.

Tab. 3.6-11: Kristallographische Daten von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

| | |
|--|--|
| Formel | $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Molmasse / g mol^{-1} | 464,15 |
| Kristallsystem | orthorhombisch |
| Raumgruppe | $P2_12_12$ (Nr. 18) |
| Gitterparameter / pm | $a = 732,43(2)$ $b = 918,55(3)$ $c = 958,56(3)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 644,89(3) |
| Formeleinheiten / Zelle | 2 |
| röntgenographische Dichte / g cm^{-3} | 2,390 |
| F (000) | 450 |
| Pulverdiffraktometer | Stoe STADI P |
| Strahlung, Monochromator | Mo- $K\alpha_1$ ($\lambda = 70,93 \text{ pm}$), Germanium (111) |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | $3,00 \leq 2\theta \leq 46,99$ |
| Datenpunkte | 4399 |
| h, k, l | $0 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 10, 0 \leq l \leq 20$ |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 589 |
| Strukturverfeinerung | GSAS (Rietveld-Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[117] |
| Profilfunktion | Pseudo-Voigt ^[120] mit Asymmetriekorrektur ^[121] |
| Anzahl verfeinerter Atomparameter | 32 |
| Anzahl verfeinerter Profilparameter | 6 |
| Anzahl verfeinerter Untergrundparameter | 20 |
| GOF | 1,34 |
| χ^2_{red} | 1,786 |
| R-Werte | $R_p = 0,0377$ $wR_p = 0,0502$ $R_{ F ^2} = 0,02923$ |

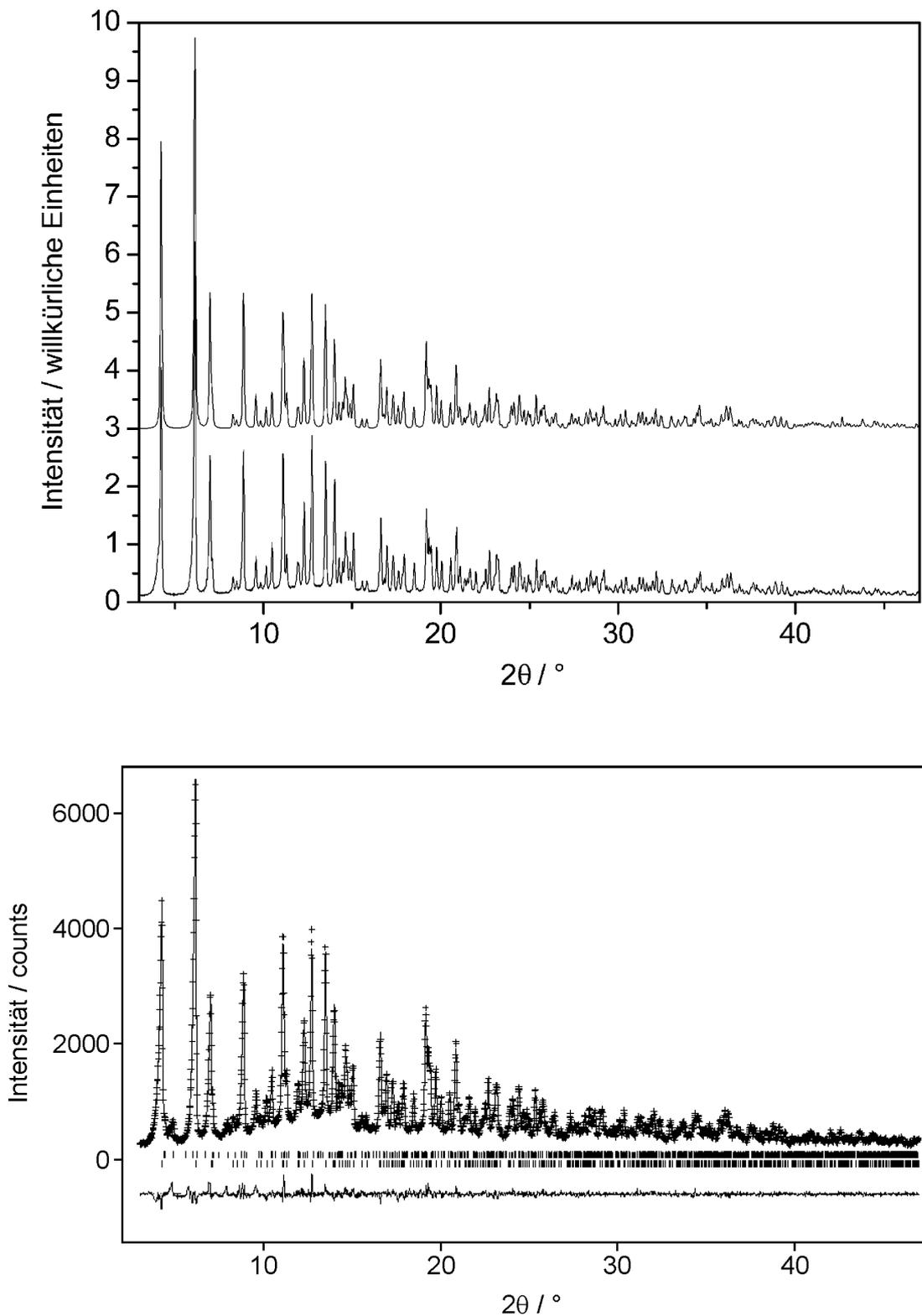


Abb. 3.6-12: Vergleich von gemessenem (oberes Diagramm, u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (oberes Diagramm, drei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) Pulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (unteres Diagramm). Die untere Reihe vertikaler Linien zeigt erlaubte Reflexpositionen von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ an, die obere Reihe diejenigen des unbekanntes Nebenproduktes ($T = 293 \text{ K}$, $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 70,93 \text{ pm}$).

In vorhergehender Abb. 3.6-12 sind das aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramm von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und das aus der Rietveld-Verfeinerung berechnete Diffraktogramm von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jeweils den entsprechenden gemessenen Pulverdiffraktogrammen gegenübergestellt (RT, Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Diffraktogramme beider Verbindungen sind aufgrund der Isotypie sehr ähnlich, gemessenes und simuliertes Diffraktogramm von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein. Die gemessene Probe der Cer-Verbindung enthielt eine geringe Menge des erwähnten unbekanntes Nebenproduktes, welches in der Rietveld-Verfeinerung mittels einer LeBail-Anpassung mit berücksichtigt wurde. Die Startwerte für die Anpassung der Gitterparameter des Nebenproduktes wurden durch Indizierung der zugehörigen Reflexe im Diffraktogramm eines Produktgemenges erhalten, welches einen deutlich höheren Anteil dieser Nebenphase aufwies (orthorhombisch P , $a = 930(6)$ pm, $b = 732(2)$ pm, $c = 1835(3)$ pm, $V = 1250(9) 10^6 \text{ pm}^3$).

Die Pulverproben der Verbindungen wurden zur Messung jeweils in ein Markröhrchen unter Mutterlauge gegeben, um die schnelle Zersetzung in die wasserärmeren Verbindungen zu verhindern.

Die Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit Hilfe des Programms TREOR90^[112] ergab die Gitterparameter $a = 730,1(2)$, $b = 914,6(2)$, $c = 956,7(2)$ pm und $V = 638,8(3) 10^6 \text{ pm}^3$ (175 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 175,0$) für $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $a = 731,9(2)$, $b = 917,9(2)$, $c = 957,9(2)$ pm und $V = 643,5(3) 10^6 \text{ pm}^3$ (150 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 138,0$) für $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sind im Kristall aus Pr^{3+} bzw. Ce^{3+} , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und Kristallwassermolekülen aufgebaut. Abb. 3.6-13 zeigt exemplarisch die Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die P_3N_3 -Ringe in den Phosphimat-Ionen liegen offensichtlich in einer Twistkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (Kap. 2.3.10) bestätigt diese Annahme. Abb. 3.6-14 zeigt exemplarisch die Torsionswinkel und die DAP-Werte von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Abfolge der Torsionswinkel (34,0(3), -64,2(3), 28,1(2), 28,1(2), -64,2(3), 34,0(3)) kommt der einer idealen Twistkonformation (x/-y/x/x/-y/x) sehr nahe, und die DAP-Werte sind für die zweizähligen Achsen null bzw. sehr klein (0,019(2)). Die Puckering-Parameter ($q_2 = Q_T = 0,833(4)$, $q_3 = 0,000(4)$, $\theta = 90,0(3)^\circ$, $\phi = 30,0(2)^\circ$) belegen ebenfalls die nahezu ideale Twistkonformation.

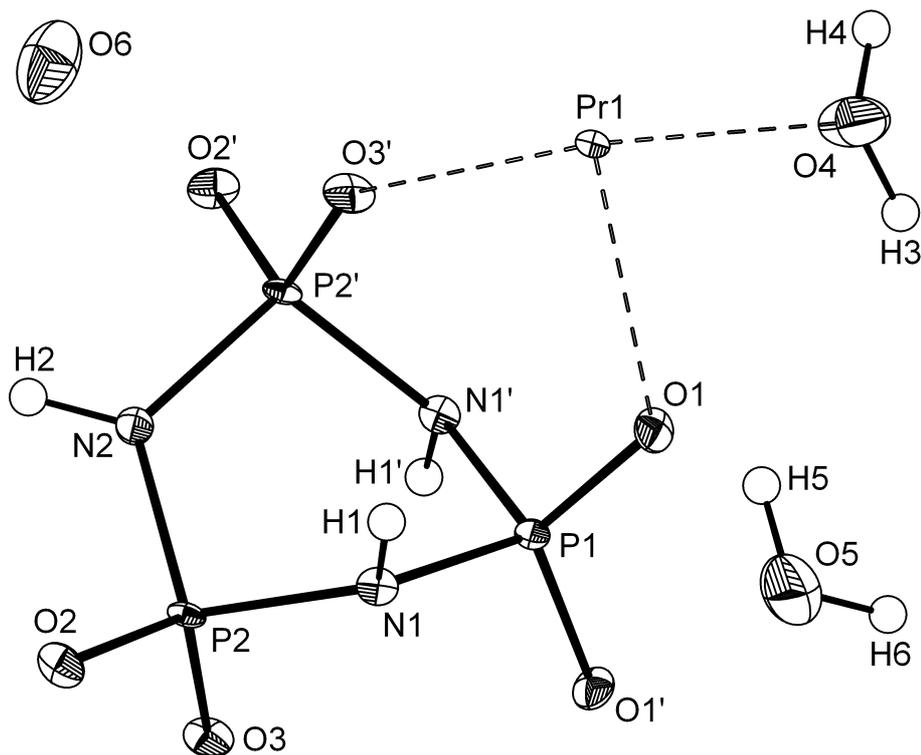


Abb. 3.6-13: Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide jeweils mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

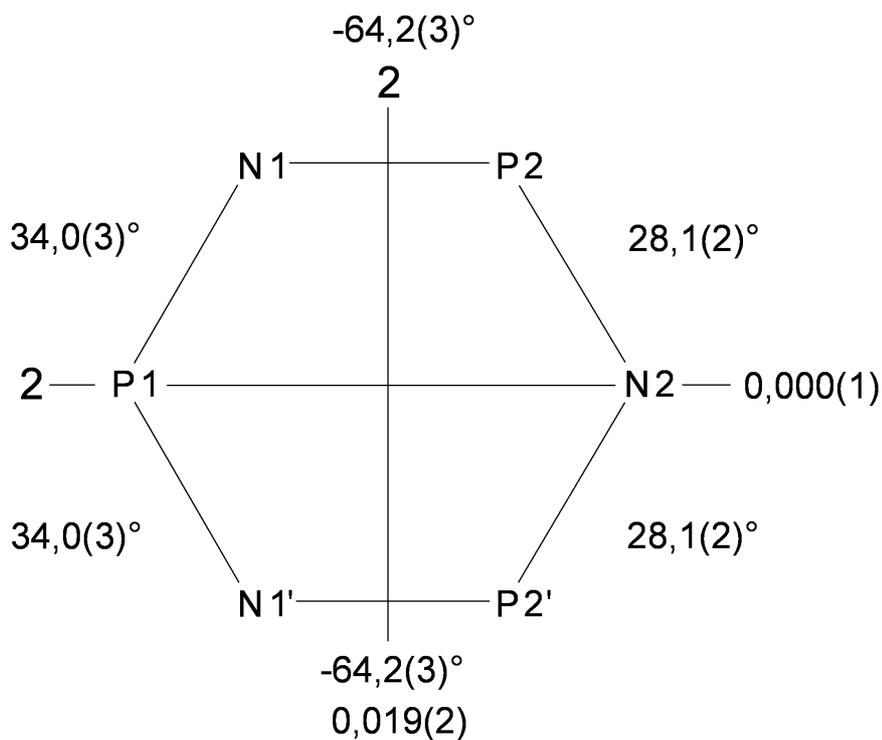


Abb. 3.6-14: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die zweizähligen Achsen 2.

Die Ln^{3+} -Ionen befinden sich in $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf speziellen kristallographischen Lagen und sind jeweils leicht verzerrt quadratisch antiprismatisch von sechs O-Atomen der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen und zwei Kristallwassermolekülen umgeben. Die Trimetaphosphimat-Ionen fungieren sowohl als ein- als auch als zweizählige Liganden und verknüpfen auf diese Weise die Lanthanid-Ionen zu Schichten in der (0 0 1)-Ebene (Abb. 3.6-15). N–H...O- und O–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren diese Schichten noch zusätzlich (Tab. 3.6-15). Die Stickstoffatome beteiligen sich nicht an der Koordination der Metalle. Die Kristallwassermoleküle sind zwischen den Schichten angeordnet und verknüpfen diese über weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 3.6-16, Tab. 3.6-15). Das Sauerstoffatom O6 eines der Kristallwassermoleküle besetzt eine Splitlage. Der Abstand der beiden statistisch jeweils zur Hälfte besetzten Positionen beträgt 114 (Pr-Verbindung) bzw. 111 pm (Ce-Verb.).

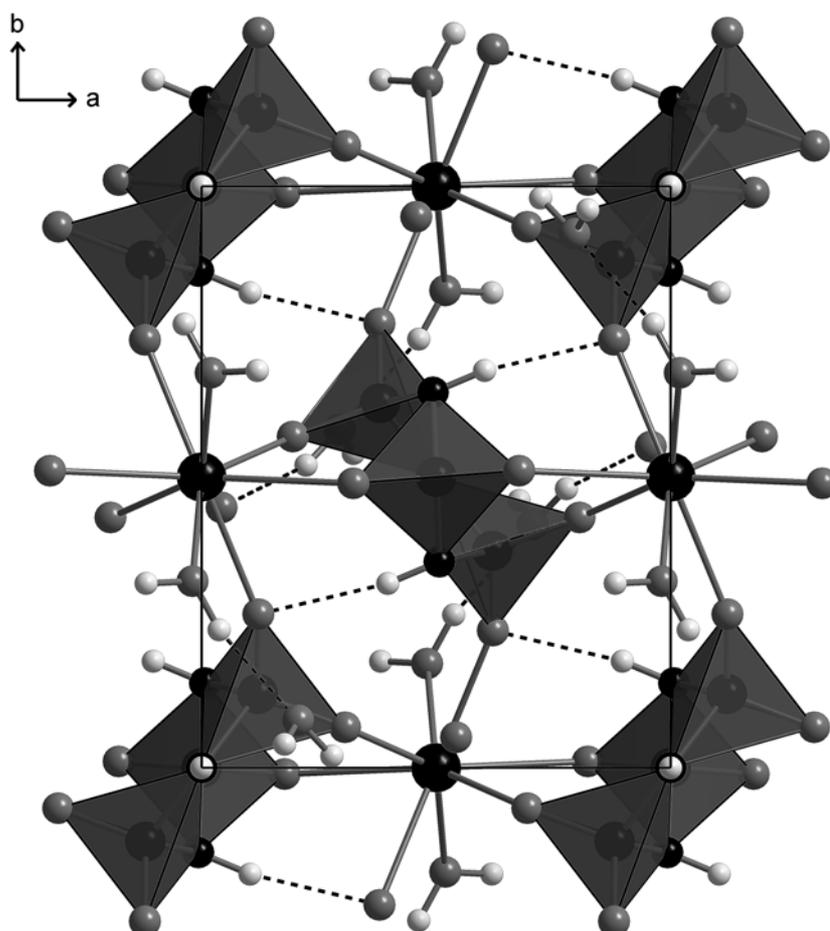


Abb. 3.6-15: Anordnung der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ - und der Pr^{3+} - bzw. Ce^{3+} -Ionen sowie der Kristallwassermoleküle in $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ce}$ (gezeigt anhand der Pr-Verbindung). Die $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen koordinieren die Ln^{3+} -Ionen sowohl als einzählige als auch als zweizählige Liganden und bilden zusätzlich unterstützt von Wasserstoffbrücken Schichten in der (0 0 1)-Ebene (Ln: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; H-Brücken: unterbrochene Linien; Blick entlang [0 0 -1]).

Tab. 3.6-15: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei RT (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|-----------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| N1–H1···O2 | 87,4(8) | 293,9(6) | 207,4(6) | 170,0(5) | 103,0 | 192,1(6) | 169,2(5) |
| N2–H2···O5 (2×) | 88,0(4) | 331,4(5) | 259,4(5) | 139,7(1) | 103,0 | 248,1(5) | 137,4(1) |
| O4–H3···O5 | 89,7(7) | 284,2(6) | 203,3(6) | 149,5(5) | 93,8 | 199,7(6) | 148,9(5) |
| O4–H4···O5 | 87,5(5) | 275,0(6) | 191,2(6) | 159,9(4) | 93,8 | 185,3(6) | 159,3(4) |
| O5–H5···O6 | 89,4(6) | 269,8(9) | 183,3(9) | 162,3(6) | 93,8 | 179,1(9) | 161,8(6) |
| O5–H6···O1 | 88,9(5) | 281,5(4) | 195,7(4) | 161,7(5) | 93,8 | 191,0(4) | 161,2(5) |

^aWerte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

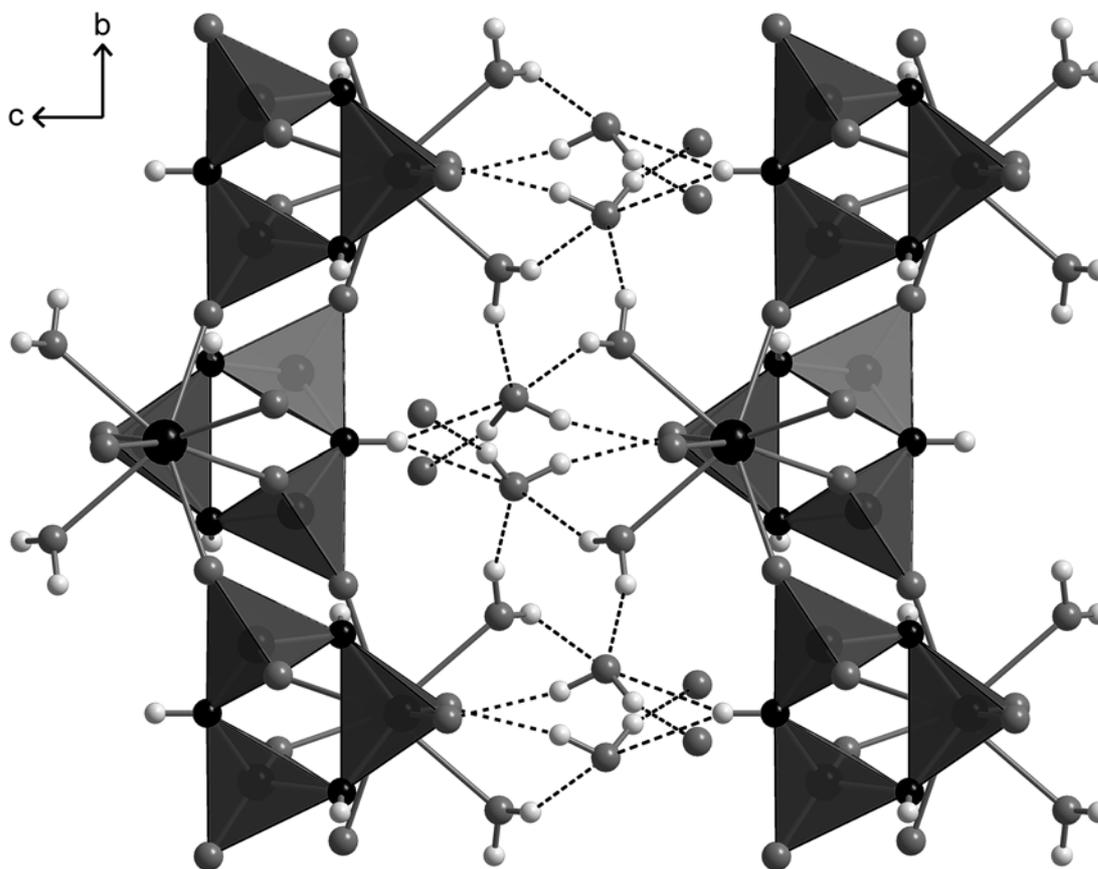


Abb. 3.6-16: Anordnung der aus $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ - und Pr^{3+} - bzw. Ce^{3+} -Ionen gebildeten Schichten in $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ce}$ (gezeigt anhand der Pr-Verbindung). Die Schichten werden durch Koordination von Kristallwassermolekülen vervollständigt und über weitere, dazwischen liegende H_2O -Moleküle mittels O–H···O-Wasserstoffbrücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Ln: schwarz (groß); N: schwarz (klein); O: dunkelgrau; H: hellgrau; $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; H-Brücken: unterbrochene Linien; Blick entlang $[-1\ 0\ 0]$).

In Tab. 3.6-16 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufgeführt. Die Ln–O-Abstände streuen zwischen 241 und 257 pm (Ln = Pr) bzw. zwischen 247 und 266 pm (Ln = Ce) und liegen damit nahe an der Summe der Ionenradien (248 pm für Ln = Pr bzw. 249 pm für Ln = Ce).^[190,191] Sowohl die P–O- als auch die P–N-Bindungslängen befinden sich bei beiden Verbindungen im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Während erstere in engen Bereichen von 167 – 169 pm (Ln = Pr) bzw. 167 – 171 pm (Ln = Ce) liegen, variieren letztere bei der Cer-Verbindung mit 143 – 159 pm stärker als bei der Praseodym-Verbindung (149 – 150 pm), was vermutlich auf die etwas weniger genaue Strukturanalyse aus Pulverdaten von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen ist. Die Winkel in den PO_2N_2 -Tetraedern der Trimetaphosphimat-Ringe variieren dagegen bei beiden Verbindungen ähnlich stark in ihren jeweiligen Bereichen (P–N–P: 117 – 121°, N–P–N: 104 – 105°, O–P–O: 115 – 119°, O–P–N: 106 – 112° ($\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bzw. P–N–P: 117°, N–P–N: 105 – 107°, O–P–O: 115 – 120°, O–P–N: 105 – 113° ($\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)). Analoges wurde auch in $\text{M}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ mit M = Co, Zn beobachtet.^[159]

Tab. 3.6-16: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit Ln = Pr, Ce (Standardabweichungen in Klammern).

| Abstand | Ln = Pr | Ln = Ce | Winkel | Ln = Pr | Ln = Ce |
|-------------|----------|-----------|-------------------|-------------|-----------|
| Ln1–O1 (2×) | 257,3(2) | 253,1(7) | O–Ln1–O | 70,81(10) – | 66,2(4) – |
| Ln1–O2 (2×) | 244,9(2) | 247,1(10) | | 146,29(9) | 148,6(4) |
| Ln1–O3 (2×) | 241,1(3) | 250,8(9) | N1–P1–N1 | 104,94(15) | 104,6(7) |
| Ln1–O4 (2×) | 250,9(3) | 266,1(9) | N1–P2–N2 (2×) | 103,90(17) | 107,1(7) |
| P1–N1 (2×) | 168,5(2) | 170,6(9) | P1–N1–P2 (2×) | 117,32(18) | 116,9(9) |
| P2–N1 (2×) | 166,9(4) | 169,1(14) | P2–N2–P2 | 120,79(18) | 117,3(9) |
| P2–N2 (2×) | 167,3(2) | 167,1(7) | O1–P1–O1 | 119,42(17) | 119,8(8) |
| P1–O1 (2×) | 150,0(2) | 158,6(7) | O2–P2–O3 (2×) | 114,91(16) | 114,9(6) |
| P2–O2 (2×) | 149,2(2) | 152,2(10) | O1–P1–N1 (1) (2×) | 106,3(2) | 107,6(6) |
| P2–O3 (2×) | 150,3(3) | 142,9(10) | O1–P1–N1 (2) (2×) | 109,5(2) | 108,1(6) |
| | | | O2–P2–N1 (2×) | 112,43(13) | 113,2(6) |
| | | | O3–P2–N1 (2×) | 105,7(2) | 105,7(8) |
| | | | O2–P2–N2 (2×) | 108,78(13) | 104,6(6) |
| | | | O3–P2–N2 (2×) | 110,50(11) | 111,1(5) |

3.6.3 Lanthantrimetaphosphimat

Da mit der Herstellung der in Kap. 3.6.2 näher charakterisierten Praseodym- und Certrimetaphosphimate keine angestrebte dreidimensionale koordinative Vernetzung der Phosphimat-Ringe gelang, wurde versucht, diese durch Variation des Lanthanids zu erreichen. Bei Experimenten zur Darstellung eines Lanthantrimetaphosphimats wurde eine Verbindung erhalten, die EDX-Analysen zufolge La^{3+} neben $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ ungefähr zu gleichen Teilen enthält. Die Synthese wurde analog zu den zwei o. g. Verbindungen unter Verwendung von $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung durchgeführt. Das gemessene Pulverdiffraktogramm (Abb. 3.6-17) unterscheidet sich von denjenigen der o. g. Lanthanid-Phosphimate und weist auf das Vorliegen einer bislang unbekanntem Struktur hin. Aufgrund ihrer hohen Fragilität konnten bislang keine Einkristalle für röntgendiffraktometrische Untersuchungen präpariert und strukturell analysiert werden. Auch der Versuch der Strukturlösung mittels Direkter Methoden aus Pulverdaten blieb erfolglos. Der Vergleich der Pulverdaten mit dem Diffraktogramm eines Produktgemenges aus $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und der unbekanntem Cer-Nebenphase zeigte jedoch, dass dieses Nebenprodukt isotyp zur erhaltenen La-Verbindung zu sein scheint. Das Diffraktogramm konnte mit Hilfe des Programms ITO^[111] ebenfalls orthorhombisch primitiv indiziert werden ($a = 938,4(3)$ pm, $b = 730,6(4)$ pm, $c = 1837,8(9)$ pm, $V = 1260(2) \cdot 10^6$ pm³ (121 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,035^\circ$, $F(30) = 47,6$); mögliche Raumgruppen $Pnc2$ oder $Pmna$).

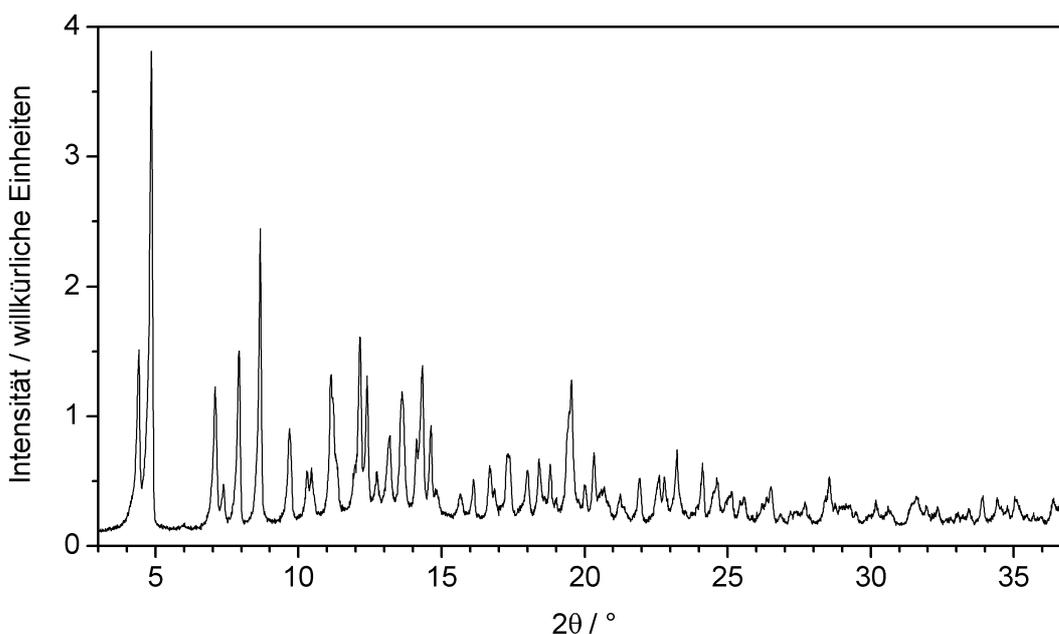


Abb. 3.6-17: Pulverdiffraktogramm von vermutlichem $\text{La}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Mo- $K\alpha_1$ -Strahlung). Alle Reflexe konnten im orthorhombischen Kristallsystem indiziert werden ($a = 938,4(3)$, $b = 730,6(4)$, $c = 1837,8(9)$ pm).

3.7 Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen als Komplexverbindungen: Trimetaphosphimatometallate(III)

Auf dem Gebiet der Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen, in denen isolierte, lösliche komplexe Anionen vorliegen, stellte $\text{Na}_3\{\text{Ga}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bislang die einzige strukturell charakterisierte Verbindung dar.^[151] Darüber hinaus wurde nur über wenige Natriumtrimetaphosphimatometallate(III) berichtet. Ein Teil davon wurde mittels IR- und selten auch EPR-spektroskopischen Methoden untersucht.^[146,150,196,198,199]

$\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Fe)

Eine Variation des eingesetzten dreiwertigen Metalls als Koordinationszentrum sollte zu weiteren Trimetaphosphimatometallaten(III) führen, die als potentielle molekularionische Vorläuferverbindungen für kondensierte Oxonitridophosphate mit offenem Gerüst dienen könnten. Vor allem Verbindungen unter Beteiligung von Aluminium oder Eisen sind in dieser Hinsicht interessant. Viele mikroporöse Eisen- und Aluminiumphosphate zeigen katalytische Aktivität,^[2,5] und stickstoffhaltige Varianten sollten die thermische Stabilität dieser Materialien erhöhen.^[200] Kondensierte Oxonitridophosphate unter Beteiligung von Aluminium (AIPONe) wurden bereits hergestellt und sind ebenfalls katalytisch aktiv,^[201-205] allerdings fallen diese Produkte aufgrund ihrer Syntheseroute, der Nitridierung von Phosphaten, zumeist amorph an und sind dann für formselektive Prozesse nicht geeignet. Über die „Precursor-Route“ unter Einsatz von molekularionischen Vorläuferverbindungen wie beispielsweise Trimetaphosphimatoaluminat oder -ferrat könnte ein besserer Zugang zu derartigen Materialien in mikrokristalliner Form geschaffen werden.^[44]

$\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde bislang weder strukturell noch hinsichtlich des Pyrolyse-Verhaltens untersucht, $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in der Literatur nicht erwähnt.

Synthese

Natriumtrimetaphosphimatoferrat $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ließ sich durch langsame Vereinigung wässriger 0,2 M Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (300,0 mg, 0,8 mmol in 4 ml H_2O) und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (161,6 mg, 0,4 mmol in 2 ml H_2O) darstellen. Aus der Lösung schieden sich bei RT nach einigen Tagen transparente, gelbe Kristalle von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ab. Die Kristallisation war erst abgeschlossen, als nach mehreren Tagen der größte Teil des Wassers verdunstet war. Die Kristalle wurden über einem Büchnertrichter abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen.

Einkristallines Natriumtrimetaphosphimatoaluminat $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde durch diffusionskontrollierte Zugabe von Ethanol zu einer vereinigten wässrigen 0,1 M Lösung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (300,0 mg, 0,8 mmol in 8 ml H_2O) und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (150,1 mg, 0,4 mmol in 4 ml H_2O) unter „Fremdionenzusatz“ von NaNO_3 (85,0 mg, 1 mmol) erhalten. Die Produktlösung wurde dazu in einem 12 ml Rollrandglas mit einem Laborfilm frei von Luftblasen verschlossen und anschließend in ein Becherglas gestellt, das 50 ml eines Ethanol / Wasser-Gemisches (10 : 1) enthielt (Kap. 2.1.3). Anschließend wurden vorsichtig weitere 40 ml Ethanol zugegeben, so dass das Rollrandglas mit der Produktlösung vollständig vom Ethanol / Wasser-Gemisch bedeckt wurde. Aus der Mischung schieden sich bei RT nach einigen Wochen wenige transparente, farblose Kristalle ab, die abfiltriert und an Luft getrocknet wurden.

Natriumtrimetaphosphimatoferrat-Dodecahydrat gibt an Luft innerhalb einiger Wochen merklich sein Kristallwasser ab und wandelt sich innerhalb weniger Monate vollständig in eine andere mikrokristalline Verbindung um, bei der es sich vermutlich um die wasserfreie Substanz handelt. Diese Umwandlung geschieht unter Hochvakuum oder bei erhöhter Temperatur (etwa 80 °C) bereits innerhalb weniger Minuten.

Im Gegensatz dazu ist Natriumtrimetaphosphimatoaluminat-Dodecahydrat an Luft deutlich stabiler. Erst nach einigen Jahren beginnt diese Verbindung, sich analog umzuwandeln. Im Vakuum oder bei höherer Temperatur findet diese Umwandlung allerdings vergleichbar zügig wie beim Ferrat statt.

Die Charakterisierung erfolgte mittels EDX-Analyse, Thermogravimetrie, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern bei RT sowie bei hoher und tiefer Temperatur.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnten die Zusammensetzungen von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmt werden (Tab. 3.7-1). Die etwas größere Differenz zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten für Natrium kann mit der höheren Ungenauigkeit der Messmethode bei leichteren Elementen erklärt werden. Die deutlich zu niedrigen Werte für Sauerstoff sind wohl auf die für die Messungen nötige Evakuierung der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops zurückzuführen, wobei den Verbindungen vermutlich ein Teil des Kristallwassers entzogen wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die aufgeführten Werte, vor allem die der schweren Elemente, mit den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen überein.

Tab. 3.7-1: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzungen von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ und daraus abgeleitete Atomverhältnisse $\text{M} : \text{Na} : \text{P} : \text{N} : \text{O}$, normiert auf M ; zum Vergleich jeweils das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel.

| Element | Atomprozent | | Atomverhältnis | | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|--------|----------------|--------|----------------------------|
| | M = Al | M = Fe | M = Al | M = Fe | |
| M | 3,0 | 3,6 | 1 | 1 | 1 |
| Na | 3,5 | 4,8 | 1,1 | 1,3 | 3 |
| P | 17,2 | 21,3 | 5,7 | 5,9 | 6 |
| N | 21,7 | 22,3 | 7,2 | 6,2 | 6 |
| O | 54,6 | 48,0 | 18,0 | 13,2 | 24 |

Thermisches Verhalten

Beide Verbindungen verhielten sich in den thermogravimetrischen Untersuchungen analog. Abb. 3.7-1 zeigt exemplarisch das TG-Diagramm von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

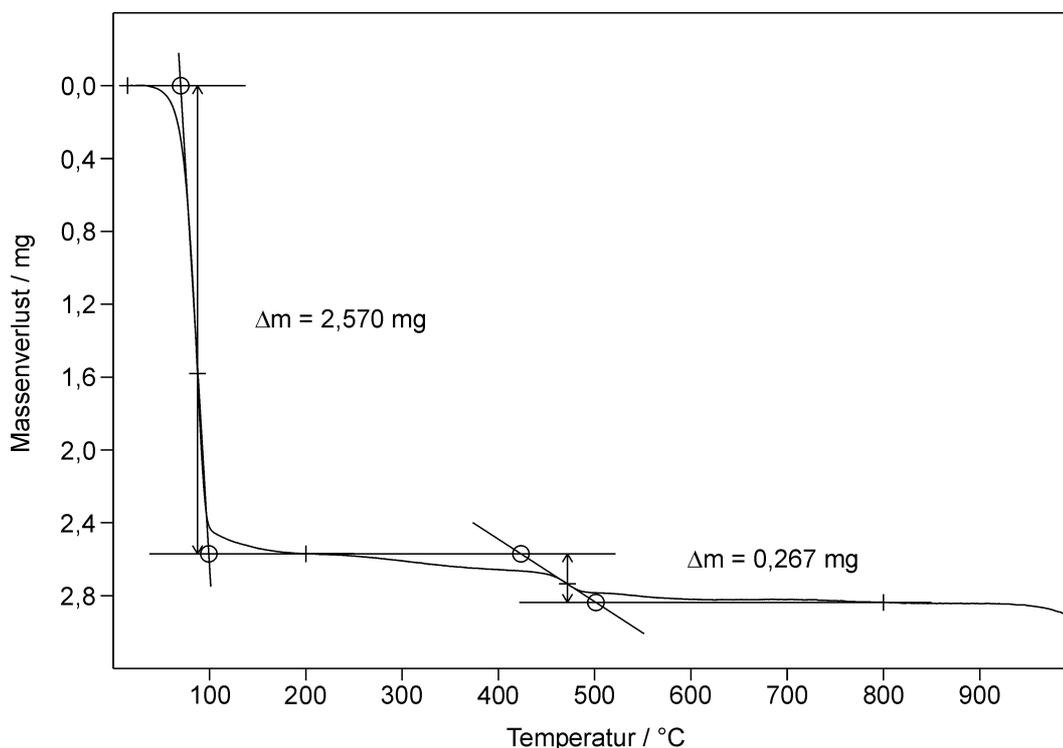


Abb. 3.7-1: TG-Diagramm der Zersetzung von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Einwaage 9,55 mg.

Die thermogravimetrische Untersuchung von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ zwischen RT und 1000 °C (Heizrate: $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; He-Atmosphäre) ergab zwei Zersetzungsstufen. Der

Massenverlust von 26,9 % während der ersten, stark ausgeprägten Stufe zwischen RT und 200 °C ist auf die Abgabe des Kristallwassers zurückzuführen (theoretischer Wert: 27,7 %). Die zweite Massenabnahme zwischen 200 und 800 °C weist mit 2,8 % auf die Abgabe mindestens eines Moleküls NH₃ pro Formeleinheit hin (theoretischer Wert für die Abgabe genau eines Moleküls NH₃: 2,2 %). Das entstandene Zwischenprodukt sollte demnach die Zusammensetzung Na₃AlP₆O₁₂N_{4+x}H_{3x} (0 ≤ x ≤ 1) haben.

Bei der Pyrolyse von Na₃{Al[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O in einer Duranampulle bei 530 °C entstand lediglich amorphes Phosphatglas. Stickstoff konnte über EDX-Untersuchungen im Kondensationsprodukt nicht nachgewiesen werden (siehe Kap. 4).

Bei Temperaturen über 900 °C konnte in der TG-Untersuchung eine geringfügige, weitere Massenabnahme beobachtet werden, die bei der Endtemperatur der Messung von 1000 °C noch nicht abgeschlossen war und auf eine weitere Zersetzung des Zwischenproduktes hindeutet.

In der TG-Untersuchung des Ferrates traten die beiden Zersetzungsstufen in den selben Temperaturintervallen auf. Lediglich die maximale Massenverlustsrate der zweiten Stufe lag bei etwa 440 °C und damit ungefähr 30 °C tiefer als die entsprechende beim Aluminat.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind untereinander sehr ähnlich. Exemplarisch ist in Abb. 3.7-2 das Spektrum von Na₃{Al[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O gezeigt, das Spektrum der Eisen-Verbindung ist in Abb. 3.7-3 im Anhang unter 9.23 dargestellt. Die beobachteten Schwingungsbanden und ihre Zuordnung sind in Tab. 3.7-2 aufgeführt. Die getroffene Zuordnung der Banden beruht im wesentlichen auf dem Vergleich mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate, welche von *Stock* synthetisiert und untersucht wurden.^[45]

Aufgrund des hohen Kristallwassergehaltes und der NH-Gruppen werden mehrere teils sehr breite Absorptionsbanden zwischen 3700 und 3000 cm⁻¹ beobachtet, die den OH- und den NH-Streckschwingungen zuzuordnen sind. Die Breite der Banden lässt das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen vermuten. Die Oberschwingungen der NH-Gruppen und Kombinationsschwingungen werden im Bereich 2400 – 2800 cm⁻¹ beobachtet. Um etwa 1640 cm⁻¹ werden die Deformationsschwingungen des Wassers und im Bereich 1290 – 1400 cm⁻¹ die NH-Deformationsschwingungen gefunden. Es folgen die PO₂- (ν_{as}: 1150 – 1280 cm⁻¹, ν_s: 1000 – 1150 cm⁻¹) und die PN-Streckschwingungen (ν_{as}: 880 – 1000 cm⁻¹, ν_s: 800 – 880 cm⁻¹). Unterhalb von 800 cm⁻¹ werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt (γ NH, ω PO₂, δ PO₂, γ PN, δ PN).

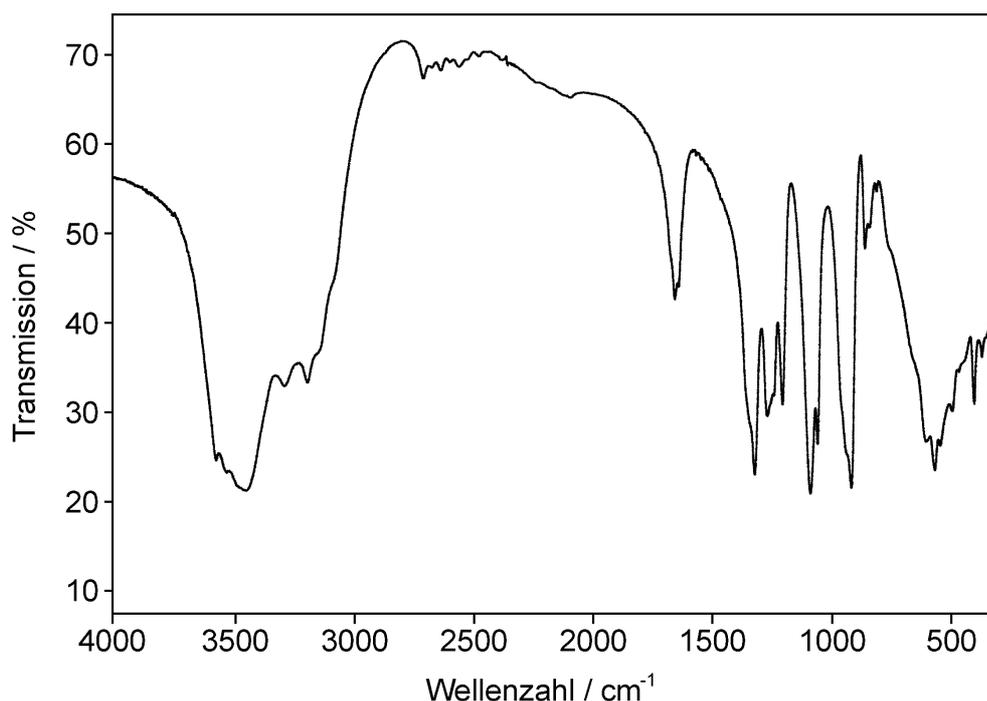


Abb. 3.7-2: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.7-2: Beobachtete Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Fe) und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, ω = wagging, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder)

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | Zuordnung |
|---|------------|-------------------------------|---|----------|--------------------------------------|
| M = Al | M = Fe | | M = Al | M = Fe | |
| 3583 vs, b | 3566 s, b | ν H_2O | 1057 s | | ν_s PO_2 |
| 3539 vs, b | 3487 s, b | ν H_2O | 939 s, sh | 941 vs | ν_{as} PN |
| 3451 vs, b | 3429 s, b | ν H_2O | 916 vs | 924 vs | ν_{as} PN |
| 3290 s, b | 3220 vs, b | ν NH | 855 m | 842 m | ν_s PN |
| 3194 s, b | 3155 vs, b | ν NH | 836 m | | ν_s PN |
| 2704 w, b | 2699 w, b | 2δ NH | 806 w | | ν_s PN |
| 2630 w, b | 2548 w, b | comb | 755 m, sh | 679 m, b | γ NH |
| 2550 w, b | 2461 w, b | comb | 658 m, sh | | γ NH |
| 1652 m, b | 1635 m, b | δ H_2O | 601 s | 626 m | δ PO_2 |
| 1636 m, b | | δ H_2O | 565 vs | 569 s | δ PO_2 |
| 1320 vs | 1350 vs | δ NH | 542 s | 546 s | δ PO_2 , γ PN |
| | 1325 vs | δ NH | 491 s | 469 w | γ PN |
| 1266 s | 1250 vs | ν_{as} PO_2 | 463 m | | γ PN |
| 1239 s, sh | | ν_{as} PO_2 | 401 s | 433 m | ω PO_2 , δ PN |
| 1203 s | 1199 s | ν_{as} PO_2 | 368 m | 360 m | δ PN |
| 1088 vs | 1062 vs | ν_s PO_2 | 318 m | 331 m | δ PN |

Röntgenographische Untersuchungen

$\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurden mittels Einkristall- und Pulverbeugungsmethoden untersucht. Die Strukturen der beiden Verbindungen konnten anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden, sie sind zur bereits bekannten Struktur von $\text{Na}_3\{\text{Ga}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[151] isotyp. Die Ergebnisse der beiden Strukturanalysen sind in Tab. 3.7-3 zusammengefasst, die genaue Vorgehensweise sowie die Atomparameter (Tab. 3.7-4 und Tab. 3.7-5) und die Auslenkungsparameter (Tab. 3.7-6 und Tab. 3.7-7) sind im Anhang unter 9.24 aufgeführt.

In Abb. 3.7-4 und Abb. 3.7-5 sind die bei 293 K gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ (Cu-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm) jeweils den entsprechenden aus Einkristalldaten simulierten Diffraktogrammen gegenübergestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Diffraktogramme bei beiden Verbindungen gut überein.

Die Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 868,4(1)$, $b = 874,7(1)$, $c = 920,2(1)$ pm, $\alpha = 82,11(1)$, $\beta = 86,71(1)$, $\gamma = 87,51(1)^\circ$, $V = 690,7(1) \cdot 10^6$ pm³ (200 Refl., $\Delta 2\theta \leq 0,025^\circ$, $F(30) = 168,2$) ($\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) und $a = 876,1(1)$, $b = 873,0(1)$, $c = 922,2(1)$ pm, $\alpha = 82,29(1)$, $\beta = 86,24(1)$, $\gamma = 88,40(1)^\circ$, $V = 697,3(2) \cdot 10^6$ pm³ (108 Refl., $\Delta 2\theta \leq 0,02^\circ$, $F(30) = 142,5$) ($\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Vom Phosphimatoferat wurde darüber hinaus ein Pulverdiffraktogramm bei $T = 113$ K aufgenommen. Abgesehen von der erwarteten Verschiebung der Reflexe hin zu größeren Beugungswinkeln zeigt das Diffraktogramm keine weitere Abweichung vom gemessenen Pulverdiffraktogramm bei RT.

Werden die beiden Verbindungen länger an Luft stehen gelassen oder kurze Zeit dem Vakuum oder erhöhter Temperatur ($T = 80$ °C) ausgesetzt, wandeln sie sich vollständig in die wasserfreien Natriumtrimetaphosphimatometallate um. In Abb. 3.7-6 sind die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme dieser Produkte dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen ähnliche Reflexlagen und -intensitäten und weisen damit auf die Isotypie der Strukturen beider Substanzen hin. Eine Strukturlösung mittels Direkter Methoden anhand der Pulverdaten der Aluminium-Verbindung blieb allerdings erfolglos. Die Indizierung der gemessenen Diffraktogramme mit Hilfe des Programms ITO^[111] ergab die Gitterparameter $a = 800,5(2)$, $b = 891,6(2)$, $c = 656,4(2)$ pm, $\alpha = 100,23(2)$, $\beta = 111,72(2)$, $\gamma = 72,52(2)^\circ$ und $V = 414,0(2) \cdot 10^6$ pm³ (60 Refl., $\Delta 2\theta \leq 0,03^\circ$, $F(30) = 62,9$) für die Al-Verbindung und $a = 804,9(2)$, $b = 900,8(3)$, $c = 659,1(2)$ pm, $\alpha = 99,38(2)$, $\beta = 112,43(2)$, $\gamma = 73,21(2)^\circ$ und $V = 422,1(3) \cdot 10^6$ pm³ (62 Refl., $\Delta 2\theta \leq 0,035^\circ$, $F(30) = 64,7$) für die Fe-Verbindung.

Tab. 3.7-3: Kristallographische Daten von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$

| Formel | $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | |
|---|---|--|
| M | Al | Fe |
| Molmasse / g mol^{-1} | 780,07 | 808,94 |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) | |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 868,24(15)$ $b = 873,99(16)$ $c = 919,73(14)$ $\alpha = 82,131(12)$ $\beta = 86,692(9)$ $\gamma = 87,505(12)$ | $a = 875,84(4)$ $b = 872,83(3)$ $c = 921,82(4)$ $\alpha = 82,286(3)$ $\beta = 86,240(4)$ $\gamma = 88,365(3)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 689,8(2) | 696,68(5) |
| Formeleinheiten / Zelle | 1 | 1 |
| röntgenogr. Dichte / g cm^{-3} | 1,878 | 1,928 |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 5,73 | 10,36 |
| F (000) | 400 | 413 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,40 \times 0,35 \times 0,32$ | $0,40 \times 0,31 \times 0,24$ |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe Stadi4 | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 293(2) | |
| Messbereich / ° | $2,24 \leq \theta \leq 27,50$ | $2,23 \leq \theta \leq 32,36$ |
| h, k, l | $-11 \leq h/k/l \leq 11$; alle Oktanten | $-13 \leq h/k/l \leq 13$; alle Oktanten |
| Anzahl gemessener Refl. | 6258 | 9700 |
| A. symmetrieunabh. Refl. | 3163 ($R_{\text{int}} = 0,0464$) | 4987 ($R_{\text{int}} = 0,0327$) |
| A. beobachteter Refl. | 2522 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 4204 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption, Extinktion | |
| Absorptionskorrektur | numerisch (Ψ -Scans) mit HABITUS ^[96] | |
| Extinktionskorrektur | 0,092(4) | 0,0109(14) |
| max. / min. Transmission | 0,8936 / 0,7377 | 0,7854 / 0,7182 |
| A. verfeinerter Parameter | 185 | 185 |
| GOF | 1,060 | 1,095 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0323$; $wR_2 = 0,0784$ | $R_1 = 0,0299$; $wR_2 = 0,0778$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0452$; $wR_2 = 0,0846$ | $R_1 = 0,0393$; $wR_2 = 0,0825$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0321 P)^2 + 0,2206 P$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0355 P)^2 + 0,1718 P$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| max. / min. Rest-elektronendichte / e \AA^{-3} | 0,368 / -0,352 | 0,504 / -0,365 |

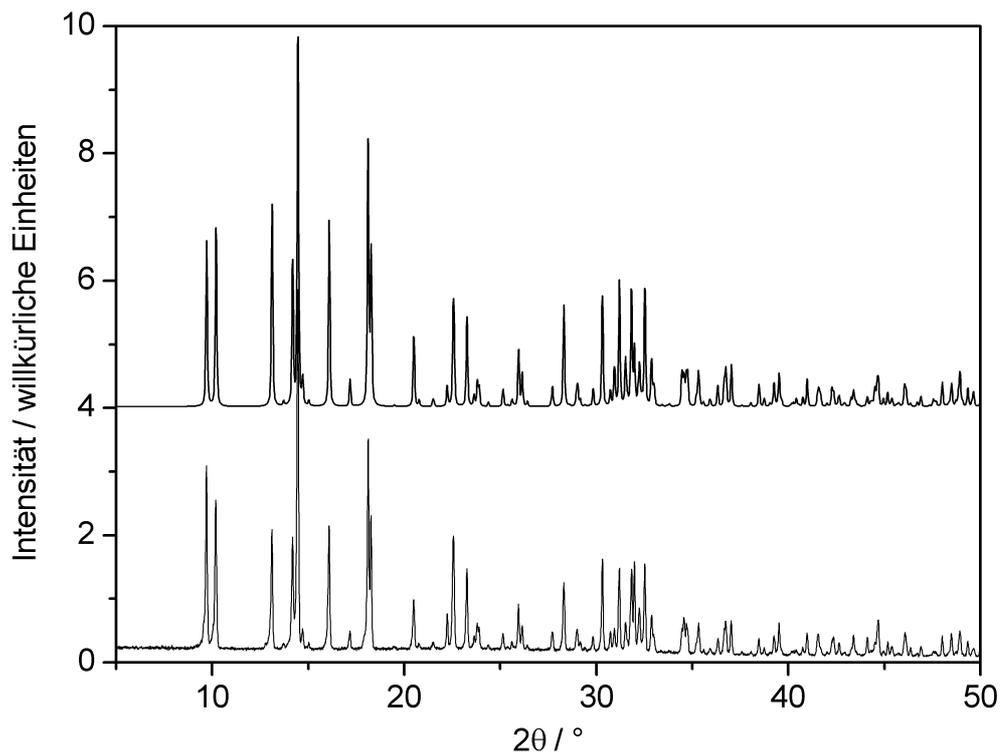


Abb. 3.7-4: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (RT, Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung).

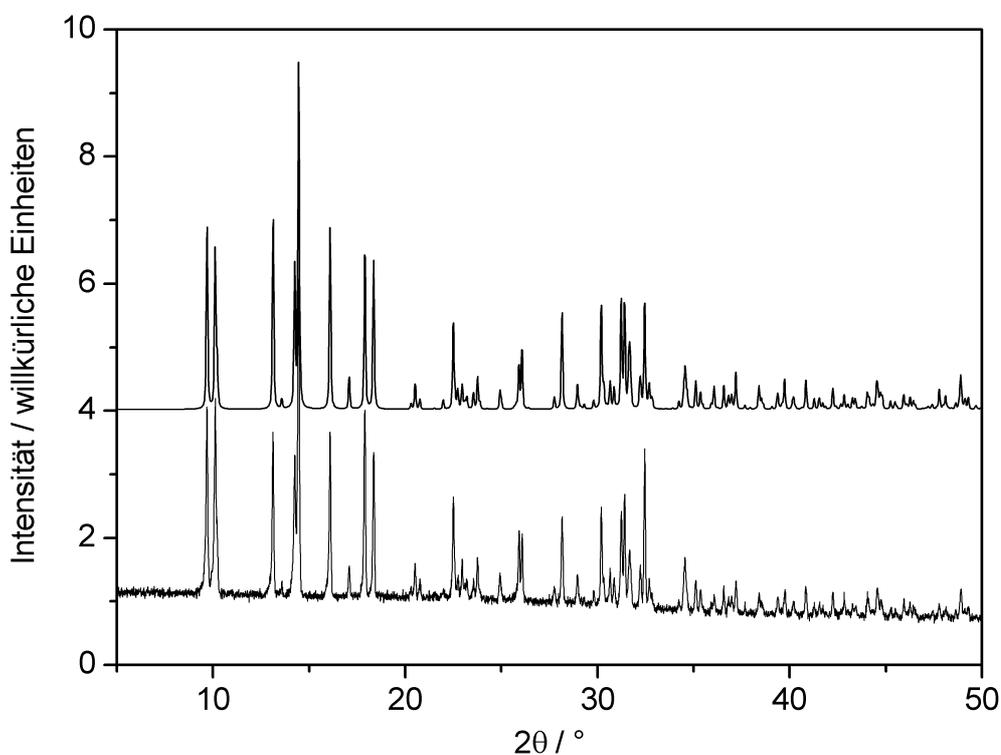


Abb. 3.7-5: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Pulverdiffraktogramm (vier willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (RT, Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung).

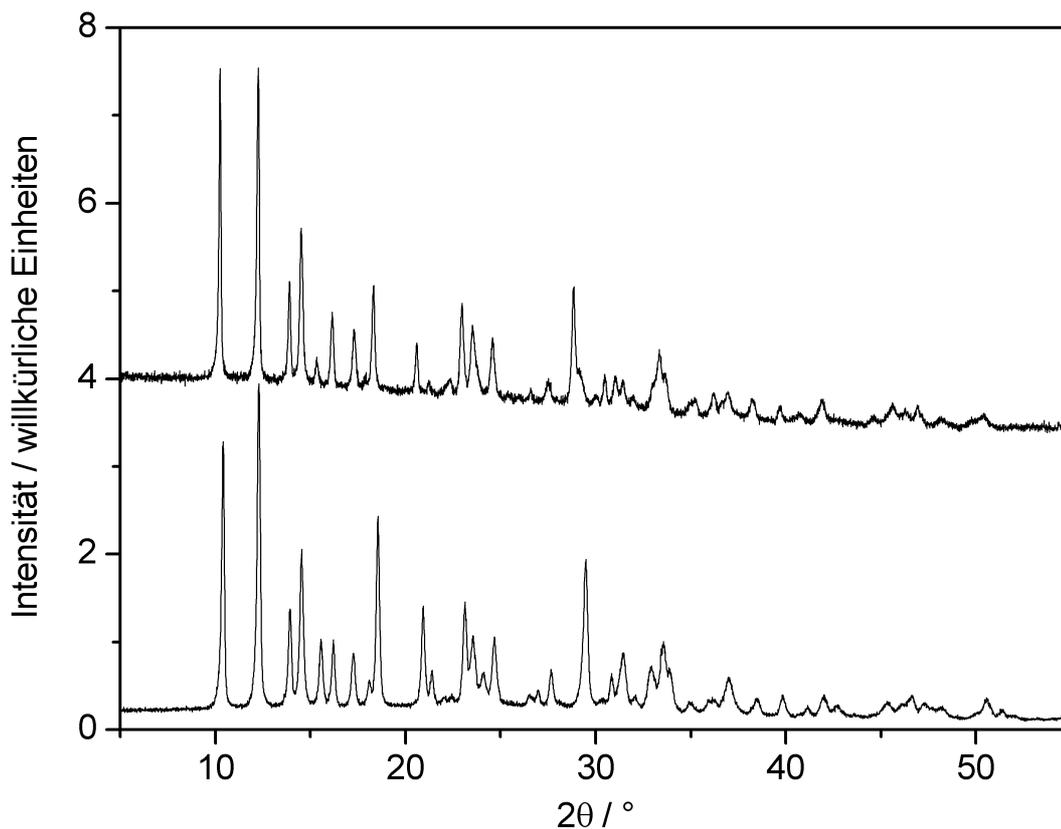


Abb. 3.7-6: Gegenüberstellung der gemessenen Pulverdiffraktogramme der wasserfreien Natriumtrimetaphosphimatometallate mit Aluminium (unten) und Eisen (oben) (RT, Cu-K α_1 -Strahlung).

Die Verbindungen $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}$ und Fe könnten sich als molekularionische Vorstufen zur Synthese kondensierter Oxonitridophosphate eignen. Um das Hochtemperatur-Verhalten der beiden Verbindungen näher zu charakterisieren, wurden zusätzlich zu den TG-Experimenten temperaturabhängige Röntgenbeugungs-Experimente an Pulverproben durchgeführt. Die Proben wurden jeweils von 20 auf 900 °C in Schritten von 20 °C unter Luftatmosphäre erhitzt (Heizrate: 50 °C min⁻¹) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Diffraktogramm im 2 θ -Bereich von 4 – 17° aufgenommen (Messdauer: 28 min (bis 360 °C) und 40 min (ab 380 °C) (Al) bzw. 28 min (Fe)). Die auf diese Weise erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abb. 3.7-7 in graphischer Form zusammengefasst.

Im Vergleich zu den TG-Experimenten zeigen die Hochtemperatur-Beugungsexperimente einige Unterschiede im Hochtemperatur-Verhalten der beiden Phosphimatometallate auf.

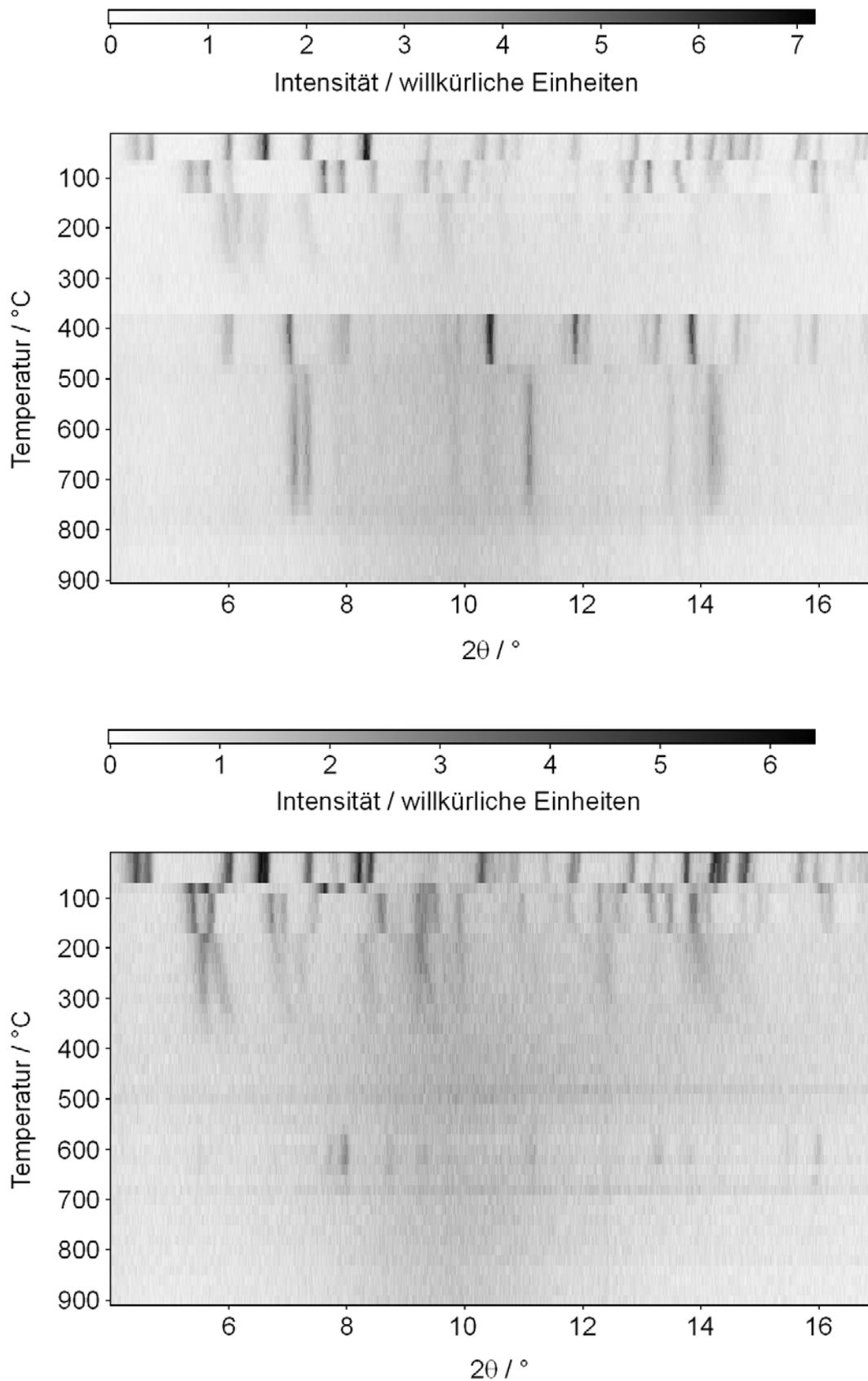


Abb. 3.7-7: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von Na₃[Al((PO₂NH)₃)₂]·12H₂O (oben) und Na₃[Fe((PO₂NH)₃)₂]·12H₂O (unten) im Temperaturbereich zwischen 20 und 900 °C (Mo-Kα₁-Strahlung).

Die beginnende Zersetzung zwischen 60 und 80 °C aufgrund des Kristallwasserverlustes wird bei beiden Verbindungen gleichermaßen beobachtet und steht im Einklang mit den TG-Experimenten und dem Stabilitätsverhalten der Verbindungen an Luft und im Vakuum. Die nachfolgend aufgenommenen Pulverdiffraktogramme im Bereich 80 – 360 °C weisen aber auf unterschiedliche Zersetzungsprodukte hin. Während sich bei der Al-Verbindung die entstandene Phase bei etwa 140 °C in eine weitere Phase umwandelt, welche bis etwa 280 °C erhalten bleibt, existieren bei der Fe-Verbindung im o. g. Bereich, abhängig von der Temperatur, insgesamt drei Phasen. Nur das Diffraktogramm der Phase bei 80 °C zeigt ähnliche Reflexlagen und -intensitäten wie die entsprechende erste Phase des Aluminates, die Strukturen beider Substanzen sind vermutlich isotyp. Sowohl diese als auch die beiden weiteren Phasen zwischen 100 und 160 °C bzw. zwischen 180 und 340 °C unterscheiden sich aber, zumindest hinsichtlich ihrer Struktur, vom erwähnten wasserfreien Natriumtrimetaphosphimatoferat, welches durch längeres stehen lassen an Luft bzw. kurze Einwirkung von Vakuum oder erhöhter Temperatur (Probe jeweils offen im Korundschiffchen) erhalten wurde (vgl. Abb. 3.7-6). Entsprechendes wird beim Aluminat beobachtet. Offensichtlich führt die Verdichtung der Probe im Markröhrchen bei den Hochtemperatur-Beugungsexperimenten trotz des gleichermaßen vorhandenen Kontaktes zur Luftatmosphäre zu leicht abweichenden Reaktionsbedingungen.

Durch Erwärmen einer Probe von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g) im geschlossenen Kulturröhrchen (80 °C, 1 h) konnte die in den Hochtemperatur-Beugungsexperimenten zwischen 100 und 160 °C beobachtete Phase ex situ reproduziert werden, was in diesen beiden Medien auf ähnliche Reaktionsbedingungen, vor allem hinsichtlich des Druckes unmittelbar an der Probe, schließen lässt.

Eine weitere Temperaturerhöhung über 280 °C (Al) bzw. 340 °C (Fe) hinaus führt zur Zersetzung der kristallinen Phasen, die Proben werden amorph. Über 360 °C (Al) bzw. 560 °C (Fe) entstehen aufgrund von Kondensationsreaktionen erneut (unterschiedliche) kristalline Phasen. Im Fall der Al-Verbindung wandelt sich zudem diese Phase bei etwa 480 °C in eine weitere um. Keine der bei den Hochtemperatur-Beugungsexperimenten gebildeten Phasen konnte als bekannte Verbindung identifiziert werden.

Während bei der Pyrolyse von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in einer Duranampulle bei 530 °C amorphes Phosphatglas entstand, wurde in einem entsprechenden Experiment mit $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in einer Kieselglasampulle bei 580 °C neben glasartigen Produkten als kristalline Hauptfraktion NaFeP_2O_7 erhalten (siehe Kap. 4).

Die Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente der wasserfreien Natriumtrimetaphosphimatometallate, welche durch längeres stehen lassen an Luft bzw. kurze Einwirkung von Vakuum oder erhöhter Temperatur erhalten wurden, sind in Abb. 3.7-8 dargestellt. Die Verbindungen sind bis 450 °C (Al) bzw. 410 °C (Fe) stabil.

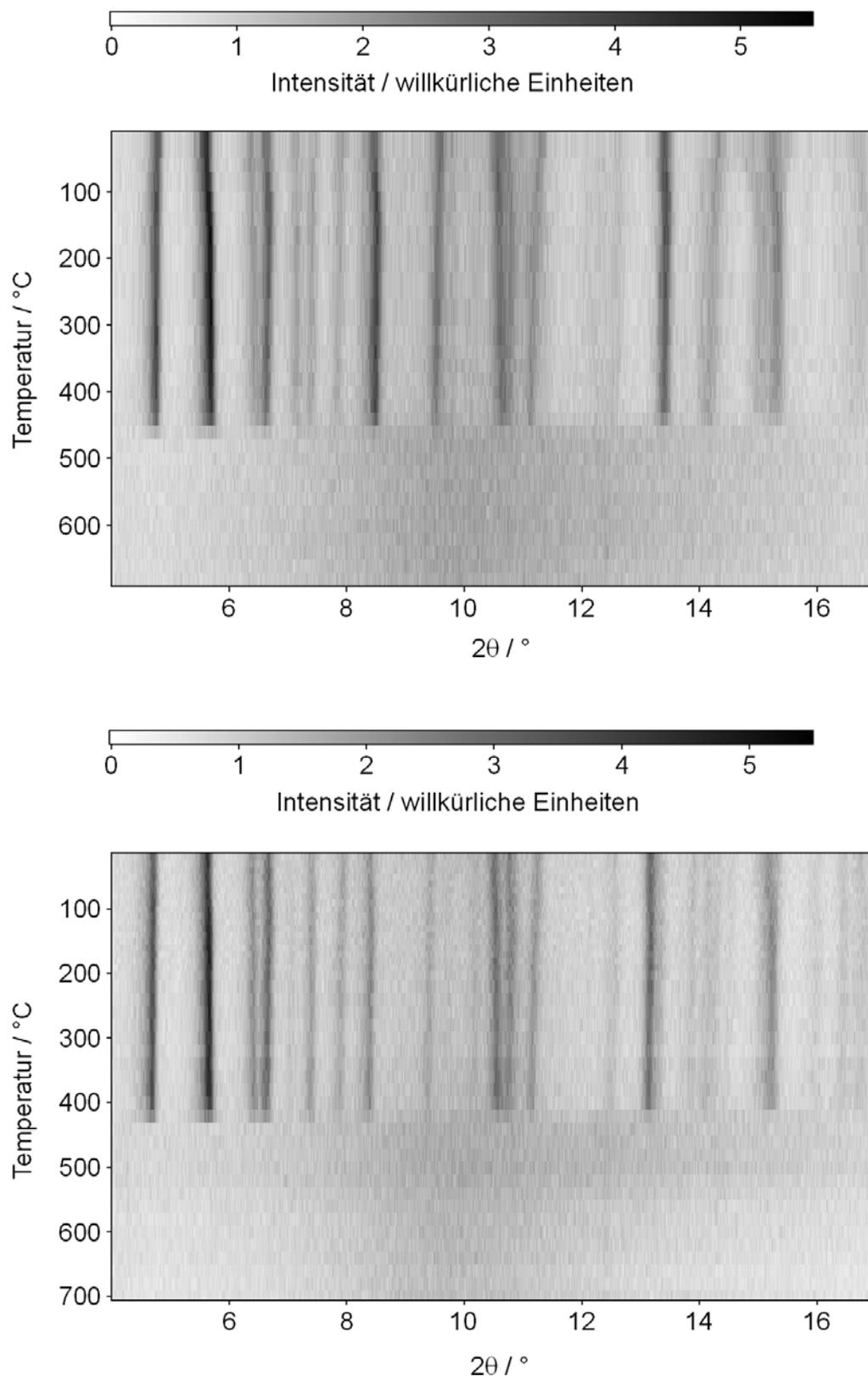


Abb. 3.7-8: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme der wasserfreien Natriumtrimetaphosphimatometallate mit Aluminium (oben) und Eisen (unten) ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Proben wurden jeweils unter Luftatmosphäre von 20 auf 680 bzw. 700 $^\circ\text{C}$ in Schritten von 20 $^\circ\text{C}$ erhitzt (Heizrata: 50 $^\circ\text{C min}^{-1}$) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Pulverdiffraktogramm im 2θ -Bereich von 4 – 17 $^\circ$ aufgenommen (Messdauer: 31 min (Al) bzw. 28 min (Fe)).

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sind im Festkörper aus Na^+ , Al^{3+} bzw. Fe^{3+} , $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ und Kristallwassermolekülen aufgebaut. Abb. 3.7-9 zeigt exemplarisch die Kristallstruktur von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die P_3N_3 -Ringe in den Phosphimat-Ionen liegen offensichtlich wie in allen Trimetaphosphimatometallaten(II) dieser Arbeit (siehe Kap. 3.4) annähernd in einer Sesselkonformation vor. Ein Vergleich der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] mit den entsprechenden Werten idealer Ringkonformationen sechsgliedriger Ringe (siehe Kap. 2.3.10) bestätigt diese Annahme. Abb. 3.7-10 zeigt exemplarisch die Torsionswinkel und die DAP-Werte von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die Torsionswinkel sind vom Betrag her sehr ähnlich und haben alternierende Vorzeichen, und die DAP-Werte sind sowohl für die Spiegelebenen als auch für die zweizähligen Achsen klein. Auch die Puckering-Parameter ($q_2 = 0,035(2)$, $q_3 = 0,645(2)$, $Q_T = 0,646(2)$, $\theta = 3,1(2)^\circ$, $\phi = -0,1(2,4)^\circ$) weisen auf die fast ideale Sesselkonformation hin. Die Betrachtung des Phasenwinkels ist nicht sinnvoll, da die zugehörige Puckering-Amplitude fast null ist und somit keine nennenswerte Beimischung von Boot- bzw. Twistkonformation vorhanden ist.

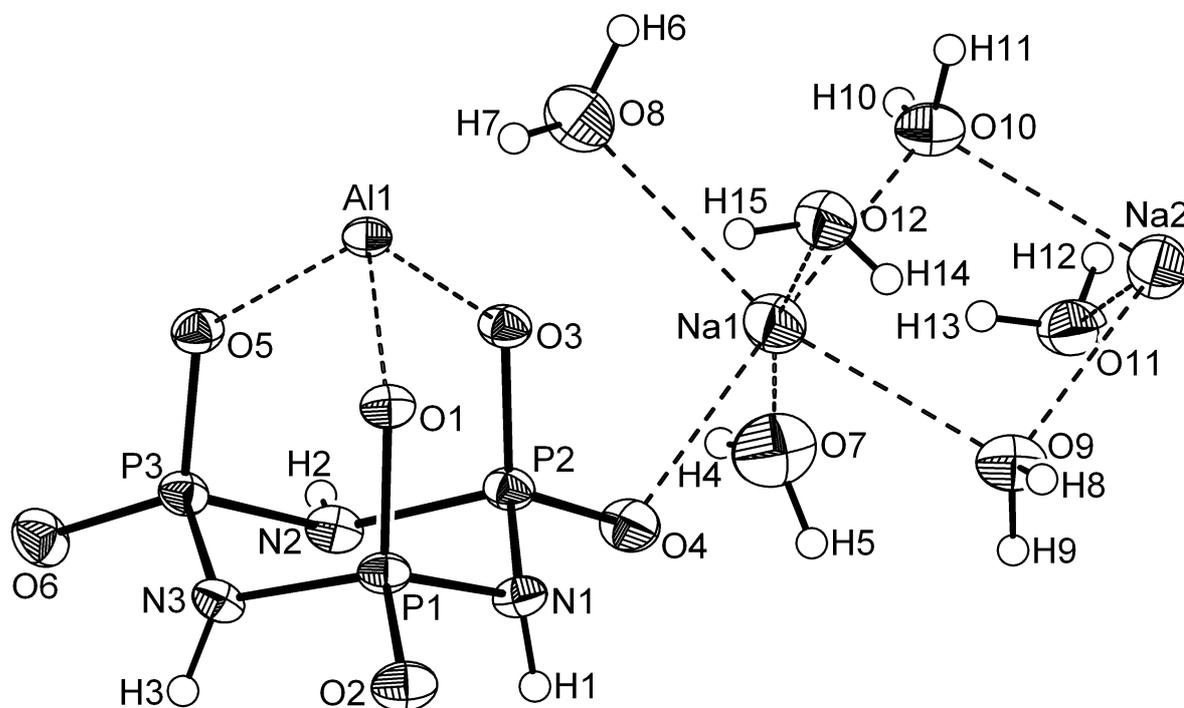


Abb. 3.7-9: Kristallstruktur von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($T = 293 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide jeweils mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

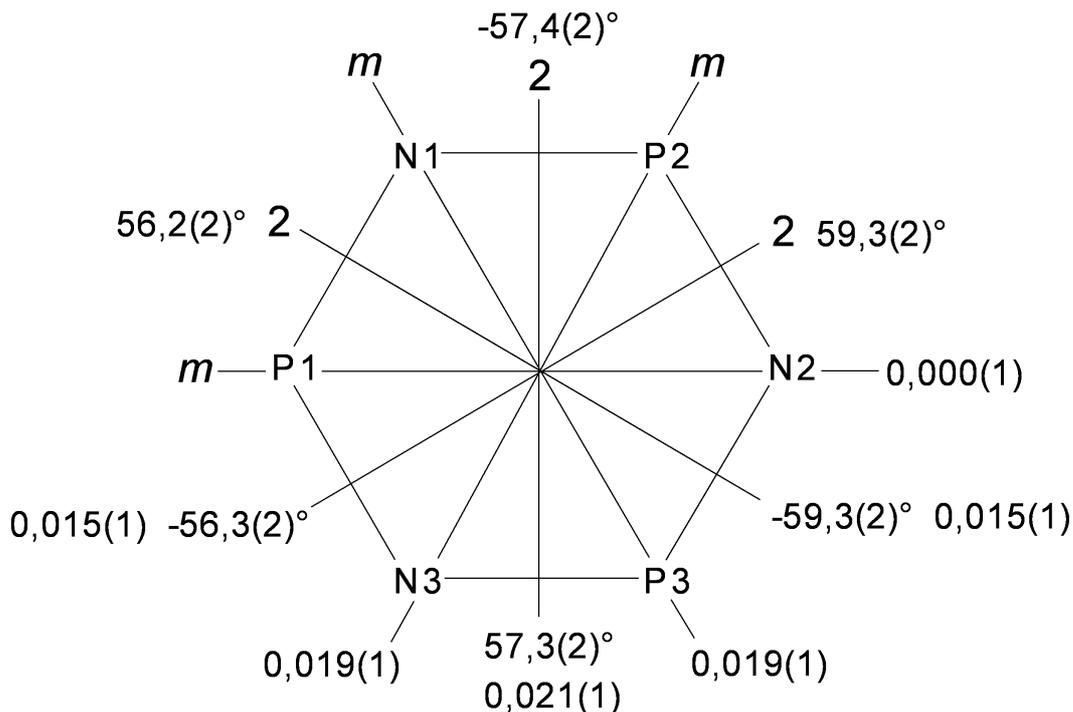


Abb. 3.7-10: Symmetrie der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe in $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2.

Die Kristallstrukturen von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ sind zur bereits bekannten Struktur von $\text{Na}_3\{\text{Ga}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[151] isotyp. Analog zu den Natriumtrimetaphosphimatometallaten von Mg, Co, Ni und Zn (Kap. 3.4.1) koordinieren in $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}$) jeweils zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen als dreizählige Liganden ein Metall-Ion und bilden isolierte komplexe Anionen der Zusammensetzung $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{3-}$. Das Metall-Ion befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist nur leicht verzerrt oktaedrisch von den sechs O-Atomen der Phosphimat-Ionen umgeben. Die komplexen Anionen sind über die Koordination zu Na^+ und dazwischenliegenden H_2O -Molekülen zu Ketten entlang $[1\ 1\ 1]$ verbunden (Abb. 3.7-11). Diese Ketten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen sowohl in Richtung $[1\ -1\ 1]$ (Abb. 3.7-11) als auch entlang $[1\ 0\ -1]$ (Abb. 3.7-12) zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Tab. 3.7-8 und Tab. 3.7-9).

Die Na^+ -Ionen besetzen zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen in der Struktur und werden jeweils verzerrt oktaedrisch von fünf Kristallwassermolekülen und einem Trimetaphosphimat-Ion als einzähniger Ligand (Na1) bzw. sechs H_2O -Molekülen (Na2, positioniert auf einem Inversionszentrum) über O-Atome koordiniert. Je drei verzerrte NaO_6 -Oktader sind innerhalb einer Kette entlang $[1\ 1\ 1]$ über gemeinsame Kanten zu einem Oktaedertripel verknüpft (Abb. 3.7-11). Die Stickstoffatome beteiligen sich nicht an der Koordination der Metalle.

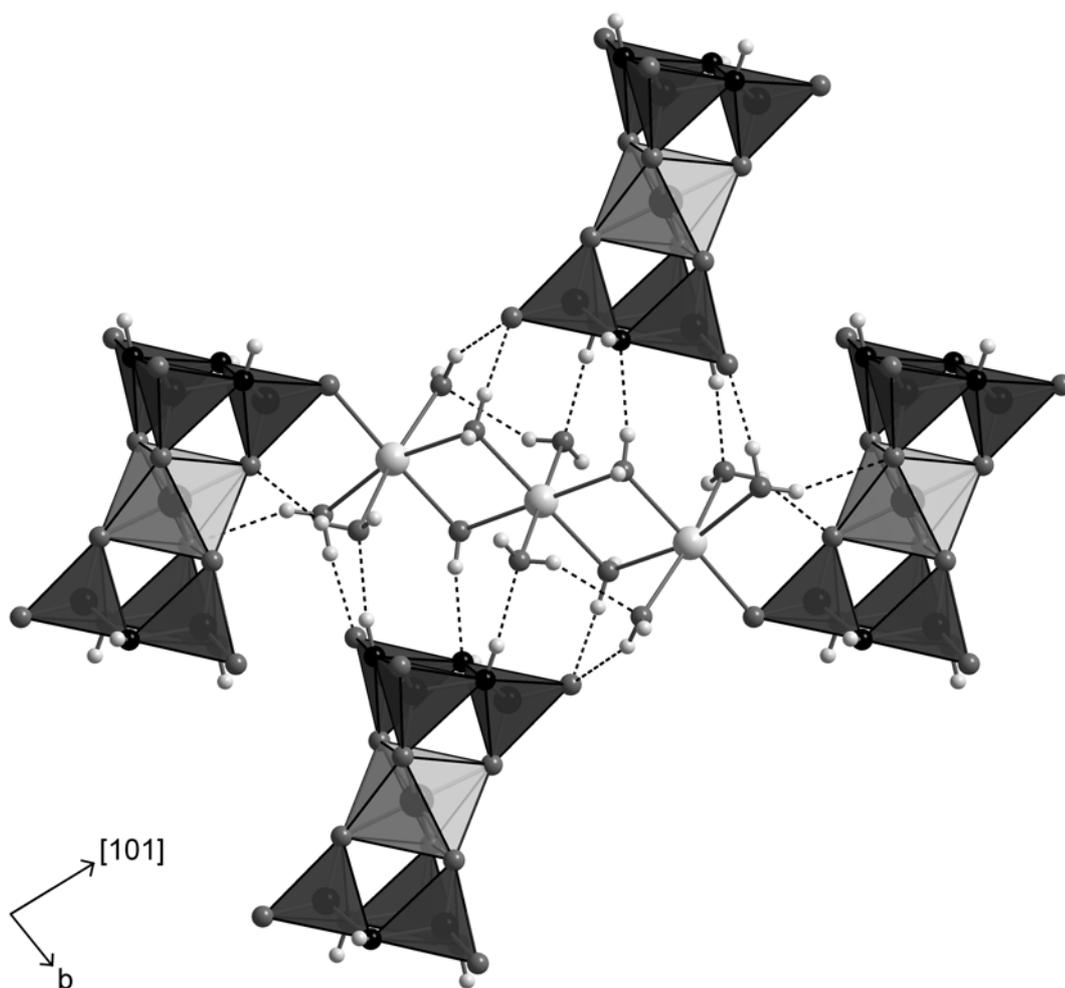


Abb. 3.7-11: Anordnung der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -, Na^+ - und Al^{3+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen sowie der Kristallwassermoleküle in $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$ (gezeigt anhand der Al-Verbindung). Es liegen isolierte komplexe Anionen der Zusammensetzung $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{3-}$ vor, die über Koordination zu Na^+ und dazwischenliegenden H_2O -Molekülen zu Ketten entlang $[1\ 1\ 1]$ verbunden sind. Die Ketten sind über Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung $[1\ -1\ 1]$ verknüpft (unterbrochene Linien). Die Na^+ -Ionen sind jeweils verzerrt oktaedrisch von O-Atomen umgeben und formieren sich zu Oktaedertripel (Na: hellgrau (groß); N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[\text{PO}_2\text{N}_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{MO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[-1\ 0\ 1]$).

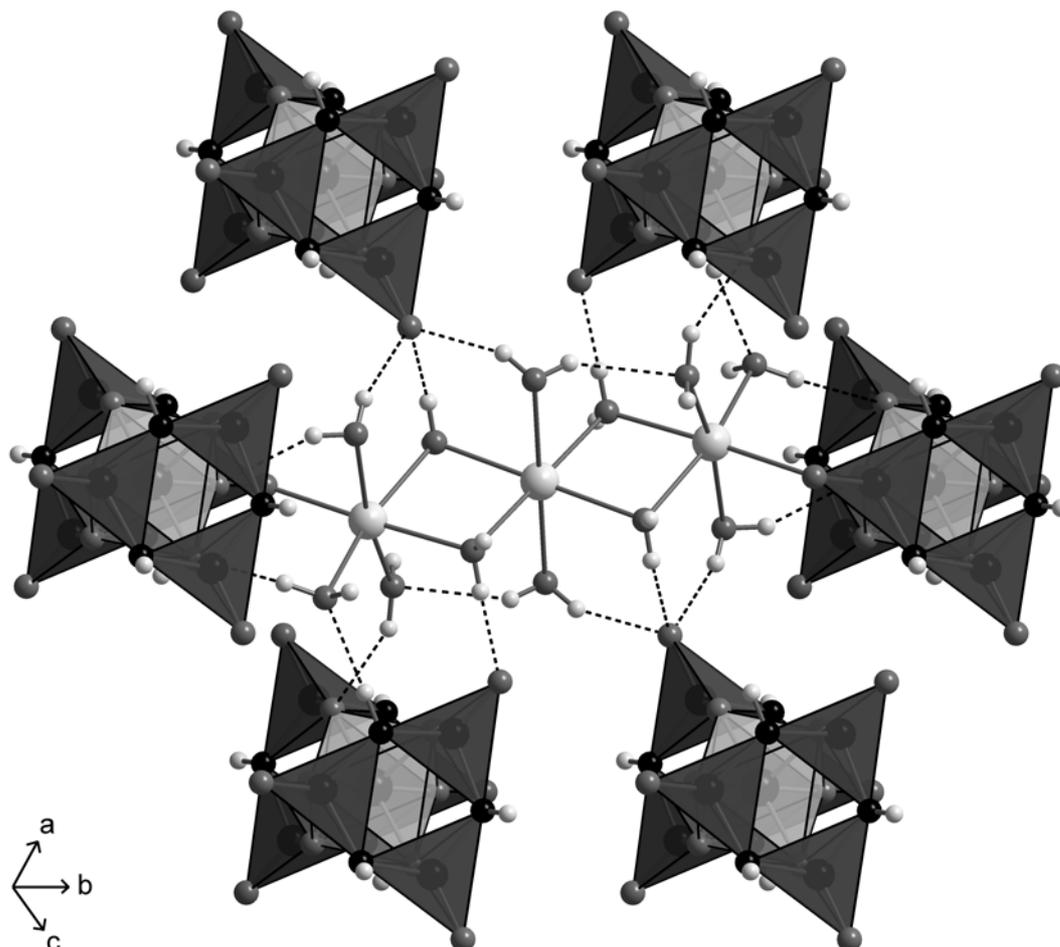


Abb. 3.7-12: Anordnung der komplexen Anionen $\{M[(PO_2NH)_3]_2\}^{3-}$ sowie der Oktaedertripel aus Na^+ -Ionen und H_2O -Molekülen in $Na_3\{M[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ mit $M = Al, Fe$ (gezeigt anhand der Al -Verbindung). Die aus diesen beiden Bausteinen gebildeten Ketten entlang $[1\ 1\ 1]$ werden nicht nur in Richtung $[1\ -1\ 1]$, sondern auch entlang $[1\ 0\ -1]$ über Wasserstoffbrückenbindungen (unterbrochene Linien) zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Na: hellgrau (groß); N: schwarz; O: dunkelgrau; H: hellgrau (klein); $[PO_2N_2]$: dunkelgraue Polyeder; $[MO_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[1\ -1\ 1]$).

Eine Auswahl an interatomaren Abständen und Winkeln in $Na_3\{M[(PO_2NH)_3]_2\} \cdot 12H_2O$ mit $M = Al, Fe$ ist in Tab. 3.7-10 aufgeführt. Die $Na-O$ -Abstände streuen zwischen 233 und 252 pm und verhalten sich damit ähnlich wie in anderen Trimetaphosphimaten, die Na^+ enthalten^[45,178] (Summe der Ionenradien: 237 pm).^[190,191] Die $M-O$ -Abstände variieren nur wenig ($Al-O$: 189 – 191 pm; $Fe-O$: 199 – 202 pm) und weichen jeweils gering von der Summe der Ionenradien ab ($Al-O$: 189 pm; $Fe-O$: 200 pm).^[190,191] Auch die $P-O$ - und die $P-N$ -Bindungslängen liegen in engen Bereichen (148 – 153 pm bzw. 166 – 170 pm) und befinden sich damit im Rahmen beobachteter Werte in bisher strukturell untersuchten Trimetaphosphimaten.^[42,45] Allerdings fällt auf, dass analog zu den Trimetaphosphimatozirconaten und -hafnaten^[178] die mittleren Bindungslängen zwischen den P -Atomen und

denjenigen O-Atomen, die an das Metall koordinieren (Al: 151,8 pm; Fe: 152,2 pm) 3,6 pm (Al) bzw. 4,1 pm (Fe) länger sind als die mittleren Bindungslängen zwischen den P-Atomen und den O-Atomen, die an Na⁺ oder H₂O-Moleküle koordinieren (Al: 148,2 pm; Fe: 148,1 pm). Der Einfluss der Koordination ist demnach stärker als in Na₄{M[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O mit M = Mg, Co, Ni und Zn (Kap. 3.4.1). Die Winkel in den PO₂N₂-Tetraedern der Phosphimat-Ringe variieren nur wenig in ihren jeweiligen Bereichen (P–N–P: 116 – 119°; N–P–N: 103 – 106°; O–P–O: 115 – 118°; O–P–N: 106 – 112°) und entsprechen damit den gefundenen Werten in bisher strukturell charakterisierten Trimetaphosphimaten.^[42,45]

Tab. 3.7-8: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in Na₃{Al[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|--------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| N1–H1···O11 | 83,1(2) | 287,0(2) | 204,1(2) | 175,3(3) | 103,0 | 184,3(2) | 174,8(3) |
| N2–H2···O8 | 85,6(2) | 307,0(2) | 224,3(2) | 162,5(3) | 103,0 | 207,8(2) | 161,0(3) |
| N3–H3···O12 | 85,6(2) | 294,7(2) | 210,0(2) | 170,2(3) | 103,0 | 192,9(2) | 169,4(3) |
| O7–H4···O1 | 88,4(2) | 306,7(2) | 227,2(2) | 149,7(3) | 93,8 | 222,5(2) | 149,0(3) |
| O7–H5···O4 | 88,8(2) | 305,6(2) | 223,9(2) | 153,0(3) | 93,8 | 219,4(2) | 152,4(3) |
| O8–H6···O6 | 89,9(2) | 288,8(2) | 199,3(2) | 173,0(3) | 93,8 | 195,5(2) | 172,9(3) |
| O8–H7···O1 | 88,4(3) | 325,1(2) | 243,6(2) | 153,5(2) | 93,8 | 238,7(2) | 152,9(2) |
| O9–H8···O2 | 84,4(2) | 279,0(2) | 200,8(2) | 153,8(2) | 93,8 | 192,4(2) | 152,6(2) |
| O9–H9···O4 | 85,2(2) | 279,8(2) | 198,1(2) | 160,3(2) | 93,8 | 190,0(2) | 159,4(2) |
| O10–H10···O6 | 84,0(2) | 273,3(2) | 189,6(2) | 173,7(3) | 93,8 | 179,9(2) | 173,3(3) |
| O10–H11···N2 | 83,9(2) | 298,2(2) | 216,5(2) | 164,8(3) | 93,8 | 206,9(2) | 164,1(3) |
| O11–H12···O2 | 84,9(3) | 281,7(2) | 201,9(2) | 156,2(3) | 93,8 | 193,8(2) | 155,1(3) |
| O11–H13···O7 | 80,6(3) | 303,1(3) | 237,9(3) | 138,6(3) | 93,8 | 228,2(3) | 136,4(3) |
| O12–H14···O2 | 81,6(2) | 287,9(2) | 209,2(2) | 161,6(3) | 93,8 | 197,7(2) | 160,5(3) |
| O12–H15···O3 | 85,2(3) | 296,3(2) | 223,5(2) | 143,4(2) | 93,8 | 216,7(2) | 142,1(2) |

^aWerte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.7-9: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in Na₃{Fe[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|-------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| N1–H1···O11 | 82,5(2) | 287,8(2) | 205,5(2) | 174,7(2) | 103,0 | 185,1(2) | 174,1(2) |
| N2–H2···O8 | 82,8(2) | 304,3(2) | 222,8(2) | 168,2(2) | 103,0 | 203,1(2) | 167,0(2) |
| N3–H3···O12 | 82,8(2) | 293,8(2) | 211,7(2) | 171,2(2) | 103,0 | 191,7(2) | 170,3(2) |

^aWerte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

(Fortsetzung von Tab. 3.7-9: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (D = Protonendonator, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern)).

| D–H···A | D–H | D···A | H···A | D–H···A | D–H ^a | H···A ^a | D–H···A ^a |
|--------------|---------|----------|----------|----------|------------------|--------------------|----------------------|
| O7–H4···O1 | 83,3(2) | 303,3(2) | 221,4(2) | 167,6(2) | 93,8 | 211,2(2) | 167,0(2) |
| O7–H5···O4 | 86,8(2) | 300,4(2) | 217,4(2) | 159,9(2) | 93,8 | 210,8(2) | 159,2(2) |
| O8–H6···O6 | 85,7(2) | 284,6(2) | 199,5(2) | 171,4(2) | 93,8 | 191,5(2) | 171,1(2) |
| O8–H7···O1 | 89,3(2) | 327,6(2) | 245,4(2) | 153,3(2) | 93,8 | 241,3(2) | 152,8(2) |
| O9–H8···O2 | 83,6(2) | 279,7(2) | 201,9(2) | 154,4(2) | 93,8 | 192,8(2) | 153,1(2) |
| O9–H9···O4 | 82,9(2) | 280,4(2) | 200,1(2) | 162,9(2) | 93,8 | 189,7(2) | 161,9(2) |
| O10–H10···O6 | 86,1(2) | 273,2(2) | 187,2(2) | 175,7(2) | 93,8 | 179,6(2) | 175,5(2) |
| O10–H11···N2 | 82,3(2) | 301,1(2) | 220,8(2) | 165,5(2) | 93,8 | 209,6(2) | 164,7(2) |
| O11–H12···O2 | 83,2(2) | 282,1(2) | 203,8(2) | 156,4(2) | 93,8 | 194,2(2) | 155,1(2) |
| O11–H13···O7 | 85,1(2) | 298,5(2) | 229,2(2) | 138,7(2) | 93,8 | 222,7(2) | 137,2(2) |
| O12–H14···O2 | 82,6(2) | 286,0(2) | 207,2(2) | 159,3(2) | 93,8 | 196,8(2) | 158,2(2) |
| O12–H15···O3 | 83,5(2) | 292,8(2) | 221,2(2) | 143,9(2) | 93,8 | 213,0(2) | 142,3(2) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.7-10: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit M = Al, Fe (Standardabweichungen in Klammern).

| Abstand | M = Al | M = Fe | Winkel | M = Al | M = Fe |
|-----------|------------|------------|----------|---------------|---------------|
| M–O1 (2×) | 191,4(2) | 202,3(2) | O–M–O | 88,36(6) – | 88,89(5) – |
| M–O3 (2×) | 188,7(2) | 199,0(2) | | 91,64(6), 180 | 91,11(5), 180 |
| M–O5 (2×) | 190,1(2) | 200,2(2) | O–Na1–O | 78,77(7) – | 79,04(5) – |
| Na1–O | 235,9(2) – | 236,9(2) – | | 108,00(7), | 108,21(6), |
| | 250,7(2) | 250,6(2) | | 164,17(7) – | 163,38(5) – |
| Na2–O | 233,4(2) – | 232,5(2) – | | 177,22(7) | 176,10(6) |
| | 249,6(2) | 251,5(2) | O–Na2–O | 82,68(6) – | 82,39(5) – |
| P1–N1 | 167,3(2) | 167,9(2) | | 97,32(6), 180 | 97,61(5), 180 |
| P1–N3 | 167,5(2) | 167,2(2) | P1–N1–P2 | 117,12(11) | 118,37(8) |
| P2–N1 | 166,5(2) | 166,3(2) | P2–N2–P3 | 116,18(10) | 117,95(7) |
| P2–N2 | 169,3(2) | 168,8(2) | P1–N3–P3 | 117,21(10) | 118,80(7) |
| P3–N2 | 169,9(2) | 169,9(2) | N1–P1–N3 | 105,53(9) | 105,54(7) |
| P3–N3 | 166,2(2) | 166,2(2) | N1–P2–N2 | 103,55(9) | 103,84(7) |
| P1–O1 | 151,7(2) | 151,9(2) | N2–P3–N3 | 103,47(9) | 103,44(7) |
| P1–O2 | 148,3(2) | 148,1(2) | O1–P1–O2 | 118,31(9) | 117,93(7) |
| P2–O3 | 152,1(2) | 152,6(2) | O3–P2–O4 | 116,01(9) | 115,30(6) |
| P2–O4 | 148,2(2) | 148,2(2) | O5–P3–O6 | 117,56(9) | 117,28(7) |
| P3–O5 | 151,5(2) | 152,0(2) | O–P–N | 105,89(9) – | 106,25(6) – |
| P3–O6 | 148,2(2) | 148,1(2) | | 112,40(9) | 112,17(7) |

3.8 Zusammenfassende Diskussion über Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate

Die in dieser Arbeit vorangetriebenen systematischen synthetischen und strukturellen Untersuchungen von Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten führten zu einer Vielzahl neuer Verbindungen. Die erhaltenen Produkte wurden mittels IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Thermogravimetrie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern charakterisiert. Ihre Strukturen wurden hinsichtlich der Ringkonformationen sowie der Bindungsabstände und -winkel analysiert und charakteristische Baueinheiten und deren Verknüpfung betrachtet. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst.

Synthesen

Alle Syntheseprodukte wurden nach der in Kap. 3.1 beschriebenen klassischen Methode hergestellt. Die Züchtung geeigneter Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen wurde in einigen Fällen mittels diffusionskontrollierter Kristallisation in Lösung mit Diaphragma bzw. in Gelatinegel durchgeführt. Nach letztgenannter Methode konnten zum ersten Mal auch schwerlösliche Trimetaphosphimate wie $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ einkristallin dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch ein weiterer Syntheseweg getestet, der ausgehend von $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$, Perchlorsäure und einem Metallhydroxid oder -carbonat auf der Schwerlöslichkeit von KClO_4 beruht. Für detaillierte Ergebnisse und Erfahrungen zu diesem Syntheseweg sei auf die Arbeit von *Sedlmaier* verwiesen.^[194]

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalysen konnten die Zusammensetzungen der Verbindungen nicht nur qualitativ, sondern zumeist auch semiquantitativ bestimmt und daraus die Atomverhältnisse abgeleitet werden. Diese Ergebnisse erleichterten die Lösung der Kristallstrukturen aus den Röntgendaten. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmten die rasterelektronenmikroskopisch ermittelten Zusammensetzungen, vor allem die Verhältnisse der schweren Elemente untereinander, mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen überein. Mikrosonden-Analysen sicherten diese Ergebnisse im Fall von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zusätzlich ab. Zu geringe gemessene Sauerstoff- und Stickstoffgehalte wurden auf eine partielle Kristallwasserabgabe der Probe bei der für die Messungen nötige Evakuierung der Probenkammer des Rasterelektronenmikroskops

bzw. auf beginnende Kondensationsreaktionen bei der Zersetzung der Probe im Elektronenstrahl zurückgeführt.

Röntgenographische Untersuchungen: Kristallographische Daten

Die Kristallstrukturen der meisten in dieser Arbeit hergestellten Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate konnten anhand von Einkristalldaten gelöst und verfeinert werden. Die Strukturen von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ wurden mangels verfügbarer Einkristalle auf der Basis von Pulverdaten verfeinert. Die Kristallstruktur von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ist darüber hinaus auch die erste eines Phosphimates, die aus Pulverdaten gelöst werden konnte.

Die grundlegenden kristallographischen Daten dieser Verbindungen sind in Tab. 3.8-1 aufgeführt. Daten zu Phosphimaten, die bis zu dieser Arbeit untersucht wurden, sind in Tab. 3.1-1 in Kap. 3.1 enthalten.

Röntgenographische Untersuchungen: Ringkonformationen

Die Konformationen der Phosphimat-Ringe in den einzelnen Verbindungen wurden in den jeweiligen Strukturdiskussionen ausführlich beschrieben. Diesen Konformationsanalysen zufolge liegen die Trimetaphosphimat-Ringe zumeist in einer Sesselkonformation vor. Allerdings wurden auch Mischungen zwischen Boot- und Twistkonformation bzw. eine reine Twistkonformation beobachtet.

Bei der Eruierung der jeweiligen Konformation eigneten sich die Puckering-Parameter für die Quantifizierung der Abweichung von der entsprechenden idealen Konformation am besten. So konnten jeweils der Grad der Verzerrung von der Sesselkonformation bzw. die Mischungsverhältnisse zwischen Boot- und Twistkonformation angegeben werden. In Tab. 3.8-2 und 3.8-3 sind die Puckering-Parameter aller in dieser Arbeit charakterisierten Trimetaphosphimate zusammengefasst und in die bereits früher in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Verbindungen eingeordnet.^[42,45,70]

Während Tab. 3.8-2 alle Verbindungen enthält, in denen die Phosphimat-Ringe eine Sesselkonformation einnehmen, sind in Tab. 3.8-3 die in anderen Konformationen vorliegenden Trimetaphosphimate aufgeführt. Zum Vergleich sind außerdem die Puckering-Parameter der idealen Konformationen sechsgliedriger Ringe (vgl. Tab. 2.3-2, Kap. 2.3.10) mit angegeben. Die Betrachtung des Phasenwinkels ϕ ist nur in den Fällen sinnvoll, in denen die zugehörige Puckering-Amplitude q_2 signifikant von null abweicht. Bei Konformationen mit q_2 nahe dem Wert null wurden die Standardabweichungen der Phasenwinkel weggelassen.

Tab. 3.8-1: Kristallographische Daten aller in dieser Arbeit strukturell charakterisierter Trimetaphosphimate.

| Verbindung | a / pm $\alpha / ^\circ$ | b / pm $\beta / ^\circ$ | c / pm $\gamma / ^\circ$ | RG | Z |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----|
| NaBa(PO ₂ NH) ₃ | 1084,5(2) 90 | 1025,0(2) 115,18(3) | 796,24(16) 90 | <i>C2/m</i> | 4 |
| KSr(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O | 1087,2(2) 90 | 1049,6(2) 111,98(3) | 1191,2(2) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 |
| NH ₄ Sr(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O | 1088,4(2) 90 | 1048,5(2) 111,43(3) | 1196,9(2) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 |
| NaCa(PO ₂ NH) ₃ | 934,023(10) 90 | 934,023(10) 90 | 934,023(10) 90 | <i>P2₁3</i> | 4 |
| NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O | 1786,3(3) 90 | 1786,3(3) 90 | 2054,8(4) 120 | $\bar{R}3$ | 18 |
| NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·8H ₂ O | 781,38(16) 90 | 680,26(14) 92,18(3) | 2969,3(6) 90 | <i>P2₁/c</i> | 4 |
| Na ₄ {Mg[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O (Hochtemp.-Mod.) | 892,7(2) 90 | 1901,2(4) 104,50(3) | 1720,2(3) 90 | <i>C2/c</i> | 4 |
| Na ₄ {Mg[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O (Tieftemp.-Mod.) | 890,7(2) 90 | 1903,0(4) 104,57(3) | 1711,6(3) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 |
| Na ₄ {Co[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O (Hochtemp.-Mod.) | 888,9(1) 90 | 1901,8(2) 104,59(1) | 1711,2(2) 90 | <i>C2/c</i> | 4 |
| Na ₄ {Co[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O (Tieftemp.-Mod.) | 887,1(2) 90 | 1900,1(4) 104,59(2) | 1707,2(3) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O (Hochtemp.-Mod.) | 894,4(1) 90 | 1890,6(1) 104,49(1) | 1723,6(1) 90 | <i>C2/c</i> | 4 |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O (Tieftemp.-Mod.) | 890,3(1) 90 | 1890,2(2) 104,62(1) | 1713,3(2) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 |
| Na ₄ {Zn[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O | 888,3(1) 90 | 1899,4(2) 104,54(1) | 1712,6(2) 90 | <i>C2/c</i> | 4 |
| K ₆ {Cu ₃ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·6H ₂ O | 849,8(2) 86,72(3) | 955,2(2) 75,09(3) | 1322,2(3) 70,95(3) | $P\bar{1}$ | 1 |
| Na ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O(:Rh) | 997,6(2) 90 | 1210,5(3) 104,95(3) | 764,1(2) 90 | <i>C2/m</i> | 4 |
| Cr(PO ₂ NH) ₃ ·7H ₂ O | 946,1(2) 90 | 1076,0(2) 92,68(3) | 1295,4(3) 90 | <i>P2₁/n</i> | 4 |
| Pr(PO ₂ NH) ₃ ·5H ₂ O | 730,7(1) 90 | 915,9(1) 90 | 958,5(2) 90 | <i>P2₁2₁2</i> | 2 |
| Ce(PO ₂ NH) ₃ ·5H ₂ O | 732,43(2) 90 | 918,55(3) 90 | 958,56(3) 90 | <i>P2₁2₁2</i> | 2 |
| Na ₃ {Al[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O | 868,24(15) 82,131(12) | 873,99(16) 86,692(9) | 919,73(14) 87,505(12) | $P\bar{1}$ | 1 |
| Na ₃ {Fe[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O | 875,84(4) 82,286(3) | 872,83(3) 86,240(4) | 921,82(4) 88,365(3) | $P\bar{1}$ | 1 |

Tab. 3.8-2: Puckering-Parameter aller bislang strukturell charakterisierter Trimetaphosphimate, die nach der Ringkonformationsanalyse in einer Sesselkonformation vorliegen. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind mit einem Stern (*) markiert (Standardabweichung in Klammern).

| Verbindung | q ₂ | q ₃ | φ / ° | Q _T | θ / ° |
|---|----------------|----------------|------------|----------------|---------|
| K ₃ (PO ₂ NH) ₃ | 0,000(4) | 0,451(3) | 64,3 | 0,451(3) | 0,0(5) |
| NaCa(PO ₂ NH) ₃ * | 0,000(7) | 0,631(4) | 43,9 | 0,631(4) | 0,0(6) |
| NaBa(PO ₂ NH) ₃ * | 0,005(4) | 0,528(3) | 60,0 | 0,528(3) | 0,6(4) |
| Na ₄ {Hf ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·18H ₂ O, Ring 1 | 0,015(4) | 0,603(4) | 25,0(14,9) | 0,603(4) | 1,4(4) |
| Ring 2 | 0,000(6) | 0,590(4) | 86,8 | 0,590(4) | 0,0(5) |
| Na ₄ {Hf ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·21H ₂ O, Ring 1 | 0,021(4) | 0,604(4) | 25,2(10,1) | 0,604(4) | 2,0(4) |
| Ring 2 | 0,000(5) | 0,590(4) | 82,7 | 0,590(4) | 0,0(4) |
| Na ₄ {Zr ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·18H ₂ O, Ring 1 | 0,012(4) | 0,605(4) | 19,9(18,5) | 0,605(4) | 1,1(4) |
| Ring 2 | 0,000(5) | 0,593(4) | 29,3 | 0,593(4) | 0,0(5) |
| Na ₄ {Zr ₄ (μ ₄ -O)(μ-OH) ₆ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·21H ₂ O, Ring 1 | 0,028(4) | 0,609(4) | 32,6(7,7) | 0,609(4) | 2,6(4) |
| Ring 2 | 0,000(4) | 0,590(3) | 72,7 | 0,590(3) | 0,0(4) |
| Na ₄ {Mg[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * (Hochtemp.-Modifikation) | 0,018(2) | 0,587(2) | 102,7(5) | 0,587(2) | 1,7(2) |
| Na ₄ {Mg[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * (Tieftemp.-Mod.), Ring 1 | 0,030(2) | 0,600(2) | 110,2(2,3) | 0,601(2) | 2,9(2) |
| Ring 2 | 0,017(2) | 0,590(2) | 89,9(4,9) | 0,590(2) | 1,6(2) |
| Na ₄ {Co[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * (Hochtemp.-Modifikation) | 0,021(2) | 0,579(2) | 94,4(5,3) | 0,579(2) | 2,1(2) |
| Na ₄ {Co[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * (Tieftemp.-Mod.), Ring 1 | 0,030(2) | 0,589(2) | 109,1(3,6) | 0,589(2) | 2,9(2) |
| Ring 2 | 0,016(2) | 0,578(2) | 82,9(5,7) | 0,578(2) | 1,6(2) |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * (Hochtemp.-Modifikation) | 0,018(2) | 0,583(2) | 103,0(3,9) | 0,583(2) | 1,8(2) |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * (Tieftemp.-Mod.), Ring 1 | 0,027(3) | 0,591(3) | 102,7(5,1) | 0,592(3) | 2,6(3) |
| Ring 2 | 0,015(3) | 0,583(3) | 83,4(8,6) | 0,583(3) | 1,5(3) |
| Na ₄ {Zn[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * | 0,020(2) | 0,581(2) | 101,0(5,5) | 0,581(2) | 2,0(2) |
| KSr(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O * | 0,028(2) | 0,571(2) | -2,5(2,8) | 0,572(2) | 2,8(2) |
| NH ₄ Sr(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O * | 0,035(2) | 0,578(2) | 43,2(2,3) | 0,579(2) | 3,4(2) |
| Na ₃ {Al[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * | 0,035(2) | 0,645(2) | -0,1(2,4) | 0,646(2) | 3,1(2) |
| Na ₃ {Fe[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·12H ₂ O * | 0,030(2) | 0,615(2) | -0,5(2,0) | 0,615(2) | 2,8(1) |
| NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·4H ₂ O * | 0,042(2) | 0,554(2) | 0,8(2,2) | 0,555(2) | 4,3(2) |
| Na ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O | 0,056(2) | 0,441(3) | 17,2(2,0) | 0,445(2) | 7,2(3) |
| Na ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O(:Rh) * | 0,063(3) | 0,437(3) | 60,0(2,2) | 0,442(3) | 8,2(4) |
| K ₆ {Cu ₃ [(PO ₂ NH) ₃] ₄ }·6H ₂ O, * Ring 1 | 0,048(5) | 0,568(5) | 64(6) | 0,570(5) | 4,9(5) |
| Ring 2 | 0,096(5) | 0,522(5) | 76(3) | 0,531(5) | 10,4(6) |
| (NH ₄) ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O | 0,128(1) | 0,481(1) | 176,0(5) | 0,498(1) | 14,9(1) |
| (C(NH ₂) ₃) ₃ (PO ₂ NH) ₃ ·H ₂ O | 0,120(3) | 0,443(3) | 138,0(9) | 0,459(2) | 15,2(4) |

Tab. 3.8-3: Puckering-Parameter aller bislang strukturell charakterisierter Trimetaphosphimate, die nach der Ringkonformationsanalyse in einer Mischung aus Boot- und Twist-, einer reinen Twist- oder einer Sofakonformation vorliegen. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind mit einem Stern (*) markiert (Standardabweichung in Klammern).

| Verbindung | q_2 | q_3 | $\phi / ^\circ$ | Q_T | $\theta / ^\circ$ |
|---|-------------------|-------------------|---|-------------------------|--------------------------------|
| NaCa(PO ₂ NH) ₃ ·8H ₂ O * | 0,612(2) | 0,035(2) | 66,7(2) | 0,613(2) | 86,7(2) |
| Cr(PO ₂ NH) ₃ ·7H ₂ O * | 0,698(2) | 0,003(2) | 15,0(2) | 0,698(3) | 89,8(2) |
| Ag ₃ (PO ₂ NH) ₃ | 0,719(4) | 0,040(4) | 80,4(3) | 0,720(4) | 86,8(3) |
| Zn ₃ [(PO ₂ NH) ₃] ₂ ·14H ₂ O | 0,718(2) | 0,056(2) | 38,8(2) | 0,720(2) | 85,6(2) |
| Pr(PO ₂ NH) ₃ ·5H ₂ O * | 0,833(4) | 0,000(4) | 30,0(2) | 0,833(4) | 90,0(3) |
| Ce(PO ₂ NH) ₃ ·5H ₂ O * | 0,825(17) | 0,000(13) | 30,0(6) | 0,825(17) | 90,0(9) |
| Na ₄ {Cu[(PO ₂ NH) ₃] ₂ }·10H ₂ O | 2,540(4) | 1,780(3) | 63,2(1) | 3,102(5) | 55,0(1) |
| Sesselkonformation | = 0 | ≠ 0 | 0 | q_3 | 0, 180 |
| Bootkonformation | ≠ 0 | = 0 | $n(\pi/6)$, $n = 2m$, $m = 0, 1, 2, \dots$ | q_2 | 90 |
| Twistkonformation | ≠ 0 | = 0 | $n(\pi/6)$, $n = 2m+1$, $m = 0, 1, 2, \dots$ | q_2 | 90 |
| Sofakonformation | $Q_T \sin \theta$ | $Q_T \cos \theta$ | $n(\pi/6)$, $n = 2m$, $m = 0, 1, 2, \dots$ | $(q_2^2 + q_3^2)^{1/2}$ | $\tan \theta = \pm(2)^{1/2}$ |
| Halbsesselkonformation | $Q_T \sin \theta$ | $Q_T \cos \theta$ | $n(\pi/6)$, $n = 2m+1$, $m = 0, 1, 2, \dots$ | $(q_2^2 + q_3^2)^{1/2}$ | $\tan \theta = \pm(3/2)^{1/2}$ |

Bei Trimetaphosphimaten mit verzerrten Sesselkonformationen wurden Beimischungen anderer Konformationen in einem fast stufenlosen Bereich von bis zu 17 % beobachtet. Mischungen aus Boot- und Twistkonformation wurden dagegen nur in verschiedenen Verhältnissen von etwa 3 : 1 (NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O), 1 : 1 (Cr(PO₂NH)₃·7H₂O) und 1 : 2 (Ag₃(PO₂NH)₃^[77] und Zn₃[(PO₂NH)₃]₂·14H₂O^[159]) vorgefunden. Während Vertreter mit annähernd idealer Sofa- (Na₄{Cu[(PO₂NH)₃]₂}·10H₂O^[70,187]) bzw. Twistkonformation (Pr(PO₂NH)₃·5H₂O und Ce(PO₂NH)₃·5H₂O) entdeckt wurden, konnten bislang keine Trimetaphosphimate mit idealer Boot- oder Halbsesselkonformation beobachtet werden.

Röntgenographische Untersuchungen: Kristallstrukturen

In den untersuchten Trimetaphosphimaten bzw. Trimetaphosphimatometallaten werden die (PO₂NH)₃³⁻-Ionen über Koordination zu den Kationen zu Strängen (K₆{Cu₃[(PO₂NH)₃]₄}·6H₂O und Na₃{M[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O (M = Al, Fe)), Schichten (KSr(PO₂NH)₃·4H₂O, NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O, NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O, Na₄{M[(PO₂NH)₃]₂}·12H₂O (M = Mg, Co, Ni, Zn) und Ln(PO₂NH)₃·5H₂O (Ln = Pr, Ce)), oder zu einem dreidimensionalen Netzwerk

(NaBa(PO₂NH)₃, NaCa(PO₂NH)₃, NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O) verknüpft. Diese Baueinheiten werden darüber hinaus über Wasserstoffbrücken verbunden bzw. verstärkt. Einige dieser Phosphimate weisen bislang noch nicht beobachtete Baueinheiten bzw. Struktur motive auf. NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O besteht beispielsweise aus einem zeolithartigen Gerüst aus Ca²⁺, Na⁺ und (PO₂NH)₃³⁻-Ionen mit großen Kavitäten, welche mit H₂O und Na⁺ gefüllt sind (Abb. 3.8-1, oben). K₆{Cu₃[(PO₂NH)₃]₄}·6H₂O enthält zweikernige komplexe Anionen der Zusammensetzung {Cu₂[(PO₂NH)₃]₂·2H₂O}²⁻, in denen jeweils zwei (PO₂NH)₃³⁻-Ionen zusammen zwei Cu²⁺-Ionen koordinieren (Abb. 3.8-1, unten). Die Kristallstruktur von Na₃(PO₂NH)₃·H₂O:Rh stellt eine zentrische Variante der Struktur des von *Stock* synthetisierten Natriumtrimetaphosphimat-Monohydrates dar (Abb. 3.8-2, links).^[188] In Cr(PO₂NH)₃·7H₂O liegen isolierte (PO₂NH)₃³⁻-Ionen neben [Cr(OH₂)₆]³⁺-Ionen vor, welche – abgesehen von ionischen Wechselwirkungen – lediglich über ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (Abb. 3.8-2, rechts).

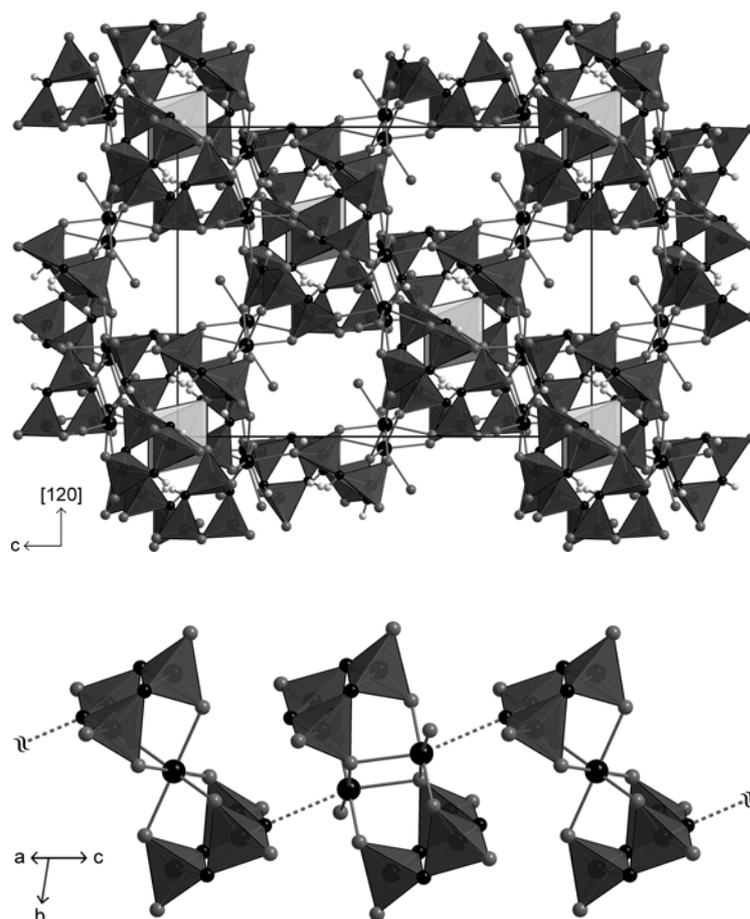


Abb. 3.8-1: Bislang noch nicht beobachtete Baueinheiten bzw. Struktur motive in Trimetaphosphimaten und -phosphimatometallaten. Oben: Zeolithartiges Gerüst aus Ca²⁺, Na⁺ und (PO₂NH)₃³⁻-Ionen in NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O mit großen Kavitäten, welche mit H₂O und Na⁺ gefüllt sind. Unten: Zweikernige komplexe Anionen {Cu₂[(PO₂NH)₃]₂·2H₂O}²⁻ neben einkernigen {Cu[(PO₂NH)₃]₂}⁴⁻-Ionen in K₆{Cu₃[(PO₂NH)₃]₄}·6H₂O.

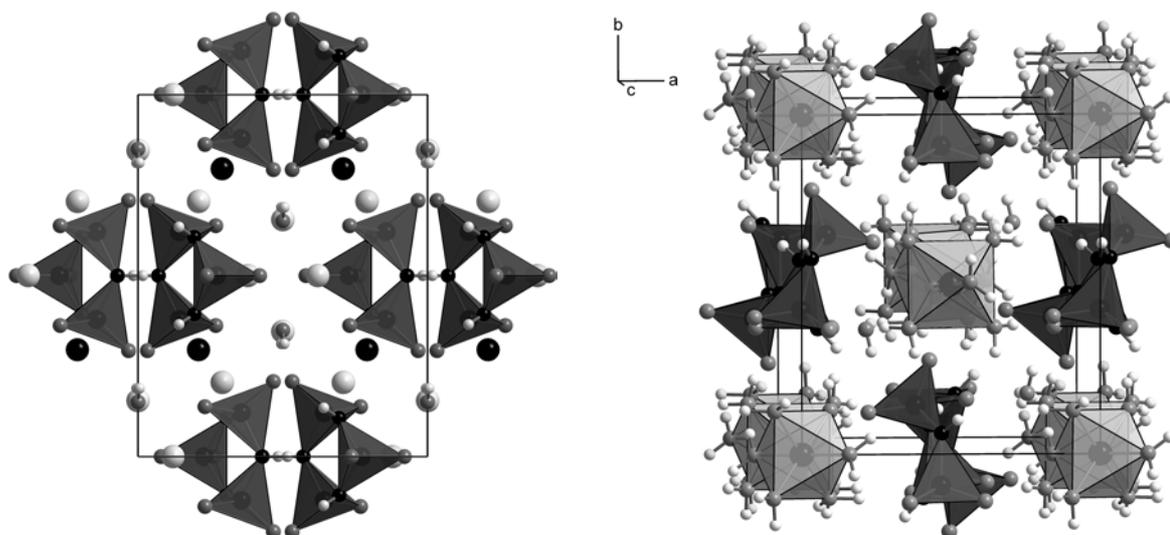


Abb. 3.8-2: Bislang noch nicht beobachtete Baueinheiten bzw. Struktur motive in Trimetaphosphimaten. Links: Kristallstruktur von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Rh}$, welche eine zentrische Variante der Struktur des von Stock synthetisierten $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellt.^[188] Rechts: Isoliert nebeneinander vorliegende $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ - und $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die über ein Netzwerk aus H-Brücken zusammengehalten werden.

Das Trimetaphosphimat-Ion ist ein äußerst vielseitiger Ligand. Mittlerweile wurden alle denkbaren Koordinationsarten auch experimentell beobachtet. $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ fungiert als dreizähliger Ligand über drei O-Atome koordinierend (wie beispielsweise bei Al^{3+} in $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), des weiteren über zwei O-Atome und ein N-Atom (wie bei K^+ in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder bei Ba^{2+} in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Abb. 3.8-3, links), als zweizähliger Ligand über zwei O-Atome unterschiedlicher PO_2N_2 -Tetraeder (wie in $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), über zwei O-Atome des gleichen PO_2N_2 -Tetraeders (wie bei Ca^{2+} in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), über ein O- und ein N-Atom des gleichen PO_2N_2 -Tetraeders (wie bei Ag^+ in $\text{Ag}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$)^[77] und als einzähliger Ligand über ein O- bzw. ein N-Atom koordinierend (wie bei Ca^{2+} in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ bzw. bei K^+ in $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder bei Ag^+ in $\text{Ag}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$)^[77]. Als Folge der Beteiligung von Stickstoff an der Koordination wurde bei den betroffenen Verbindungen eine Aufweitung der Koordinationssphäre der Metall-Ionen beobachtet. Entsprechend sollte bei $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ das dem K^+ nächstgelegene N-Atom (Abstand K–N: 298 pm) ebenfalls in die Koordinationssphäre miteinbezogen werden, wodurch sich die in der Literatur angegebene sechsfache Koordination der K^+ -Ionen auf sieben erhöhen würde (Abb. 3.8-3, rechts).^[77,78]

Die sich jeweils entsprechenden Bindungsabstände und -winkel der im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate variieren zumeist in einem kleinen Bereich und weichen nur wenig von den Werten bereits früher in unserer Arbeitsgruppe untersuchter Trimetaphosphimat-Verbindungen ab.^[42,45,70]

Lediglich in $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ werden die P–O-Bindungslängen wie bei den Trimetaphosphimatozirconaten und -hafnaten^[178] von der Koordination der Sauerstoffome zu den Metallzentren merklich beeinflusst und sind etwa 3 – 4 pm länger als gewöhnlich. In Abb. 3.8-4 und 3.8-5 sind die Verteilungen aller in den $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen vorkommenden Bindungslängen und -winkel angegeben. Die Daten basieren auf insgesamt 29 Einkristallstrukturanalysen, von denen 18 im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Die übrigen Strukturdaten gehen auf Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe vor dieser Arbeit zurück.^[42,45,70]

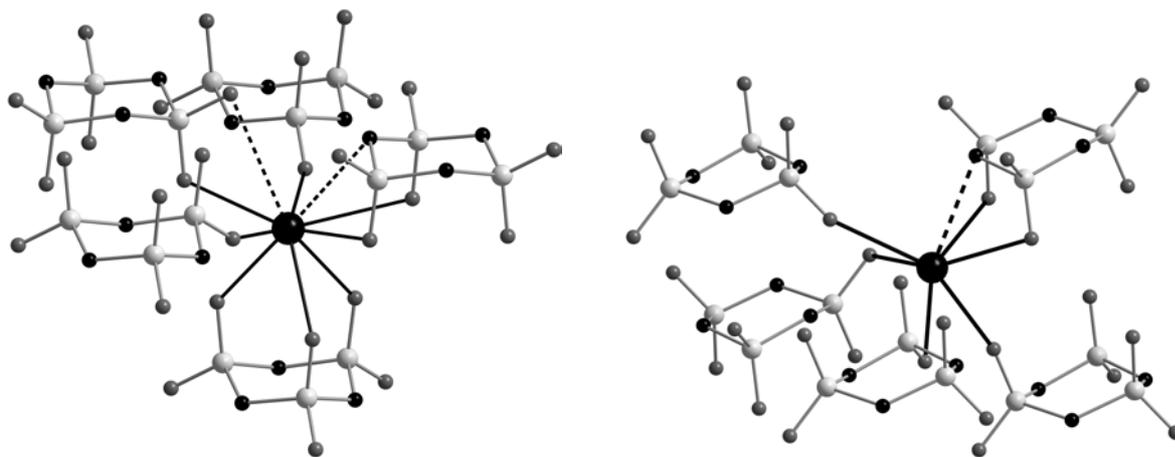


Abb. 3.8-3: Aufweitung der Koordinationsphären der Metall-Ionen bei Beteiligung von Stickstoffatomen des Phosphimat-Ringes an der Koordination (links: Ba^{2+} in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$; rechts: K^+ in $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$).

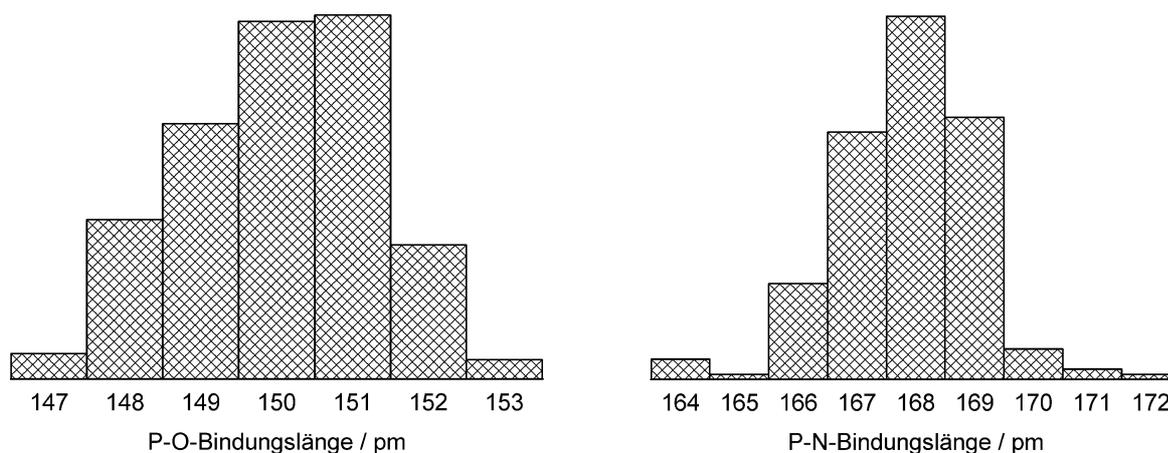


Abb. 3.8-4: Verteilungen der Bindungslängen in Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten. Die Daten basieren auf insgesamt 29 Einkristallstrukturanalysen.

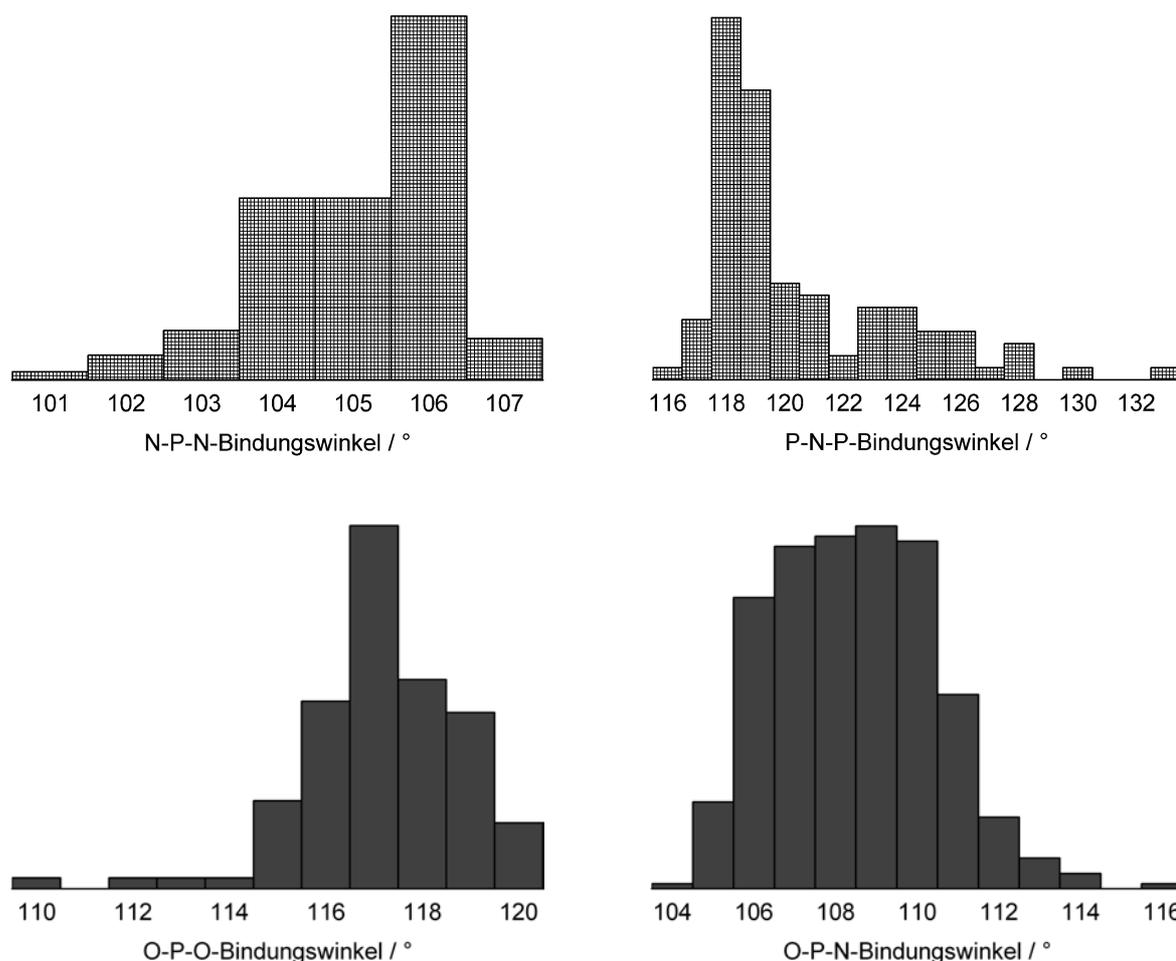


Abb. 3.8-5: Verteilungen der Bindungswinkel in Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten. Die zugrunde liegenden Daten basieren auf insgesamt 29 Einkristallstrukturanalysen.

Tab. 3.8-4 enthält die Daten über die beobachteten Wasserstoffbrückenbindungen, beruhend auf den o. g. 29 Strukturanalysen. Die Werte für die Abstände $H\cdots A$ und Winkel $D-H\cdots A$ basieren auf korrigierten Wasserstoffpositionen, die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die beobachteten Intervalle liegen nach *Steiner* und *Jeffrey* größtenteils in Bereichen für mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen.^[206,207]

Tab. 3.8-4: Wasserstoffbrückenbindungen in Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten. Die zugrunde liegenden Daten basieren auf insgesamt 29 Einkristallstrukturanalysen.

| Wasserstoffbrückenbindung | $D\cdots A$ / pm | $H\cdots A$ / pm | $D-H\cdots A$ / ° |
|---------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| O–H \cdots O | 255 – 326 | 162 – 248 | 129 – 178 |
| N–H \cdots O | 273 – 331 | 173 – 248 | 121 – 179 |
| O–H \cdots N | 298 – 315 | 207 – 236 | 138 – 170 |
| N–H \cdots N | 312 – 333 | 214 – 243 | 141 – 159 |

Stabilität und thermische Eigenschaften

Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate verhalten sich bei RT an Luft sehr unterschiedlich. Einige Substanzen wie beispielsweise $\text{Co}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ sind über Jahre hinweg stabil, andere Phosphimate verlieren bereits nach mehreren Stunden Kristallwasser und wandeln sich wie $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in wasserärmere bzw. wasserfreie Verbindungen um. Wird die Temperatur erhöht, findet die Kristallwasserabgabe naturgemäß schneller statt.

Sowohl in thermogravimetrischen Untersuchungen als auch in temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten wurden Hinweise auf bislang unbekannte Phasen entdeckt, bei denen es sich um wasserärmere oder -freie Phosphimate (bei Temperaturen bis etwa $160\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. kondensierte Oxonitridophosphate handeln könnte (ab etwa $160\text{ }^\circ\text{C}$). Versuche zur Reproduktion ersterer in situ am Pulverdiffraktometer beobachteter Produkte waren bislang in zwei Fällen erfolgreich (zu Reproduktionsversuchen letzterer Produkte in Glasampullen (über $160\text{ }^\circ\text{C}$) siehe Kap. 4): Durch Erwärmen einer Probe von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ im geschlossenen Kulturröhrchen bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die in den entsprechenden Hochtemperatur-Beugungsexperimenten zwischen 100 und $160\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete Phase ex situ reproduziert werden. Hochtemperatur-Beugungsexperimente von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigten die Entstehung von wasserfreiem $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ bei $100\text{ }^\circ\text{C}$, welches allerdings leichter bei RT über das Octahydrat (s. o.) zugänglich ist.

Die Kristallstrukturen der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$, $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und der wasserfreien Natriumtrimetaphosphimatometallate von Aluminium und Eisen sind den Hochtemperatur-Untersuchungen zufolge bis zu einem Bereich von etwa $400 - 550\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Ein partieller Austausch von Imidogruppen durch Sauerstoff im Ring unter Strukturerehalt kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Indizien dafür wurden bei Pyrolyse-Experimenten von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erhalten (siehe Kap. 4).

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen erwiesen sich als hilfreiche Methode zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen. Mit Hilfe der von *Stock* getroffenen Zuordnungen der typischen Banden im Spektrum eines Trimetaphosphimates zu den entsprechenden Schwingungen konnten alle in dieser Arbeit hergestellten Phosphimate eindeutig als solche identifiziert werden,^[45,208] auch wenn keine Strukturaufklärung anhand von Röntgendaten möglich war. In Abb. 3.8-6 sind die jeweiligen Bereiche der charakteristischen Banden graphisch dargestellt. Die Daten enthalten auch die vor dieser Arbeit in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Trimetaphosphimate.^[42,45,70]

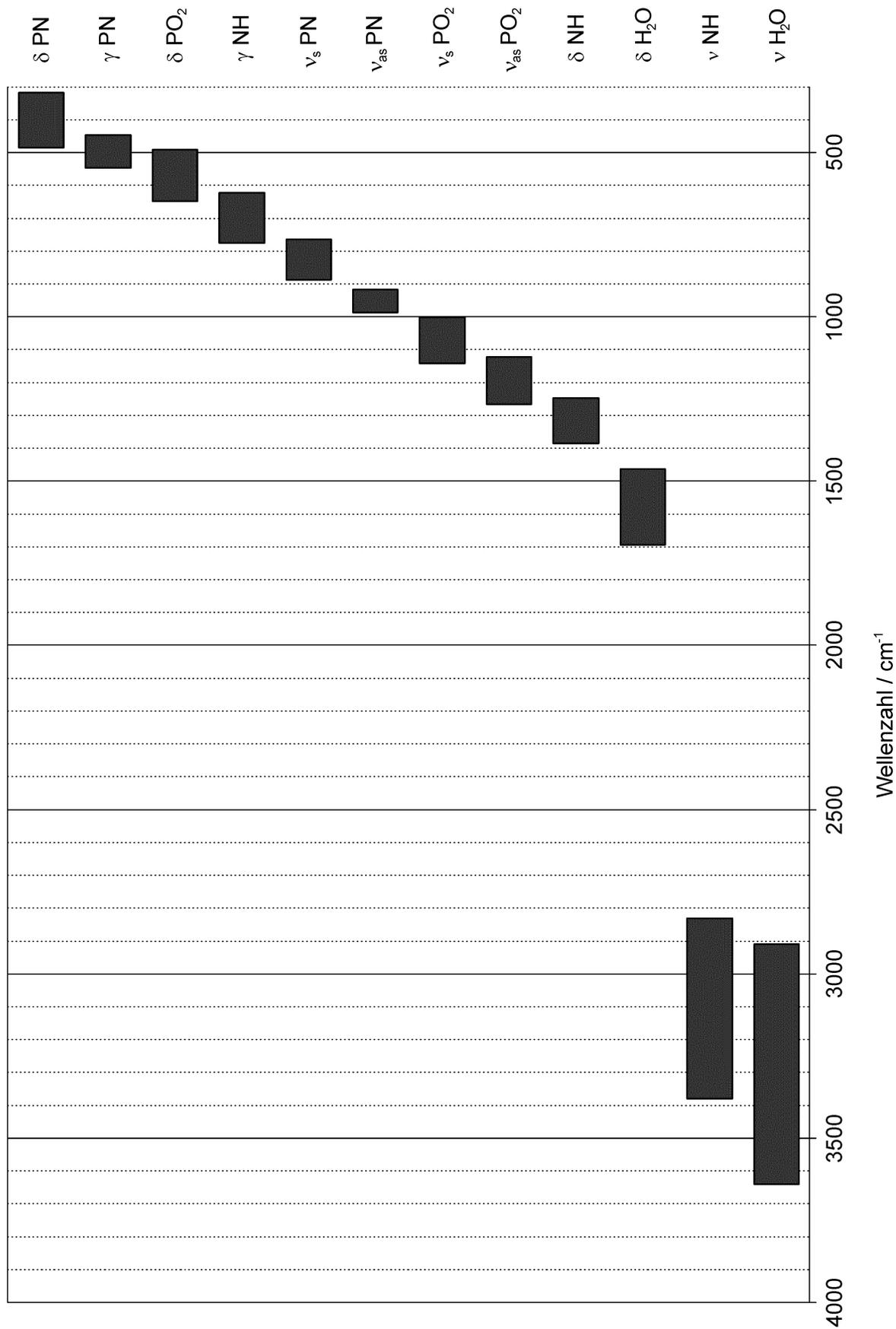


Abb. 3.8-6: Lagen der Schwingungsbanden in IR-Spektren von Trimetaphosphimaten und -phosphimato-metallaten. Die zugrunde liegenden Daten basieren auf insgesamt 25 IR-spektroskopischen Untersuchungen.

4 Vom Dreier- zum Viererring und zu Kettenstrukturen: Pyrolysen von Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten

4.1 Einführung

Untersuchungen zur Pyrolyse von Trimetaphosphimaten mit dem Ziel der Darstellung von kristallinen, kondensierten Oxonitridophosphaten wurden bislang nur an einer Verbindung, $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durchgeführt.^[45,164] Dieses Phosphimat wandelt sich beim langsamen Erhitzen an Luft auf Temperaturen über 270 °C in Natriumcyclotriphosphat um.^[209] Die Bildungsrate von $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ nimmt mit höherer Reaktionstemperatur zu.^[45] Bei kurzzeitigem Erhitzen auf 300 – 350 °C entstehen unter partiellem Erhalt von Imidogruppen langkettige Natriumimidooxopolyphosphate.^[210] Durch rasche, direkte Erwärmung auf mindestens 450 °C im evakuierten System kann die Substitution von Imidogruppen durch Sauerstoff gänzlich unterdrückt werden, und ein kondensiertes Imidophosphat, NaPO_2NH , bildet sich.^[45,164] Die letzten beiden Verhaltensweisen konnten in temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten zwischen 150 und 575 °C, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, nachvollzogen werden (Abb. 4.1-1).

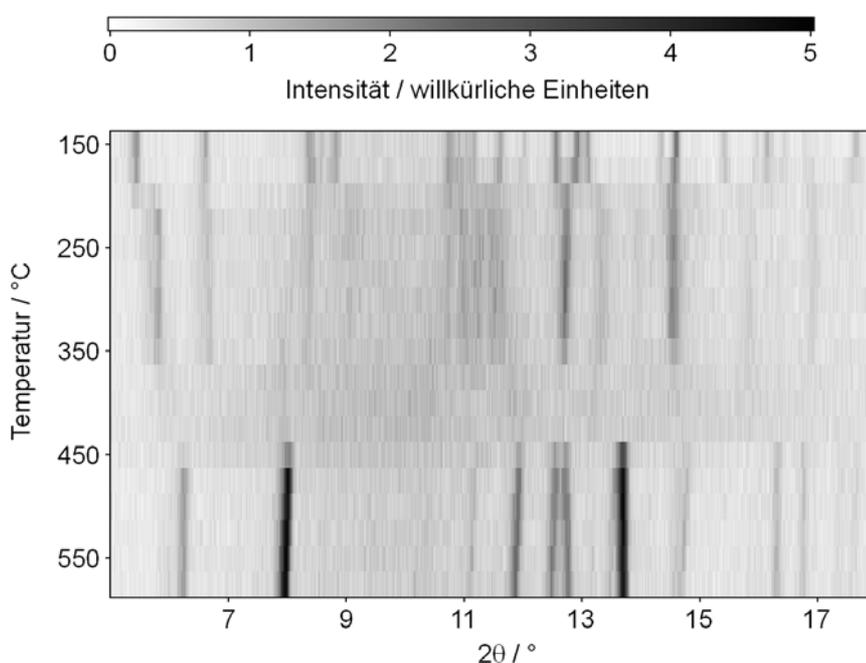


Abb. 4.1-1: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde direkt auf 150 °C und anschließend in Schritten von 25 °C bis auf 575 °C erhitzt (Heizrate: 50 °C min^{-1}). Bei jeder eingestellten Temperatur wurde ein Pulverdiffraktogramm im 2θ -Bereich von 5 – 18° aufgenommen (Messdauer: 24 min.).

$\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wandelt sich diesen Experimenten zufolge bereits bei etwa 200 °C in ein kristallines Produkt um, das vermutlich aus wasserfreiem Natriumtrimetaphosphimat und / oder o. g. langkettigen Natriumimidooxopolyphosphat(en) besteht. Dieses Produkt zersetzt sich über 350 °C , die Probe wird amorph. Bei etwa 450 °C bildet sich schließlich (mikro)kristallines NaPO_2NH (Identifizierung durch Vergleich mit Lit.^[45]).

Temperaturabhängige Röntgenbeugungs-Experimente weiterer Trimetaphosphimate im Vorfeld dieser Arbeit zeigten abweichendes thermisches Verhalten. So zersetzt sich $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ ^[77,78] bei etwa 450 °C , ohne dass sich bei weiterer Temperaturerhöhung aus dem amorphen Produkt ein mögliches kristallines Oxonitridophosphat bildet (Abb. 4.1-2).

$\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[162,186,195] (siehe auch Kap. 3.3.2) verliert die strukturelle Integrität bereits über 100 °C . Zwischen 100 und 500 °C werden keine Reflexe beobachtet, die auf die Umwandlung in ein kristallines wasserfreies Phosphimat bzw. Imidooxopolyphosphat hindeuten. Über 500 °C bildet sich anstatt eines kristallinen Oxonitridophosphates Calciumphosphat, $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, in der γ -Modifikation, welches sich bei 600 °C in die β -Modifikation umwandelt (Abb. 4.1-3).

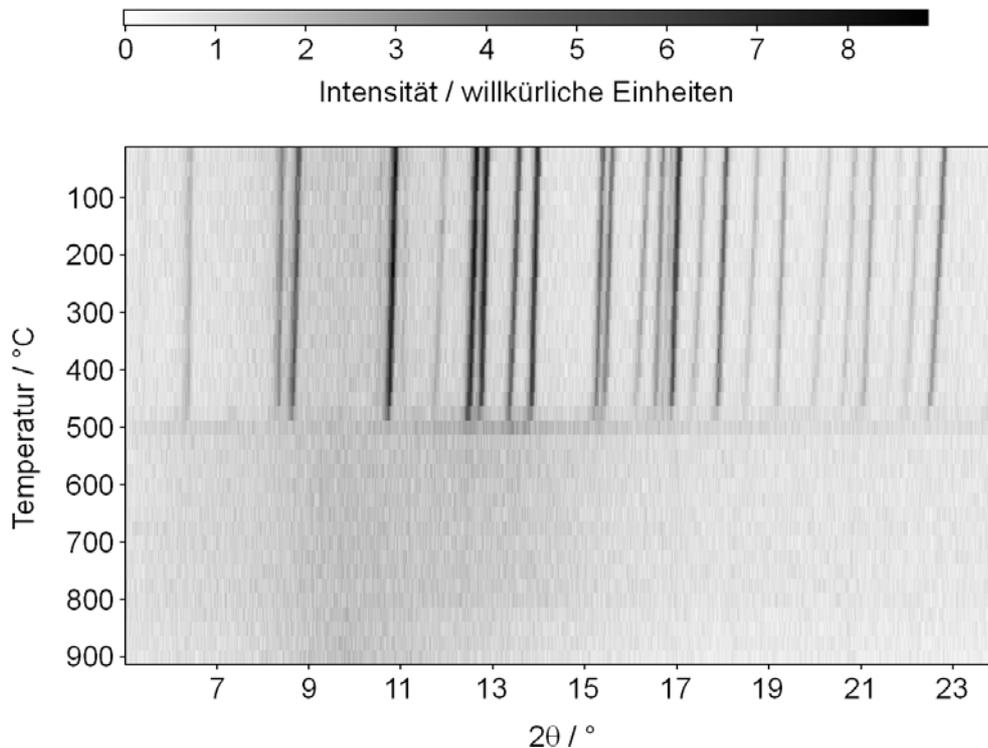


Abb. 4.1-2: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung). Die Probe wurde von 25 auf 900 °C in Schritten von 25 °C erhitzt (Heizrate: 50 °C min^{-1}) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Pulverdiffraktogramm im 2θ -Bereich von $5 - 24^\circ$ aufgenommen (Messdauer: 27 min.).

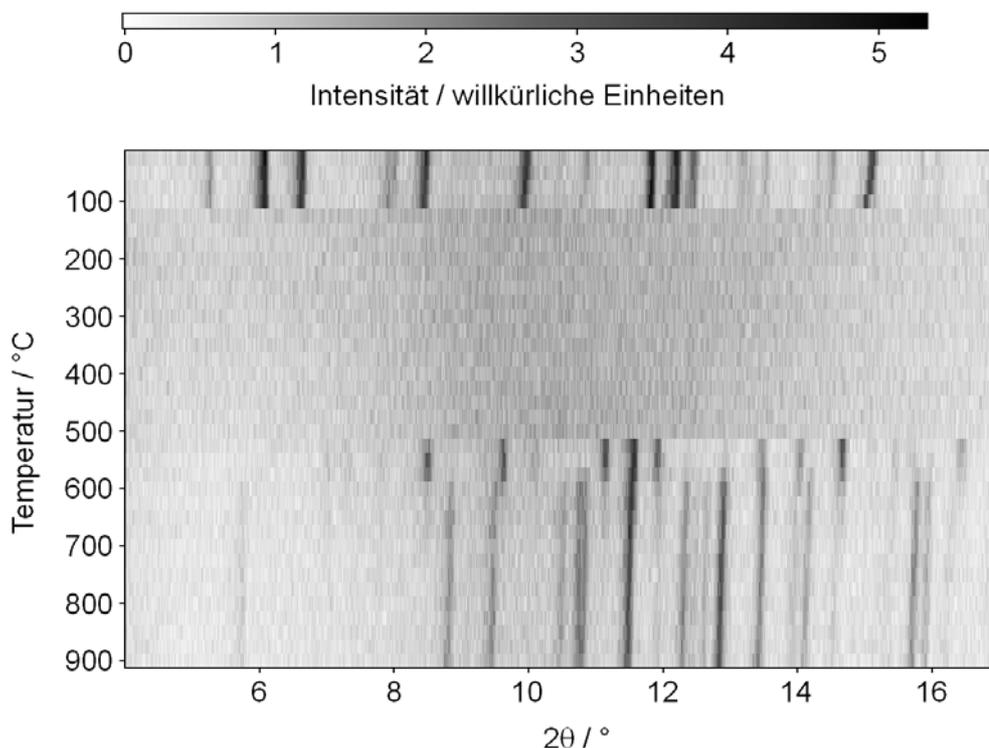


Abb. 4.1-3: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Mo-K α_1 -Strahlung). Die Probe wurde von 25 auf 900 °C in Schritten von 25 °C erhitzt (Heizrate: 50 °C min⁻¹) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Pulverdiffraktogramm im 2θ -Bereich von 4 – 17° aufgenommen (Messdauer: 20 min.).

Diese Beispiele zeigen, dass die Bildung kristalliner, kondensierter Festkörper unter Beteiligung der Elemente P, O und N bei hoher Temperatur (ca. 500 – 700 °C) stark von den anwesenden Metallen im Edukt abhängt.

Die temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimente, welche mit den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten durchgeführt wurden, geben gute Hinweise auf die Möglichkeit der Herstellung kristalliner Oxonitridophosphate mittels der Hochtemperatursynthese. Nach Auswertung dieser Experimente und der thermogravimetrischen Untersuchungen wurden exemplarisch sechs Phosphimate als Einkomponenten-Vorläuferverbindungen (sog. single-source precursor) für Hochtemperaturreaktionen ausgewählt, über die im Folgenden berichtet wird. Mit diesen Versuchen sollte u. a. geklärt werden, ob die in situ in den temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten erhaltenen kristallinen Phasen auch ex situ reproduziert werden können.

4.2 Synthesen

Da die Phosphimate beim Erhitzen über etwa 145 – 170 °C an Luft dazu neigen, die Imidogruppen durch Sauerstoff zu ersetzen und Oxophosphate zu bilden,^[45,160-164; Kap. 3.6.1] wurden alle Thermolysen entweder unter N₂-Atmosphäre mit Druckausgleich oder im geschlossenen System unter Argon bzw., wenn nicht anders angegeben, unter Vakuum, jeweils in Duran- oder Kieselglasampullen bei Temperaturen zwischen 500 und 720 °C, im Rohrofen durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen wurden auf der Basis der Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen bzw. der temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimente gewählt und die Reaktionsdauer variiert (Tab. 4.2-1).

Tab. 4.2-1: Reaktionsparameter bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Thermolysen von Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten.

| Verbindung | System, Ampullenmaterial | Reaktionstemperatur / °C | Reaktionsdauer / h | Einwaage / mg | Bemerkung |
|---|---|--------------------------|--------------------|---------------|---|
| NaBa(PO ₂ NH) ₃ | N ₂ mit Druckausgleich, SiO ₂ | 700 ^a | 20 | 86,3 | amorphes Glas |
| | geschlossen, SiO ₂ | 600 ^b | 24 | 9,0 | amorphes Pulver |
| NH ₄ Sr(PO ₂ NH) ₃ · 4H ₂ O | geschlossen (Ar), Duran | 530 ^b | 24 | 52,5 | Sr(PO ₃) ₂ + Sr ₂ P ₂ O ₇ + am. Pulv. |
| Na ₃ {Al[(PO ₂ NH) ₃] ₂ } · 12H ₂ O | geschlossen (Ar), Duran | 530 ^b | 24 | 4,0 | amorphes Pulver |
| Na ₃ {Fe[(PO ₂ NH) ₃] ₂ } · 12H ₂ O | geschlossen, SiO ₂ | 580 ^c | 1 | 127,0 | NaFeP ₂ O ₇ + am. Glas |
| Na ₄ {Co[(PO ₂ NH) ₃] ₂ } · 12H ₂ O | geschlossen, SiO ₂ | 600 ^b | 24 | 82,8 | amorphes Glas |
| Na ₄ {Ni[(PO ₂ NH) ₃] ₂ } · 12H ₂ O | geschlossen, SiO ₂ | 720 ^c | 1 | 87,2 | amorphes Glas |
| | geschlossen, SiO ₂ | 500 ^c | 1 | 157,1 | amorphes Pulver |
| | geschlossen, SiO ₂ | 610 ^b | 24 | 87,2 | kristallines Produkt ^d |

^a RT → 60 °C (10 °C / min.; 1 h) → 120 °C (10 °C / min.; 2 h) → 700 °C (5 °C / min.; 20 h) → RT (1 °C / min.)

^b Aufheizrate 20 °C / min., Abkühlrate 1 °C / min.

^c Aufheizrate 1 °C / min., Abkühlrate 10 °C / min.

^d Gemenge aus Na₄Ni₄[(PO_{2,9}N_{0,1}H_{0,1})₄]₃ und NaNiP₃O₉ (siehe Kap. 4.4)

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie, IR-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern. Zum Nachweis von eingebautem Stickstoff wurden auch elementaranalytische Methoden eingesetzt.

4.3 Charakterisierung und Diskussion

Die Produkte fielen den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zufolge – anders als nach den temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten erwartet – zumeist amorph als Pulver oder, bei Reaktionstemperaturen über 580 – 600 °C, als Glas an. Es war bei der Produktbildung keine nennenswerte Abhängigkeit von den unterschiedlichen Heizraten erkennbar. Nur die Versuche mit $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei Reaktionstemperaturen von 530, 580 bzw. 610 °C führten zu partiell kristallinen Produkten. Die kristallinen Anteile wurden teils als Oxophosphate ($\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ und $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$, NaFeP_2O_7 , bzw. anteilig NaNiP_3O_9), teils als Imidooxophosphate (anteilig $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$) identifiziert (Tab. 4.2-1; s. Kap. 4.4).

In Abb. 4.3-1 und Abb. 4.3-2 sind exemplarisch die REM-Aufnahmen und die IR-Spektren der glasartigen Produkte der Versuche mit $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei Reaktionstemperaturen von 700 bzw. 720 °C gezeigt (im Weiteren als Na-Ba-P-O-N und Na-Ni-P-O-N bezeichnet). In den REM-Aufnahmen sind die Folgen einer Gasentwicklung während der Glasbildung erkennbar. Beim Öffnen der Ampullen war ein starker Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen. Dieses bildete sich vermutlich in Folge einer auftretenden Kondensation.

Mittels EDX-Analysen konnte in allen festen Produkten mit Ausnahme derjenigen der Versuche mit $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Fe) die Anwesenheit von Stickstoff nachgewiesen werden. Es wurden bei den Pyrolysen der Phosphimate also mehrheitlich amorphe Oxonitridophosphat-Verbindungen hergestellt.

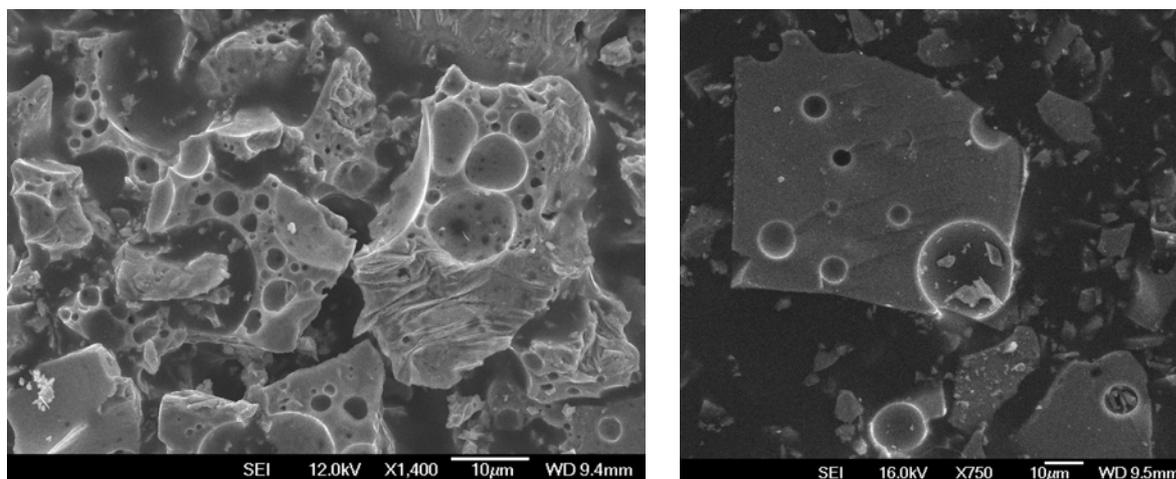


Abb. 4.3-1: REM-Aufnahmen der Produkte der Hochtemperaturreaktionen von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (links) und $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (rechts) bei 700 bzw. 720 °C. Die poröse Struktur ist auf die Entwicklung von NH_3 während der Glasbildung zurückzuführen.

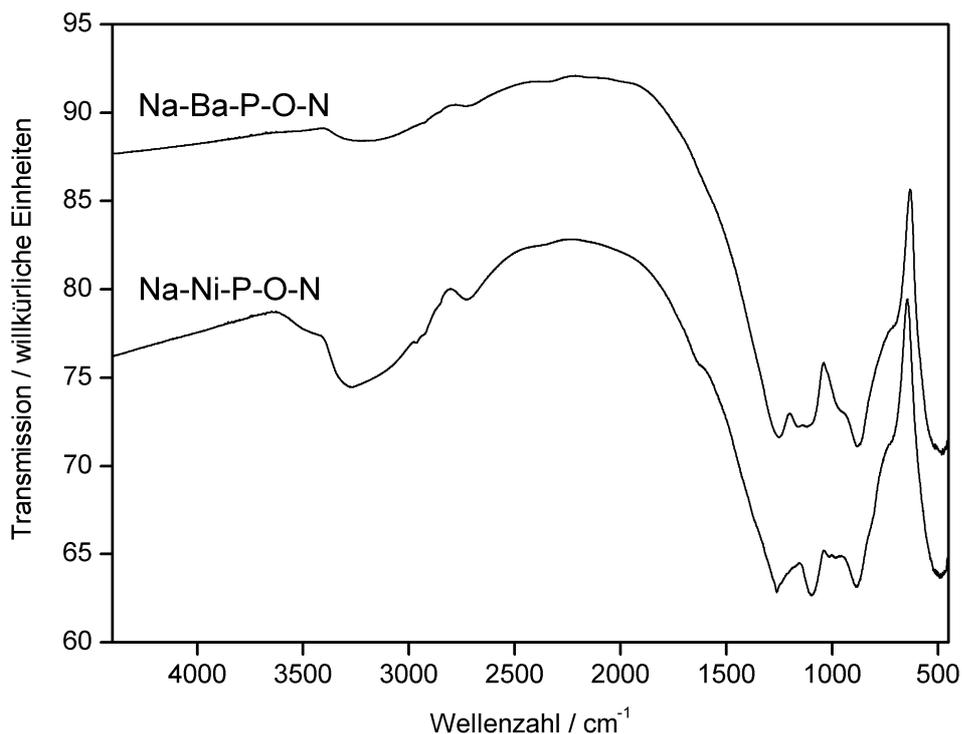


Abb. 4.3-2: IR-Spektren der Thermolyse-Produkte von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (oben, als Na-Ba-P-O-N bezeichnet) und $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (unten, als Na-Ni-P-O-N bezeichnet) bei 700 bzw. 720 °C im Vergleich.

Tab. 4.3-1: Beobachtete Schwingungsbanden in den FT-IR-Spektren der amorphen Thermolyse-Produkte von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (als Na-Ba-P-O-N bezeichnet) und $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (als Na-Ni-P-O-N bezeichnet) nach Erhitzen auf 700 °C bzw. 720 °C und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = deformation, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | | Zuordnung |
|--|-------------|---|
| Na-Ba-P-O-N | Na-Ni-P-O-N | |
| | 3440 w, sh | $\nu \text{ H}_2\text{O}$ |
| 3227 w, b | 3270 m, b | $\nu \text{ NH}$ |
| 2729 w, b | 2724 w, b | $2\delta \text{ NH, comb}$ |
| | 1618 m, sh | $\delta \text{ H}_2\text{O}$ |
| 1250 vs | 1262 vs | $\nu \text{ P=O}$ |
| 1161 s | 1212 s, sh | $\nu \text{ PO}^-$ |
| | 1182 s, sh | $\nu \text{ PO}^-$ |
| 1120 s | 1098 vs | $\nu_s \text{ PO}_2$ |
| 953 s, sh | 1014 s | $\nu \text{ PO}^-$ |
| | 984 s | $\nu \text{ PO}^-$ |
| 878 vs | 888 vs | $\nu_{\text{as}} \text{ P-N/O-P}$ |
| 705 m, sh | 718 m, sh | $\nu_s \text{ P-N/O-P}$ |
| 480 vs, b | 491 vs, b | $\delta \text{ PO, } \delta \text{ PN}$ |

Die IR-Spektren von Na-Ba-P-O-N und Na-Ni-P-O-N sind untereinander sehr ähnlich und weisen eine Bandenstruktur auf, wie sie in typischen Spektren von oxidischen und oxonitridischen Metaphosphatgläsern beobachtet wird.^[204,211-213] Durch Vergleich konnten alle Banden in den beiden gemessenen Spektren den entsprechenden Schwingungen zugeordnet werden (vorhergehende Tab. 4.3-1). Die sehr starken Banden bei 1250 bzw. 1262 cm^{-1} sind auf die P=O-Streckschwingungen zurückzuführen und weisen auf das Vorliegen von Ketten hin. Die leichte Strukturierung dieser Bande im Spektrum von Na-Ni-P-O-N lässt auf eine Beimischung von Ringen schließen.^[214] Bei 953 und 1161 cm^{-1} (Na-Ba-P-O-N) bzw. 984, 1014, 1182 und 1212 cm^{-1} (Na-Ni-P-O-N) werden die PO^- -Streckschwingungen gefunden. Diese Banden sind im Spektrum des Thermolyse-Produktes der Ba-Verbindung stärker ausgeprägt. Es liegen also u. a. mehr PO_3 -Gruppen und damit Kettenendglieder vor, was auf einen größeren Bestandteil kurzer Ketten neben einem kleineren bzw. keinen Anteil von Ringen im Material schließen lässt. Im Spektrum der Ni-Verbindung zeigen die weniger ausgeprägten PO^- -Banden entsprechend lange Ketten bzw. Ringe im Thermolyse-Produkt an. Die symmetrischen Streckschwingungen der PO_2 -Gruppen erscheinen bei 1120 bzw. 1098 cm^{-1} als starke bzw. sehr starke Banden. Es folgen die asymmetrischen (878 bzw. 888 cm^{-1}) und die symmetrischen (705 bzw. 718 cm^{-1}) P–N/O–P-Streckschwingungen. Unterhalb von 500 cm^{-1} werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt (δ PO, δ PN).

Die Ergebnisse der Thermolyse-Experimente zeigen, dass die Reproduktion der in situ bei temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten in Glaskapillaren entstandenen kristallinen Phasen mittels Hochtemperaturexperimenten ex situ in Ampullen möglich ist. Allerdings können die in situ beobachteten Temperaturen für die Bildung dieser Phasen nur näherungsweise auf die ex situ durchgeführten Synthesen übertragen werden. Zudem ist die Neigung zur Kristallisation bei den beiden Darstellungsmethoden offensichtlich unterschiedlich stark ausgeprägt und von System zu System verschieden. Die Gründe liegen vermutlich in den unterschiedlichen Umgebungen der Proben (Packungsdichte, Druck, lokale Temperatur). So ist auch die erfolgreiche Darstellung von NaPO_2NH an Luft mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugungs-Experimente aus $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kap. 4.1) wohl auf die relativ dichte Packung des Eduktes in der Kapillare und den eher geringen Kontakt zur Atmosphärenluft zurückzuführen, wodurch die Zersetzung zu Oxophosphaten aufgehalten werden konnte.

4.4 $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ – Ein Imidooxocyclotetraphosphat als Thermolyse-Produkt eines Tri- μ -imidocyclotriphosphates

Aufgrund des molaren Verhältnisses von Tetraederzentralatomen (Phosphor) zu verbrückenden Einheiten (Sauerstoff bzw. Imidogruppen) in Trimetaphosphimaten von 1 : 3 und einer angenommenen Kondensation unter Abspaltung lediglich stickstoffhaltiger Produkte sollten sich diese Verbindungen zur Darstellung von Oxonitridophosphaten bzw. Imidooxophosphaten eignen, die einem Kondensationsgrad $\frac{1}{3} \leq \text{P} : (\text{O}, \text{N}, \text{NH}) < \frac{1}{2}$ entsprechend unverzweigte oder über Verzweigungen weiter vernetzte Ketten- und Ringstrukturen enthalten.

Bei den hergestellten glasartigen Thermolyse-Produkten konnte das Auftreten dieser Struktureinheiten mittels IR-Spektroskopie belegt werden (Kap. 4.3). In kristallinem NaPO_2NH wurde ebenfalls eine Kettenstruktur beobachtet.^[45]

Über die kristallinen Produkte der Thermolyse von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wird im Folgenden berichtet.

Synthese

Während bei der Thermolyse von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in geschlossenen Kieselglasampullen bei 500 bzw. 720 °C nur röntgenamorphe Produkte entstanden, wurde bei 600 °C und abweichendem Temperaturprogramm (siehe Tab. 4.2-1) ein Produktgemenge erhalten, das neben farblosen transparenten kristallinen Konglomeraten hauptsächlich hellgrüne transparente Kristalle enthielt. Die farblose Nebenphase konnte optisch unter dem Lichtmikroskop abgetrennt werden. Sie bestand zu einem kleinen Teil aus den löslichen Phosphaten $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und $\text{Na}_2\text{HP}_3\text{O}_9$, die durch Waschen mit Wasser entfernt werden konnten. Der restliche Teil der Nebenphase sowie das Hauptprodukt sind in Wasser schwerlöslich und an Luft stabil. Mittels elementaranalytischer und IR-spektroskopischer Methoden und Röntgenbeugung an Einkristallen und Pulvern wurde das Hauptprodukt als $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ identifiziert. Vorbehaltlich geringer Mengen eingebauten Stickstoffs besteht der schwerlösliche Teil der Nebenphase aus NaNiP_3O_9 .

Rasterelektronenmikroskopische und elementaranalytische Untersuchung

EDX-Analysen zeigten in beiden Produkten neben den Elementen Na, Ni, P und O auch Stickstoff in geringen Mengen an. Mittels Verbrennungsanalytischer Methoden konnte die Anwesenheit von Stickstoff in $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ bestätigt werden. In Tab. 4.4-1 ist

die sowohl qualitativ als auch semiquantitativ bestimmte Zusammensetzung der Verbindung der aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel berechneten unter Einbeziehung der Stickstoff-Elementaranalyse gegenübergestellt. Die größere Differenz der angegebenen Werte für Stickstoff ist vermutlich auf die höhere Ungenauigkeit der rasterelektronenmikroskopischen Messmethode bei leichteren Elementen zurückzuführen. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die gegenübergestellten Werte, vor allem die der schweren Elemente, überein.

Tab. 4.4-1: Aus EDX-Analysen semiquantitativ bestimmte Zusammensetzung von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ und daraus abgeleitetes Atomverhältnis Ni : Na : P : N : O, normiert auf P; zum Vergleich das berechnete Atomverhältnis aus der röntgenographisch ermittelten Summenformel unter Einbeziehung der Stickstoff-Elementaranalyse.

| Element | Atomprozent | Atomverhältnis | berechnetes Atomverhältnis |
|---------|-------------|----------------|----------------------------|
| Ni | 4,7 | 0,8 | 1 |
| Na | 6,4 | 1,1 | 1 |
| P | 17,0 | 3 | 3 |
| N | 7,0 | 1,2 | 0,3 |
| O | 64,9 | 11,4 | 8,7 |

Röntgenographische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungs-Untersuchungen an Pulverproben deuteten eine hohe Kristallinität des Hauptproduktes $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ an (Abb. 4.4-1). Die schwerlösliche Fraktion des Nebenproduktes wies hingegen einen hohen Bestandteil von röntgenamorphem Material auf (siehe Abb. 4.4-2 im Anhang unter 9.25). In beiden Fällen konnten für einkristalldiffraktometrische Untersuchungen geeignete Kristalle isoliert werden.

Allerdings waren die Kristalle des Nebenproduktes NaNiP_3O_9 immer mit glasartigen Anteilen behaftet, welche unter dem Polarisationsmikroskop nicht vom einkristallinen Material abgetrennt werden konnten. Daher konnte kein gesicherter elementaranalytischer Nachweis von eingebautem Stickstoff im kristallinen Teil dieses Produktes geführt werden. Zudem erwiesen sich die Kristalle der Beugungsuntersuchung zufolge als nicht meroedrische Zwillinge. Die Integration der Rohdaten einer Messung einer der Kristalle lieferte nach Isolierung aller eindeutig zu einem Individuum gehörenden Reflexe lediglich einen unvollständigen Datensatz. Eine vorläufige Strukturanalyse und -beschreibung von NaNiP_3O_9 ist im Anhang unter Kap. 9.25 aufgeführt (Tab. 4.4-2 bis 4.4-4, Abb. 4.4-3).

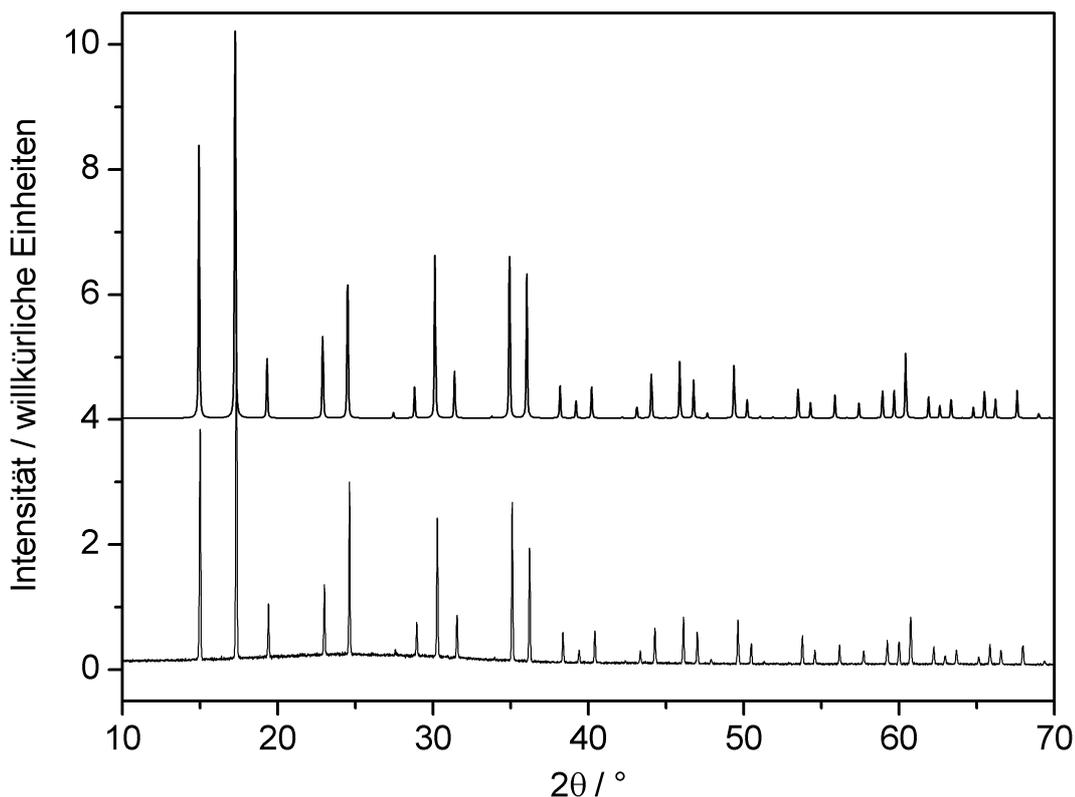


Abb. 4.4-1: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (vier Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

Die Struktur von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ konnte anhand der gesammelten Einkristalldaten aufgeklärt werden (Ergebnisse in Tab. 4.4-5) und ist isotyp zur Kristallstruktur des Oxophosphates $\text{Na}_4\text{Zn}_4[(\text{PO}_3)_4]_3$.^[217]

Die Wahl der partiell mit Stickstoff besetzten Position wurde anhand strukturchemischer Überlegungen getroffen. Die genaue Vorgehensweise bei der Strukturanalyse sowie Atomparameter (Tab. 4.4-6) und die anisotropen Auslenkungsparameter (Tab. 4.4-7) sind im Anhang unter 9.26 aufgeführt.

In Abb. 4.4-1 ist das aus diesen Einkristalldaten simulierte Pulverdiffraktogramm dem bei RT gemessenen Diffraktogramm von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ gegenübergestellt (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm). Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die beiden Diffraktogramme gut überein. Die Indizierung des gemessenen Diffraktogramms mit Hilfe des Programms TREOR90^[112] ergab die Gitterparameter $a = 1445,28(3)$ pm und $V = 3018,9(2) \cdot 10^6$ pm³ (64 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,025^\circ$, $F(30) = 255,0$).

Die Bildung von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ konnte auch in situ in temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten bei Erwärmung von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ an Luft über 660°C beobachtet werden (Abb. 3.4-14, oben). Somit stellt dieses System ein

weiteres Beispiel für die gelungene Reproduktion von in situ gebildeter kristalliner Phasen mittels ex situ durchgeführter Hochtemperaturexperimente dar.

Tab. 4.4-5: Kristallographische Daten von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$.

| | |
|--|--|
| Formel | $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ |
| Molmasse / g mol^{-1} | 1273,21 |
| Kristallsystem | kubisch |
| Raumgruppe | $\bar{1}43d$ (Nr. 220) |
| Gitterparameter / pm | $a = 1451,4(2)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 3057,7(6) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 |
| röntgenographische Dichte / g cm^{-3} | 2,766 |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 32,47 |
| F (000) | 2496 |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,22 \times 0,14 \times 0,06$ |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit |
| Messtemperatur / K | 293(2) |
| Messbereich / ° | $3,44 \leq \theta \leq 27,43$ |
| h, k, l | $-18 \leq h \leq 16, -18 \leq k \leq 18, -18 \leq l \leq 18$ |
| Anzahl gemessener Reflexe | 9919 |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 590 ($R_{\text{int}} = 0,0330$) |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 552 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption |
| Absorptionskorrektur | semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] |
| max. / min. Transmission | 0,5653 / 0,4929 |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 43 |
| Flack-Parameter | -0,015(14) |
| GOF | 1,099 |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0144$ $wR_2 = 0,0341$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0161$ $wR_2 = 0,0343$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0231 P)^2$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 0,198 / -0,439 |

Strukturbeschreibung und -diskussion

$\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ ist im Festkörper aus Na^+ , Ni^{2+} und $[\text{PO}_2(\text{O}, \text{NH})]_4^{4-}$ aufgebaut (Abb. 4.4-4). Die Molekülanionen liegen mit ihren Schwerpunkten auf Punktlagen mit der Symmetrie $\bar{4}$. Die Stickstoffatome besetzen statistisch partiell die verbrückende Position (in Abb. 4.4-4 als O3 bezeichnet) und bilden zusammen mit H-Atomen Imidogruppen. Die Ni^{2+} -Ionen werden jeweils von drei der Imidooxocyclotetraphosphat-Anionen als zweizählige Liganden über die Sauerstoffatome O1 und O2 fast unverzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird (Abb. 4.4-5, oben). Die Na^+ -Ionen befinden sich auf Gitterplätzen zwischen den Ni^{2+} -Ionen und sind ebenfalls – allerdings stark verzerrt – oktaedrisch von Sauerstoffatomen der Anionen umgeben. Die NiO_6 - und NaO_6 -Einheiten bilden zusammen formal flächenverknüpfte Oktaederstränge entlang $\langle 111 \rangle$ (Abb. 4.4-5, unten). In Tab. 4.4-8 im Anhang unter 9.26 sind ausgewählte Abstände und Winkel aufgeführt. Ihre Werte liegen in den entsprechenden für Cyclotetraphosphate zu erwartenden Bereichen.^[218] Insbesondere die Abstände P1–O3/N1 zwischen den Tetraederzentren und den verbrückenden Atomen liegen mit etwa 162 pm erwartungsgemäß näher an den vergleichbaren P–O-Abständen in Cyclotetraphosphaten als an den P–N-Abständen in Cyclotetrametaphosphimaten.^[218,45]

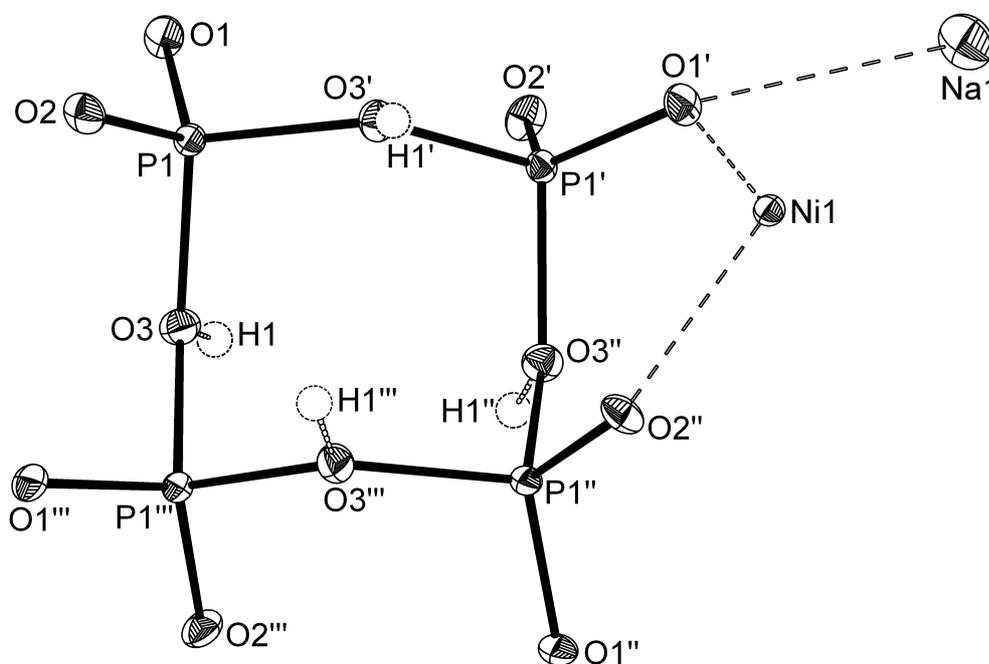


Abb. 4.4-4: Kristallstruktur von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ ($T = 293 \text{ K}$), Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Position von Sauerstoffatom O3 ist statistisch zu $1/10$ mit Stickstoff besetzt. Gleichermäßen partiell besetzte Positionen für die Wasserstoffatome sind als kleine mit unterbrochener Linie gezeichnete Kreise mit willkürlicher Größe dargestellt.

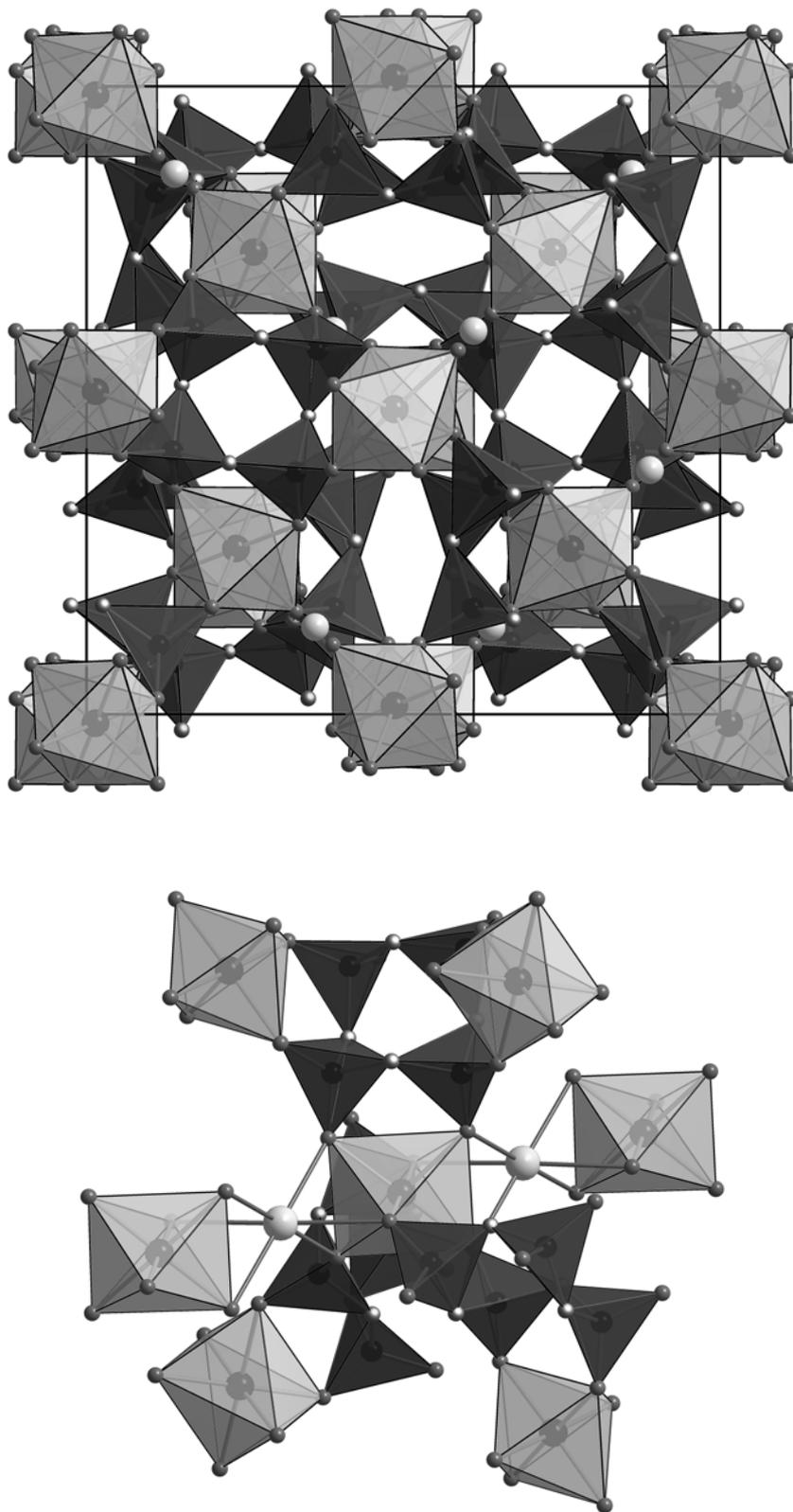


Abb. 4.4-5: Anordnung der Ni^{2+} -, Na^+ - und $[\text{PO}_2(\text{O}, \text{NH})]_4^{4-}$ -Ionen in der Struktur von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ (oben) bzw. Ausschnitt aus derselben (unten). Die beiden Metall-Ionen werden leicht bzw. stark verzerrt oktaedrisch von den Sauerstoffatomen der Imidoocyclotetraphosphat-Ionen koordiniert und verknüpfen diese zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Na: hellgrau; O: dunkelgrau; O/N: dunkelgrau, weiß markiert; $[\text{P}(\text{O}, \text{N})_4]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{NiO}_6]$: hellgraue Polyeder).

IR-spektroskopische Untersuchung

Das IR-Spektrum von kristallinem $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ (Abb. 4.4-6) ist gegenüber demjenigen des glasartigen Thermolyseproduktes Na-Ni-P-O-N erwartungsgemäß stärker strukturiert und den Spektren der Tetrametaphosphimate sehr ähnlich.^[45] Die Lage der gemessenen Banden und ihre Zuordnung sind in Tab. 4.4-9 angegeben.

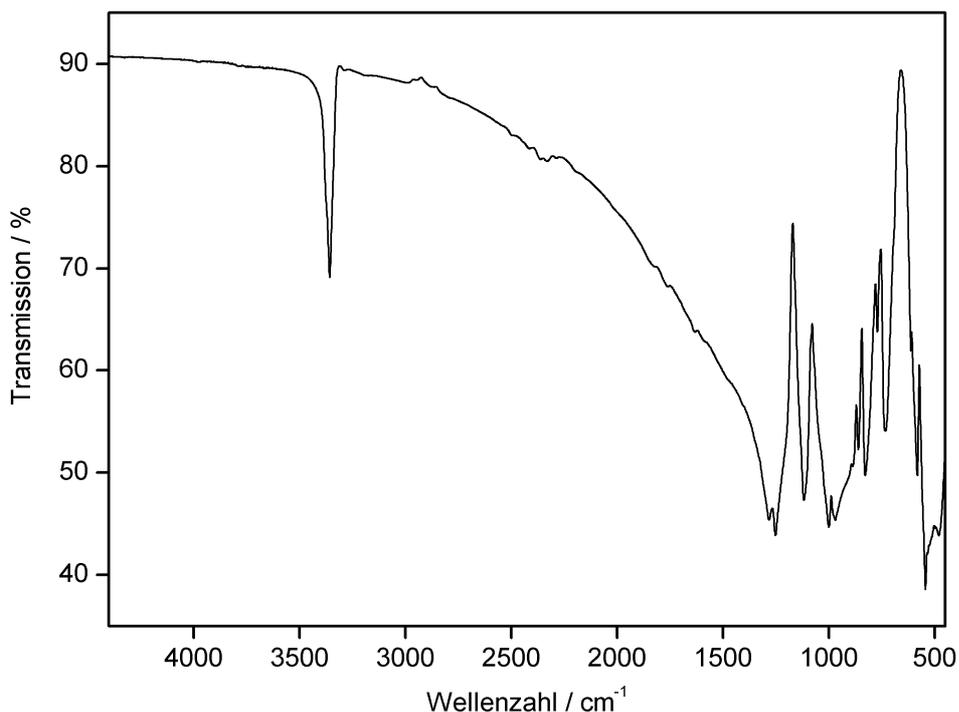


Abb. 4.4-6: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$.

Die scharfe Bande bei 3357 cm^{-1} wird von der NH-Streckschwingung verursacht und ist ein weiterer Beleg für die Anwesenheit von Imidogruppen in der Verbindung.^[57] Zwischen 2000 und 3000 cm^{-1} werden lediglich schwache Banden von Kombinationsschwingungen beobachtet. Die starken Banden bei 1253 und 1282 cm^{-1} sind auf die asymmetrischen PO_2 -Streckschwingungen, die Bande bei 1118 cm^{-1} auf eine der beiden theoretisch zu erwartenden symmetrischen PO_2 -Streckschwingungen zurückzuführen.^[80] Zwischen 875 und 1010 cm^{-1} werden vier asymmetrische (zwei davon als Schultern) und zwischen 720 und 875 cm^{-1} vier symmetrische P–O/N–P-Streckschwingungen gefunden. Sowohl für ein unsubstituiertes Oxocyclotetraphosphat-Anion als auch für ein Tetrametaphosphimat-Ion wären unter Berücksichtigung der kristallographisch eruierten Lagesymmetrie S_4 nur jeweils zwei asymmetrische und zwei symmetrische Schwingungsbanden theoretisch erlaubt. Die insgesamt acht beobachteten Banden können nur mit der partiellen

Substitution der verbrückenden Sauerstoffatome (P–O–P) durch Imidogruppen (P–NH–P) erklärt werden. Unterhalb von 650 cm^{-1} werden ausschließlich Deformationsschwingungen angeregt (γ NH, δ PO, γ P–N/O–P).

Tab. 4.4-9: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|--|---|
| 3357 m | ν NH |
| 2330 w, b | comb |
| 1282 vs | ν_{as} PO ₂ |
| 1253 vs | ν_{as} PO ₂ |
| 1118 vs | ν_{s} PO ₂ |
| 1000 vs | ν_{as} P–N/O–P |
| 970 vs | ν_{as} P–N/O–P |
| 913 s, sh | ν_{as} P–N/O–P |
| 887 s, sh | ν_{as} P–N/O–P |
| 861 s | ν_{s} P–N/O–P |
| 829 s | ν_{s} P–N/O–P |
| 771 m | ν_{s} P–N/O–P |
| 734 s | ν_{s} P–N/O–P |
| 612 m | γ NH |
| 583 s | γ NH, δ PO ₂ |
| 544 vs | δ PO ₂ , γ P–N/O–P |
| 480 vs | γ P–N/O–P |

Zusammenfassung

Mit $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ gelang erstmals die Synthese eines Imidooxophosphates in Form von Einkristallen. Ausgehend von einem Tri- μ -imidocyclotriphosphat als molekularionische Einkomponenten-Vorläuferverbindung wurde durch Kondensation ein Imidooxocyclotetraphosphat erzeugt, also eine Ringerweiterung von einem Dreier- zu einem Viererring realisiert. Als grobkristallines Nebenprodukt dieser Thermolyse wurde ein Kettenphosphat (NaNiP_3O_9) mit einer bislang unbekanntem Struktur dargestellt. Das eingangs formulierte Ziel, kondensierte Imido(oxo)phosphate bzw. Oxonitridophosphate in einkristalliner Form herzustellen, welche Dreiering als Strukturmerkmal enthalten, wurde über Trimetaphosphimate als Thermolyse-Edukte allerdings nicht erreicht.

5 Allseitig vernetzte Dreieringe in Oxonitridophosphaten:

Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) mit NPO-Zeolithstruktur

5.1 Einführung und Kenntnisstand

Ein weiterer Ansatz zur Darstellung dreidimensional verknüpfter Oxonitridophosphate unter Beteiligung von Dreieringen und möglichst mikroporösem Aufbau verfolgt weniger den direkten Transfer des Dreierings als Strukturmerkmal vom Edukt in das Produkt als viel mehr die optimale Kondensationsfähigkeit des Eduktes. Diese Verbindung sollte neben den Elementen Phosphor und Sauerstoff einen großen Anteil an Stickstoff in Form von Amidogruppen enthalten, welche beim Kondensationsvorgang unter Abspaltung von NH₃ leicht zu Imidogruppen verknüpft werden können. Phosphorsäuretriamid (OP(NH₂)₃) und 1,1,3,3,3-Pentaamino-1-oxo-1λ⁵,3λ⁵-diphosphaz-2-en ((NH₂)₂P(O)NP(NH₂)₃) erfüllen diese Forderung.^[45,61b,84,85,219]

Stock verwendete diese Edukte zur Darstellung von Oxonitridosodalithen.^[43,45] Bei den genannten Edukten ist zwar noch nicht das Strukturmerkmal des Dreieringes vorgebildet, aber das P(N_{4-x}O_x)-Tetraeder (x = 0, 1) als Grundbaustein bereits enthalten. Zur Verringerung des Sauerstoffanteils und Einstellung der negativen Ladung des PON-Gerüsts wurden entsprechende Mengen an Phosphornitridimid (HPN₂)^[38,45,82,83] bzw. Thiophosphorsäuretriamid (SP(NH₂)₃)^[84,86,87] beigefügt.^[45]

Bei geringer Abweichung von der erforderlichen Zusammensetzung des Eduktgemenges entstand bei diesen Syntheseversuchen eine Verbindung, deren Kristallstruktur einer vorläufigen Strukturbestimmung zufolge Dreieringe und große Kavitäten aufwies. Bis zur vorliegenden Arbeit gelang allerdings keine Kristallstrukturverfeinerung mit befriedigenden Gütefaktoren. Zudem konnten die in den Kavitäten enthaltenen Teilchen nicht lokalisiert werden.

Aufgrund des eingangs erwähnten großen Interesses an derartigen Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine umfassende Untersuchung des Produktes vorgenommen. Im Folgenden wird über die Synthese und Charakterisierung der Oxonitridophosphate Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) mit 6 ≤ x ≤ 9, 2 ≤ y ≤ 4 und 2 ≤ z ≤ 3 berichtet.

5.2 Synthesen

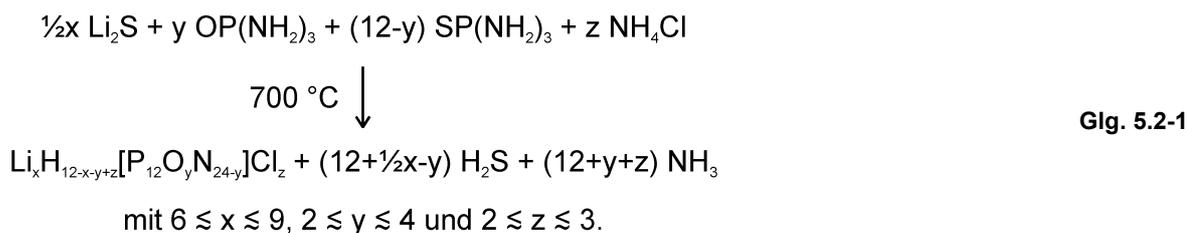
Die Darstellung von phasenreinem Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z wurde in geschlossenen Druckampullen aus Kieselglas bei 700 °C innerhalb von drei Tagen in vier verschiedenen Reaktionssystemen erreicht, welche in Tab. 5.2-1 aufgelistet sind. Röntgenographisch einphasige Produkte (siehe Kap. 5.4, Abb. 5.4-1, o.), die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendbare Einkristalle (40 – 80 µm) enthalten, wurden im System (II) gemäß Glg. 5.2-1 hergestellt. Im Rahmen der angegebenen Grenzen war eine gewisse Variabilität in der Zusammensetzung möglich.

Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z konnte nicht phasenrein synthetisiert werden, sondern wurde immer als Gemenge zusammen mit Li_{8-x}H_x[P₁₂O₆N₁₈]Br₂^[43] und LiPN₂^[220] erhalten (siehe Kap. 5.4, Abb. 5.4-1, u.). Allerdings konnten im gleichen Reaktionssystem phasenreine Proben von Mischkristallen von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z dargestellt werden, welche ebenfalls geeignete Einkristalle für Röntgenuntersuchungen enthielten.

Tab. 5.2-1: Reaktionssysteme zur Synthese von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br).

| | |
|--|-------|
| Li ₂ S / HPN ₂ / OP(NH ₂) ₃ / LiCl | (I) |
| Li ₂ S / SP(NH ₂) ₃ / OP(NH ₂) ₃ / NH ₄ Cl bzw. NH ₄ Br | (II) |
| Li ₂ O / SP(NH ₂) ₃ / LiCl | (III) |
| Li ₂ O / (NH ₂) ₂ P(S)NP(NH ₂) ₃ / LiCl | (IV) |

Zur Synthese von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z im Reaktionssystem (II) wurden beispielsweise Li₂S (15,9 mg, 0,347 mmol), SP(NH₂)₃ (82,5 mg, 0,742 mmol), OP(NH₂)₃ (21,9 mg, 0,231 mmol) und NH₄Cl (13,0 mg, 0,243 mmol) in einer Glove-Box unter Argon-Atmosphäre in einem Achatmörser innig vermengt und in Druckampullen aus Kieselglas überführt. Die abgeschmolzenen, evakuierten Ampullen wurden in einem Röhrenofen waagrecht positioniert und mit 1 °C / min auf 200 °C (Reaktionsdauer 24 h), dann auf 700 °C (Reaktionsdauer 48 h) erwärmt und schließlich mit 1 °C / min auf RT abgekühlt. Überschüssiges NH₄Cl sowie während der Reaktion gebildetes (NH₄)₂S schieden sich beim Abkühlen am oberen Ende der Ampulle ab. Die Proben wurden zum Entfernen von Verunreinigungen mit H₂O gewaschen und anschließend unter Hochvakuum getrocknet.



Versuche zur Synthese von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z und der Mischkristallverbindung Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z wurden entsprechend mit NH₄Br bzw. einem Gemenge von NH₄Cl und NH₄Br durchgeführt. Zur Herstellung von ¹⁵N-angereicherten Proben wurde OP(¹⁵NH₂)₃ eingesetzt. Deuterierte Proben wurden im Reaktionssystem (IV) analog zu Glg. 5.2-2 aus Li₂O, LiCl und (ND₂)₂P(S)NP(ND₂)₃ im Verhältnis 2,85 : 2,85 : 6 dargestellt. Alle Experimente zur Synthese von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) fanden – unabhängig vom Reaktionssystem – unter den o. g. Reaktionsbedingungen statt.



5.3 Rasterelektronenmikroskopische und elementaranalytische Untersuchungen

Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden an Gesamtproben energiedispersive Röntgenanalysen durchgeführt. Für Röntgenuntersuchungen verwendete Einkristalle wurden auf dieselbe Weise nochmals explizit auf ihre Zusammensetzung überprüft. Die Untersuchungen bei Produkten von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z führten zu einem molaren Verhältnis P : X ≈ 5 : 1 (X = Cl, Br). In Mischkristallen von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z konnte ein molares Verhältnis Cl : Br ≈ 2 : 1 verwirklicht werden.

Zur morphologischen Untersuchung wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sowohl an Einkristallen als auch an Kristalliten von Bulk-Materialien vorgenommen (Abb. 5.3-1). Die Kristalle von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) lagen für gewöhnlich zu polykristallinen Kugeln verwachsen vor. In einigen Fällen wurden auch grobkristalline Konglomerate erhalten, die Kristallite mit gut ausgebildeten Kanten und Flächen enthielten und eine maximale Kantenlänge von bis zu 0,1 mm aufwiesen.

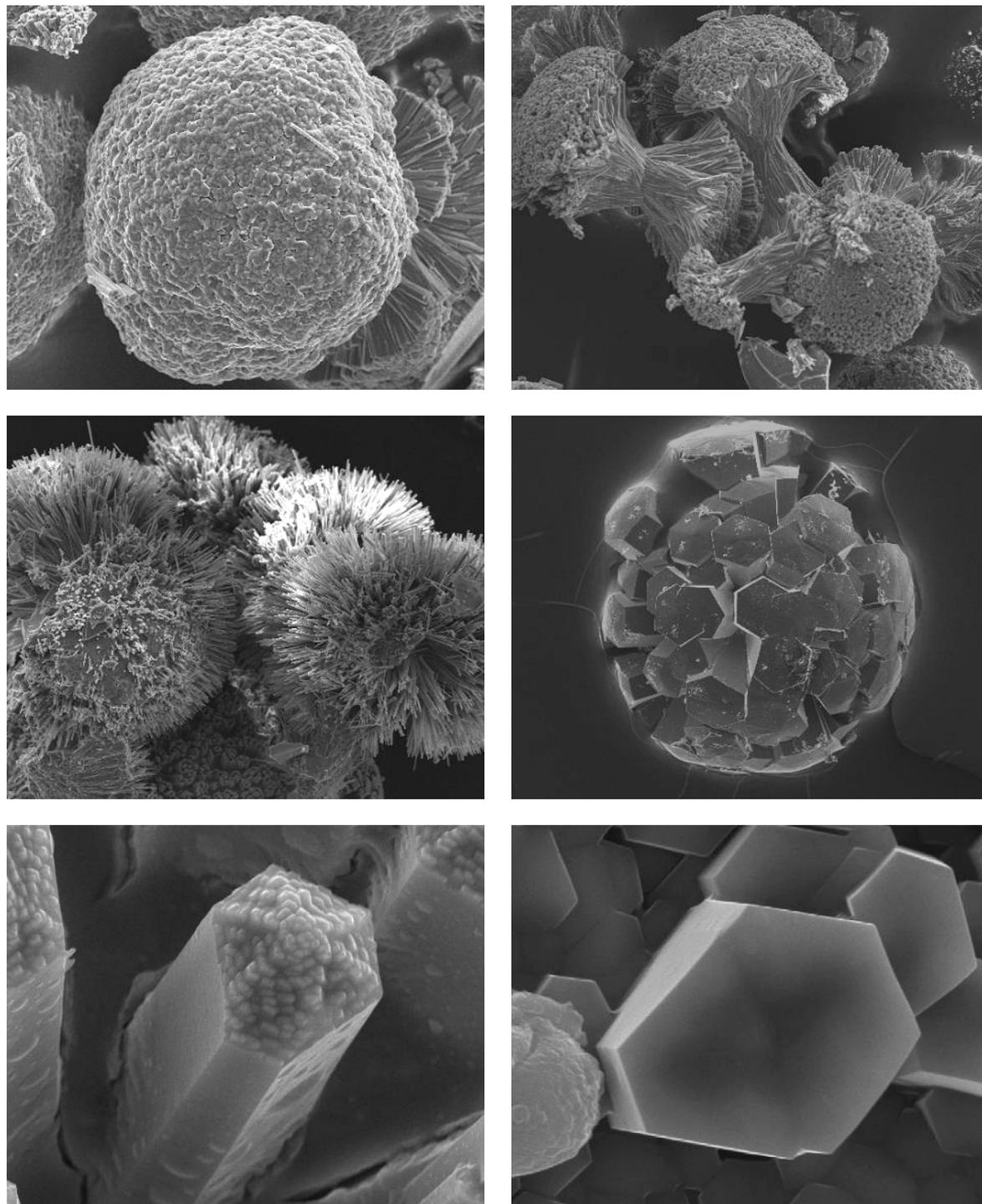


Abb. 5.3-1: REM-Aufnahmen von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ (X = Cl, Br). Die Kristalle sind für gewöhnlich zu polykristallinen Kugeln oder sphärolitischen Konglomeraten verwachsen. In einigen Versuchen wurde auch grobkristalline Produkte erhalten, die für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle enthielten.

Zusätzlich zu den EDX-Analysen wurden auch chemische Gesamtanalysen durchgeführt. Für das unter den in Kap. 5.2 genannten Reaktionsbedingungen im System (II) erhaltene Reaktionsprodukt wurde folgende Zusammensetzung bestimmt: $\text{Li}_8\text{H}_{4,5}[\text{P}_{12}\text{O}_2\text{N}_{22}]\text{Cl}_{2,5}$.

5.4 Diffraktometrische Untersuchungen und Kristallstrukturaufklärung

Untersuchungen an Einkristallen

Die Kristallstruktur wurde an Einkristallen von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und der Mischkristallverbindung Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z über Röntgenbeugungsexperimente ermittelt. Dazu wurden die Kristalle jeweils auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt und auf einem Stoe IPDS II Einkristalldiffraktometer bei RT vermessen. Die Reflexindizierung der Rohdaten ergab zunächst eine hexagonale Elementarzelle mit $a = 1640,7(2)$ pm und $c = 475,3(1)$ pm (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z; siehe Abb. 5.4-1, links, grau eingezeichnet) bzw. mit $a = 1646,9(3)$ pm und $c = 476,6(1)$ pm (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z). Die Auslöschungsbedingungen korrespondierten jedoch mit keiner trigonalen oder hexagonalen Raumgruppe. Die beste Strukturlösung gelang in der Raumgruppe *P*31c, obwohl Anzeichen für eine Verletzung der c-Gleitspiegelebene vorlagen. Die anschließenden Strukturverfeinerungen deuteten allerdings auf zunächst nicht erklärbare Auslenkungen der Phosphoratome in Richtung der trigonalen Achse und Splittlagen für die Positionen der Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome hin.

Bei der genauen Analyse von aus Imaging-Plate-Daten berechneten Schnitten durch den reziproken Raum fällt auf, dass in der nullten Schichtebene senkrecht zur trigonalen Achse systematische Auslöschungen auftreten, die im trigonalen oder hexagonalen Kristallsystem nicht möglich sind. Erst unter Annahme einer partiell pseudomeroedrischen Verdrillung vom Index 2 mit einer verkleinerten orthorhombischen Elementarzelle ($a = 475,3(1)$ pm, $b = 1420,8(3)$ pm, $c = 820,3(2)$ pm (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z; Abb. 5.4-1, jeweils schwarz markiert) bzw. $a = 476,6(1)$ pm, $b = 1426,3(3)$ pm, $c = 823,5(2)$ pm (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z) in Verbindung mit einer der beiden möglichen Raumgruppen *Pna*2₁ und *Pnma* konnten die Beugungsbilder hinreichend erklärt werden. Nur die Strukturlösung in der azentrischen Raumgruppe *Pna*2₁ führte zu sinnvollen Ergebnissen, wobei das Fehlen des Inversionszentrums durch SHG-Messungen an Pulverproben von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z bestätigt wurde.

Außerdem wurden in Elektronenbeugungsuntersuchungen Kristallite beobachtet, die in gleicher Orientierung an verschiedenen Stellen unterschiedliche Beugungsmuster zeigten (siehe Abb. 5.4-2; Zonenachse [1 1 1] bezogen auf die gemessene hexagonale Zelle). Diese Beugungsdiagramme konnten ebenfalls ausschließlich mit der angegebenen orthorhombischen Elementarzelle unter der Annahme indiziert werden, dass es sich um verschiedene Bereiche eines verdrillingten Kristallits handelt.

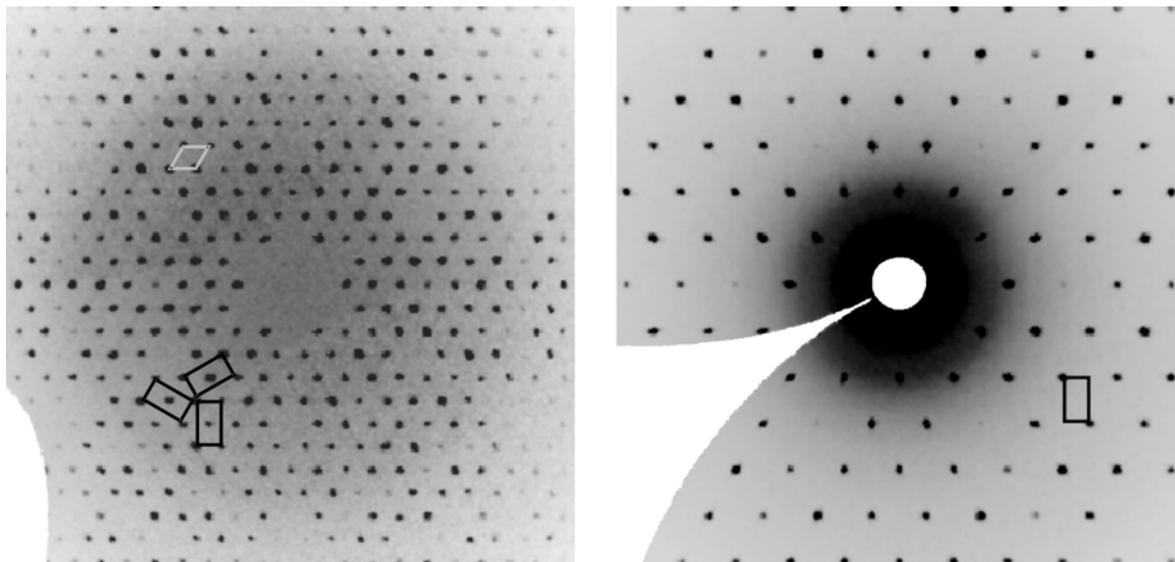


Abb. 5.4-1: (3 k l)-Ebene (links) und (0 k l)-Ebene (rechts), beide aus Imaging-Plate-Daten einer röntgenographischen Einkristallmessung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z berechnet. Die zur Integration der Daten verwendete (falsche) hexagonale Elementarzelle ist grau eingezeichnet, die schwarz markierten Zellen entsprechen den (korrekten) orthorhombischen Elementarzellen der einzelnen Drillingsindividuen (rechts wurden zwei Zellen weggelassen).

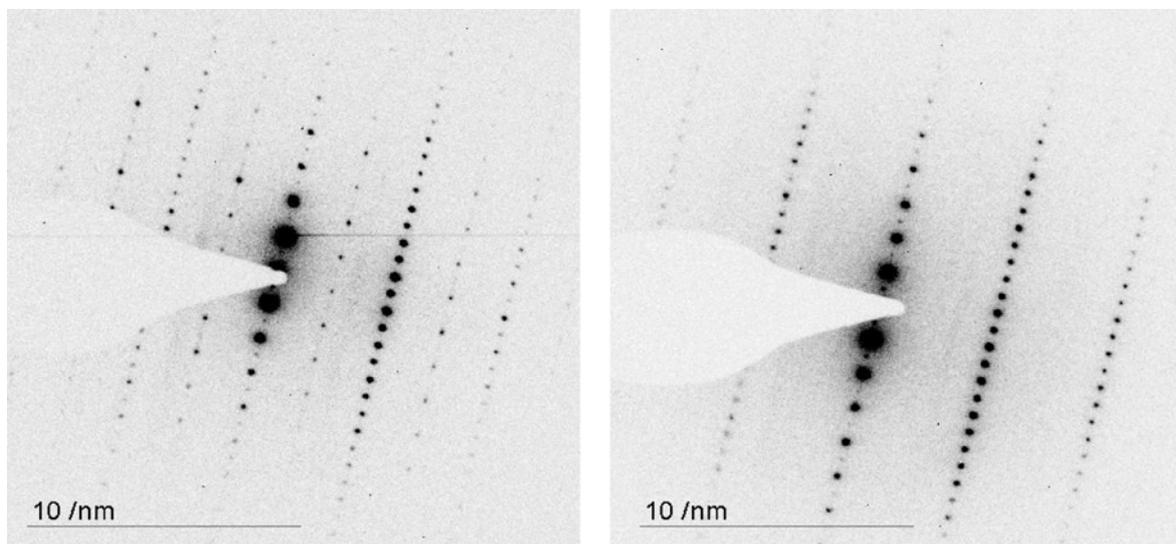


Abb. 5.4-2: Elektronenbeugungsbilder von verschiedenen Stellen eines verdrillingten Kristallites von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z (Blick entlang Zonenachse [1 1 1] bezogen auf die gemessene hexagonale Zelle).

Die Strukturlösung aus den Einkristalldaten der Röntgenbeugungsexperimente wurde jeweils mit Direkten Methoden durchgeführt, wobei zuerst die Lagen der Chlor- bzw. Brom- und der Phosphoratome bestimmt wurden (Programm SHELXS97^[100]). Die anschließende Verfeinerung wurde auf der Basis von Datensätzen im HKLF5-Format zur Erfassung der partiell pseudomeroedrischen Verdrillingung durchgeführt. Bei der Erstellung der Datensätze wurden jeweils lediglich identisch indizierte Reflexe gemittelt (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z: 8530 Reflexe (pro Individuum); Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z: 8601 Reflexe (pro Individuum)). Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome unter Berücksichtigung einer Teilbesetzung der Halogenatompositionen (Verfeinerung als Cl-Atome auch im Fall von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z) konnten die Lagen der O- bzw. N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Da keine kristallographische Unterscheidung von Sauerstoff und Stickstoff möglich war, wurden alle O- bzw. N-Positionen als N-Atome verfeinert. Nach anisotroper Verfeinerung aller Auslenkungsparameter konnten schließlich die Li-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden, Wasserstoffpositionen wurden nicht gefunden. Für die isotropen Auslenkungsparameter der Lithiumatome konnte jeweils nur ein gemeinsamer Wert verfeinert werden. Alle Li-Positionen sind etwa zur Hälfte besetzt, was durch die chemischen Gesamtanalysen bestätigt wird. Die verfeinerten Volumenverhältnisse der Drillingsindividuen weichen bei beiden Datensätzen nur wenig vom mittleren statistischen Verhältnis 1 : 1 : 1 ab.

Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0511$ für 5929 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$, Individuum 1) und $wR_2 = 0,1272$ für alle 7595 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0642$, Individuum 1) (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z) bzw. $R_1 = 0,0495$ für 6468 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$, Individuum 1) und $wR_2 = 0,1255$ für alle 7615 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0443$, Individuum 1) (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z).

Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse beider Einkristallstrukturbestimmungen sind in Tab. 5.4-1 zusammengefasst. Tab. 5.4-2 zeigt die verfeinerten Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter für Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z, und in Tab. 5.4-3 sind die entsprechenden anisotropen Auslenkungsparameter angegeben.

Auf Abstände und Winkel in den Kristallstrukturen von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z wird in Kap. 5.5 näher eingegangen.

Tab. 5.4-1: Kristallographische Daten der untersuchten Einkristalle von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z.

| Formel | Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}]Cl _z | Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}](Cl, Br) _z |
|---|--|--|
| Kristallsystem | orthorhombisch | |
| Raumgruppe | Pna2 ₁ (Nr. 33) | |
| Gitterparameter / pm | <i>a</i> = 475,3(1) <i>b</i> = 1420,8(3) <i>c</i> = 820,3(2) | <i>a</i> = 476,6(1) <i>b</i> = 1426,3(3) <i>c</i> = 823,5(2) |
| Kristallgröße / mm ³ | 0,08 × 0,05 × 0,04 | 0,10 × 0,06 × 0,05 |
| Zellvolumen / 10 ⁶ pm ³ | 554,0(2) | 559,8(2) |
| Formeleinheiten / Zelle | 1 | 1 |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS II | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-Kα (λ = 71,073 pm), Graphit | |
| Messtemperatur | 293(2) K | |
| Messmodus | d = 80 mm, φ = 0, 0 ≤ ω < 180°, Δω = 0,8° | |
| Messbereich | 2,86° ≤ θ ≤ 28,27° | |
| h, k, l | -5 ≤ h ≤ 6, -18 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 10; alle Oktanten | -6 ≤ h ≤ 6, -19 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 10; alle Oktanten |
| Anzahl gemessener Refl. | 8530 (pro Individuum) | 8601 (pro Individuum) |
| A. symmetrieunabh. Refl. | 7595 (<i>R</i> _{int} = 0,0642, Ind. 1) | 7615 (<i>R</i> _{int} = 0,0443, Ind. 1) |
| A. beobachteter Reflexe | 5929 (F _o ² ≥ 2 σ(F _o ²), Ind. 1) | 6468 (F _o ² ≥ 2 σ(F _o ²), Ind. 1) |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen F ²) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Extinktion | |
| Extinktionskorrektur | 0,012(2) | 0,024(4) |
| Individuenverhältnis | 0,39(1) : 0,32(1) : 0,29(1) | 0,36(1) : 0,33(1) : 0,31(1) |
| A. verfeinerter Parameter | 108 | 132 |
| GOF | 1,020 | 1,027 |
| R-Werte (F _o ² ≥ 2 σ(F _o ²)) | <i>R</i> ₁ = 0,0511 <i>wR</i> ₂ = 0,1162 | <i>R</i> ₁ = 0,0495 <i>wR</i> ₂ = 0,1171 |
| R-Werte (alle Daten) | <i>R</i> ₁ = 0,0754 <i>wR</i> ₂ = 0,1272 | <i>R</i> ₁ = 0,0636 <i>wR</i> ₂ = 0,1255 |
| Wichtung | <i>w</i> ⁻¹ = σ ² (F _o ²) + (0,0657 P) ² + 0,1959 P mit P = (F _o ² + 2 F _c ²) / 3 | <i>w</i> ⁻¹ = σ ² (F _o ²) + (0,0570 P) ² + 0,8635 P mit P = (F _o ² + 2 F _c ²) / 3 |
| max. / min. Restelektronendichte / e Å ⁻³ | 0,637 / -0,550 | 0,379 / -0,470 |

Tab. 5.4-2: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm²) von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | SOF | U_{eq} |
|--|------------------|------------|-----------|------------|---------|----------|
| Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}]Cl _z | | | | | | |
| P1 | 4a | 0,8233(2) | 0,4357(1) | 0,1421(2) | 1 | 115(2) |
| P2 | 4a | 0,6749(2) | 0,5033(1) | -0,1774(2) | 1 | 113(2) |
| P3 | 4a | 0,7917(2) | 0,3092(1) | -0,1230(2) | 1 | 128(2) |
| N1 | 4a | 0,7703(5) | 0,5199(4) | 0,0041(7) | 1 | 162(11) |
| N2 | 4a | 0,7070(7) | 0,3971(3) | -0,2369(5) | 1 | 135(8) |
| N3 | 4a | 0,7442(4) | 0,3325(4) | 0,0672(6) | 1 | 130(11) |
| N4 | 4a | 0,3500(5) | 0,5398(2) | -0,1923(4) | 1 | 126(5) |
| N5 | 4a | 0,6184(4) | 0,2153(2) | -0,1677(4) | 1 | 123(5) |
| N6 | 4a | 0,1515(5) | 0,4292(2) | 0,1987(4) | 1 | 141(5) |
| Cl1 | 4a | 0,989(2) | 0,251(1) | 0,441(2) | 0,64(1) | 1580(20) |
| Li1 | 4a | 0,833(3) | 0,145(2) | 0,623(2) | 0,54(1) | 330(40) |
| Li2 | 4a | 0,181(3) | 0,602(2) | 0,008(2) | 0,50(3) | 330(40) |
| Li3 | 4a | 0,862(3) | 0,203(2) | 0,200(2) | 0,43(3) | 330(40) |
| Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}](Cl, Br) _z | | | | | | |
| P1A | 4a | 0,179(2) | 0,938(2) | 0,930(2) | 0,10(1) | 146(2) |
| P1B | 4a | 0,3218(2) | 0,9360(2) | 0,9405(2) | 0,90(1) | 146(2) |
| P2A | 4a | -0,320(2) | 0,993(1) | 0,749(2) | 0,11(1) | 140(2) |
| P2B | 4a | -0,1768(2) | 0,9962(2) | 0,7596(2) | 0,89(1) | 140(2) |
| P3A | 4a | 0,162(4) | 0,811(2) | 0,197(2) | 0,07(1) | 167(2) |
| P3B | 4a | 0,2926(3) | 0,8096(2) | 0,2039(2) | 0,93(1) | 167(2) |
| N1 | 4a | -0,2676(5) | 0,9824(4) | 0,5789(8) | 1 | 204(10) |
| N2 | 4a | -0,2136(7) | 0,1034(3) | 0,8208(6) | 1 | 202(7) |
| N3 | 4a | 0,2442(4) | 0,8325(3) | 0,0126(6) | 1 | 158(9) |
| N4A | 4a | -0,644(5) | 0,970(3) | 0,789(5) | 0,09(1) | 170(6) |
| N4B | 4a | -0,8503(5) | 0,9618(3) | 0,7770(5) | 0,91(1) | 170(6) |
| N5A | 4a | 0,371(4) | 0,715(2) | 0,239(4) | 0,11(1) | 160(6) |
| N5B | 4a | 0,1220(5) | 0,7147(2) | 0,2473(5) | 0,89(1) | 160(6) |
| N6A | 4a | -0,139(5) | 0,923(2) | 0,879(4) | 0,11(1) | 167(6) |
| N6B | 4a | -0,3482(6) | 0,9288(3) | 0,8844(5) | 0,89(1) | 167(6) |
| Cl1 | 4a | -0,474(2) | 0,751(1) | 0,639(1) | 0,92(1) | 1891(16) |
| Li1 | 4a | 0,323(3) | 0,643(2) | 0,445(2) | 0,56(1) | 470(30) |
| Li2 | 4a | -0,687(3) | 0,898(2) | 0,574(2) | 0,56(3) | 470(30) |
| Li3 | 4a | -0,153(3) | 0,796(2) | 0,895(2) | 0,50(3) | 470(30) |

Tab. 5.4-3: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm²) der Atome in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}]Cl _z | | | | | | |
| P1 | 111(3) | 129(4) | 106(4) | -2(3) | -11(4) | -10(4) |
| P2 | 106(3) | 116(4) | 117(4) | 5(3) | 11(4) | -6(4) |
| P3 | 98(3) | 143(4) | 143(4) | -13(4) | 20(4) | 8(3) |
| N1 | 97(11) | 190(20) | 200(30) | -10(18) | 38(10) | -45(9) |
| N2 | 135(13) | 174(19) | 95(18) | 28(15) | 29(10) | 42(11) |
| N3 | 25(16) | 240(30) | 120(20) | 30(20) | 17(7) | -22(9) |
| N4 | 89(9) | 175(13) | 114(13) | 19(12) | 32(10) | 37(10) |
| N5 | 109(9) | 130(12) | 130(13) | -27(11) | 27(10) | 4(9) |
| N6 | 87(10) | 157(13) | 179(13) | -41(12) | 26(10) | -4(10) |
| Cl1 | 4180(70) | 230(30) | 340(30) | 11(11) | -90(30) | 350(60) |
| Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}](Cl, Br) _z | | | | | | |
| P1A | 153(5) | 133(4) | 152(5) | -7(3) | 9(5) | 1(4) |
| P1B | 153(5) | 133(4) | 152(5) | -7(3) | 9(5) | 1(4) |
| P2A | 151(4) | 118(4) | 151(5) | 10(3) | 16(4) | 11(4) |
| P2B | 151(4) | 118(4) | 151(5) | 10(3) | 16(4) | 11(4) |
| P3A | 204(6) | 127(4) | 171(5) | -3(4) | 9(6) | 2(4) |
| P3B | 204(6) | 127(4) | 171(5) | -3(4) | 9(6) | 2(4) |
| N1 | 221(13) | 150(20) | 250(30) | -12(16) | 10(9) | 17(8) |
| N2 | 288(15) | 164(16) | 154(17) | -4(13) | -10(11) | 41(11) |
| N3 | 170(20) | 140(20) | 160(20) | -9(16) | -9(7) | -18(7) |
| N4A | 133(10) | 222(14) | 155(14) | 27(12) | 4(10) | -7(9) |
| N4B | 133(10) | 222(14) | 155(14) | 27(12) | 4(10) | -7(9) |
| N5A | 151(10) | 152(12) | 176(15) | 12(10) | -16(8) | 0(8) |
| N5B | 151(10) | 152(12) | 176(15) | 12(10) | -16(8) | 0(8) |
| N6A | 133(10) | 164(13) | 204(13) | 12(10) | -30(9) | 21(9) |
| N6B | 133(10) | 164(13) | 204(13) | 12(10) | -30(9) | 21(9) |
| Cl1 | 5250(50) | 187(17) | 236(19) | -15(5) | 0(20) | 180(30) |

Bei vielen Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen an Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) wurden jeweils in den höheren Schichtebenen des reziproken Raumes senkrecht zur pseudotrigonalen Achse diffuse Beugungsintensitäten beobachtet. Auch der untersuchte Einkristall von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z zeigte diese diffuse Streuung (Abb. 5.4-3).

Die Kristallstrukturverfeinerung konnte hier nur mit einem zusätzlich zur Verdrillung angenommenen Fehlordnungsmodell erfolgen. Dabei mussten sowohl für die P-Atome als auch für die O- bzw. N-Atome geringe Anteile von Splitpositionen eingeführt werden, wie sie im zuvor in der nicht zutreffenden Raumgruppe *P*31*c* verfeinerten Strukturmodell als mögliche Positionen für Phosphor und Stickstoff bzw. Sauerstoff gefunden wurden. Für den untersuchten Einkristall von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z betrug der Anteil dieser Splitpositionen etwa 10 %. Die zusätzlichen Splitpositionen der Li-Atome wurden nicht gefunden.

Vermutlich sind in den betroffenen Kristallen bzw. Kristalliten Bereiche vorhanden, in denen die Größe der Drillingsdomänen unterhalb der Kohärenzlänge der Röntgenstrahlen liegt und die deshalb eine gemittelte Struktur zeigen, wenn nur Braggintensitäten berücksichtigt werden. Da die diffusen Beugungsintensitäten in Schichtebenen des reziproken Raumes – also zweidimensional – auftreten, muss es sich bei der Fehlordnung im Realraum um eine Fehlordnung – eindimensional – geordneter Stäbe handeln. Die Drillingsdomänen stellen dann also „Mikrofasern“ der Struktur dar, aus denen diese Bereiche des betroffenen Kristalls bzw. Kristallites in unregelmäßiger Abfolge aufgebaut werden. Die diffuse Streuung ist in Röntgenbeugungsbildern gut in den höheren Ebenen senkrecht [1 0 0] in Form einer bienenwabenartigen Anordnung zu erkennen (Abb. 5.4-3, links: (3 k l)-Ebene des vermessenen Einkristalls von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z). In Beugungsbildern von dazu senkrechten oder unter einem gewissen Winkel geneigten Ebenen äußert sich die diffuse Streuung als unterbrochene Linien (Abb. 5.4-3, rechts: Zonenachse [1 2 2] (bezogen auf die gemessene hexagonale Zelle) des vermessenen Einkristalls von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z).

In Elektronenbeugungsbildern treten ausschließlich diffuse Stäbe auf (Abb. 5.4-4: Zonenachse [1 2 0] (links) bzw. Zonenachse [2 1 0] (rechts) (jeweils bezogen auf die gemessene hexagonale Zelle) von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z). Zwischen den von Bragg-Reflexen durchsetzten diffusen Linien deuten sich in letzterem Fall sogar noch zusätzliche diffuse Linien an (in Abb. 5.4-4 mit Pfeilen markiert), welche auf eine modulierte Struktur entlang der pseudotrigonalen *a*-Achse in dem vermessenen Kristallit hinweisen könnten.

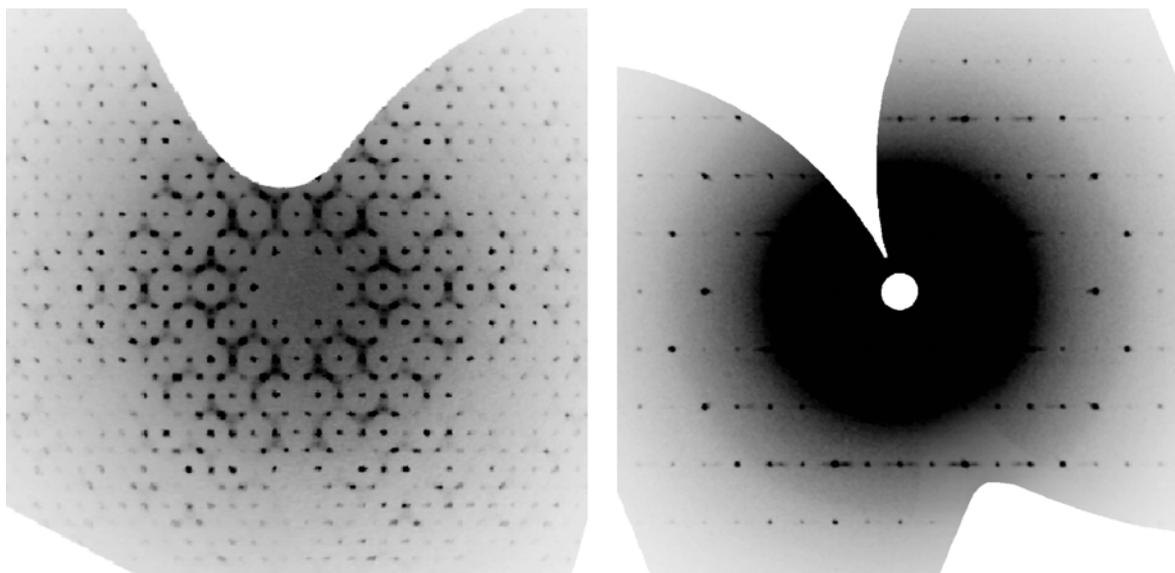


Abb. 5.4-3: Diffuse Streuung, beobachtet in Röntgenbeugungsexperimenten an einem Einkristall von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}](\text{Cl}, \text{Br})_z$. Die aus Imaging-Plate-Daten berechneten Beugungsbilder der (3 k l)-Ebene (links) bzw. der Ebene senkrecht zur Zonenachse [1 2 2] durch den Ursprung (rechts, bezogen auf die gemessene hexagonale Zelle) zeigen zwischen den regulären Bragg-Reflexen diffuse Beugungsintensitäten in Form einer bienenwabentartigen Anordnung bzw. unterbrochener Linien.

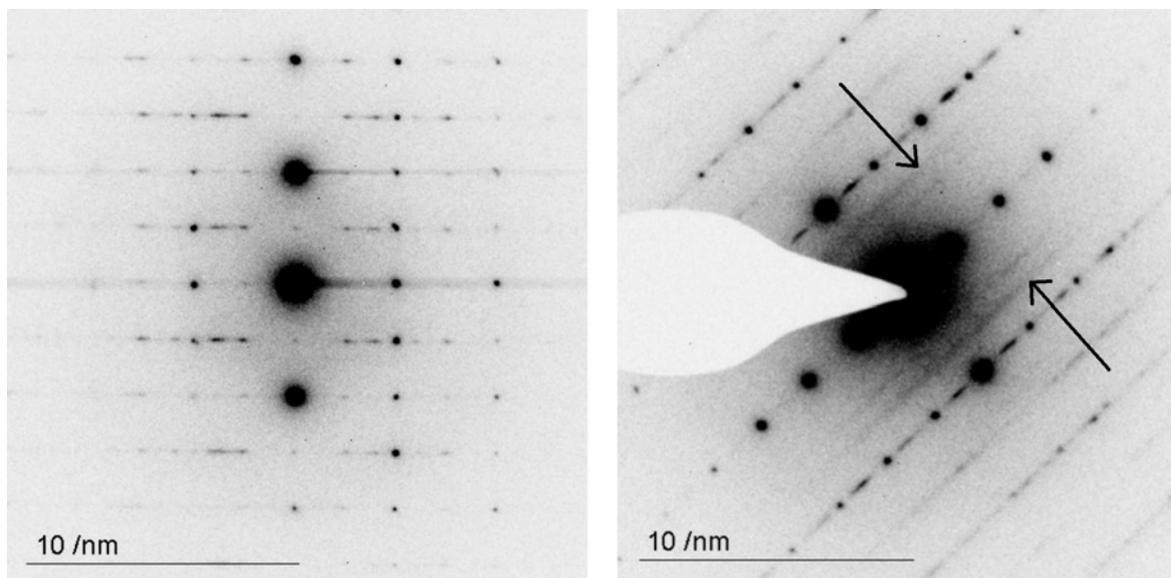


Abb. 5.4-4: Diffuse Streuung, beobachtet in Elektronenbeugungsbildern von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (Blick entlang Zonenachse [1 2 0] (links) bzw. Zonenachse [2 1 0] (rechts), jeweils bezogen auf die gemessene hexagonale Zelle). Die mit Pfeilen markierten zusätzlichen diffusen Linien deuten auf eine modulierte Struktur entlang der pseudotrigonalen a -Achse in dem vermessenen Kristallit hin.

Untersuchungen an Pulvern

Die Strukturverfeinerung aus Einkristalldaten wurde sowohl anhand von Röntgen- als auch Neutronen-Pulverdaten mittels Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS^[117] überprüft. Dazu wurden Röntgenpulverdiffraktogramme von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z an einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer (Cu-K α_1 -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm) aufgenommen (Abb. 5.4-5). Neutronenbeugungs-Experimente wurden am POLARIS-Pulverdiffraktometer (ISIS / Rutherford Appleton Laboratory, Chilton / UK) an einer deuterierten Probe von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z durchgeführt. Die nach der TOF-Methode gesammelten Neutronendaten der drei Bänke bei den Messpositionen $2\theta = 35^\circ$, 90° und 145° wurden simultan verfeinert. Abb. 5.4-6 zeigt das Pulverdiagramm des Rückstreubereiches.

Als Ausgangswerte für alle Rietveld-Verfeinerungen wurden jeweils die Atomkoordinaten der Röntgen-Einkristallstrukturbestimmung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z eingesetzt. Die Profilform der Beugungsreflexe wurde in allen Verfeinerungen durch eine Pseudo-Voigt-Funktion angeglichen und die Asymmetrie korrigiert.^[120,121] Bei der Rietveld-Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogramms von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z wurden von den auftretenden Nebenphasen Li_{8-x}H_x[P₁₂O₆N₁₈]Br₂ und LiPN₂ lediglich die Gitterparameter in die Verfeinerung miteinbezogen, die Profil- und Atomparameter wurden dagegen von der Hauptphase bzw. aus der Literatur übernommen.^[43,220] In allen Rietveld-Verfeinerungen wurden die Auslenkungsparameter aller Atome zunächst isotrop und im Fall der P- und N-Atome bei den Röntgendaten auch abhängig voneinander verfeinert. Bei den Röntgendaten gelang auch eine anisotrope Verfeinerung der Auslenkungsparameter der Halogenatome, und bei den Neutronendaten konnten sogar alle Auslenkungsparameter unabhängig voneinander verfeinert werden. Die Besetzungsfaktoren der Halogenatome wurden bei allen Verfeinerungen freigegeben. Die Lithiumatome, deren Positionen aus den Einkristalldaten bekannt sind, konnten nicht frei verfeinert werden und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt. Eine Ausordnung von Sauerstoff und Stickstoff konnte auch anhand der Neutronendaten nicht festgestellt werden. Wasserstoffpositionen wurden nicht gefunden. Auch die Deuteriumatome konnten bei der Verfeinerung der Neutronendaten nicht lokalisiert werden. Bei einem Verhältnis von Stickstoff zu Deuterium (bzw. Wasserstoff in unmarkierten Proben) in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) von etwa 5 : 1 und einem Streukontrast zwischen Stickstoff und Deuterium von nur 1,5 : 1 sollte demnach von einer statistischen Verteilung der kovalent an Stickstoff gebundenen D- (bzw. H-) Atome in der Struktur ausgegangen werden.

Die Verfeinerungen aus den Röntgendaten ergaben die Gitterparameter $a = 475,94(1)$, $b = 1421,89(4)$, $c = 818,57(3)$ pm und $V = 553,96(3) \cdot 10^6$ pm³ für Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z

und $a = 475,36(2)$, $b = 1431,89(4)$, $c = 825,07(3)$ pm und $V = 561,59(3) \cdot 10^6$ pm³ für $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Br}_z$. Auf der Basis der Neutronendaten wurden die Gitterparameter von $\text{Li}_x\text{D}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ zu $a = 473,86(3)$, $b = 1418,1(2)$, $c = 816,80(6)$ pm und $V = 548,89(6) \cdot 10^6$ pm³ verfeinert.

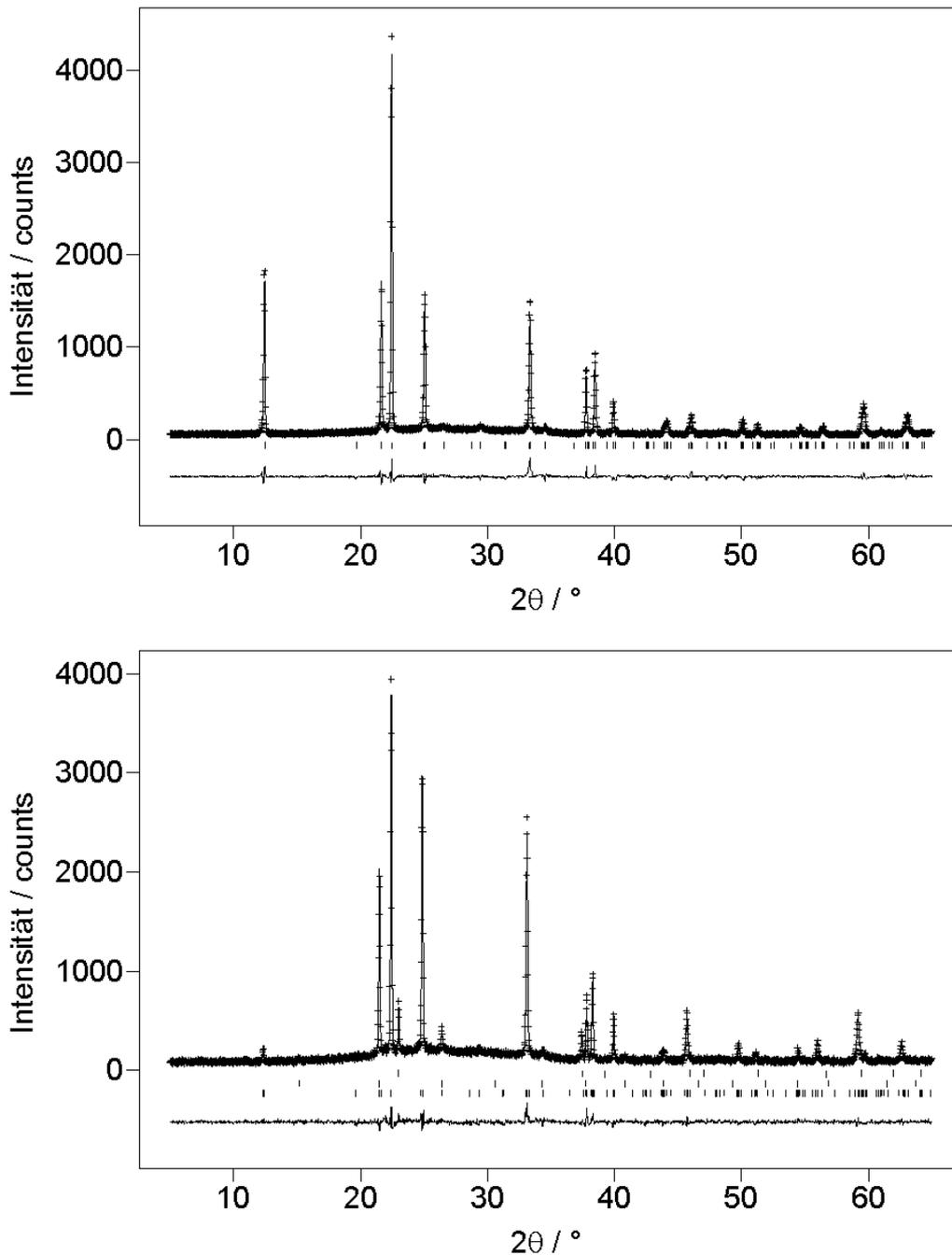


Abb. 5.4-5: Beobachtete (Kreuze) und berechnete (Linie) Röntgen-Pulverdiffraktogramme sowie Differenzprofile der Rietveld-Verfeinerungen von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (oben) und $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Br}_z$ (unten). Die (untere) Reihe vertikaler Linien zeigt erlaubte Positionen der Reflexe an (Nebenphasen im unteren Diagramm: LiPN_2 (obere Reihe) und $\text{Li}_{8-x}\text{H}_x[\text{P}_{12}\text{O}_6\text{N}_{18}]\text{Br}_2$ (mittlere Reihe)); Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

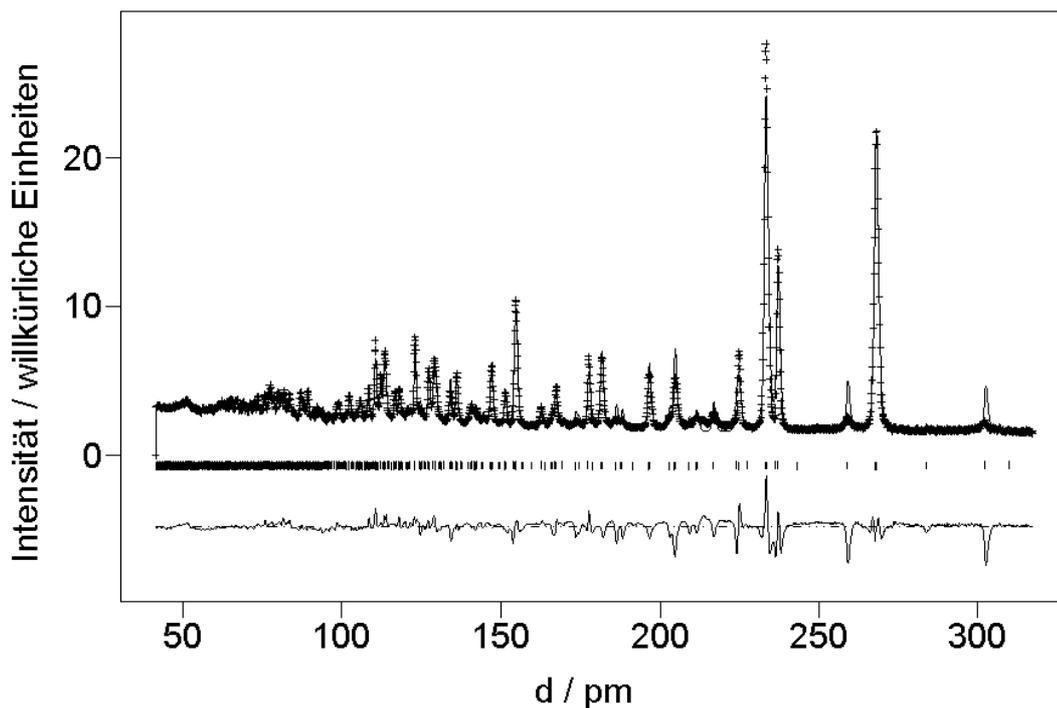


Abb. 5.4-6: Beobachtetes (Kreuze) und berechnetes (Linie) TOF-Neutronenpulverdiffraktogramm sowie Differenz-Profil der Rietveld-Verfeinerung von Li_xD_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z. Die Reihe vertikaler Linien zeigt erlaubte Positionen der Reflexe an (Diagramm des Rückstreubereiches, Messposition 2θ = 145°; gemessen am POLARIS-Pulverdiffraktometer, ISIS / Rutherford Appleton Laboratory, Chilton / UK).

Bei den endgültigen Verfeinerungen wurden die Gütefaktoren $R_p = 0,0772$, $wR_p = 0,0999$, $R_{|F|^2} = 0,1316$ (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z, Röntgenbeugung), $R_p = 0,0701$, $wR_p = 0,0906$, $R_{|F|^2} = 0,0866$ (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z, Röntgenbeugung) und $R_p = 0,1007$, $wR_p = 0,0602$ (Li_xD_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z, Neutronenbeugung, alle Daten) erzielt.

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens wurden neben thermogravimetrischen Untersuchungen (siehe Kap. 5.6) auch pulverdiffraktometrische Experimente an Proben von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z bei hoher und tiefer Temperatur durchgeführt. Für die Beschreibung der temperaturabhängigen Messungen zwischen RT und 1100 °C sei auf Kap. 5.6 verwiesen.

Das bei 135 K gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm weist gegenüber dem bei RT gemessenen keine offensichtlichen Abweichungen in den Beugungsintensitäten auf. Alle Reflexe im Diffraktogramm der Tieftemperaturmessung sind lediglich gleichermaßen minimal zu höheren Beugungswinkeln verschoben, was auf eine isotrope thermische Kontraktion der Struktur bei Erniedrigung der Temperatur schließen lässt.

5.5 Strukturbeschreibung und -diskussion

Im Festkörper bildet Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z ein Netzwerk allseitig eckenverknüpfter P(O,N)₄-Tetraeder mit einer Topologie, deren prinzipielle Existenz schon 1992 von O’Keeffe postuliert,^[221] bislang aber experimentell noch nicht beobachtet wurde. Allerdings wurde die Struktur bereits mit Energieminimierungs- und DLS-Methoden untersucht. Eine hypothetische SiO₂-Modifikation mit der gleichen Topologie, aber in der idealisierten Symmetrie *P6₃/mmc* müsste den theoretischen Rechnungen zufolge ebenfalls stabil sein.^[222] Kürzlich wurde Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) als Prototyp eines neuen Zeolith-Gerüsts von der IZA Structure Commission offiziell anerkannt, der Gerüsttyp erhielt den Buchstaben-Code NPO (Oxonitridophosphate one).^[26]

In der Struktur von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z verbrücken gemäß $\infty^3[(P^{[4]}_{12}O^{[2]}_yN^{[2]}_{24-y})^{(12-y)}]$ alle Sauerstoff- und Stickstoffatome jeweils zwei Phosphoratome.^[223] Die P(O,N)₄-Tetraeder bilden Dreieringe, die als strukturbildendes Motiv (fundamental building unit, FBU) fungieren (Abb. 5.5-1).^[224] Entlang [1 0 0] sind diese FBUs über je drei (O,N)–P–(O,N)-Verbrückungseinheiten in einer Zickzack-Anordnung zu Ketten verbunden, welche Sechseringe enthalten (Abb. 5.5-2). Die Dreiering-Ketten sind in der *b,c*-Ebene zu einem dreidimensionalen PON-Gerüst verknüpft, wodurch entlang [1 0 0] Zwölferring-Kanäle entstehen (Abb. 5.5-3). Abb. 5.5-4 zeigt die theoretisch berechnete Struktur der hypothetischen SiO₂-Modifikation in der idealisierten Symmetrie *P6₃/mmc*, welche eine analoge Topologie aufweist.^[222]

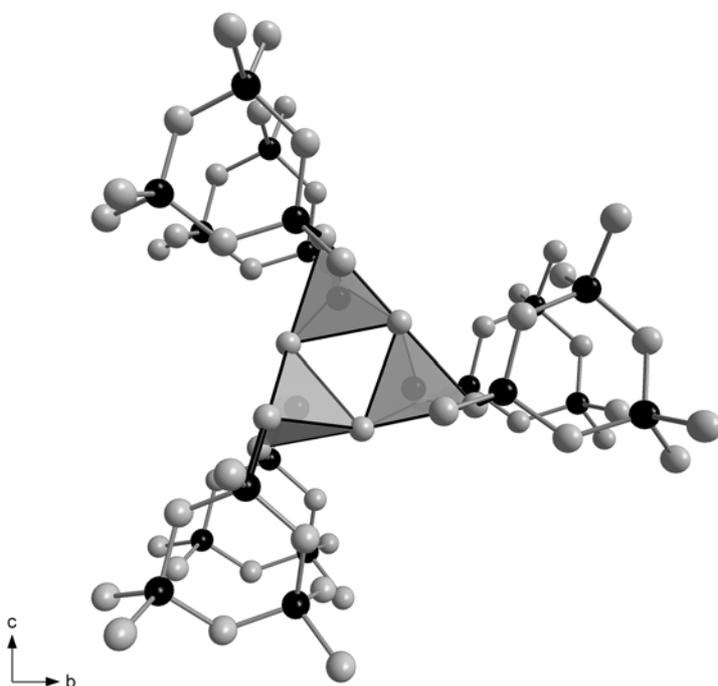


Abb. 5.5-1: Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z besteht im Festkörper aus einem Netzwerk allseitig eckenverknüpfter P(O,N)₄-Tetraeder. Die P(O,N)₄-Tetraeder bilden Dreieringe, welche als strukturbildendes Motiv fungieren (fundamental building unit, FBU) ([P(O,N)₄]: graue Polyeder; P: schwarz; O/N: hellgrau; Blick entlang [1 0 0]).

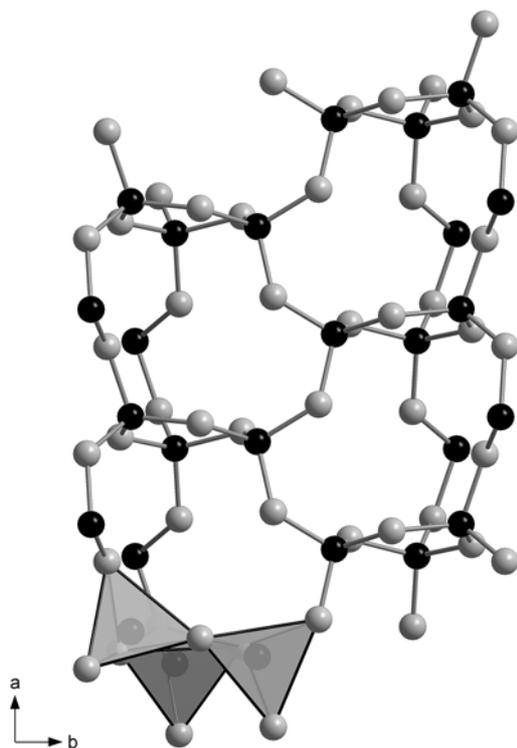


Abb. 5.5-2: Die $\text{P}_3(\text{O,N})_9$ -Dreieringe sind entlang $[1\ 0\ 0]$ über je drei $(\text{O,N})\text{-P}\text{-(O,N)}$ -Verbrückungseinheiten in einer Zickzack-Anordnung zu Ketten verknüpft, welche Sechseringe enthalten ($[\text{P}(\text{O,N})_4]$: graue Polyeder; P: schwarz; O/N: hellgrau; Blick entlang $[0\ 0\ 1]$).

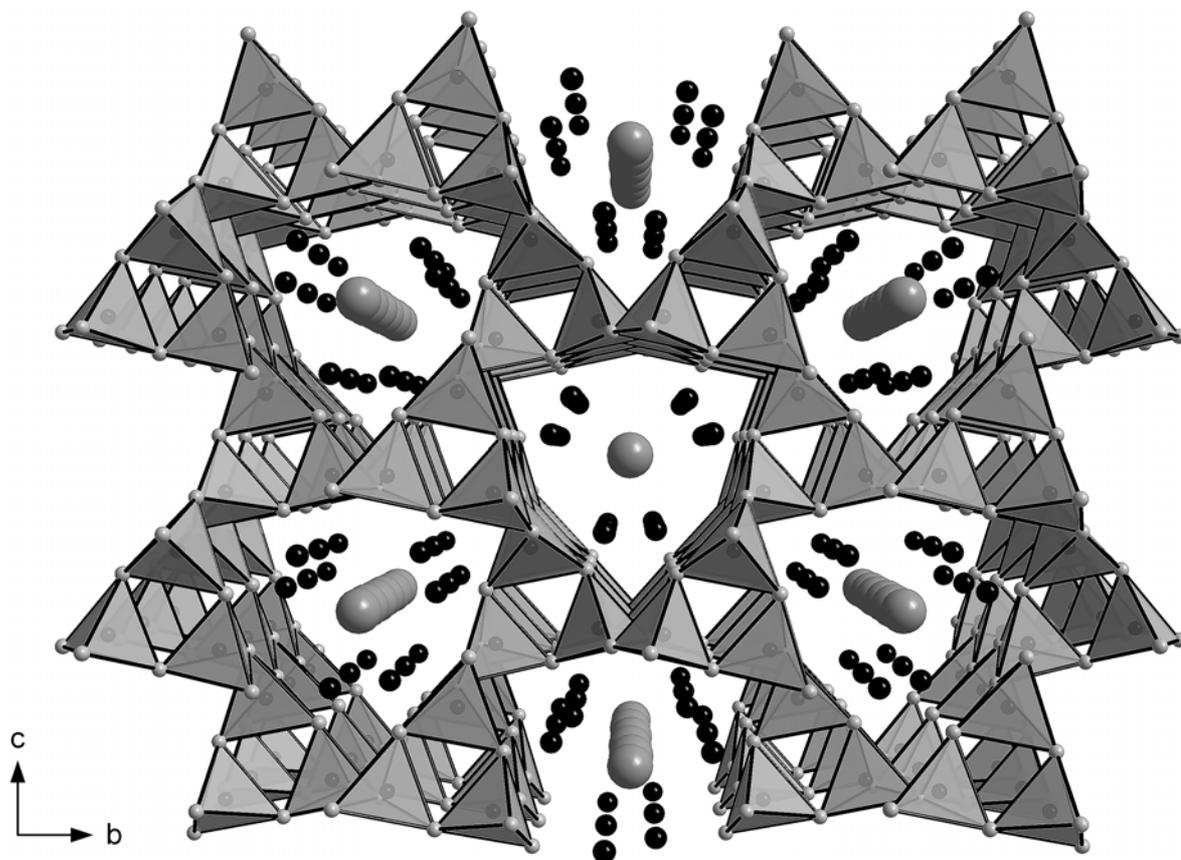


Abb. 5.5-3: Kristallstruktur von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$. Die Dreiering-Ketten sind in der b,c -Ebene zu einem dreidimensionalen PON-Gerüst verbunden, wodurch Zwölferring-Kanäle gebildet werden ($[\text{P}(\text{O,N})_4]$: graue Polyeder; O/N: hellgrau; Cl^- : dunkelgrau; Li^+ : schwarz; Blick entlang $[1\ 0\ 0]$).

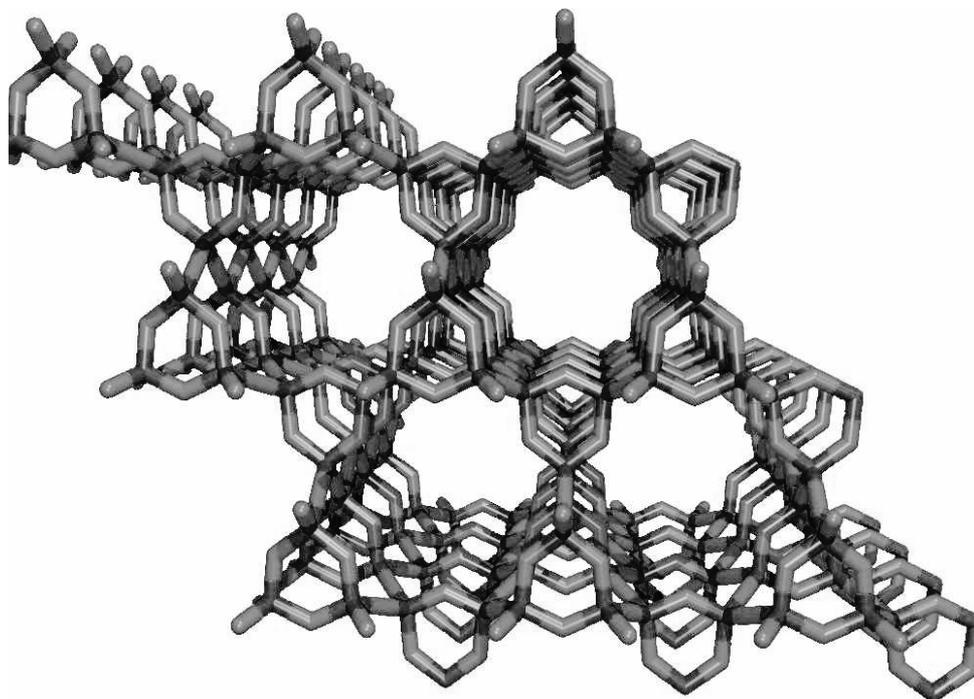


Abb. 5.5-4: Theoretisch berechnete Struktur der hypothetischen SiO₂-Modifikation in idealisierter Symmetrie $P6_3/mmc$.^[222] Die Topologie dieser Struktur ist zu derjenigen der Struktur von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z analog.

Diese in der Struktur beobachteten Ringgrößen finden sich auch im Kreisklassenspektrum nach Klee wieder,^[225] welches mit dem Programm TOPOLAN berechnet wurde.^[226] Die in Tab. 5.5-1 aufgeführte topologische Analyse der P_n(N,O)_n-Ringgrößenverteilung für Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z zeigt, dass mit Ausnahme von n = 2, 4, 5 und 9 alle Ringgrößen ausgebildet werden. Vor allem das Auftreten von Dreieringen in Zeolithstrukturen ist ungewöhnlich, es existieren bislang nur 13 Gerüsttypen in der IZA Database of Zeolite Structures (von insgesamt 165 nach derzeitigem Stand), in welchen Dreieringe vorkommen.^[26] Ausschließlich in der NPO-Struktur repräsentieren diese Dreieringe auch FBUs, aus denen das Netzwerk durch allseitige Eckenverknüpfung vollständig aufgebaut werden kann. Zum Vergleich ist in Tab. 5.5-1 dem Kreisklassenspektrum von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z das der Oxonitridosodalithe gegenübergestellt.^[45]

Tab. 5.5-1: Kreisklassenspektren nach Klee^[225,226] von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) und M_{8-x}H_x[P₁₂O₆N₁₈]X₂ (M = Cu, Li; X = Cl, Br, I)^[45] zum Vergleich.

| P _n (N,O) _n -Ringe | n = 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|-------|---|---|----|----|----|---|-----|-----|-----|
| Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}]X _z (X = Cl, Br) | 8 | 0 | 0 | 24 | 48 | 24 | 0 | 120 | 480 | 872 |
| M _{8-x} H _x [P ₁₂ O ₆ N ₁₈]X ₂ (M = Cu, Li; X = Cl, Br, I) ^[45] | 0 | 3 | 0 | 4 | 0 | 24 | 0 | 108 | 0 | 576 |

Abb. 5.5-5 zeigt die Anordnung der Atome in den Dreieringen der NPO-Struktur. Die Konformation der P₃(N,O)₃-Ringe weicht offensichtlich von der idealen Symmetrie einer Sesselkonformation ab. Eine Quantifizierung dieser Abweichung kann anhand der Torsionswinkel,^[130,131] der Displacement-Asymmetry-Parameter^[132] und der Puckering-Parameter^[133] durchgeführt werden, die mit Hilfe des Programms PARST97 bestimmt wurden.^[102]

In der Struktur von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z nehmen die Displacement-Asymmetry-Parameter im P₃(N,O)₃-Ring für die Spiegelebenen durch P2 und N3 bzw. senkrecht dazu (0,0560(9), 0,0794(8)) und für die zweizähligen Achsen durch P1 und N2 bzw. senkrecht dazu (0,0618(6), 0,0476(8)) ihre kleinsten Werte an und weisen damit auf eine Mischung zwischen Twist- und Bootkonformation hin (Abb. 5.5-6, oben). Der Phasenwinkel $\phi = 45,5(4)^\circ$ liegt genau zwischen dem Wert für eine reine Twistkonformation ($\phi = 30^\circ$) und demjenigen für eine reine Bootkonformation ($\phi = 60^\circ$). Die Puckering-Amplituden ($q_2 = 0,351(2)$ und $q_3 = 0,127(2)$) zeigen aber, dass der Anteil der Beimischung der Sesselkonformation nicht vernachlässigbar ist. Der Polarwinkel $\theta = 70,1(4)^\circ$ liegt ungefähr zwischen dem Wert für eine reine Twist- bzw. Bootkonformation ($\theta = 90^\circ$) und den Idealwerten für eine Halbsessel- ($\theta = 50,77^\circ$) bzw. Sofakonformation ($\theta = 54,74^\circ$), sodass man die Konformation der P₃(N,O)₃-Ringe in der Struktur von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z als eine gleichmäßige Mischung aus Twist-, Boot-, Halbsessel- und Sofakonformation ansehen muss.

Die entsprechenden Werte für die P₃(N,O)₃-Ringe in der Struktur der mischkristallinen Variante Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z weichen nur wenig von den genannten Werten für Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z ab ($\phi = 48,7(5)^\circ$, $\theta = 70,5(4)^\circ$, $q_2 = 0,349(2)$ und $q_3 = 0,124(3)$; Torsionswinkel und DAP-Werte siehe Abb. 5.5-6, unten).

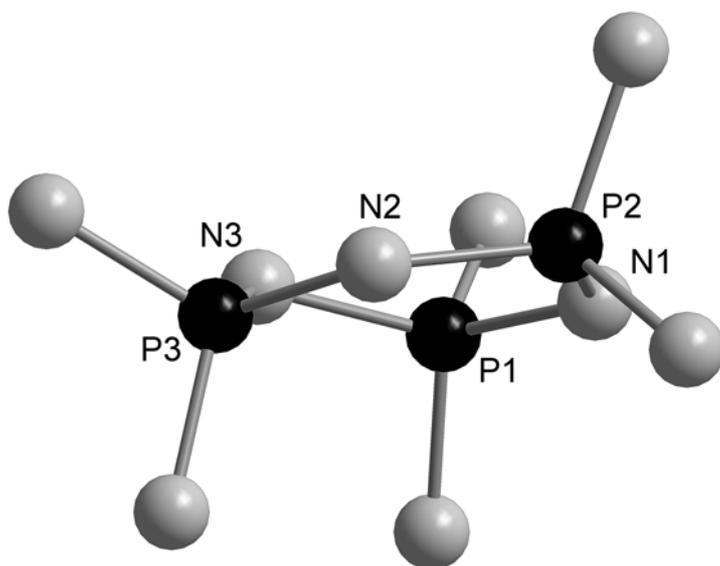


Abb. 5.5-5: Anordnung der Atome in den Dreieringen der NPO-Struktur (am Beispiel von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z). Die Konformation der P₃(N,O)₃-Ringe weicht offensichtlich von der idealen Symmetrie einer Sesselkonformation ab.

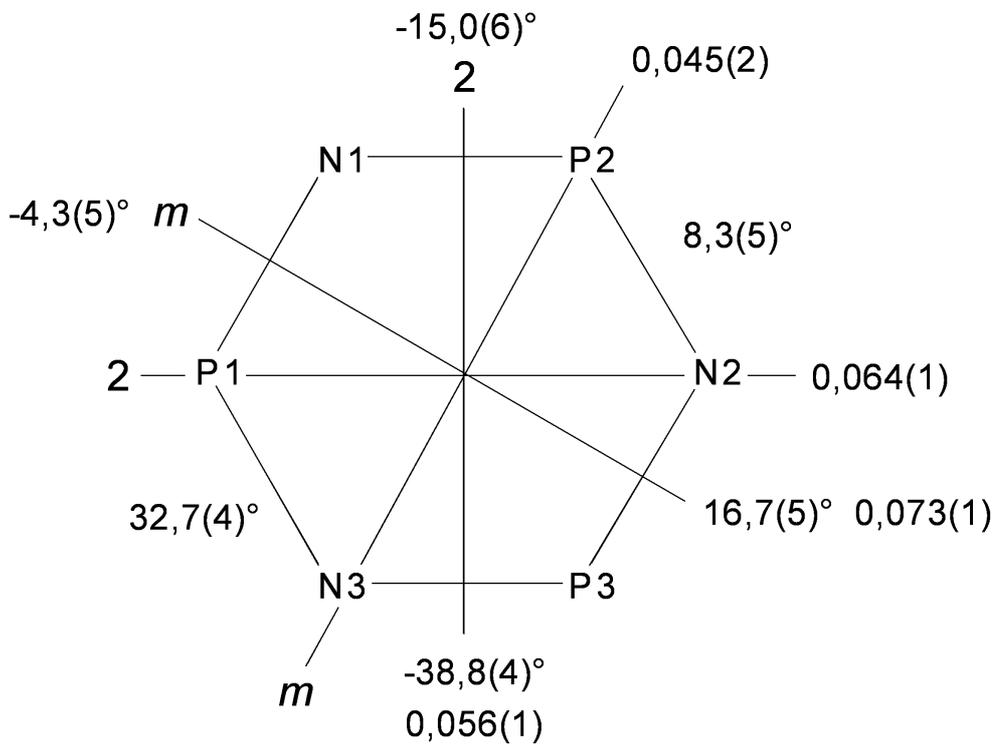
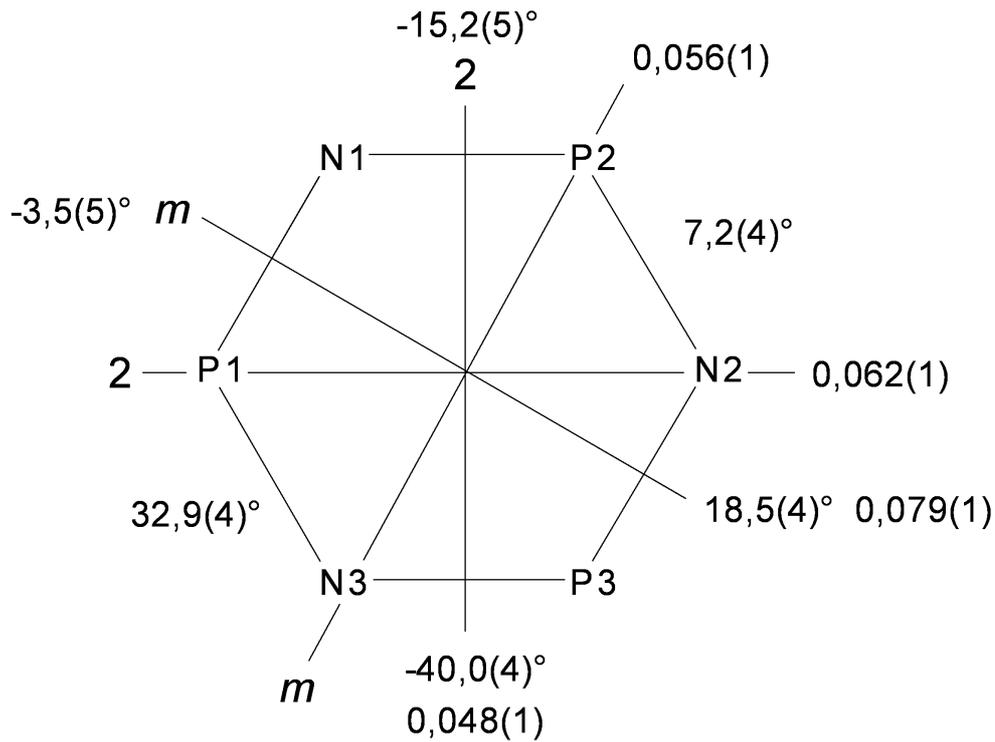


Abb. 5.5-6: Symmetrie der $P_3(N,O)_3$ -Ringe in der NPO-Struktur. Angegeben sind die Torsionswinkel und die Displacement-Asymmetry-Parameter für die Spiegelebenen m und zweizähligen Achsen 2 in den Dreieringen von $Li_xH_{12-x-y+z}[P_{12}O_yN_{24-y}]Cl_z$ (oben) und $Li_xH_{12-x-y+z}[P_{12}O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z$ (unten).

Die Abstände P–(N,O) von 157 bis 167 pm in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z liegen annähernd im Bereich der Werte in PON (158 – 159 pm) und Li_{8-x}H_x[P₁₂O₆N₁₈]X₂ (161 – 162 pm).^[43,227] Die äquivalenten Abstände in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z streuen mit Werten zwischen 143 und 175 pm stärker, dies ist aber aufgrund der Splitpositionenverfeinerung auch zu erwarten. Analoges gilt für die Bindungswinkel P–(N,O)–P, die in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z mit Werten von 121 bis 129° den entsprechenden Winkeln in PON (132 und 133°) und Li_{8-x}H_x[P₁₂O₆N₁₈]X₂ (128 – 131°) ähnlich sind und die in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z mit Werten im Bereich 120 – 139° wiederum stärker abweichen, und ebenfalls für die (N,O)–P–(N,O)-Winkel, für die Werte von 104 bis 114° (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z) und von 99 bis 121° (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z) ermittelt wurden (vgl. PON: 107 – 117°; Li_{8-x}H_x[P₁₂O₆N₁₈]X₂: 107 – 115°). Alle diskutierten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 5.5-2 (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z) und in Tab. 5.5-3 (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z) aufgeführt.

Tab. 5.5-2: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | | | |
|-----------|-----------------|----------------|----------|-----------------|-----------|
| P1–N4 | 162,7(3) | N4–P1–N6 | 105,0(2) | P2–N1–P1 | 125,4(4) |
| P1–N6 | 163,0(3) | N4–P1–N3 | 112,9(2) | P2–N2–P3 | 125,5(3) |
| P1–N3 | 163,4(5) | N6–P1–N3 | 106,0(2) | P3–N3–P1 | 121,1(3) |
| P1–N1 | 166,6(6) | N4–P1–N1 | 109,7(2) | P1–N4–P2 | 127,5(2) |
| P2–N1 | 157,4(6) | N6–P1–N1 | 112,3(2) | P3–N5–P3 | 127,7(2) |
| P2–N2 | 159,4(4) | N3–P1–N1 | 110,7(3) | P2–N6–P1 | 129,1(2) |
| P2–N6 | 162,4(3) | N1–P2–N2 | 113,8(2) | N1–Li1–N2 | 101,9(7) |
| P2–N4 | 163,4(2) | N1–P2–N6 | 111,0(2) | N1–Li1–N5 | 129,4(7) |
| P3–N2 | 161,0(4) | N2–P2–N6 | 108,6(2) | N2–Li1–N5 | 94,9(6) |
| P3–N5(1) | 161,1(3) | N1–P2–N4 | 107,2(2) | N4–Li2–N2 | 133,4(9) |
| P3–N3 | 161,1(5) | N2–P2–N4 | 111,6(2) | N4–Li2–N1 | 95,9(7) |
| P3–N5(2) | 163,3(2) | N6–P2–N4 | 104,2(2) | N2–Li2–N1 | 103,1(8) |
| Li1–N1 | 208(2) | N2–P3–N5(1) | 112,5(2) | N6–Li3–N3(1) | 100,7(8) |
| Li1–N2 | 220(2) | N2–P3–N3 | 111,6(2) | N6–Li3–N3(2) | 127,8(8) |
| Li1–N5 | 224(2) | N3–P3–N5(1) | 108,6(2) | N3(1)–Li3–N3(2) | 99,2(8) |
| Li2–N2 | 216(2) | N2–P3–N5(2) | 105,8(2) | N–Li–Cl | 99,4(7) – |
| Li2–N1 | 228(2) | N3–P3–N5(2) | 113,2(2) | | 114,2(9) |
| Li2–N4 | 203(2) | N5(1)–P3–N5(2) | 105,0(2) | | |
| Li3–N6 | 213(2) | | | | |
| Li3–N3(1) | 218(2) | | | | |
| Li3–N3(2) | 221(2) | | | | |
| Li–Cl | 218(2) – 230(2) | | | | |

Tab. 5.5-3: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in °) in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | | | |
|------------|-----------------|-------------------|----------|-----------------|-----------|
| P1A–N4A | 151(3) | N4A–P1A–N6A | 112(2) | P2B–N1–P1B | 127,8(4) |
| P1A–N6A | 159(3) | N4A–P1A–N3 | 119(2) | P2A–N1–P1A | 132(1) |
| P1A–N3 | 168(2) | N6A–P1A–N3 | 99(2) | P3B–N2–P2B | 124,4(3) |
| P1A–N1 | 172(2) | N4A–P1A–N1 | 102(2) | P3A–N2–P2A | 121(1) |
| P1B–N4B | 161,9(4) | N6A–P1A–N1 | 121(2) | P3B–N3–P1B | 120,1(3) |
| P1B–N3 | 163,3(5) | N3–P1A–N1 | 105(1) | P3A–N3–P1A | 121(1) |
| P1B–N6B | 164,2(3) | N4B–P1B–N3 | 113,1(2) | P1A–N4A–P2A | 139(2) |
| P1B–N1 | 164,9(6) | N4B–P1B–N6B | 105,4(2) | P1B–N4B–P2B | 128,5(2) |
| P2A–N1 | 143(2) | N3–P1B–N6B | 105,2(2) | P3A–N5A–P3A | 134(2) |
| P2A–N4A | 161(3) | N4B–P1B–N1 | 109,5(2) | P3B–N5B–P3B | 127,3(2) |
| P2A–N6A | 170(3) | N3–P1B–N1 | 110,6(3) | P1A–N6A–P2A | 125(2) |
| P2A–N2 | 175(2) | N6B–P1B–N1 | 112,9(2) | P2B–N6B–P1B | 128,4(2) |
| P2B–N1 | 156,2(6) | N1–P2A–N4A | 110(2) | N1–Li1–N5B | 134,2(7) |
| P2B–N2 | 161,9(5) | N1–P2A–N6A | 118(2) | N1–Li1–N2 | 101,4(6) |
| P2B–N6B | 162,8(4) | N4A–P2A–N6A | 104(2) | N5B–Li1–N2 | 98,5(7) |
| P2B–N4B | 163,8(3) | N1–P2A–N2 | 112(1) | N4B–Li2–N2 | 135,3(8) |
| P3A–N5A(1) | 148(3) | N4A–P2A–N2 | 113(2) | N4B–Li2–N1 | 94,5(6) |
| P3A–N3 | 160(2) | N6A–P2A–N2 | 100(2) | N2–Li2–N1 | 102,0(7) |
| P3A–N2 | 161(2) | N1–P2B–N2 | 112,7(2) | N6B–Li3–N3(1) | 133,7(8) |
| P3A–N5A(2) | 173(4) | N1–P2B–N6B | 112,8(2) | N6B–Li3–N3(2) | 101,0(6) |
| P3B–N2 | 161,5(5) | N2–P2B–N6B | 107,9(2) | N3(1)–Li3–N3(2) | 101,6(7) |
| P3B–N5B(1) | 161,9(4) | N1–P2B–N4B | 108,0(2) | N–Li–Cl | 94,8(6) – |
| P3B–N3 | 162,6(5) | N2–P2B–N4B | 111,0(2) | | 112,1(7) |
| P3B–N5B(2) | 164,7(3) | N6B–P2B–N4B | 104,2(2) | | |
| Li1–N1 | 214(2) | N3–P3A–N5A(1) | 120(2) | | |
| Li1–N2 | 220(2) | N2–P3A–N5A(1) | 101(2) | | |
| Li1–N5A | 199(4) | N3–P3A–N2 | 115(2) | | |
| Li1–N5B | 215(2) | N5A(1)–P3A–N5A(2) | 107(2) | | |
| Li2–N1 | 234(2) | N3–P3A–N5A(2) | 102(2) | | |
| Li2–N2 | 214(2) | N2–P3A–N5A(2) | 113(2) | | |
| Li2–N4A | 206(5) | N2–P3B–N5B(1) | 113,2(2) | | |
| Li2–N4B | 206(2) | N2–P3B–N3 | 112,9(2) | | |
| Li3–N3(1) | 213(2) | N3–P3B–N5B(1) | 108,1(2) | | |
| Li3–N3(2) | 219(2) | N2–P3B–N5B(2) | 104,7(2) | | |
| Li3–N6A | 181(4) | N5B(1)–P3B–N5B(2) | 104,8(2) | | |
| Li3–N6B | 211(2) | N3–P3B–N5B(2) | 112,8(2) | | |
| Li–Cl | 238(2) – 242(2) | | | | |

In den Zentren der Zwölferring-Kanäle befinden sich die Halogenid-Ionen. Die Li⁺-Ionen besetzen die Innenwände dieser Kanäle und werden jeweils durch ein Halogenid-Ion sowie drei O- bzw. N-Atome tetraedrisch koordiniert. Die Wasserstoffatome sind kovalent an die Stickstoffatome gebunden und sorgen für den Ladungsausgleich. Die Kanäle weisen einen potentiellen freien Durchmesser von 352 pm auf. Die Gerüstichte FD (Framework Density) liegt im Fall der chlorhaltigen Verbindung bei 21,7 T/(1000 Å³) und nimmt mit steigendem Gehalt an Br⁻ ab; für den vermessenen Einkristall von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z beträgt sie 21,4 T/(1000 Å³). Diese Werte liegen an der für oxidische Zeolithe zu erwartenden Obergrenze (FD ≤ 21,5 T/(1000 Å³)).^[26]

Die Halogenid-Ionen in den Kanälen besetzen nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die bevorzugten Positionen nahe $x = 0$ und $x = \frac{1}{2}$. Schnitte durch die aus der Differenz-Fourier-Synthese erhaltene Elektronendichteverteilung entlang [1 0 0] zeigen im Zentrum der Kanäle verschmierte Elektronendichte entlang des gesamten Kanals mit Maxima bei den bevorzugten Positionen (Abb. 5.5-7).

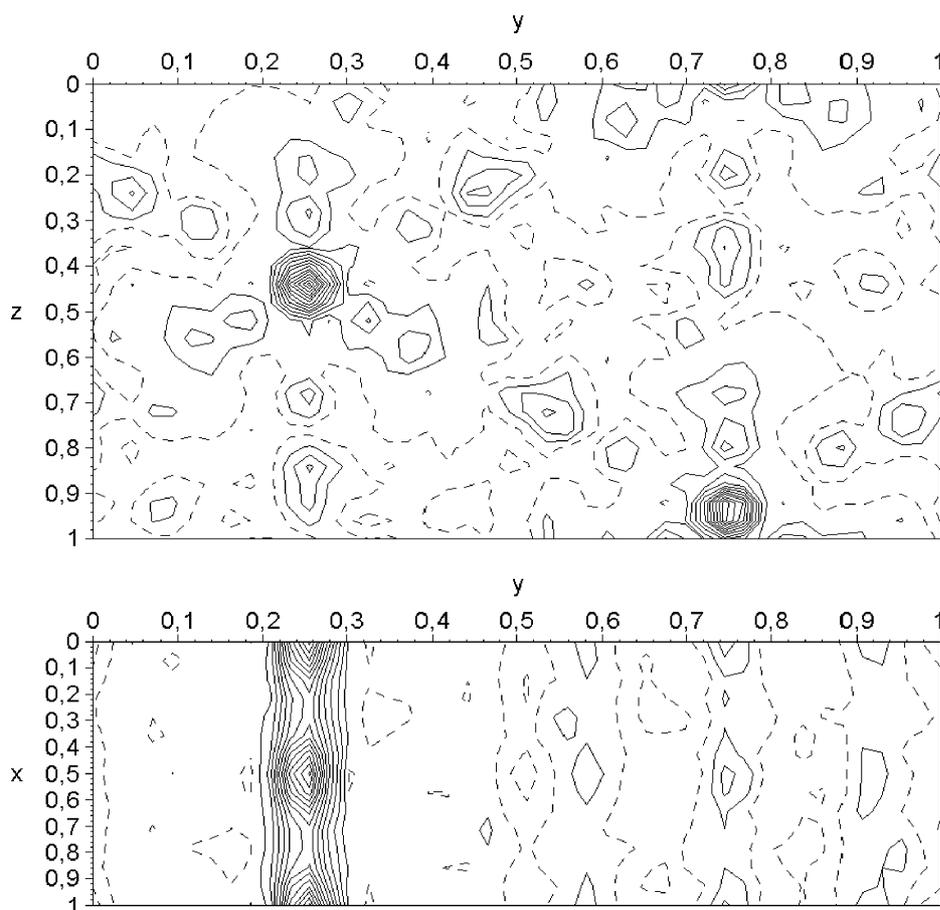


Abb. 5.5-7: Projektion der durch Differenz-Fourier-Synthese berechneten Elektronendichteverteilung entlang [1 0 0] (oben) und Schnitt bei $z = 0,44$, Blick entlang [0 0 1] (unten), jeweils nach Verfeinerung des PON-Gerüsts. Die Halogenid-Ionen befinden sich im Zentrum der Kanäle längs [1 0 0] mit erhöhter Wahrscheinlichkeit für eine Position nahe $x = 0$ und $x = \frac{1}{2}$.

Dies lässt auf eine Fehlordnung der Halogenid-Ionen schließen. Bei Vollbesetzung der bevorzugten Positionen würden sich benachbarte Halogenid-Ionen auf 238 pm nähern (Summe der Ionenradien: 334 pm bei Cl⁻, 364 pm bei Br⁻).^[190,191] Andererseits könnte bei einer geordneten Besetzung nur jeder zweiten Position der Gehalt an vermutlich strukturdirigierenden Halogenid-Ionen zu gering sein, um das Netzwerk zu stabilisieren, sodass eine unregelmäßige Besetzung der Kanäle, teilweise abweichend von den in der Strukturanalyse gefundenen Positionen, vorliegt.

Alternativ könnte hier auch die o. g. modulierte Struktur verwirklicht sein, indem die Halogenid-Ionen wie auf einer Perlenkette aufgereiht in den Kanälen entlang der *a*-Achse positioniert sind. Der Abstand benachbarter Halogenid-Ionen würde dann in einem inkommensurablen Verhältnis zum *a*-Gitterparameter liegen. Die im Beugungsbild (Abb. 5.4-4, rechts) zusätzlich auftretenden diffusen Linien könnten so erklärt werden.

Der Bereich der Abstände Li–X in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z vergrößert sich mit steigendem Ionenradius der Halogenid-Ionen Cl⁻ < Br⁻ (Li–Cl in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z: 218 – 230 pm, Li–(Cl,Br) in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z: 238 – 242 pm). Während die Abstände Li–X in Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z und Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z relativ kurz sind (Summe der Ionenradien: Li/Cl: 240 pm; Li/Br: 255 pm), sind die Abstände Li–(N,O) mit Werten von 203 – 228 pm (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z) bzw. 206 – 234 pm (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z) relativ lang (Summe der Ionenradien: Li/N: 205 pm; Li/O: 197 pm).^[190,191] Dies könnte auf eine Verzerrung zurückgeführt werden, bei der die Li⁺-Ionen jeweils von ihrer idealen Position im Zentrum der Tetraeder aufgrund der statistischen ungefähren Halbbesetzung abweichen. Analoge Anzeichen für eine Verzerrung wurden in Nitrido- und Oxonitridosodalithen^[43] beobachtet und im ersteren Fall durch UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit Ligandenfeldrechnungen nachgewiesen.^[228] Aufgrund dieser Verzerrung streuen die (N,O)–Li–(N,O)-Winkel (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z: 95 – 133°; Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z: 95 – 135°) und (N,O)–Li–X-Winkel (Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z: 99 – 114°; Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}](Cl, Br)_z: 95 – 112°) ebenfalls relativ stark (Tab. 5.5-2 und Tab. 5.5-3).

5.6 Spektroskopische Untersuchungen

IR- und Raman-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z (Abb. 5.6-1) zeigt eine starke Ähnlichkeit zu den Spektren der Nitrido- und Oxonitridosodalithe.^[43] Neben den NH-Schwingungsbanden

bei etwa 3200 und 1320 cm⁻¹ werden jeweils drei Gruppen von Banden erwartet, die den Schwingungen ν_{as} P–(O,N)–P, ν_s P–(O,N)–P und δ P–(O,N)–P zugeordnet werden können. Zusätzlich wird eine Schwingung bei 673 cm⁻¹ beobachtet, die im Bereich der γ NH-Schwingungen liegt. Aufgrund der partiellen Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff im PN-Gerüst ist im Vergleich zu den Nitridosodalithen eine Verschiebung der Schwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen zu erwarten. Dadurch sollte es zu einer Verbreiterung der Banden kommen. Diese werden in Analogie zu den Oxonitridosodalithen bei etwa 1150, 900 und 550 cm⁻¹ erwartet. Die Lage der beobachteten Banden, deren Zuordnung und ein Vergleich zu den Banden in Li_{5,5}H_{2,5}[P₁₂N₁₈O₆]Cl₂ ist in Tab. 5.6-1 angegeben.^[45]

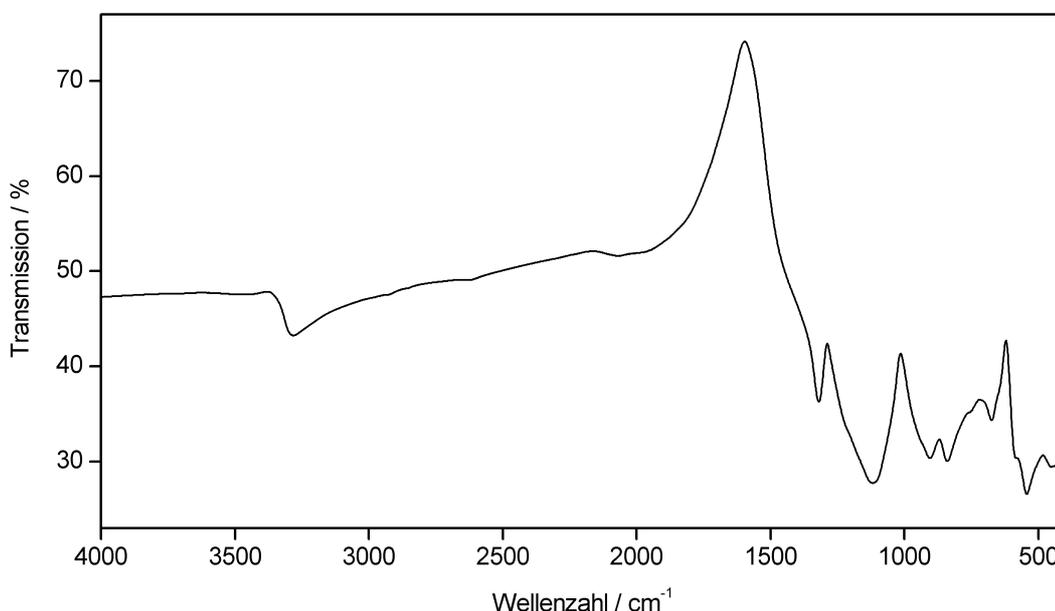


Abb. 5.6-1: FT-IR-Spektrum von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z.

Tab. 5.6-1: Die im FT-IR-Spektrum von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z beobachteten Schwingungsbanden (in cm⁻¹) und ihre Zuordnung. Zum Vergleich sind die Banden im Spektrum von Li_{5,5}H_{2,5}[P₁₂N₁₈O₆]Cl₂ angegeben^[45] (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation; sh: shoulder).

| Zuordnung | Li _x H _{12-x-y+z} [P ₁₂ O _y N _{24-y}]Cl _z | Li _{5,5} H _{2,5} [P ₁₂ N ₁₈ O ₆]Cl ₂ |
|-------------------|--|---|
| ν NH | 3284 | 3196, 1561 |
| δ NH | 1322 | 1345 |
| ν_{as} PNP | 1121 | 1198, 1133 |
| ν_s PNP | 909, 842 | 966, 913, 858 |
| γ NH | 673 | — |
| δ_{as} PNP | 587(sh), 550, 450 | 552, 512 |

Neben IR-Spektren wurden zur Kontrolle der vollständigen ^2H -Anreicherung von Proben für die Festkörper-NMR-Spektroskopie und zum Vergleich von ^{15}N -angereicherten mit unmarkierten Proben auch Raman-Spektren aufgenommen.

Im Spektrum der unmarkierten Probe von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ wird die Bande der NH-Valenzschwingung bei 3298 cm^{-1} beobachtet (Abb. 5.6-2, mitte). Im Spektrum der ^2H -angereicherten Probe erscheint die entsprechende ND-Schwingungsbande bei 2455 cm^{-1} (Abb. 5.6-2, unten). Die ^{15}NH -Valenzschwingung im Spektrum der ^{15}N -angereicherten Probe ist dagegen nur minimal zu kleineren Wellenzahlen verschoben und wird bei 3295 cm^{-1} gefunden (Abb. 5.6-2, oben). Diese Verschiebungen stehen im Einklang mit den beobachteten Unterschieden in den entsprechenden Raman-Spektren von Ammoniak ($\nu\text{ NH}$ in NH_3 : 3336 cm^{-1} ; $\nu\text{ }^{15}\text{NH}$ in $^{15}\text{NH}_3$: 3335 cm^{-1} ; $\nu\text{ ND}$ in ND_3 : 2419 cm^{-1}).^[56]

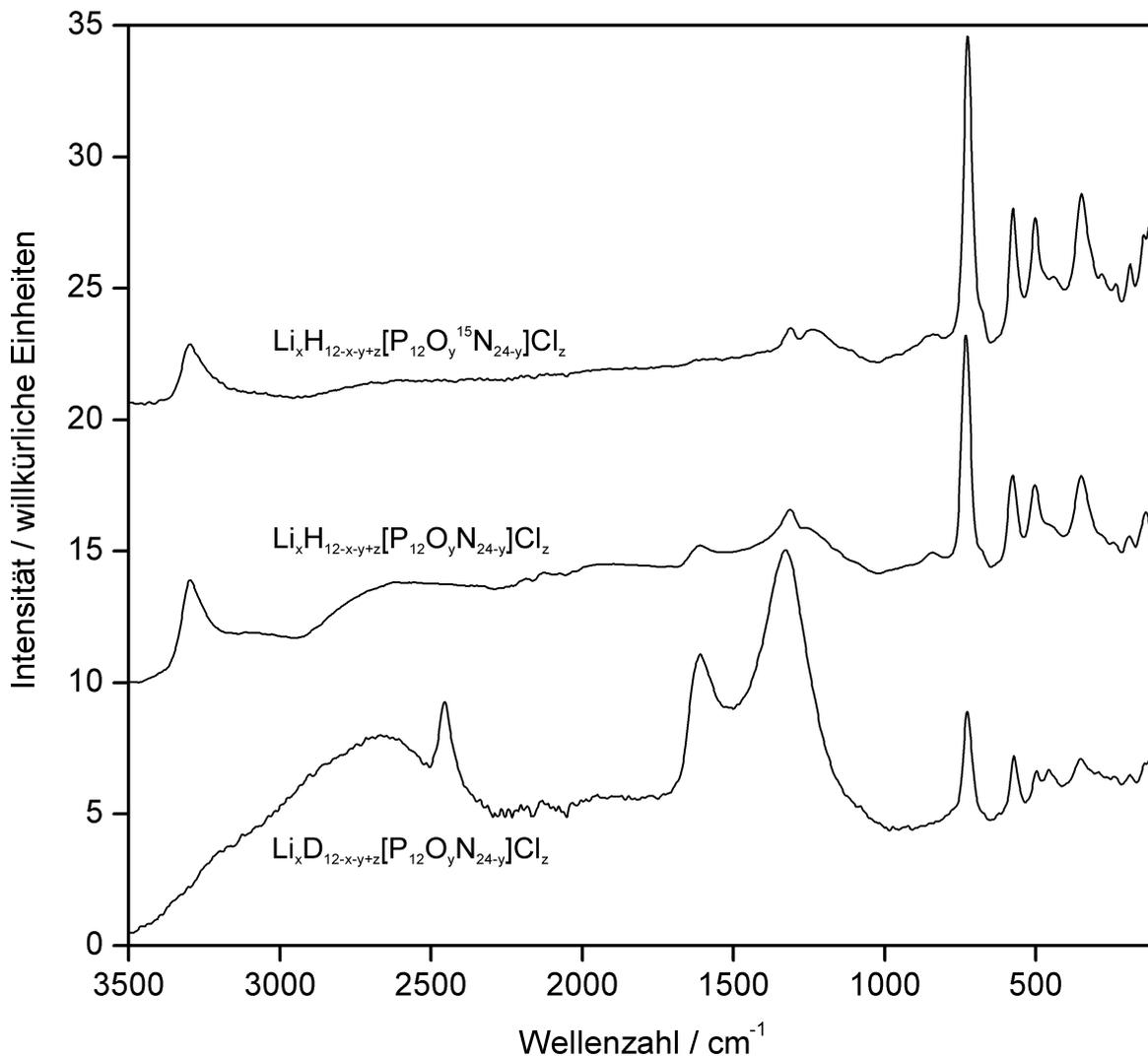


Abb. 5.6-2: Raman-Spektren von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (m.; 250 mW, 500 scans), $\text{Li}_x\text{D}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (u.) und $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y^{15}\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (o.; jeweils 120 mW, 50 scans). Die starken Banden um 1500 cm^{-1} im Spektrum der deuterierten Probe sind auf Reste pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoffs zurückzuführen.^[229]

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Zur näheren Charakterisierung der Umgebung der Phosphoratome wurden ³¹P-NMR-Experimente durchgeführt. Das in Abb. 5.6-3 (links) dargestellte ³¹P-MAS-Spektrum zeigt eine Signalgruppe, welche eine große Halbwertsbreite von ca. 13 ppm und eine stark asymmetrische Form aufweist. Die Anpassung unter Verwendung einer Pseudo-Voigt-Funktion mit Hilfe des Programms ORIGIN^[115] ergab zwei Resonanzen bei $\delta = 6,53(1)$ und $-0,06(2)$ ppm mit unterschiedlichen Halbwertsbreiten $\Delta\delta = 6,81(2)$ und $10,58(3)$ ppm. Das Intensitätsverhältnis der Integrale beider Signale beträgt annähernd 2 : 3, wobei das größere Signal bei höherem Feld erscheint. Diese Beobachtung lässt eine Zuordnung der Resonanzen zu den drei kristallographischen Phosphor-Lagen (Wyckoff-Position 4a) nicht sinnvoll erscheinen. Vergleiche mit ³¹P-Verschiebungen in Nitrido-^[230] bzw. Oxonitridophosphaten^[43,227] und N-substituierten Phosphatgläsern^[231,232] deuten vielmehr auf die Anwesenheit zweier unterschiedlich koordinierter P-Atome in der Struktur hin. Die Summenformel von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) erfordert auch wenigstens zwei Sorten von P(N,O)₄-Tetraedern. Die Ergebnisse aus EDX- und Elementaranalysen führen zu einem Verhältnis N zu O von 5 : 1 – 11 : 1. Geht man basierend auf den Resultaten der Neutronen-Pulverdiffraktometrie zusätzlich von einer statistischen Verteilung von Stickstoff und Sauerstoff in der Struktur aus, sollten die Anteile der PN₂O₂⁻, PNO₃⁻ und PO₄-Tetraeder gering und ein Verhältnis PN₄⁻ zu PN₃O-Tetraeder zwischen 2 : 1 und 1 : 2 zu erwarten sein. Das Intensitätsverhältnis der beiden ³¹P-Resonanzen liegt mit 2 : 3 in dem erwarteten Bereich. Ordnet man die intensivere Bande den PN₃O-Tetraedern zu, ergibt sich eine Summenformel für das anionische Netzwerk von [P₁₂N_{20,4}O_{3,6}]^{8,4-} in der gemessenen Probe von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z. Die größere Halbwertsbreite der PN₃O-Resonanz kann auf die vier möglichen Orientierungen eines jeden PN₃O-Tetraeders in der Struktur zurückgeführt werden.

Um das gesamte kondensierte anionische Netzwerk NMR-spektroskopisch besser zu charakterisieren, wurden auch ¹⁵N-NMR-Experimente an ¹⁵N-angereicherten Proben von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z – sowohl bei direkter Anregung als auch über Kreuzpolarisation – durchgeführt. Dabei wurden die Kontaktzeiten von 100 μ s bis 20 ms variiert und die Spektren mit dem in direkter Anregung gemessenen verglichen (Abb. 5.6-3, rechts). In allen Spektren werden zwei Signalgruppen bei ca. -285 und -296 ppm beobachtet, die sich stark überlappen und unter denen sich nach genauer Analyse durch Entfaltung mit Hilfe des Programms ORIGIN^[115] insgesamt mindestens sieben Resonanzen verbergen. Da nur sechs kristallographisch verschiedene N-Lagen in der Struktur vorhanden sind, sollten auch in diesem Fall lokal unterschiedliche Umgebungen für die Anzahl an verschiedenen Signalen verantwortlich sein. Es fällt auf, dass sich bei Variation der

Kontaktzeit die Intensitäten der Signale und damit der beiden Signalgruppen und deren Form unterschiedlich stark verändern. Selbst bei einer sehr kurzen Kontaktzeit von nur 100 μs verschwindet aber keines der Signale, was darauf hindeutet, dass sich die Resonanzen von tertiären und protonen tragenden N-Atomen überlagern und die N-Atome in jeder N-Position in der Struktur kovalent von H-Atomen abgesättigt sein können. Somit wird der aus Neutronenbeugungsdaten erhaltene Hinweis auf eine statistische Verteilung der H-Atome in der Struktur untermauert. Betrachtet man die Umgebung der sechs kristallographischen Lagen der N-Atome genauer, so lassen sich diese Positionen in zwei Gruppen einteilen: Entweder liegt eine leicht verzerrt tetraedrische Umgebung $\text{P}_2\text{-N}\cdots\text{Li}_2$ oder eine annähernd trigonal planare Umgebung $\text{P}_2\text{-N}\cdots\text{Li}$ vor. Dies könnte die beiden Signalgruppen in den ^{15}N -Spektren erklären.

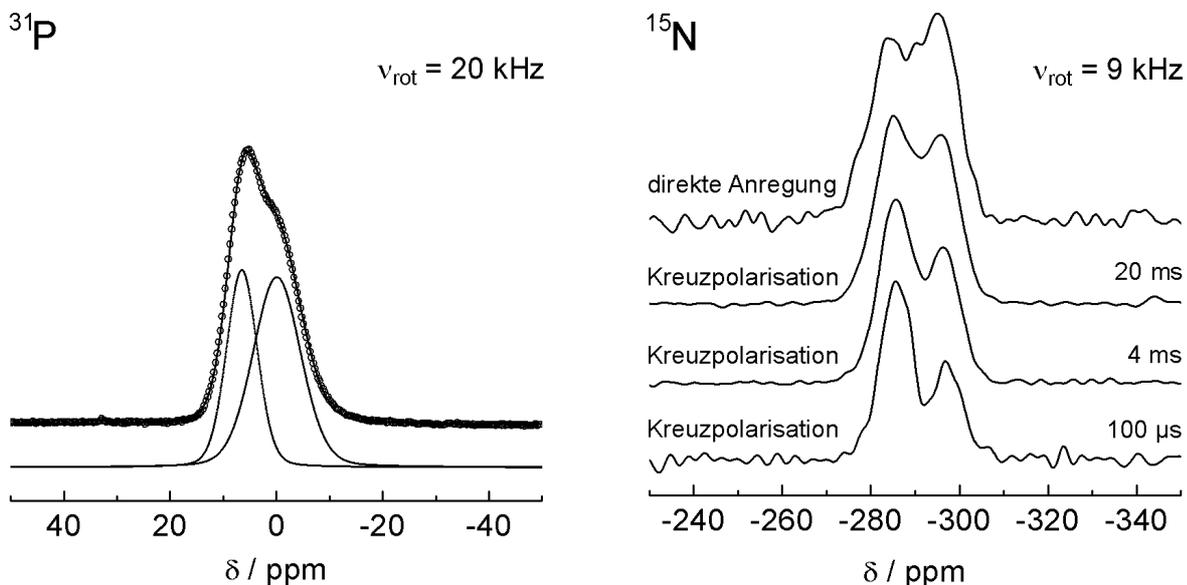


Abb. 5.6-3: ^{31}P -NMR-Spektrum einer unmarkierten Probe (links) und ^{15}N -NMR-Spektren einer ^{15}N -angereicherten Probe (rechts) von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$. Die ^{15}N -Spektren wurden sowohl in direkter Anregung als auch mit Kreuzpolarisation gemessen (Kontaktzeiten jeweils rechts angegeben).

Sowohl die Li^+ -Ionen als auch die Protonen sind aufgrund ihrer Positionen in den Kanälen der Struktur sowie der annähernden statistischen Halbbesetzung ihrer kristallographischen Lagen (Li^+ -Ionen) bzw. der statistischen Fehlordnung (Protonen) Kandidaten für eine Ionenleitung entlang der Kanäle. Um eine eventuelle Mobilität der Li^+ und H^+ näher zu untersuchen, wurden temperaturabhängige ^7Li - und ^2H -NMR-Experimente durchgeführt (Abb. 5.6-4) und anschließend mit einer Sättigungssequenz die mittleren Spin-Gitter-Relaxationszeiten ($\langle T_1 \rangle = T_1 \cdot \Gamma(1/b)/b$) in einem Temperaturbereich von 250 K bis 500 K bestimmt (Abb. 5.6-5). Hierbei erfolgten die ^2H -Messungen an einer vollständig

deuterierten Probe von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z, während für die ⁷Li-NMR-Experimente eine entsprechende protonierte Probe verwendet wurde. Die Anpassung des Magnetisierungsverlaufs erfolgte gemäß Glg. 5.6-1, wobei der Parameter a und die Gleichgewichtsmagnetisierung M₀ aus den Anfangs- und Endwerten der Datensätze separat bestimmt wurden.

$$M(t) = M_0 \left(1 - a \cdot e^{-\left(\frac{t}{T_1}\right)^b} \right)$$

Glg. 5.6-1

Abb. 5.6-5 zeigt den Verlauf von $\langle T_1 \rangle$ für die ⁷Li- und die ²H-Resonanzen. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten beider Kerne weisen ein analoges temperaturabhängiges Verhalten auf. Für tiefe Temperaturen (T < 350 K) sind die $\langle T_1 \rangle$ nur gering von der Temperatur abhängig. In diesem Temperaturbereich wird die Relaxation anscheinend nur durch paramagnetische Verunreinigungen bestimmt. Zu höheren Temperaturen wird $\langle T_1 \rangle$ jedoch zunehmend kleiner. Dies deutet auf eine Mobilität entweder der Deuteronen bzw. Protonen oder der Lithium-Ionen hin. Die Aktivierungsbarriere des Relaxationsprozesses wurde in einer globalen Verfeinerung der Hochtemperaturdaten sowohl der T₁(²H)- als auch der T₁(⁷Li)-Experimente zu 41(3) kJ/mol bestimmt. Allerdings kann aufgrund der T₁-Messungen keine Zuordnung des Relaxationsprozesses entweder zu den Deuteronen bzw. Protonen oder zu den Lithium-Ionen getroffen werden.

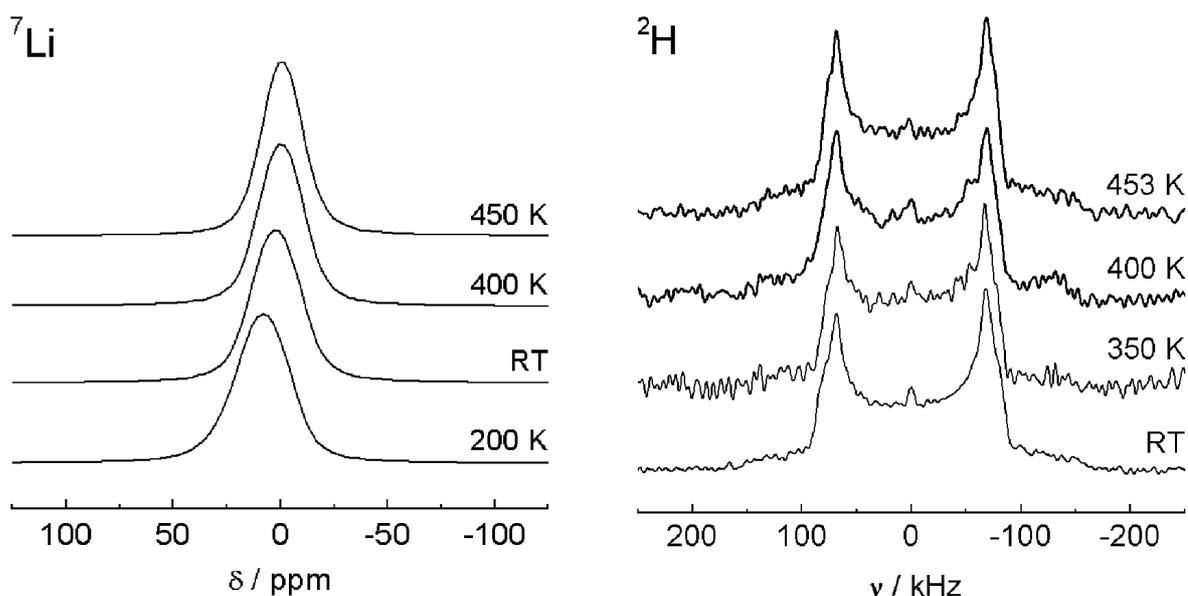


Abb. 5.6-4: Temperaturabhängige ⁷Li-Spektren einer unmarkierten Probe (links) und ²H-Spektren einer vollständig deuterierten Probe (rechts) von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z, jeweils statisch gemessen.

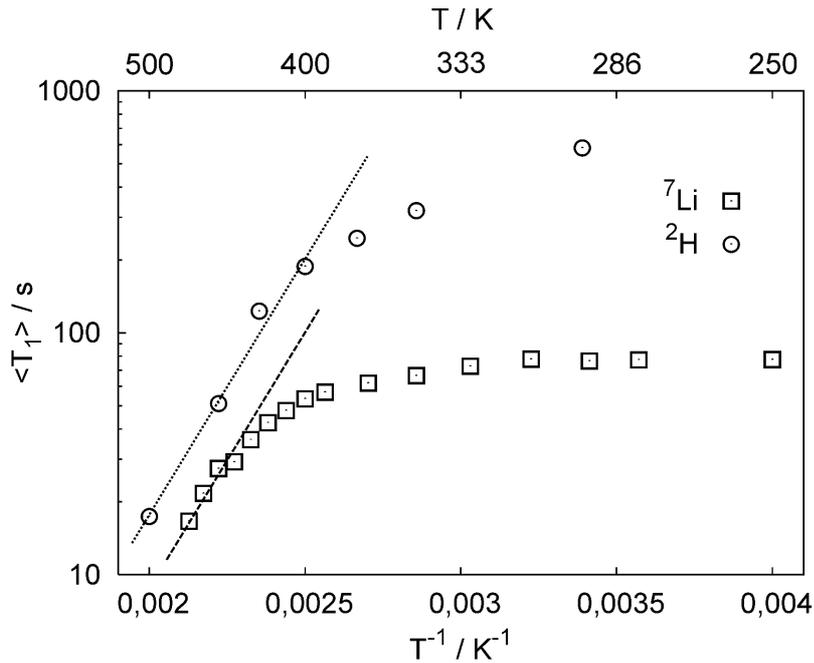


Abb. 5.6-5: Mittlere Spin-Gitter-Relaxationszeiten für ${}^7\text{Li}$ und ${}^2\text{H}$. In einer globalen Verfeinerung der Hochtemperaturdaten sowohl der $T_1({}^2\text{H})$ - als auch der $T_1({}^7\text{Li})$ -Experimente wurde die Aktivierungsbarriere des Relaxationsprozesses zu 41(3) kJ/mol bestimmt.

Ein starkes Indiz liefern jedoch die temperaturabhängigen 1D-Spektren beider Kernsorten (Abb. 5.6-4). Während die ${}^7\text{Li}$ -Spektren scharfe Signale aufweisen und somit auf eine hochsymmetrische Umgebung der Lithium-Ionen in der Struktur hindeuten, zeigen die ${}^2\text{H}$ -Spektren eine breite durch die quadrupolare Wechselwirkung dominierte Form. Die Quadrupolkopplungskonstanten QCC, die sich aus den ${}^2\text{H}$ -Spektren ergeben, betragen ca. 220 kHz unabhängig von der Temperatur. Dies ist typisch für starre, kovalent an Stickstoff gebundene Deuteronen.^[125,233] Auch bei den maximal gemessenen Temperaturen waren keine Hinweise für das Einsetzen eines dynamischen Übergangsbereiches – weder durch eine Reduktion der Signalintensität noch durch Veränderungen der Linienform – zu erkennen. Bei einer berechneten Aktivierungsbarriere von 41(3) kJ/mol und einem hypothetischen T_1 -Minimum von 10 ms würde die Rate eines Sprungprozesses der Deuteronen von einem Imid-Stickstoff zu einem tertiären Stickstoff bei 450 K rund 10^5 s^{-1} betragen. Ist das T_1 -Minimum größer, steigt die abgeschätzte Rate ebenfalls. Da ab einer Rate von 10^4 s^{-1} Linienformänderungen in den ${}^2\text{H}$ -Spektren zu erwarten sind, können die Deuteronen (bzw. Protonen) in dem in den Messungen zugänglichen Temperaturbereich als statisch angesehen werden. Demnach ist der Relaxationsprozess auf die Mobilität der Lithium-Ionen zurückzuführen. Dieser Effekt macht sich auch in der Linienform der ${}^7\text{Li}$ -Spektren bemerkbar (Abb. 5.6-4, links), die sich in einem Temperaturbereich von 200 K – 450 K um rund 27 % verschmälern.

5.7 Materialeigenschaften

Chemische und thermische Stabilität

Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) ist analog zu den Oxonitridosodalithen^[43] bei RT gegen alle gängigen Lösungsmittel, Säuren und Basen stabil. Zersetzung erfolgt erst unter drastischen Bedingungen, beispielsweise in einer Mischung aus konzentrierter H₂SO₄ und 30 %igem H₂O₂ durch einen Aufschluss im Mikrowellenofen.^[45]

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z (X = Cl, Br) wurden thermogravimetrische Messungen an einer Probe von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Beim Aufheizen mit einer Heizrate von 2 °C / min wurde eine ab 300 °C beginnende kontinuierliche Massenabnahme beobachtet, die bis 775 °C zu einem Massenverlust von 10 % führte. Über 775 °C nahm der Massenverlust stärker zu und die Probe zersetzte sich zunehmend (Abb. 5.7-1).

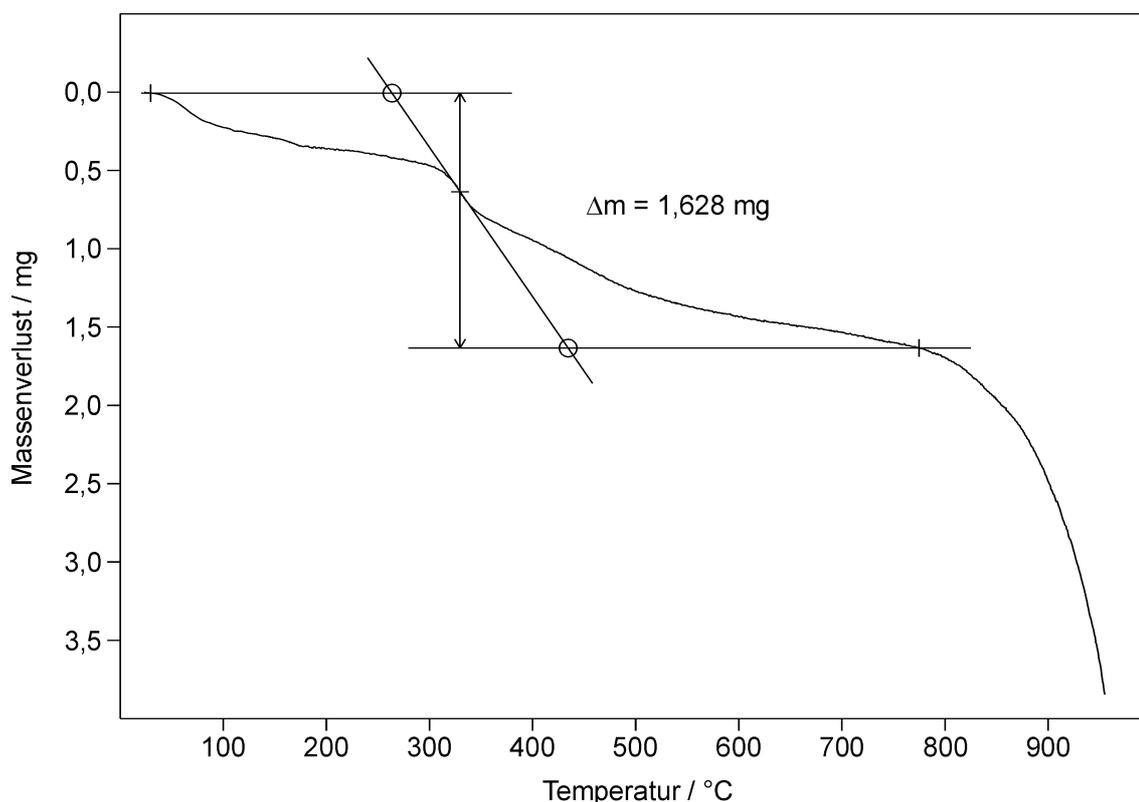


Abb. 5.7-1: TG-Diagramm der Zersetzung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z, Einwaage 17,802 mg.

Diese Zersetzung konnte auch in temperaturabhängigen Röntgenbeugungs-Experimenten beobachtet werden. Eine Probe von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ wurde unter Luftatmosphäre von 20 auf 1100 °C in Schritten von 20 °C erhitzt (Heizrate: 50 °C min⁻¹) und bei jeder eingestellten Temperatur ein Diffraktogramm im 2 θ -Bereich von 4,5 – 20,5° aufgenommen (Messdauer: 40 min) (siehe Abb. 5.7-2).

Von 20 bis 980 °C ist mit zunehmender Temperatur in den Diffraktogrammen lediglich eine kontinuierliche Verschiebung aller Reflexe hin zu kleineren Beugungswinkeln zu beobachten, was auf eine isotrope thermische Expansion der Struktur bei Erhöhung der Temperatur schließen lässt. Zwischen 775 und 980 °C nimmt zudem die Reflexintensität stetig ab, bevor bei 1000 °C eine sprunghafte Änderung des Pulverdiffraktogramms eintritt. Die auftretenden Reflexe bleiben bis 1060 °C erhalten und können eindeutig LiPN_2 zugeordnet werden,^[220] das als intermediäres Zersetzungsprodukt gebildet wird. Bei Temperaturen über 1040 °C entstehen weitere Zersetzungsprodukte, die aber bislang nicht identifiziert werden konnten.

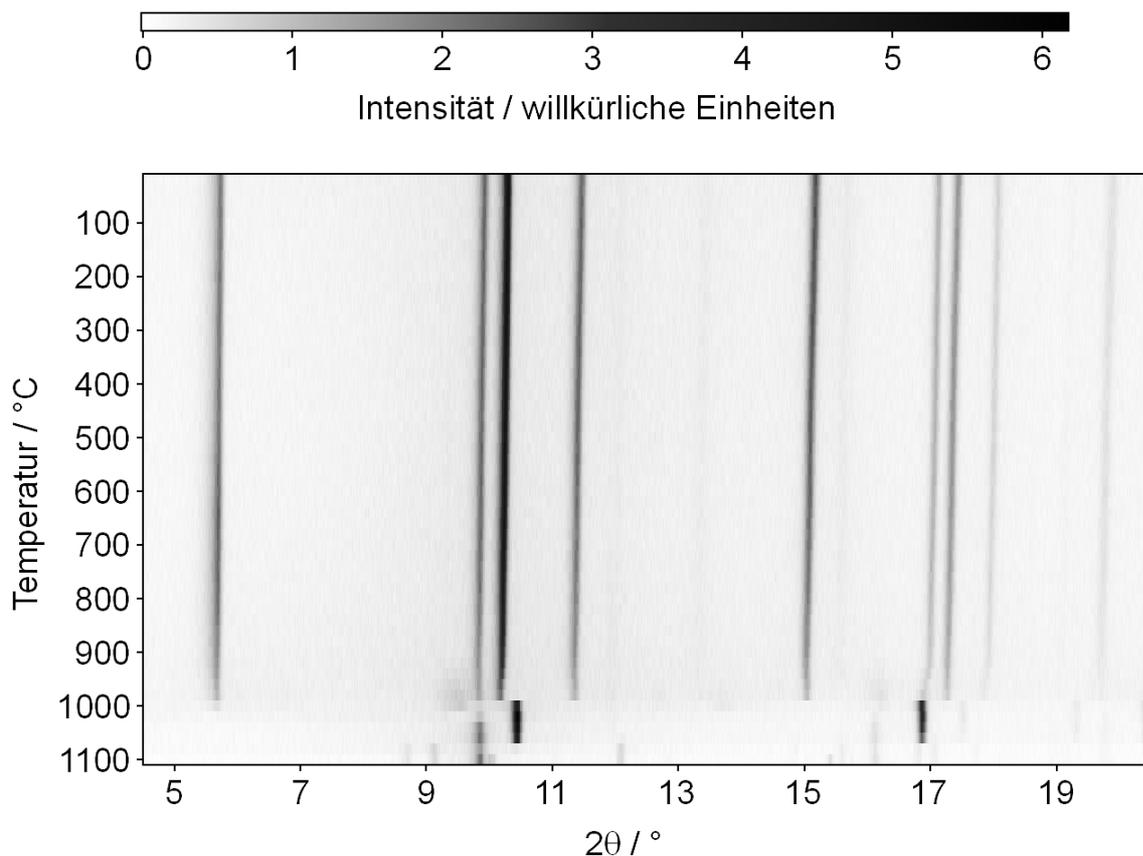


Abb. 5.7-2: Zusammengefasste Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ im Temperaturbereich 20 – 1100 °C (Mo-K α_1 -Strahlung).

Ionenaustausch

Aufgrund der Kanalstruktur des PON-Gerüsts und der in den Kanälen befindlichen Anionen und Kationen erscheint der Ionenaustausch in der zeolithischen Struktur von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z möglich. Versuche, den Austausch von Cl⁻ oder Li⁺ gegen ähnlich große Ionen wie F⁻ und Br⁻ bzw. Mg²⁺ in wässriger Lösung durchzuführen, misslingen. Allerdings wurde sowohl der partielle Anionenaustausch von Cl⁻ durch Br⁻ als auch ein Kationenaustausch von Li⁺ durch Cu⁺ bei der Umsetzung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z mit LiBr bzw. CuCl beobachtet. Dazu wurden 50 mg von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z mit 15 mg des entsprechenden Salzes (dreifacher Überschuss) in geschlossenen, evakuierten Ampullen aus Kieselglas 48 h auf 750 °C erhitzt.

In den Pulverdiffraktogrammen der Produkte weisen die Reflexe, die jeweils dem Zeolith zuzuordnen sind, vom Edukt abweichende Intensitätsverhältnisse auf. Bei der Umsetzung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z mit LiBr ähnelt das Diffraktogramm des Produktes stark demjenigen von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Br_z. Bei der Umsetzung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z mit CuCl treten im Diffraktogramm des Produktes zusätzliche Reflexe auf, die eindeutig LiCl zugeordnet werden können, das während der Reaktion gebildet wird (Abb. 5.7-3).

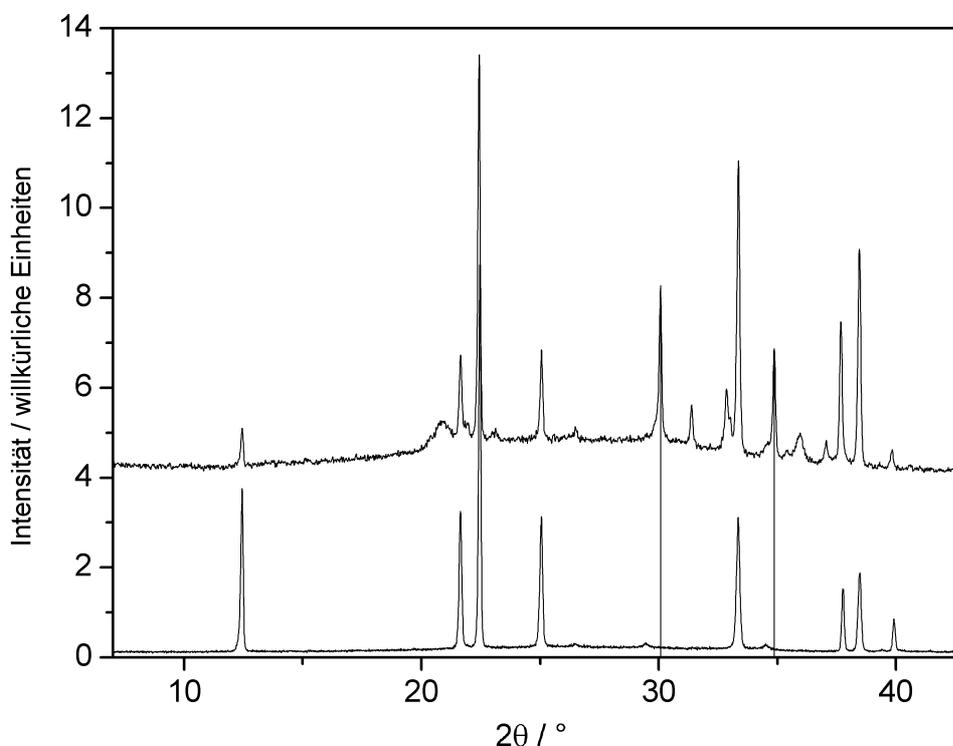


Abb. 5.7-3: Pulverdiffraktogramm des Produktes einer Umsetzung von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z mit CuCl bei 750 °C in einer geschlossenen, evakuierten Kieselglasampulle (oben) im Vergleich mit dem Diffraktogramm des zeolithischen Eduktes (unten; jeweils Cu-Kα₁-Strahlung). Die Reflexe des in der Reaktion gebildeten LiCl sind mit vertikalen Linien markiert.

Elektrische Eigenschaften

Die in den Festkörper-NMR-Experimenten festgestellte Mobilität der Li^+ -Ionen sollte in Verbindung mit der aus Röntgendaten bestimmten statistischen partiellen Besetzung der Li-Positionen auch zu einer Wanderung der Li^+ -Ionen entlang der Kanäle führen können. Aus diesem Grund wurden die elektrischen Eigenschaften von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ (X = Cl, Br) bestimmt, indem impedanzspektroskopische Untersuchungen an zwei getrennt synthetisierten Substanzen von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (Probe 1 und Probe 2) durchgeführt wurden.

Abb. 5.7-4 zeigt die in Form von Nyquist-Diagrammen aufgetragenen Messwerte aus den Impedanzexperimenten. Die Werte liegen bei hohen Frequenzen auf einem Halbkreis, an den sich ein linearer Ast bei niedrigen Frequenzen anschließt. Dieses für ionenleitende Verbindungen typische Verhalten lässt auf eine erhöhte Mobilität von Ionen in $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ schließen und deutet gleichzeitig auf einen vernachlässigbar kleinen Anteil an elektronischer Leitfähigkeit hin.

Allerdings lässt sich aufgrund des gewählten experimentellen Aufbaus mit blockierenden Elektroden aus den Impedanzexperimenten alleine keine Aussage darüber treffen, welche Ionen eine erhöhte Mobilität aufweisen. In Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Festkörper-NMR-Untersuchungen und den Ionenaustauschexperimenten kann jedoch von einer erhöhten Mobilität der Li^+ -Ionen in $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ausgegangen werden.

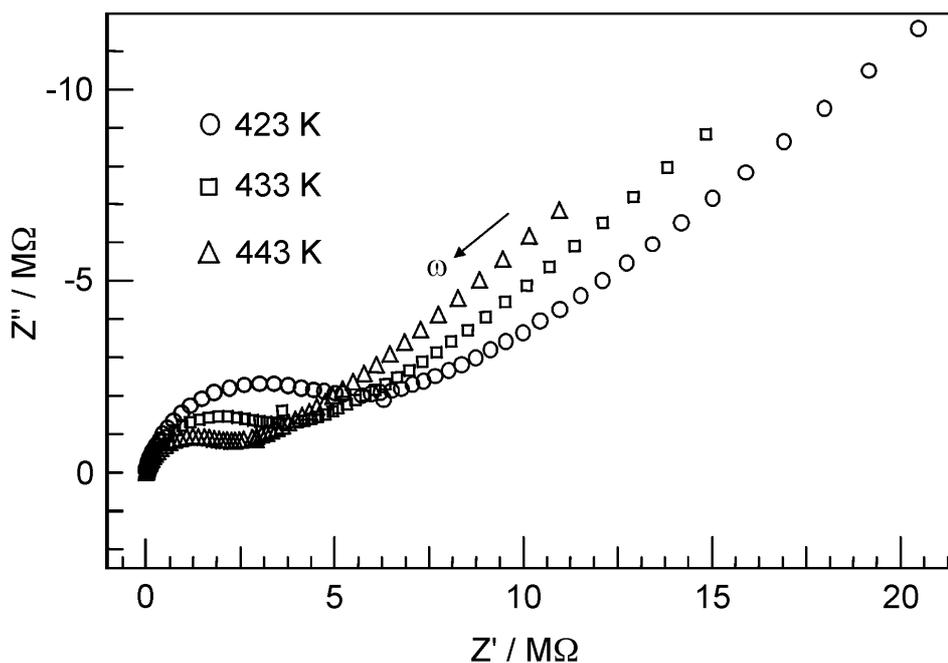


Abb. 5.7-4: Nyquist-Auftragung der Impedanzspektren für $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ (Probe 2) bei unterschiedlichen Temperaturen (Frequenzbereich 4 MHz bis 100 mHz).

Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z zeigt Leitfähigkeiten von $3,26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 372 K und $3,44 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 530 K (Probe 2). Im Temperaturbereich von 373 K bis 403 K ist die Leitfähigkeit nahezu temperaturunabhängig. Ab 403 K steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur stetig an. Diese Beobachtung deckt sich mit den experimentellen Daten für die Änderung der T₁-Relaxationszeiten aus den ⁷Li-Festkörper-NMR-Experimenten. Die Unterschiede in der Absolutleitfähigkeit (Abb. 5.7-5) der beiden untersuchten Proben ist höchstwahrscheinlich auf die Nichtstöchiometrie von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z und der damit vorliegenden Schwankung im Gehalt an mobilen Ionen in den beiden Proben zurückzuführen.

Aus dem Arrhenius-Diagramm konnten Aktivierungsbarrieren von 0,85 eV für Probe 1 und 0,80 eV für Probe 2 (Temperaturen > 403 K) ermittelt werden. Diese Werte unterscheiden sich signifikant von dem Wert für die Aktivierungsbarriere, welcher aus den NMR-Experimenten gewonnen wurde. Da die Impedanzmessungen an Pulverpresslingen durchgeführt wurden, ist eine statistische Orientierung der Kanäle, in denen sich die Li⁺-Ionen bewegen, gegenüber den Messelektroden zu erwarten. Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der Struktur von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]X_z ist also eine deutliche Erhöhung der ermittelten Aktivierungsbarrieren sowohl gegenüber einer entsprechenden Messung am orientierten Einkristall als auch im Vergleich zu den NMR-Experimenten wahrscheinlich.

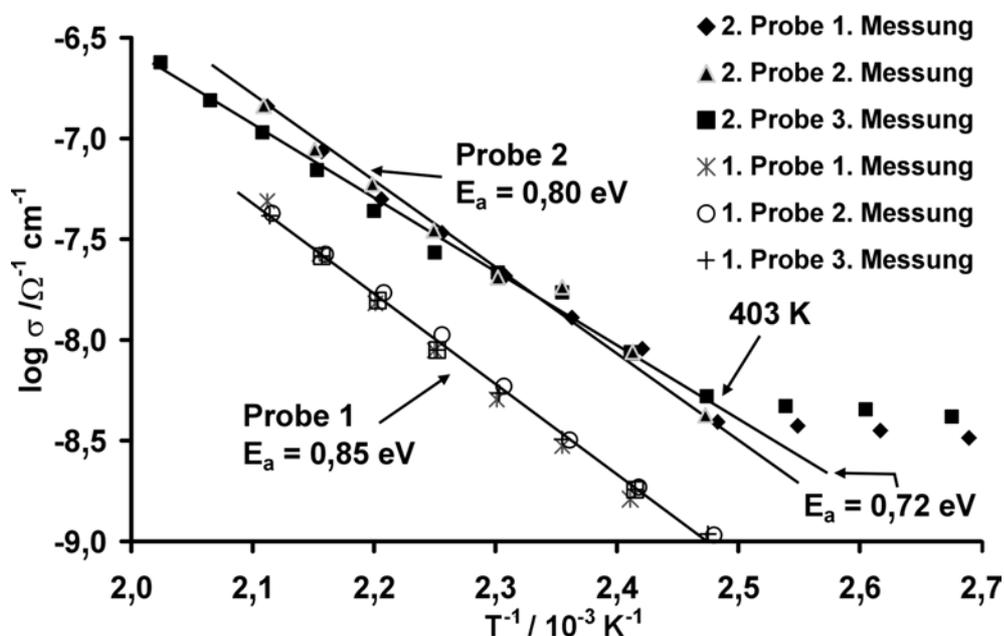


Abb. 5.7-5: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeiten von Li_xH_{12-x-y+z}[P₁₂O_yN_{24-y}]Cl_z.

5.8 Zusammenfassung

Die Darstellung von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ belegt, dass nicht nur auf dem Gebiet der Sodalithe Verbindungen mit silicatanalogen PON-Netzwerkstrukturen synthetisiert werden können, sondern auch im Bereich der Zeolithe. Über rasterelektronenmikroskopische und elementaranalytische Methoden konnte neben der Kristallmorphologie das Ausmaß der Nichtstöchiometrie von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ (X = Cl, Br; $6 \leq x \leq 9$, $2 \leq y \leq 4$, $2 \leq z \leq 3$) untersucht werden. Mittels Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugung an Einkristallen und Pulvern gelang die Strukturaufklärung dieser Oxonitridophosphate.

$\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ist im Festkörper ausschließlich aus allseitig eckenverknüpften $\text{P}_3(\text{O},\text{N})_9$ -Dreieringen aufgebaut und weist damit eine Gerüststruktur auf, welche als (Alumo-) Silicat experimentell noch nicht verwirklicht werden konnte. Aufgrund der kanalartigen Hohlräume wurde $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ von der IZA Structure Commission als Zeolith klassifiziert, der neue Gerüsttyp erhielt den Buchstaben-Code NPO (Oxonitridophosphate one). Damit stellt dieser Verbindungstyp auch den ersten nitridischen Zeolith dar.

Die für Zeolithe bekannte Eigenschaft, in den Hohlräumen befindliche Ionen austauschen zu können, wurde auch bei $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ beobachtet. Darüber hinaus wurde mittels impedanz- und Festkörper-NMR-spektroskopischer Untersuchungen Lithium-Ionen-Leitfähigkeit nachgewiesen. Letztere Methode diente auch zur Überprüfung der statistischen O/N- und H-Verteilung in der Struktur. IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigten die Parallelen zu den Oxonitridosodalithen auf und erlaubten die Überprüfung isotonenmarkierter Proben für die Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Die für nichtsilicatische Zeolithe außergewöhnlich hohe thermische Stabilität dieser Oxonitridophosphate wurde nicht zuletzt über thermogravimetrische Untersuchungen und temperaturabhängige Röntgen-Beugungsexperimente nachgewiesen.

6 Ausblick

Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurde das strukturelle Potential molekularionischer Imidophosphate und kondensierter Oxonitridophosphate aufgezeigt, welche aus Dreieringen aufgebaut sind. Weitere Untersuchungen zur Synthese derartiger Verbindungen lassen Produkte erwarten, die aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ein hohes Anwendungspotential aufweisen sollten.

Auf dem Gebiet der Trimetaphosphimate und Trimetaphosphimatometallate gelang mit $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ die Synthese des ersten Metalltrimetaphosphimates mit einem zeolithartigen Gerüst. Durch Variation der Metalle und des Lösungsmittels Wasser sollte die Herstellung weiterer mikroporöser Phosphimate möglich sein. Die geringe Löslichkeit der als Edukte eingesetzten Natrium- und Kaliumtrimetaphosphimate in alternativen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Dimethylsulfoxid könnte unter Einsatz von starken Komplexbildungsreagenzien wie z. B. den entsprechenden Kronenethern überwunden werden.

Der gezielte Aufbau eines vernetzten Phosphimatgerüsts mit großen Kavitäten könnte auch durch Verbrückung der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen über organische Spacer erreicht werden, deren Durchführbarkeit bereits von *Rozanov* mit der Synthese eines bicyclischen Trimetaphosphimat-Anions demonstriert wurde.^[234] Ausgehend von den entsprechend substituierten Cyclotriphosphazenen könnten auf diese Weise zwei- oder dreidimensional vernetzte anorganisch-organische Hybridmaterialien erzeugt werden.^[235]

Aufbauend auf den semiempirischen Berechnungen von *Rozanov*^[236,237] und *Stock*^[45] zur strukturellen Integrität des Trimetaphosphimat-Ions und seiner möglichen Konformationen sollten weitere theoretische Betrachtungen vorgenommen werden, um auch über die Stabilität der angestrebten dreidimensional vernetzten Verbindungen Informationen zu erhalten.

Der gelungene Einsatz von Trimetaphosphimaten als Vorläuferverbindungen zur Synthese kristalliner Imidooxophosphate lässt eine systematische Untersuchung zur Thermolyse sinnvoll erscheinen. Neben entwässerten Verbindungen sollten als Edukte auch Kombinationen von Trimetaphosphimaten mit molekularen und molekularionischen Amino- und Amino-oxophosphazenen wie beispielsweise Tetraaminophosphonium- oder Hexaaminodiphosphazenum-Salzen bzw. Phosphorsäuretriamid oder Pentaamino-oxodiphosphazenen verwendet werden, um den Stickstoffanteil im Produkt zu erhöhen.^[238-243]

Entstehende Imidooxophosphatgläser könnten analog zu Oxonitridophosphatgläsern auch mittels elektronen- und NMR-spektroskopischen Methoden^[244-247] strukturell charakterisiert und für mögliche Anwendungen auf ihre Materialeigenschaften hin geprüft werden wie mechanische, chemische und thermische Beständigkeit,^[200,248,249] Ionenleitfähigkeit^[246,247] und katalytische Wirkung.^[205,250-257]

Auf dem Gebiet der kondensierten Oxonitridophosphate bewährten sich Kombinationen von verschiedenen Vorläuferverbindungen als Edukte bereits sehr gut, da auf diese Weise eine feine Abstimmung der Elementverhältnisse im Produkt durchgeführt werden konnte. Zur Synthese weiterer kristalliner Verbindungen sollten diese Mehrkomponentensysteme variiert und neben den genannten Amino- und Amino-oxophosphazenen auch andere Reagenzien wie z. B. Hexaamidocyclotriphosphazene als Edukt eingesetzt werden.^[258-260] Analog zu den Trimetaphosphimaten ist in dieser Vorläuferverbindung der Dreiering als Strukturmerkmal bereits vorgebildet und könnte in einer bei milden Temperaturen unter Beteiligung sauerstoffhaltiger Reagenzien durchgeführten Kondensationsreaktion erhalten bleiben. Weitere aus Dreieringen aufgebaute zeolithartige Oxonitridophosphate könnten auf diese Weise erzeugt werden.

Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft zwischen Oxonitridophosphaten und Oxosilicaten – die jeweiligen Stammverbindungen SiO_2 und PON ^[227,261,262] sind zueinander isoelektronisch und in fester Lösung lückenlos mischbar^[263] – müssten auch gemischte Oxonitridosilicatphosphate herzustellen sein. Als Siliciumquelle könnte das bereits bei der Synthese von Nitrido- und Oxonitridosilicaten zumeist als Edukt eingesetzte Siliciumdiimid dienen.^[264-266]

Die formale partielle Substitution der Phosphoratome durch Aluminiumatome führt entsprechend zu Oxonitridoaluminophosphaten. Erste erfolgversprechende Versuche von *Römer* unter Einsatz von $\text{AlPO}(\text{NH}_2)_{6-x}\text{Cl}_x$ ($x < 3$) als Vorläuferverbindung zur Darstellung eines möglichen kristallinen Al-P-O-N-Festkörpers sollten fortgeführt werden.^[267] Unter Einsatz geeigneter Vorläuferverbindungen wäre auch die Herstellung von B-P-O-N- und C-P-O-N-Verbindungen denkbar.

Neue Wege zur Synthese derartiger Verbindungen könnten mit Hilfe von Mikrowellen eingeschlagen werden. Die Mikrowellensynthese ist generell schneller, energetisch effizienter und dabei schonender als herkömmliche Methoden unter Verwendung von Widerstandsöfen zur Wärmezuführung. Zur Herstellung von nitridischen Verbindungen wurde diese Synthesemethode bereits erfolgreich angewendet.^[268]

Wie Raman-Untersuchungen an verwandten Silicat-Gläsern zeigten, scheinen sich unter hohem Druck (24 GPa) Verbindungen bevorzugt zu bilden, die Dreieringe enthalten.^[269]

Hochkondensierte Phosphoroxidnitride und Oxonitridophosphate mit einem Verhältnis $P : (O,N) > 0,5$, deren einziger Vertreter bislang P_4ON_6 darstellt,^[270] könnten mittels Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese erzeugt werden. Diese Methode wurde schon erfolgreich zur Herstellung einiger hochkondensierter Nitridophosphate^[39,271] und zweier Modifikationen von PON im Quarz- bzw. Moganit-Typ eingesetzt.^[261,262,272,273] Als Edukte sollten sich Kombinationen aus PON (im Cristobalit-Typ),^[227] P_3N_5 (hergestellt nach *Lücke*)^[274] und dem(den) entsprechenden Metallazid(en) eignen.

Sauerstoffreichere Verbindungen mit einem Kondensationsgrad $P : (O,N) < 0,5$ wären durch Beimischung der erforderlichen Menge an P_4O_{10} zugänglich. Neben den bereits bekannten Oxonitridophosphaten mit diskreten Inselanionen^[275,276] bzw. cyclischen oder verzweigten Gruppenanionen^[277-283] könnten auf diese Weise auch solche mit Schicht- oder Kettenstrukturen dargestellt werden.

Die technische Anwendung von Oxonitridophosphaten hat bereits begonnen: Glasartiges Lithium-Oxonitridophosphat wird beispielsweise als Elektrolyt in CO_2 -Gassensoren und Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt.^[284,285] Eine entsprechende Anwendung wäre ebenfalls denkbar für die in der vorliegenden Arbeit charakterisierten Lithium-Oxonitridophosphat-Zeolithe.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Synthese, Struktur und Eigenschaften molekularionischer Imidophosphate und kondensierter Oxonitridophosphate untersucht. Dabei war der Fokus auf Verbindungen gerichtet, welche Dreieringstrukturmerkmale enthalten und eine mikroporöse Struktur aufweisen oder als Vorläuferverbindungen zur Synthese derartiger Verbindungen potentiell geeignet sind.

7.1 Darstellung und Charakterisierung von Trimetaphosphimaten und Trimetaphosphimatometallaten

In dieser Arbeit wurden zahlreiche neue Trimetaphosphimate und -phosphimatometallate synthetisiert und mittels Einkristall- bzw. Pulvermethoden strukturell charakterisiert. Im Rahmen dieser Experimente wurden auch Konformationsanalysen der Phosphimat-Ringe durchgeführt. Im einzelnen wurden die folgenden Verbindungen untersucht:

Trimetaphosphimate kombinierter ein- und zweiwertiger Kationen:



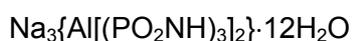
Trimetaphosphimatometallate(II):



Trimetaphosphimate kombinierter ein- und dreiwertiger Kationen:



Trimetaphosphimatometallate(III):



Trimetaphosphimate dreiwertiger Kationen:



7.1.1 NaBa(PO₂NH)₃

Feinkristallines NaBa(PO₂NH)₃ ließ sich durch Vereinigung wässriger Lösungen von Na₃(PO₂NH)₃·4H₂O und Ba(NO₃)₂ und Abfiltrieren des entstehenden Niederschlages darstellen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten in Speisegelatine mit der Doppeldiffusionstechnik im U-Rohr erzeugt werden. NaBa(PO₂NH)₃ ist im Kristall aus Na⁺, Ba²⁺ und (PO₂NH)₃³⁻ aufgebaut. Die Trimetaphosphimat-Anionen liegen in einer nahezu idealen Sesselkonformation vor und fungieren simultan als ein-, zwei- und dreizählige Liganden, was bislang noch nicht beobachtet wurde. Zur Koordination von Ba²⁺ tragen auch die N-Atome der Phosphimat-Ringe bei und führen zu einer Aufweitung der Koordinationssphäre.

7.1.2 KSr(PO₂NH)₃·4H₂O und NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O

Durch Vereinigung wässriger Lösungen von K₃(PO₂NH)₃ bzw. (NH₄)₃(PO₂NH)₃·H₂O und Sr(NO₃)₂ und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels wurden transparente farblose Kristalle von KSr(PO₂NH)₃·4H₂O bzw. NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O erhalten. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen sind isotyp. Sr²⁺, K⁺ bzw. NH₄⁺, (PO₂NH)₃³⁻ und H₂O-Moleküle werden über koordinative Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken zu Schichten verknüpft, die über weitere H-Brücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Die Phosphimat-Ionen nehmen eine fast ideale Sesselkonformation an. Analog zu NaBa(PO₂NH)₃ beteiligen sich die N-Atome der Phosphimat-Ringe an der Koordination der K⁺-Ionen und weiten deren Koordinationssphäre auf.

7.1.3 NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O, NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O und NaCa(PO₂NH)₃

Durch Variation der Kristallisationsbedingungen wurden jeweils unter Verwendung von Ca(NO₃)₂·4H₂O und Na₃(PO₂NH)₃·4H₂O als Edukte in wässriger Lösung drei verschiedene Natriumcalciumtrimetaphosphimate erhalten. Während NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O an Luft stabil ist, wandelt sich NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O nach kurzer Zeit in das wasserfreie NaCa(PO₂NH)₃ um. Die Kristallstruktur letzterer Verbindung ist die erste eines Trimetaphosphimates, welche auf der Basis von Pulverdaten gelöst wurde. Alle drei Verbindungen sind im Festkörper aus Na⁺, Ca²⁺ und (PO₂NH)₃³⁻ aufgebaut und enthalten die entsprechende Menge H₂O-Moleküle als Kristallwasser. Während in NaCa(PO₂NH)₃ ein dichtes ionisches Netzwerk vorliegt, führen die koordinativen Wechselwirkungen in NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O zur Bildung von Schichten, welche über Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhalten,

und in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zum Aufbau eines dreidimensionalen zeolithartigen Gerüsts, dessen große Kavitäten komplett mit Kristallwassermolekülen und Na^+ -Ionen gefüllt sind. Die Trimetaphosphimat-Ionen liegen im Tetrahydrat und in der wasserfreien Verbindung in einer nahezu idealen Sesselkonformation vor. Im Octahydrat kann die Konformation der Ringe als stark verzerrte Bootkonformation angesehen werden.

7.1.4 $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Zn

Durch Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ oder Zn und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels wurden transparente Kristalle von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ des entsprechenden Metalls erhalten. Die Kristallstrukturen der Verbindungen sind isomorph. Die Trimetaphosphimat-Ionen nehmen eine fast ideale Sesselkonformation an. Je zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen koordinieren als dreizählige Liganden ein Metall-Ion und bilden isolierte komplexe Anionen der Zusammensetzung $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$. Über Koordination zu Na^+ und dazwischen liegende H_2O -Moleküle werden diese Anionen zu Schichten verknüpft, welche über H-Brücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Bei der Mg-, Co-, und Ni-Verbindung wurde jeweils bei tiefen Temperaturen ein reversibler Phasenübergang zweiter Ordnung beobachtet, wobei sich die Symmetrie der Struktur von $C2/c$ nach $P2_1/n$ änderte.

7.1.5 $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels als kleine, transparente, hellblaue Kristalle auf nieren hellblauen Konglomeraten abgeschieden. In der Kristallstruktur liegen zwei kristallographisch verschiedene Trimetaphosphimat-Ringe vor. Beide nehmen verzerrte Sesselkonformationen an, denen ein erheblicher Anteil einer Bootkonformation bzw. etwa gleich große Anteile einer Boot- und einer Twistkonformation beigemischt sind. Je zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen koordinieren entweder ein oder zwei Cu^{2+} und bilden auf diese Weise ein- und zweikernige komplexe Anionen der Zusammensetzungen $\{\text{Cu}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$ und $\{\text{Cu}_2[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$. Diese Anionen formieren sich, unterstützt von schwachen $\text{Cu} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen, alternierend zu Strängen, die untereinander über die Koordination zu K^+ -Ionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Wie in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind an dieser Koordination auch Stickstoffatome beteiligt und weiten die Koordinationssphäre der K^+ -Ionen auf.

7.1.6 $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$

Beim Versuch, ein Rhodiumtrimetaphosphimat aus $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung herzustellen, wurde über diffusionskontrollierte Zugabe von Ethanol während der Kristallisation ein mit Rh dotiertes Natriumtrimetaphosphimat erhalten, dessen Kristallstruktur eine zentrosymmetrische Variante des bekannten, azentrisch kristallisierenden $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellt.^[45,188] Die Trimetaphosphimat-Ionen liegen in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ in einer leicht verzerrten Sesselkonformation vor und koordinieren die Na^+ - bzw. Rh^{3+} -Ionen als ein- und zweizählige Liganden. Jeweils zwei $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ionen werden über Wasserstoffbrücken zu Paaren verknüpft, die über die Koordination zu den Metall-Ionen und dazwischen liegende H_2O -Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind.

7.1.7 $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}$ und Fe

$\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ließ sich durch langsame Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Verdampfen des Lösungsmittels darstellen. $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde durch diffusionskontrollierte Zugabe von Ethanol zu einer vereinigten wässrigen Lösung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ unter Zusatz von NaNO_3 erhalten. Die Kristallstrukturen beider Verbindungen sind isotyp und analog zu den Phosphimatometallaten von Mg, Co, Ni und Zn aus komplexen Anionen der Zusammensetzung $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{3-}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$) aufgebaut. Die Trimetaphosphimat-Ionen liegen in einer fast idealen Sesselkonformation vor und fungieren als dreizählige Liganden des Metalls. Die komplexen Anionen sind über die Koordination zu Na^+ und dazwischen liegende H_2O -Moleküle zu Ketten verknüpft, welche über H-Brücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Die Verbindungen sind an Luft nur bedingt stabil und wandeln sich nach einiger Zeit in die wasserfreien Phosphimate um.

7.1.8 $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Feinkristallines $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Abfiltrieren des entstehenden Niederschlages synthetisiert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden in Speisegelatine mit der Doppeldiffusionstechnik im U-Rohr erzeugt. Die Trimetaphosphimat-Ringe nehmen im Festkörper eine Mischung aus Boot- und Twistkonformation an. Die Cr^{3+} -Ionen sind annähernd oktaedrisch von je sechs Kristallwassermolekülen umgeben. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ - und

Trimetaphosphimat-Ionen liegen ohne direkte Verknüpfung isoliert nebeneinander vor. Der Zusammenhalt dieser Bausteine erfolgt über ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken, in das ein weiteres Kristallwassermolekül eingebunden ist. Unter Zugrundelegung der Schwerpunkte der $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ -Ringe und der $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ -Ionen ergibt sich eine verzerrte Variante des CsCl-Strukturtyps.

7.1.9 $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$ und Ce

$\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Ln} = \text{Pr}$, Ce ließ sich durch Vereinigung wässriger Lösungen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Verdampfen des Lösungsmittels darstellen. Mittels diffusionskontrollierter Zugabe von Ethanol zur Eduktlösung konnte die Bildung eines bei der Kristallisation der Cer-Verbindung auftretenden Nebenproduktes zurückgedrängt werden. Die Kristallstrukturen der Verbindungen sind isotyp und konnten anhand von Beugungsexperimenten an Einkristallen (Pr) bzw. am Pulver (Ce) aufgeklärt werden. Die Trimetaphosphimat-Ionen nehmen eine nahezu ideale Twistkonformation an und verknüpfen als ein- und zweizählige Liganden die Lanthanid-Ionen zu Schichten. Über Koordination zu Kristallwassermolekülen und Wasserstoffbrückenbindungen werden diese Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden.

7.1.10 IR-spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Eine erste Identifizierung der synthetisierten Verbindungen gelang mittels IR-spektroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Analysen. Durch Vergleich der aufgenommenen IR-Spektren mit Spektren bereits bekannter Trimetaphosphimate konnten alle beobachteten Banden den entsprechenden Schwingungen zugeordnet werden. Mit Hilfe von EDX-Analysen konnten die Zusammensetzungen der Verbindungen nicht nur qualitativ, sondern zumeist auch semiquantitativ bestimmt und daraus die Atomverhältnisse abgeleitet werden. Diese Ergebnisse erleichterten die Lösung der Kristallstrukturen aus den Röntgendaten.

7.1.11 Thermogravimetrische und temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Über thermogravimetrische und temperaturabhängige pulverdiffraktometrische Analysen wurden die thermische Stabilität sowie die Eignung der dargestellten Trimetaphosphimate als potentielle Einkomponenten-Vorläuferverbindungen zur Synthese von Imidooxo- und Oxonitridophosphaten getestet. Bei vielen dieser Verbindungen wurden bei höheren

Temperaturen Phasenumwandlungen bzw. die erneute Bildung kristalliner Phasen nach vorübergehender Amorphisierung festgestellt oder Hinweise für Kondensationen erhalten.

7.2 Pyrolysen von Trimetaphosphimaten und -phosphimatometallaten

Zur Klärung der möglichen ex situ Reproduzierbarkeit der in den thermogravimetrischen und temperaturabhängigen pulverdiffraktometrischen Experimenten in situ gebildeten Phasen wurden Pyrolyse-Versuche in Glasampullen durchgeführt. Zumeist wurden lediglich amorphe, glasartige Produkte erhalten. In einem von sechs ausgewählten Reaktionssystemen gelang allerdings die Reproduktion eines in Hochtemperatur-Beugungsexperimenten beobachteten kristallinen Imidooxophosphates:

$\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ konnte durch Thermolyse von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in geschlossenen Kieselglasampullen bei 600 °C synthetisiert werden. Die Verbindung ist im Kristall aus Imidooxocyclotetraphosphat-Anionen aufgebaut, welche die Na^+ - und die Ni^{2+} -Ionen über Sauerstoffatome oktaedrisch koordinieren und zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die Anwesenheit der Imidogruppen in der Verbindung.

7.3 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$

Die Oxonitridophosphate $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $6 \leq x \leq 9$, $2 \leq y \leq 4$, $2 \leq z \leq 3$) wurden u. a. durch Reaktion von Li_2S , $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ und NH_4Cl bzw. NH_4Br in geschlossenen Ampullen bei 700 °C erhalten. Die Kristallstruktur wurde an Einkristallen von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ und Mischkristallen von $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}](\text{Cl}, \text{Br})_z$ mittels Röntgenbeugung und an Pulverproben der Cl-Verbindung mittels Röntgenbeugung, Neutronenbeugung, Elektronenbeugung und Festkörper-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Das anionische Netzwerk ist aus allseitig eckenverknüpften $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern unter Ausbildung von Dreieringen aufgebaut und enthält große Zwölferring-Kanäle, in denen sich die Lithium- und Halogenid-Ionen befinden. Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde über EDX- und Elementaranalysen bestimmt. IR-, Raman- und Festkörper-NMR-spektroskopische Eigenschaften sowie die chemische und thermische Stabilität wurden untersucht. Die in den Kanälen befindlichen Ionen konnten ausgetauscht werden. Impedanzspektroskopische Messungen zeigten eine Lithium-Ionen-Leitfähigkeit. Aufgrund der kanalartigen Struktur wurde $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ als Zeolith klassifiziert, der neue Gerüsttyp erhielt den Buchstaben-Code NPO (Oxonitridophosphate one).

8 Summary

In the present thesis the synthesis, crystal structure, and properties of molecular ionic imidophosphates and condensed oxonitridophosphates were investigated. The focus of attention were compounds which consist of 3-rings as building units and exhibit a microporous structure, or can probably be used as precursors for the synthesis of such compounds.

8.1 Preparation and characterization of trimetaphosphimates and trimetaphosphimato-metallates

In this thesis many new trimetaphosphimates and trimetaphosphimato-metallates were prepared and structurally characterized by single crystal and powder diffraction methods. In the scope of this investigation conformation analyses of the phosphimate rings were carried out as well. The following compounds were examined in detail:

Trimetaphosphimates of combined monovalent and divalent cations:



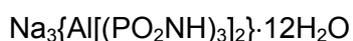
Trimetaphosphimato-metallates(II):



Trimetaphosphimates of combined monovalent and trivalent cations:



Trimetaphosphimato-metallates(III):



Trimetaphosphimates of trivalent cations:



8.1.1 NaBa(PO₂NH)₃

Micro-crystalline NaBa(PO₂NH)₃ was obtained by combining aqueous solutions of Na₃(PO₂NH)₃·4H₂O and Ba(NO₃)₂ and filtering off the forming precipitate. Suitable single crystals for X-ray crystal structure determination were produced by crystallization in gelatine gels in U-tubes. In the crystal, NaBa(PO₂NH)₃ is composed of Na⁺, Ba²⁺, and (PO₂NH)₃³⁻. The trimetaphosphimate anions were found to attain a nearly ideal chair conformation and act simultaneously as monodentate, bidentate, and tridentate ligands, which has not been observed so far. The nitrogen atoms of the phosphimate rings are also involved in the coordination sphere of the Ba²⁺ ions thus leading to an enlargement of the latter.

8.1.2 KSr(PO₂NH)₃·4H₂O and NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O

By combining aqueous solutions of K₃(PO₂NH)₃ or (NH₄)₃(PO₂NH)₃·H₂O, respectively, and Sr(NO₃)₂, with subsequent evaporation of the solvent, transparent colorless crystals of KSr(PO₂NH)₃·4H₂O and NH₄Sr(PO₂NH)₃·4H₂O were obtained. The crystal structures of both compounds are isotypic. In conjunction with additional hydrogen bonding the coordinative interactions between Sr²⁺, K⁺ resp. NH₄⁺, (PO₂NH)₃³⁻, and H₂O molecules lead to the formation of layers, which are linked together by additional hydrogen bonds forming a three-dimensional network. The phosphimate ions adopt an almost ideal chair conformation. Analogous to NaBa(PO₂NH)₃, the N-atoms of the phosphimate rings take part in the coordination of the K⁺ ions and enlarge their coordination sphere.

8.1.3 NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O, NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O, and NaCa(PO₂NH)₃

Using Ca(NO₃)₂·4H₂O and Na₃(PO₂NH)₃·4H₂O as starting compounds three different sodium calcium trimetaphosphimates were obtained by varying the conditions of crystallization in aqueous solution. Whereas NaCa(PO₂NH)₃·4H₂O remains stable in the air, NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O transforms into anhydrous NaCa(PO₂NH)₃ after a while. The crystal structure of the last compound is the first one of a trimetaphosphimate determined using powder diffraction data. In the solid, all three compounds are composed of Na⁺, Ca²⁺, and (PO₂NH)₃³⁻, and contain the respective amount of H₂O molecules as crystal water. While NaCa(PO₂NH)₃ comprises a dense ionic network, the coordinative interactions lead to the formation of layers sticking together by hydrogen bonds in NaCa(PO₂NH)₃·8H₂O, and to the formation of a three-dimensional zeolite-like framework

in $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The large cavities in the structure of the latter are entirely filled up with crystal water molecules and Na^+ ions. In the tetrahydrate and the anhydrous compound the trimetaphosphimate ions adopt a nearly ideal chair conformation. In the octahydrate the conformation of the rings can be considered as a highly distorted boot conformation.

8.1.4 $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Co, Ni, and Zn)

By combining aqueous solutions of $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M = Mg, Co, Ni, and Zn) and subsequent evaporation of the solvent, transparent crystals of $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with the respective metal were obtained. The crystal structures of the compounds are isomorphous. The trimetaphosphimate ions adopt an almost ideal chair conformation. Two $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ ions coordinate one metal ion as tridentate ligands constituting isolated complex anions of the composition $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$. By coordination to Na^+ ions and H_2O molecules both situated in between, these anions are connected to layers. The layers are linked together by hydrogen bonds forming a three-dimensional network. In case of the Mg, Co, and Ni compound, a reversible second order phase transition occurs at low temperature and the symmetry of the structure changes from $C2/c$ to $P2_1/n$.

8.1.5 $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precipitated as small, transparent, light blue crystals on drusy, light blue conglomerates from combined aqueous solutions of $\text{K}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ after evaporation of the solvent. Both crystallographically different trimetaphosphimate rings in the structure adopt distorted chair conformations. The first ring contains a significant fraction of a boot conformation. In the conformation of the other ring, a mixture made up from approximately equal parts of a boot and a twist conformation is contained. Two $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ ions coordinate either one or two Cu^{2+} , thus constituting mononuclear and binuclear complex anions of the compositions $\{\text{Cu}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{4-}$ and $\{\text{Cu}_2[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}^{2-}$, respectively. Assisted by weak $\text{Cu} \cdots \text{N}$ interactions, these anions are alternately arranged in strands which are linked together by coordination to K^+ ions forming a three-dimensional network. Due to the participation of nitrogen atoms in the coordination of the K^+ ions, their coordination sphere is enlarged as it is in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

8.1.6 $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$

The attempt to synthesize a rhodium trimetaphosphimate by diffusion controlled addition of ethanol to an aqueous solution of $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ during the crystallization led to a Rh doped sodium trimetaphosphimate. Its crystal structure represents a centro-symmetric version of the known $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystallizing without a center of inversion.^[45,188] The trimetaphosphimate ions in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Rh}$ adopt a slightly distorted chair conformation and coordinate the Na^+ resp. the Rh^{3+} ions as monodentate and bidentate ligands. Two $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ ions at a time arrange in pairs held together by hydrogen bonds. These pairs are linked up by coordination to the metal ions and the H_2O molecules located in between, thus forming a three-dimensional network.

8.1.7 $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = Al, Fe)

$\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ was attained by gradually combining aqueous solutions of $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and subsequent evaporation of the solvent. $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ was obtained by diffusion controlled addition of ethanol to a combined aqueous solution of $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ with addition of NaNO_3 . The crystal structures of both compounds are isotypic. Analogous to the phosphimato-metallates of Mg, Co, Ni, and Zn, they are built up from complex anions of the composition $\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}^{3-}$ (M = Al, Fe). The trimetaphosphimate ions adopt an almost ideal chair conformation and act as tridentate ligands of the metal. The complex anions are interconnected to chains by coordination to Na^+ and H_2O molecules located in between. These chains are linked up by hydrogen bonds forming a three-dimensional network. Both compounds are temporarily stable in air and transform into the respective anhydrous phosphimates after a while.

8.1.8 $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Micro-crystalline $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by combining aqueous solutions of $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and filtering off the forming precipitate. Suitable single crystals for a X-ray crystal structure determination were produced by crystallization in gelatine gels in U-tubes. In the solid, the trimetaphosphimate rings exhibit a composition of the boat and the twist conformation. Cr^{3+} is coordinated nearly octahedrally by six crystal water molecules. The $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ and the $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ ions are separately arranged without any direct interconnection. The cohesion of these units results from a

network of hydrogen bonds in which an additional crystal water molecule is embedded. From the basis of the centers of gravity, the arrangement of the $(\text{PO}_2\text{NH})_3^{3-}$ rings and the $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ions can be described as a distorted variant of the CsCl structure type.

8.1.9 $\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Ce)

$\text{Ln}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Ce) was attained by combining aqueous solutions of $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ resp. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and subsequent evaporation of the solvent. Diffusion controlled addition of ethanol to the starting solution successfully reduced the formation of a side product occurring during the crystallization of the cerium compound. The crystal structures of the compounds are isotypic. The structure elucidation was carried out on the basis of X-ray diffraction experiments using single crystals (Pr) and powder (Ce). The trimetaphosphimate ions exhibit a nearly ideal twist conformation. Acting as monodentate and bidentate ligands they interconnect the lanthanide ions to layers. By coordination to crystal water molecules and hydrogen bonding, these layers are linked up forming a three-dimensional network.

8.1.10 IR spectroscopic investigations and REM experiments

An initial identification of the as-synthesized compounds was managed by IR and REM experiments. All assignments of the observed signals to the respective vibrations were carried out from comparison of the recorded IR spectra with spectra of previously determined trimetaphosphimates. With the support of EDX analyses the compositions of the compounds could not only be determined qualitatively but also semi-quantitatively in most cases. As a result, the atomic ratios could be derived as well. These findings facilitated the X-ray crystal structure elucidations.

8.1.11 Thermogravimetric investigations and temperature dependent X-ray diffraction experiments

By conducting thermogravimetric investigations and temperature dependent X-ray diffraction studies, the thermal stability of the synthesized compounds as well as their potential use as single source precursors for the synthesis of imidooxophosphates and oxonitridophosphates were tested. At higher temperatures many of these compounds were found to undergo phase transitions, to generate crystalline phases after preliminary amorphization, or to give at least some evidence for condensation reactions.

8.2 Pyrolyses of trimetaphosphimates and trimetaphosphimato-metallates

In order to assess the possible ex situ reproduction of the in situ originated phases at the thermogravimetric and temperature dependent X-ray powder diffraction experiments, pyrolysis experiments in glass ampoules were carried out. In most cases, amorphous, glassy products were obtained. In one of six selected reaction systems, the reproduction of a crystalline imidooxophosphate, which was also observed in high temperature X-ray diffraction experiments, was successful:

$\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ was synthesized by thermolysis of $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in sealed silica glass ampoules at 600 °C. In the crystal, this compound is composed of imidooxocyclotetraphosphate anions which coordinate the Na^+ and Ni^{2+} ions octahedrally by oxygen atoms and connect them thus forming a three-dimensional network. IR spectroscopic investigations confirmed the presence of imido groups in the compound.

8.3 Synthesis and characterization of $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$

The oxonitridophosphates $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; 6 \leq x \leq 9, 2 \leq y \leq 4, 2 \leq z \leq 3$) were obtained e. g. by the reaction of Li_2S , $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$, and NH_4Cl resp. NH_4Br in sealed silica ampoules at 700 °C. The crystal structure was elucidated by means of X-ray diffraction of single crystals of $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ and of mixed single crystals of $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}](\text{Cl}, \text{Br})_z$, and of powder samples of the chloric compound via X-ray diffraction, neutron diffraction, electron diffraction and solid-state NMR spectroscopy. The anionic network is composed of all-side corner-sharing $\text{P}(\text{O},\text{N})_4$ -tetrahedra forming 3-rings, and contains large 12-ring channels. The lithium and the halide ions are located in these channels. The chemical composition of the samples was determined by EDX analysis and chemical elemental analysis. IR, Raman, and solid-state NMR spectroscopic properties as well as the chemical and thermal stability were investigated. The ions inside the channels could be substituted. Impedance spectroscopic measurements showed a lithium ion conductivity. Owing to the channel structure, $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ was classified as a zeolite, the new framework type was denoted by the letter code NPO (oxonitridophosphate one).

9 Anhang

9.1 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$

Unter einem Stereomikroskop wurde ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,09 \times 0,13 \times 0,20 \text{ mm}^3$ ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei RT. Die Rohdaten ließen sich im monoklinen Kristallsystem indizieren ($a = 1084,5(2)$, $b = 1025,0(2)$, $c = 796,24(16) \text{ pm}$, $\beta = 115,18(3)^\circ$). Die anschließende Integration führte zu einem Datensatz mit 3725 Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 1119 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 1026 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0259$). Aus den Auslöschungsbedingungen ergaben sich die möglichen Raumgruppen $C2$ (Nr. 5), Cm (Nr. 8) und $C2/m$ (Nr. 12). Nur die Verfeinerung in der Raumgruppe $C2/m$ führte zu sinnvollen Ergebnissen. Die Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von äquivalenten Reflexen numerisch unter Verwendung des Programms HABITUS^[96] durchgeführt.

Die Lagen der Ba- und der P-Atome wurden mit Hilfe der Patterson-Methode (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O-, N-, und Na-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung der Auslenkungsparameter (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0230$ für 1026 Reflexe $|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$ und $wR_2 = 0,0654$ für alle 1119 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 3.2-3, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.2-4, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.2-5 angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturverfeinerung ergab N–H-Abstände im Bereich 86 – 91 pm.

Tab. 3.2-4: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|---------------|------------|---------------|-----------------|
| Ba1 | 4i | 0,42981(2) | 0 | 0,69386(3) | 138(2) |
| Na1 | 4h | $\frac{1}{2}$ | -0,3242(2) | $\frac{1}{2}$ | 318(5) |
| P1 | 4i | 0,20233(12) | 0 | 0,91816(15) | 154(2) |
| P2 | 8j | 0,20883(8) | 0,14291(8) | 0,24357(11) | 158(2) |
| N1 | 8j | 0,1611(3) | 0,1281(3) | 0,0136(4) | 187(5) |
| N2 | 4i | 0,1660(4) | 0 | 0,3090(5) | 173(7) |
| O1 | 4i | 0,1151(4) | 0 | 0,7141(4) | 210(7) |
| O2 | 4i | 0,3533(3) | 0 | 0,9767(5) | 229(7) |
| O3 | 8j | 0,3618(2) | 0,1499(2) | 0,3416(3) | 210(5) |
| O4 | 8j | 0,1241(3) | 0,2456(3) | 0,2739(3) | 253(5) |
| H1 | 8j | 0,1072 | 0,1869 | 0,9426 | 220 |
| H2 | 4i | 0,0800 | 0 | 0,3007 | 210 |

Tab. 3.2-5: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ba1 | 159(2) | 145(2) | 120(2) | 0 | 70(2) | 0 |
| Na1 | 298(11) | 266(11) | 281(10) | 0 | 18(9) | 0 |
| P1 | 146(5) | 217(5) | 104(4) | 0 | 58(4) | 0 |
| P2 | 163(4) | 163(4) | 145(3) | -18(3) | 63(3) | 10(3) |
| N1 | 192(13) | 213(13) | 137(11) | 27(9) | 50(10) | 38(10) |
| N2 | 174(18) | 185(18) | 189(17) | 0 | 104(15) | 0 |
| O1 | 261(18) | 221(16) | 129(14) | 0 | 65(13) | 0 |
| O2 | 159(16) | 380(20) | 159(14) | 0 | 81(12) | 0 |
| O3 | 185(11) | 228(12) | 198(10) | -34(9) | 64(9) | -14(9) |
| O4 | 306(14) | 210(12) | 265(11) | -22(9) | 143(11) | 82(10) |

9.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Unter einem Stereomikroskop wurde jeweils ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,23 \times 0,14 \times 0,08 \text{ mm}^3$ ($\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bzw. $0,50 \times 0,32 \times 0,19 \text{ mm}^3$ ($\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei RT ($\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bzw. bei 200 K ($\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Die Rohdaten ließen sich im monoklinen Kristallsystem indizieren ($\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $a = 1087,2(2)$, $b = 1049,6(2)$, $c = 1191,2(2) \text{ pm}$, $\beta = 111,98(3)^\circ$; $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $a = 1088,4(2)$, $b = 1048,5(2)$, $c = 1196,9(2) \text{ pm}$, $\beta = 111,43(3)^\circ$). Die anschließende Integration führte zu Datensätzen mit 13057 ($\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bzw. 11029 ($\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 3732 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2844 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0410$) ($\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) bzw. 3475 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 3198 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0275$) ($\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), erhalten. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde jeweils semiempirisch auf der Basis von äquivalenten Reflexen unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der Sr- und P-Atome und bei $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auch der K-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O- und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0246$ für 2844 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0516$ für alle 3732 Reflexe ($\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und $R_1 = 0,0253$ für 3198 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0712$ für alle 3475 Reflexe ($\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tab. 3.2-11, verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope, äquivalente Auslenkungsparameter in Tab. 3.2-12 und Tab. 3.2-13, und anisotrope Auslenkungsparameter in Tab. 3.2-14 und 3.2-15 angegeben. Den Strukturdiskussionen wurden korrigierte H-Positionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Verfeinerungen ergaben N–H- und O–H-Abstände im Bereich 80 – 93 bzw. 76 – 97 pm.

Tab. 3.2-12: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|-------------|------------|-------------|----------|
| Sr1 | 4e | 0,20128(2) | 0,47615(2) | 0,04145(2) | 104(1) |
| K1 | 4e | -0,43836(6) | 0,13207(6) | -0,20295(6) | 277(2) |
| P1 | 4e | 0,22264(5) | 0,14460(5) | 0,15424(5) | 104(2) |
| P2 | 4e | -0,04689(5) | 0,22162(5) | 0,00240(5) | 97(2) |
| P3 | 4e | 0,14812(5) | 0,15964(5) | -0,10683(5) | 103(2) |
| N1 | 4e | 0,0582(2) | 0,1484(2) | 0,1268(2) | 122(4) |
| N2 | 4e | -0,0084(2) | 0,1620(2) | -0,1112(2) | 119(3) |
| N3 | 4e | 0,2332(2) | 0,0882(2) | 0,0255(2) | 115(3) |
| O1 | 4e | 0,2701(2) | 0,2794(2) | 0,1701(2) | 152(3) |
| O2 | 4e | 0,2861(2) | 0,0510(2) | 0,2528(2) | 160(3) |
| O3 | 4e | -0,0137(2) | 0,3616(2) | 0,0202(2) | 131(3) |
| O4 | 4e | -0,1871(2) | 0,1866(2) | -0,0183(2) | 155(3) |
| O5 | 4e | 0,2014(2) | 0,2930(2) | -0,1021(2) | 152(3) |
| O6 | 4e | 0,1519(2) | 0,0760(2) | -0,2073(2) | 173(3) |
| O7 | 4e | 0,2182(2) | 0,6213(2) | -0,1345(2) | 239(4) |
| O8 | 4e | 0,4405(2) | 0,5321(2) | 0,1095(2) | 358(5) |
| O9 | 4e | -0,5181(2) | 0,2416(2) | -0,0335(2) | 348(5) |
| O10 | 4e | -0,6164(3) | -0,0900(2) | -0,1668(2) | 555(7) |
| H1 | 4e | 0,0248 | 0,0799 | 0,1431 | 150 |
| H2 | 4e | -0,0613 | 0,1814 | -0,1767 | 140 |
| H3 | 4e | 0,2207 | 0,0090 | 0,0158 | 140 |
| H4 | 4e | 0,2258 | 0,6927 | -0,1101 | 290 |
| H5 | 4e | 0,2549 | 0,6219 | -0,1798 | 290 |
| H6 | 4e | 0,4571 | 0,5937 | 0,0795 | 430 |
| H7 | 4e | 0,5098 | 0,5182 | 0,1554 | 430 |
| H8 | 4e | -0,6078 | 0,2608 | -0,0406 | 420 |
| H9 | 4e | -0,4779 | 0,1914 | 0,0309 | 420 |
| H10 | 4e | -0,6443 | -0,1142 | -0,2366 | 670 |
| H11 | 4e | -0,6744 | -0,0406 | -0,1683 | 670 |

Tab. 3.2-13: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|-------------|------------|-------------|-----------------|
| Sr1 | 4e | 0,20137(2) | 0,47619(2) | 0,04515(2) | 71(1) |
| P1 | 4e | 0,22365(4) | 0,14440(5) | 0,15195(4) | 73(2) |
| P2 | 4e | -0,04556(4) | 0,22123(5) | 0,00206(4) | 68(2) |
| P3 | 4e | 0,14920(4) | 0,15965(5) | -0,10657(4) | 71(2) |
| N1 | 4e | 0,0598(2) | 0,1487(2) | 0,1254(2) | 87(3) |
| N2 | 4e | -0,0072(2) | 0,1604(2) | -0,1114(2) | 88(3) |
| N3 | 4e | 0,2336(2) | 0,0872(2) | 0,0238(2) | 87(3) |
| N4 | 4e | 0,4513(2) | -0,1343(2) | 0,2007(2) | 230(4) |
| O1 | 4e | 0,2730(2) | 0,2787(2) | 0,1686(2) | 108(3) |
| O2 | 4e | 0,2846(2) | 0,0498(2) | 0,2493(2) | 122(3) |
| O3 | 4e | -0,0140(2) | 0,3614(2) | 0,0172(2) | 95(2) |
| O4 | 4e | -0,1841(2) | 0,1855(2) | -0,0154(2) | 123(3) |
| O5 | 4e | 0,2019(2) | 0,2936(2) | -0,1000(2) | 111(3) |
| O6 | 4e | 0,1533(2) | 0,0773(2) | -0,2076(2) | 124(3) |
| O7 | 4e | 0,2275(2) | 0,6183(2) | -0,1258(2) | 155(3) |
| O8 | 4e | 0,4409(2) | 0,5347(2) | 0,1137(2) | 248(4) |
| O9 | 4e | -0,5139(2) | 0,2498(2) | -0,0150(2) | 259(4) |
| O10 | 4e | -0,6297(2) | -0,0970(2) | -0,1734(2) | 396(5) |
| H1 | 4e | 0,0268 | 0,0775 | 0,1376 | 100 |
| H2 | 4e | -0,0689 | 0,1708 | -0,1800 | 110 |
| H3 | 4e | 0,2263 | 0,0014 | 0,0221 | 100 |
| H4 | 4e | 0,2389 | 0,6888 | -0,1000 | 190 |
| H5 | 4e | 0,2703 | 0,6139 | -0,1678 | 190 |
| H6 | 4e | 0,4668 | 0,5910 | 0,0793 | 300 |
| H7 | 4e | 0,5083 | 0,5051 | 0,1628 | 300 |
| H8 | 4e | -0,5904 | 0,2567 | -0,0290 | 310 |
| H9 | 4e | -0,4862 | 0,2006 | 0,0464 | 310 |
| H10 | 4e | -0,6683 | -0,1327 | -0,2516 | 480 |
| H11 | 4e | -0,6903 | -0,0470 | -0,1792 | 480 |
| H12 | 4e | 0,4541 | -0,1579 | 0,1330 | 280 |
| H13 | 4e | 0,4368 | -0,2104 | 0,2345 | 280 |
| H14 | 4e | 0,3926 | -0,0784 | 0,1970 | 280 |
| H15 | 4e | 0,5347 | -0,1153 | 0,2514 | 280 |

Tab. 3.2-14: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sr1 | 110(1) | 89(1) | 110(2) | 0(1) | 38(1) | -1(1) |
| K1 | 243(3) | 339(3) | 229(3) | 2(2) | 64(2) | 77(2) |
| P1 | 125(2) | 84(2) | 78(3) | 13(2) | 10(2) | 7(2) |
| P2 | 91(2) | 86(2) | 112(3) | -2(2) | 36(2) | 1(2) |
| P3 | 114(2) | 107(2) | 87(3) | -13(2) | 37(2) | -4(2) |
| N1 | 138(8) | 110(8) | 126(10) | 27(7) | 58(7) | -3(6) |
| N2 | 103(8) | 142(8) | 81(9) | 3(7) | 0(7) | 20(6) |
| N3 | 140(8) | 88(8) | 107(10) | -10(7) | 33(7) | 15(6) |
| O1 | 167(7) | 114(7) | 114(8) | 3(6) | -16(6) | -12(6) |
| O2 | 204(8) | 138(7) | 112(8) | 49(6) | 29(6) | 46(6) |
| O3 | 107(7) | 97(7) | 173(9) | 5(6) | 35(6) | 7(5) |
| O4 | 114(7) | 151(7) | 204(10) | -26(6) | 64(6) | -17(6) |
| O5 | 197(8) | 129(7) | 146(9) | -10(6) | 81(6) | -38(6) |
| O6 | 189(8) | 203(8) | 136(9) | -40(6) | 70(7) | 13(6) |
| O7 | 338(10) | 206(8) | 249(11) | -18(7) | 199(8) | -19(7) |
| O8 | 139(8) | 502(12) | 377(13) | 201(10) | 33(8) | -41(8) |
| O9 | 262(10) | 380(11) | 440(14) | 35(10) | 172(9) | -6(8) |
| O10 | 715(17) | 556(15) | 284(14) | -71(11) | 61(12) | 340(13) |

Tab. 3.2-15: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Sr1 | 66(1) | 79(2) | 69(1) | -1(1) | 24(1) | -2(1) |
| P1 | 78(2) | 81(2) | 45(2) | 8(2) | 6(2) | 1(2) |
| P2 | 58(2) | 77(3) | 71(2) | -2(2) | 25(2) | -2(2) |
| P3 | 75(2) | 90(3) | 53(2) | -10(2) | 29(2) | -3(2) |
| N1 | 90(6) | 102(8) | 69(6) | 24(5) | 30(5) | -1(5) |
| N2 | 71(6) | 122(8) | 59(6) | -3(5) | 8(5) | 6(5) |
| N3 | 85(6) | 92(8) | 78(6) | -1(5) | 22(5) | 13(5) |
| N4 | 192(9) | 320(13) | 175(8) | -5(7) | 62(7) | 42(7) |
| O1 | 118(6) | 90(7) | 87(5) | -5(4) | 5(5) | -15(4) |
| O2 | 138(6) | 124(8) | 86(6) | 43(5) | 19(5) | 25(5) |
| O3 | 71(5) | 81(7) | 129(6) | -2(5) | 34(4) | -4(4) |
| O4 | 79(5) | 135(8) | 162(6) | -16(5) | 53(5) | -15(4) |
| O5 | 142(6) | 106(8) | 97(6) | 0(5) | 57(5) | -28(5) |
| O6 | 138(6) | 158(8) | 84(5) | -41(5) | 53(5) | -3(5) |
| O7 | 181(7) | 179(9) | 148(6) | -9(5) | 112(5) | -19(5) |
| O8 | 96(7) | 369(11) | 249(8) | 144(7) | 29(6) | -5(6) |
| O9 | 190(7) | 312(11) | 324(9) | -18(7) | 153(7) | -44(6) |
| O10 | 473(12) | 450(14) | 194(8) | -70(8) | 37(8) | 245(10) |

9.3 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

An einem Stereomikroskop wurde unter Mutterlauge ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,49 \times 0,21 \times 0,15 \text{ mm}^3$ ausgewählt und in eine mit Mutterlauge gefüllte Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei 200 K. Die Rohdaten konnten im monoklinen Kristallsystem indiziert werden ($a = 781,38(16)$, $b = 680,26(14)$, $c = 2969,3(6)$ pm, $\beta = 92,18(3)^\circ$). Die anschließende Integration führte zu einem Datensatz mit 10812 Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 3383 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 3098 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0346$). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch auf der Basis von äquivalenten Reflexen unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt. Die Lagen der Ca- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O-, N-, und Na-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffe erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0316$ für 3098 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0859$ für alle 3383 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tab. 3.2-22, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.2-23, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.2-25 angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Verfeinerung ergab N–H- und O–H-Abstände im Bereich 82 – 85 bzw. 80 – 99 pm.

Tab. 3.2-23: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|--------------|-------------|--------------|----------|
| Ca1 | 4e | 0,11222(4) | 0,12520(6) | 0,259591(12) | 81(2) |
| Na1 | 4e | 0,07988(11) | 0,60208(15) | 0,05558(3) | 211(2) |
| P1 | 4e | -0,19891(5) | 0,12399(7) | 0,194359(15) | 64(2) |
| P2 | 4e | 0,41143(5) | 0,08037(8) | 0,186564(15) | 80(2) |
| P3 | 4e | -0,38638(6) | 0,18941(8) | 0,109187(15) | 91(2) |
| N1 | 4e | 0,59949(19) | 0,1536(3) | 0,20923(5) | 92(3) |
| H1 | 4e | 0,5824 | 0,2302 | 0,2312 | 110 |
| N2 | 4e | 0,44458(19) | 0,0742(3) | 0,13100(5) | 116(3) |
| H2 | 4e | 0,4212 | -0,0377 | 0,1204 | 140 |
| N3 | 4e | -0,21368(19) | 0,0991(3) | 0,13829(5) | 98(3) |
| H3 | 4e | -0,1886 | -0,0124 | 0,1299 | 120 |
| O1 | 4e | -0,10822(16) | -0,0552(2) | 0,21296(4) | 107(3) |
| O2 | 4e | -0,10542(16) | 0,3066(2) | 0,21000(4) | 95(3) |
| O3 | 4e | 0,36536(18) | -0,1238(2) | 0,20144(5) | 147(3) |
| O4 | 4e | 0,28024(16) | 0,2315(2) | 0,19824(5) | 137(3) |
| O5 | 4e | -0,37384(18) | 0,1299(2) | 0,06084(5) | 159(3) |
| O6 | 4e | -0,39697(18) | 0,4039(2) | 0,11996(5) | 147(3) |
| O7 | 4e | -0,18426(19) | 0,4621(3) | 0,01745(5) | 220(3) |
| H4 | 4e | -0,2574 | 0,5550 | 0,0182 | 260 |
| H5 | 4e | -0,2302 | 0,3627 | 0,0275 | 260 |
| O8 | 4e | -0,6328(2) | 0,6796(3) | 0,08633(5) | 233(3) |
| H6 | 4e | -0,5690 | 0,5951 | 0,1011 | 280 |
| H7 | 4e | -0,5913 | 0,7072 | 0,0630 | 280 |
| O9 | 4e | 0,37387(18) | 0,1131(2) | 0,30098(5) | 168(3) |
| H8 | 4e | 0,3925 | 0,0273 | 0,3224 | 200 |
| H9 | 4e | 0,4481 | 0,1976 | 0,3026 | 200 |
| O10 | 4e | -0,11735(17) | 0,1082(2) | 0,31342(5) | 133(3) |
| H10 | 4e | -0,1955 | 0,1970 | 0,3111 | 160 |
| H11 | 4e | -0,1719 | 0,0046 | 0,3119 | 160 |
| O11 | 4e | 0,11142(19) | 0,1896(3) | 0,38640(5) | 208(3) |
| H12 | 4e | 0,1899 | 0,1017 | 0,3851 | 250 |
| H13 | 4e | 0,0439 | 0,1655 | 0,3645 | 250 |
| O12 | 4e | -0,4110(2) | 0,7758(3) | 0,01389(6) | 328(4) |
| H14 | 4e | -0,4716 | 0,7950 | -0,0107 | 390 |
| H15 | 4e | -0,3822 | 0,8891 | 0,0283 | 390 |
| O13 | 4e | 0,1051(2) | 0,2812(3) | 0,09541(6) | 289(4) |
| H16 | 4e | 0,1925 | 0,2499 | 0,1137 | 350 |
| H17 | 4e | 0,0099 | 0,2379 | 0,1110 | 350 |
| O14 | 4e | 0,1153(4) | 0,9462(4) | 0,03566(8) | 586(7) |
| H18 | 4e | 0,0538 | 0,9585 | 0,0107 | 700 |
| H19 | 4e | 0,1174 | 0,0518 | 0,0585 | 700 |

Tab. 3.2-25: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ca1 | 65(2) | 69(2) | 109(2) | 7(2) | -14(2) | -5(2) |
| Na1 | 208(4) | 249(6) | 176(4) | -10(3) | 18(3) | 7(3) |
| P1 | 46(2) | 65(3) | 81(2) | 2(2) | -6(2) | -2(2) |
| P2 | 45(2) | 97(3) | 99(2) | 8(2) | 1(2) | -6(2) |
| P3 | 90(2) | 112(3) | 70(2) | 5(2) | -8(2) | -10(2) |
| N1 | 66(7) | 117(9) | 93(7) | -28(6) | 10(5) | -9(6) |
| N2 | 88(7) | 146(9) | 112(7) | -22(6) | -4(5) | -36(6) |
| N3 | 89(7) | 106(9) | 97(7) | -20(6) | 7(5) | 18(6) |
| O1 | 110(6) | 77(7) | 133(6) | 17(5) | -21(5) | 14(5) |
| O2 | 74(6) | 77(7) | 132(6) | -11(5) | -7(4) | -9(5) |
| O3 | 123(6) | 139(8) | 178(7) | 40(5) | -21(5) | -54(5) |
| O4 | 84(6) | 157(8) | 170(7) | 17(5) | 18(5) | 41(5) |
| O5 | 180(7) | 221(9) | 77(6) | -17(5) | -5(5) | -27(6) |
| O6 | 185(7) | 107(8) | 148(7) | 12(5) | -16(5) | 0(5) |
| O7 | 201(7) | 247(10) | 215(7) | 2(6) | 51(6) | -12(6) |
| O8 | 234(8) | 248(10) | 215(8) | 35(6) | -28(6) | 26(6) |
| O9 | 139(7) | 149(9) | 211(7) | 67(6) | -65(5) | -45(5) |
| O10 | 104(6) | 94(8) | 202(7) | 3(5) | 17(5) | 19(5) |
| O11 | 196(7) | 235(10) | 193(7) | 26(6) | 3(6) | -9(6) |
| O12 | 396(10) | 306(12) | 270(9) | -84(7) | -135(7) | 108(8) |
| O13 | 201(8) | 316(11) | 345(9) | 79(8) | -50(7) | 11(7) |
| O14 | 881(19) | 430(16) | 433(13) | 44(11) | -148(12) | 17(13) |

9.4 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Unter einem Stereomikroskop wurde ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,25 \times 0,17 \times 0,08 \text{ mm}^3$ ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei 100 bzw. 293 K. Die Rohdaten konnten jeweils im trigonalen Kristallsystem indiziert werden ($a = 1786,3(3)$, $c = 2054,8(4) \text{ pm}$ (100 K); $a = 1804,3(3)$, $c = 2053,3(4) \text{ pm}$ (293 K)). Die anschließende Integration führte zu Datensätzen mit 8828 (100 K) bzw. 13847 (293 K) Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $\bar{3}$ wurden 2887 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2331 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0367$) (T = 100 K) bzw. 2958 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2273 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0349$) (T = 293 K), erhalten. Aus den Auslöschungsbedingungen ergaben sich die möglichen Raumgruppen $R3$ (Nr. 146) und $R\bar{3}$ (Nr. 148). Nur die Verfeinerungen in der zentrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ führten zu sinnvollen Ergebnissen. Die Absorptionskorrektur wurde bei beiden Datensätzen semiempirisch auf der Basis von äquivalenten Reflexen unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der Ca- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten die O- und N-Atome des Trimetaphosphimat-Ringes und das Na-Atom, welches die dreidimensionale Verknüpfung der Phosphimat-Ringe in der Struktur übernimmt, durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden (Atom Na1 auf spezieller Lage, $\frac{1}{6}$ der Zähligkeit der allgemeinen Lage). Außerdem wurde die Sauerstoffposition desjenigen Kristallwassermoleküles gefunden, welches die Ca-Umgebung vervollständigt (O7). Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich die an Stickstoff gebundenen H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Bis auf O10 und Na10, deren Positionen unterbesetzt wurden, konnten keine der noch fehlenden Na- und O-Atome eindeutig lokalisiert werden. In der Differenz-Fourier-Synthese wurden weitere zehn Maxima gefunden. Deren Intensität und die Abstände zwischen ihren Positionen und zu den bereits verfeinerten Strukturfragmenten ließen aber aus strukturchemischer Sicht nur ein Fehlordnungsmo-
dell sinnvoll erscheinen. Basierend auf der Summenformel, bekannt durch die Ergebnisse aus der Thermogravimetrie und der Mikrosondenanalyse, wurden die erwähnten zehn Positionen jeweils anteilig mit Na- und O-Atome mischbesetzt. Die

Besetzungsanteile wurden anschließend für alle Positionen unabhängig voneinander, einschließlich derjenigen von O10 und Na10, simultan verfeinert, wobei die Gesamtanzahl von drei O- und $\frac{5}{6}$ Na-Atomen (bezogen auf die Summenformel) durch restraints fixiert wurde. Um Konvergenz zu erreichen, wurde ein Dämpfungsfaktor in Höhe von 1000 eingerichtet und die abschließende Verfeinerung mit ebenso vielen Zyklen gerechnet. Auf diese Weise konnten beide Datensätze analog verfeinert werden. Es wurden keine Unterschiede im Fehlordnungsverhalten, wie etwa eine Ausordnung des Kristallwassers bei tiefer Temperatur, beobachtet. Die endgültigen Verfeinerungen gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergaben $R_1 = 0,0481$ für 2331 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1191$ für alle 2887 Reflexe (T = 100 K) bzw. $R_1 = 0,0383$ für 2273 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1187$ für alle 2958 Reflexe (T = 293 K). Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in Tab. 3.2-22 (100 K) und in Tab. 3.2-27 (293 K), die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.2-24 (100 K), und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.2-26 (100 K) angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturverfeinerung ergab N–H-Abstände im Bereich 86 – 88 pm.

Tab. 3.2-24: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 100 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff- Position | x | y | z | U_{eq} | SOF |
|------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-----------|------------|
| Ca1 | 18f | 0,91881(3) | 0,29081(3) | 0,16763(3) | 120(2) | 1 |
| Na1 | 3a | 0 | 0 | 0 | 53(4) | 1 |
| P1 | 18f | 0,11169(3) | 0,28528(4) | 0,13261(3) | 103(2) | 1 |
| P2 | 18f | 0,02521(3) | 0,29993(4) | 0,01744(3) | 99(2) | 1 |
| P3 | 18f | 0,95044(3) | 0,13519(3) | 0,08871(3) | 74(2) | 1 |
| N1 | 18f | 0,11866(12) | 0,32752(12) | 0,05764(11) | 117(4) | 1 |
| H1 | 18f | 0,1493 | 0,3182 | 0,0287 | 140 | 1 |
| N2 | 18f | 0,96675(11) | 0,19026(12) | 0,01819(10) | 89(4) | 1 |
| H2 | 18f | 0,9882 | 0,1716 | -0,0124 | 110 | 1 |
| N3 | 18f | 0,04738(11) | 0,17689(12) | 0,12538(10) | 105(4) | 1 |
| H3 | 18f | 0,0747 | 0,1507 | 0,1137 | 130 | 1 |
| O1 | 18f | 0,06500(10) | 0,31777(11) | 0,17467(9) | 154(4) | 1 |
| O2 | 18f | 0,97016(11) | 0,43718(11) | 0,18036(10) | 193(4) | 1 |
| O3 | 18f | 0,97661(10) | 0,33248(10) | 0,05728(9) | 142(4) | 1 |
| O4 | 18f | 0,94695(11) | 0,28554(11) | 0,28136(9) | 169(4) | 1 |
| O5 | 18f | 0,89195(9) | 0,15313(10) | 0,13096(9) | 115(4) | 1 |
| O6 | 18f | 0,92041(9) | 0,04285(10) | 0,07097(9) | 103(4) | 1 |
| O7 | 18f | 0,81075(14) | 0,31549(15) | 0,10294(13) | 377(6) | 1 |
| O10 | 18f | 0,65841(17) | 0,17124(18) | 0,05200(16) | 433(8) | 0,907(2) |
| Na10 | 18f | 0,9266(2) | 0,4265(2) | 0,0382(2) | 407(10) | 0,3206(11) |
| O11 | | | | | | 0,3377(1) |
| Na11 | 18f | 0,183(2) | 0,520(2) | 0,200(2) | 3650(190) | 0,0770(1) |
| O12 | | | | | | 0,1394(1) |
| Na12 | 18f | 0,1396(7) | 0,4521(7) | 0,2710(7) | 240(30) | 0,0148(1) |
| O13 | | | | | | 0,2945(2) |
| Na13 | 18f | 0,9525(8) | 0,4401(8) | -0,0294(7) | 1300(40) | 0,1111(2) |
| O14 | | | | | | 0,3157(3) |
| Na14 | 18f | 0,7127(7) | 0,2479(8) | -0,0719(7) | 1340(40) | 0,1175(3) |
| O15 | | | | | | 0,1702(4) |
| Na15 | 18f | 0,1056(4) | 0,4699(5) | 0,1235(4) | 192(15) | 0,0465(4) |
| O16 | | | | | | 0,1269(6) |
| Na16 | 18f | 0,9608(7) | 0,5095(8) | -0,0697(7) | 230(30) | 0,0191(6) |
| O17 | | | | | | 0,1299(8) |
| Na17 | 18f | 0,1100(6) | 0,4371(6) | 0,2336(5) | 260(20) | 0,0429(7) |
| O18 | | | | | | 0,2841(11) |
| Na18 | 18f | 0,1692(9) | 0,5132(9) | 0,0964(9) | 1370(50) | 0,0837(10) |
| O19 | | | | | | 0,2592(15) |
| O20 | 6c | 0,6667 | 0,3333 | 0,1348(18) | 230(70) | 0,105(5) |

Tab. 3.2-26: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 100 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ca1 | 132(2) | 87(2) | 128(2) | -23(2) | 47(2) | 46(2) |
| Na1 | 52(5) | 52(5) | 53(10) | 0 | 0 | 26(3) |
| P1 | 85(2) | 135(2) | 104(3) | -50(2) | -36(2) | 65(2) |
| P2 | 125(2) | 98(2) | 88(3) | 0(2) | -1(2) | 66(2) |
| P3 | 73(2) | 81(2) | 77(3) | -12(2) | 2(2) | 44(2) |
| N1 | 96(7) | 124(7) | 126(10) | -17(7) | 6(7) | 52(6) |
| N2 | 115(7) | 101(7) | 69(9) | -21(7) | -9(7) | 68(6) |
| N3 | 106(7) | 124(7) | 108(10) | -37(7) | -13(7) | 75(6) |
| O1 | 162(6) | 189(7) | 130(9) | -76(6) | -33(7) | 102(5) |
| O2 | 233(7) | 137(7) | 254(10) | -6(7) | 86(7) | 126(5) |
| O3 | 173(6) | 148(6) | 159(9) | -14(6) | -23(7) | 120(5) |
| O4 | 199(6) | 262(7) | 97(9) | -22(7) | 15(7) | 154(6) |
| O5 | 96(6) | 114(6) | 143(8) | -21(6) | 18(6) | 58(5) |
| O6 | 104(6) | 87(6) | 128(9) | -16(6) | 5(6) | 55(5) |
| O7 | 319(9) | 439(11) | 399(14) | 82(10) | -34(10) | 209(8) |
| O10 | 406(12) | 454(13) | 469(18) | 80(12) | 11(12) | 237(10) |
| Na10 | 533(16) | 445(16) | 480(30) | 251(16) | 271(18) | 424(12) |

Tab. 3.2-27: Kristallographische Daten von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$. Der zugrundeliegende Datensatz wurde zur Simulation des Pulverdiffraktogramms verwendet, welches dem gemessenen Pulverdiffraktogramm in Abb. 3.2-24 gegenübergestellt ist.

| | | |
|--|--|----------------|
| Formel | $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | |
| Molmasse / g mol^{-1} | 369,10 | |
| Kristallsystem | trigonal | |
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ (Nr. 148) | |
| Gitterparameter / $\text{pm}, ^\circ$ | $a = 1804,3(3)$ | $\alpha = 90$ |
| | $b = 1804,3(3)$ | $\beta = 90$ |
| | $c = 2053,3(4)$ | $\gamma = 120$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 5788,6(17) | |
| Formeleinheiten / Zelle | 18 | |
| röntgenographische Dichte / g cm^{-3} | 1,906 | |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 9,41 | |
| F (000) | 3384 | |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,25 \times 0,17 \times 0,08$ | |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 293(2) | |
| Messbereich / $^\circ$ | $2,79 \leq \theta \leq 27,47$ | |
| h, k, l | $-23 \leq h \leq 23, -23 \leq k \leq 23, -26 \leq l \leq 23$; alle Oktanten | |
| Anzahl gemessener Reflexe | 13847 | |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 2958 ($R_{\text{int}} = 0,0349$) | |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 2273 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation, Absorption | |
| Absorptionskorrektur | Semiempirisch (multiscan) mit XPREP ^[93] | |
| max. / min. Transmission | 0,9435 / 0,8473 | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 205 | |
| GOF | 0,980 | |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0383$ $wR_2 = 0,1119$ | |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0547$ $wR_2 = 0,1187$ | |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0873 P)^2$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 1,871 / -0,422 | |

9.5 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$

Eine röntgenographisch phasenreine und an Luft getrocknete Pulverprobe wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer bei RT unter Einsatz von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung gemessen. Das Pulverdiffraktogramm ließ sich im kubischen Kristallsystem indizieren ($a = 933,73(3)$ pm). Aus den Reflexionsbedingungen ergaben sich die möglichen Raumgruppen $P2_13$ (Nr. 198) und $P4_232$ (Nr. 208). Nach automatischer Profilanpassung und Extraktion der integralen Intensitäten wurde in beiden Raumgruppen eine Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms EXPO^[116] versucht. Eine sinnvolle Lösung gelang in der Raumgruppe $P2_13$. Dieses Strukturmodell, das bereits alle Atompositionen außer derjenigen der Wasserstoffe enthielt, wurde einer Rietveld-Verfeinerung^[118] unterzogen, welche nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|^2$ mit dem Programm GSAS^[117] durchgeführt wurde. Im Rahmen der Rietveld-Anpassung wurden zunächst Skalierungsfaktor, Gitterparameter und Nullpunktverschiebung zur Verfeinerung freigegeben und der Untergrund mit einer Chebychev-Funktion der ersten Art angepasst. Auf der Basis des noch ungenauen Strukturmodells wurde anschließend eine manuelle Profilanpassung vorgenommen. Dabei wurden eine Pseudo-Voigt-Funktion mit Asymmetriekorrektur^[120,121] verwendet und die Profilparameter erst alle einzeln, dann in Gruppen zusammengefasst verfeinert. Schließlich wurden nacheinander Atomparameter und Temperaturfaktoren, letztere ausschließlich isotrop, verfeinert. Die H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Die Unterscheidung der O- und der N-Atome wurde nach ihrer gewöhnlichen Anordnung im Trimetaphosphimat-Ring getroffen. Die abschließende Verfeinerung ergab $R_p = 0,0444$, $wR_p = 0,0577$, $R_{|F|^2} = 0,07809$ und $\chi^2_{\text{red}} = 1,382$ bei 208 beobachteten Reflexen und 9999 Datenpunkten. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. 3.2-28 wiedergegeben, die verfeinerten Atomkoordinaten mit den isotropen Auslenkungsparametern in Tab. 3.2-29.

Tab. 3.2-29: Verfeinerte Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} (in pm^2) von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ bei $T = 293$ K (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des isotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| Ca1 | 4a | 0,1713(2) | 0,1713(2) | 0,1713(2) | 373(10) |
| Na1 | 4a | 0,8821(4) | 0,3821(4) | 0,1180(4) | 550(21) |
| P1 | 12b | 0,5673(3) | 0,2144(3) | 0,1775(3) | 401(8) |
| N1 | 12b | 0,5560(5) | 0,2928(6) | 0,3401(5) | 247(19) |
| O1 | 12b | 0,6471(4) | 0,3084(5) | 0,0775(4) | 294(14) |
| O2 | 12b | 0,4192(4) | 0,1727(5) | 0,1396(4) | 250(15) |

9.6 IR-spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

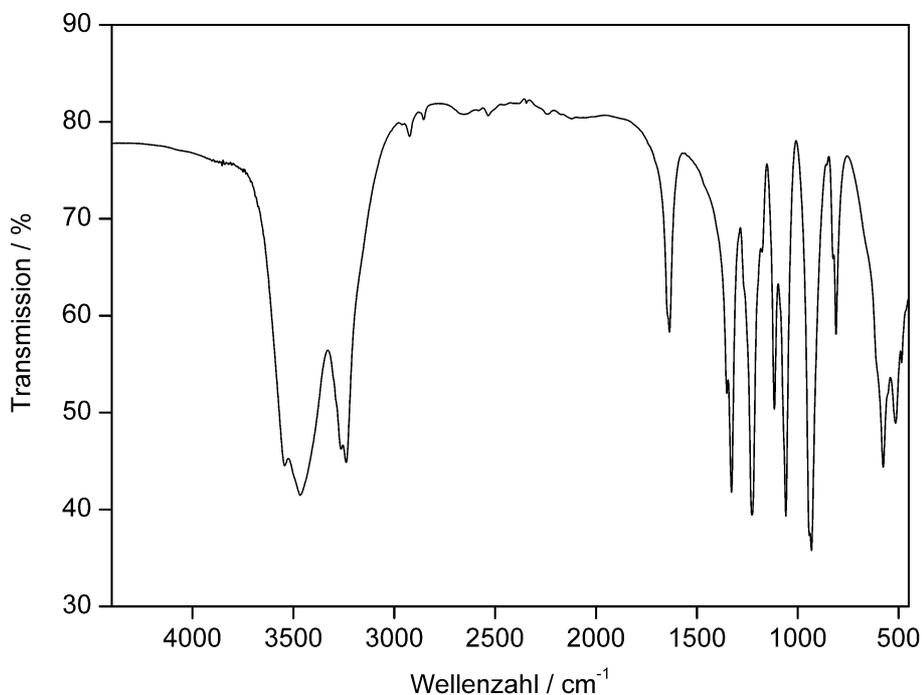


Abb. 3.2-37: FT-IR-Spektrum von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.2-34: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|--|--------------------------------|--|--|
| 3544 vs, b | $\nu \text{ H}_2\text{O}$ | 1177 m, sh | $\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ |
| 3467 vs, b | $\nu \text{ H}_2\text{O}$ | 1116 s | $\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ |
| 3264 vs | $\nu \text{ NH}$ | 1059 vs | $\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ |
| 3238 vs | $\nu \text{ NH}$ | 942 vs | $\nu_{\text{as}} \text{ PN}$ |
| 2924 w | comb | 932 vs | $\nu_{\text{as}} \text{ PN}$ |
| 2854 w | comb | 856 w, sh | $\nu \text{ PN}$ |
| 2654 w, b | $2\delta \text{ NH}$ | 824 m, sh | $\nu_{\text{s}} \text{ PN}$ |
| 2534 w | comb | 810 m | $\nu_{\text{s}} \text{ PN}$ |
| 1636 m | $\delta \text{ H}_2\text{O}$ | 577 vs | $\delta \text{ PO}_2$ |
| 1352 s | $\delta \text{ NH}$ | 554 s, sh | $\delta \text{ PO}_2$ |
| 1328 vs | $\delta \text{ NH}$ | 515 s | $\gamma \text{ PN}$ |
| 1227 vs | $\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ | 485 m, sh | $\gamma \text{ PN}, \delta \text{ PN}$ |

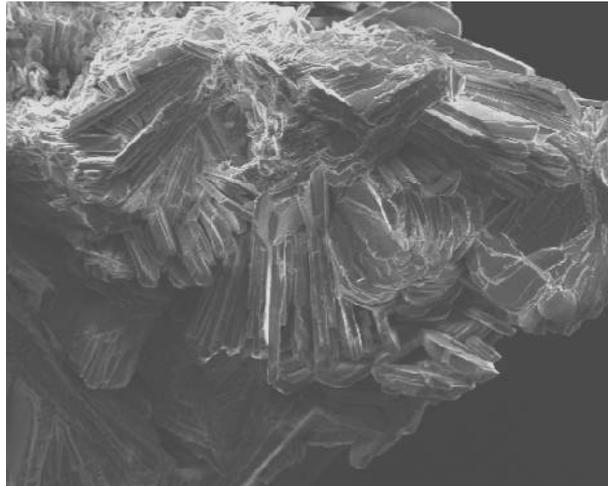


Abb. 3.2-39: REM-Aufnahme der verwachsenen Kristall-Agglomerate von $\text{NaCa}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

9.7 IR-spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungsergebnisse von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

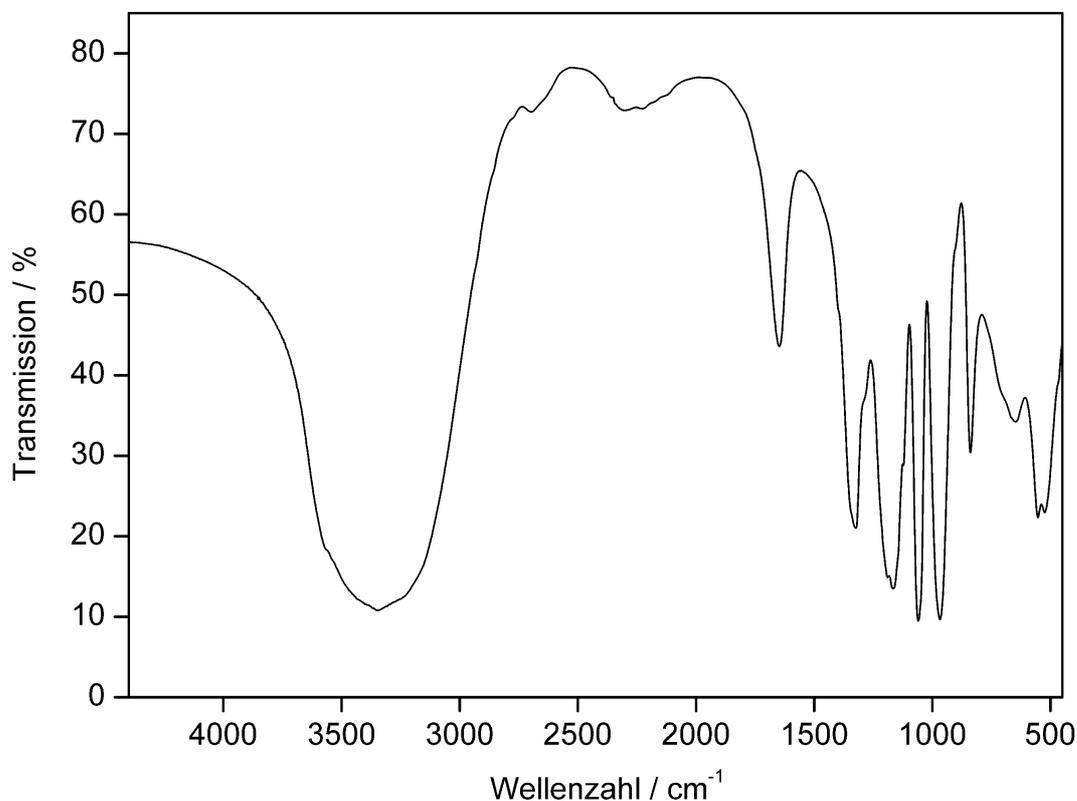


Abb. 3.3-1: FT-IR-Spektrum von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.3-1: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|---|--|---|---|
| 3350 vs, b | $\nu \text{H}_2\text{O}$, νNH | 1165 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ |
| 2697 w, b | $2\delta \text{NH}$ | 1123 s, sh | $\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$ |
| 2300 w, b | comb | 1060 vs | $\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$ |
| 2225 w, b | comb | 968 vs | $\nu_{\text{as}} \text{PN}$ |
| 1647 m, b | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 839 s | $\nu_{\text{s}} \text{PN}$ |
| 1323 s | δNH | 648 m, b | γNH , δPO_2 |
| 1286 m, sh | δNH | 553 s | δPO_2 |
| 1190 vs, sh | $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ | 525 s | δPO_2 , γPN |

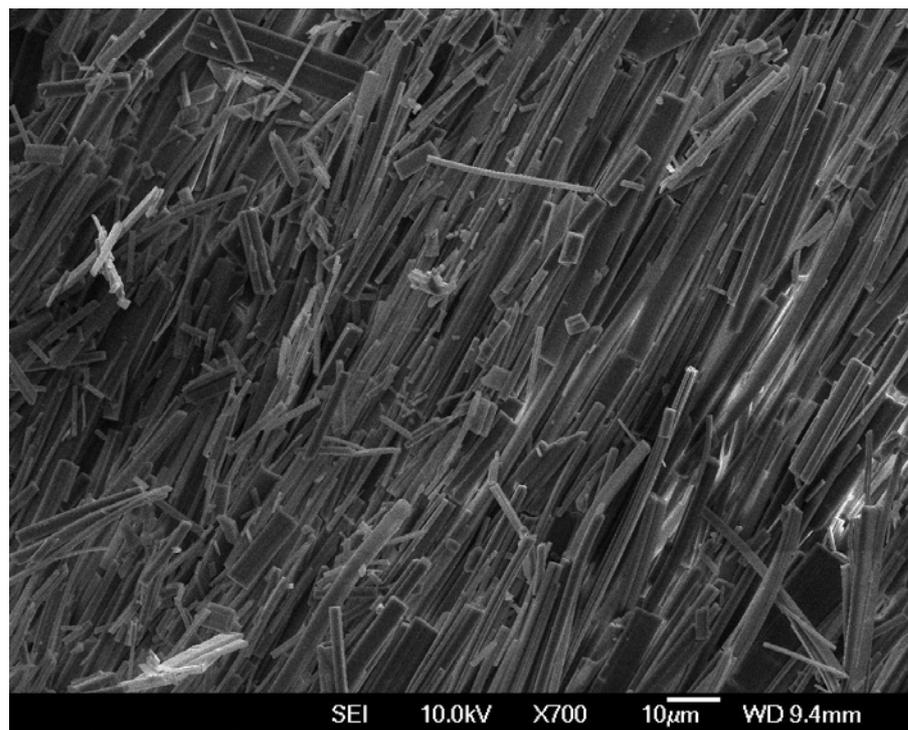


Abb. 3.3-3: REM-Aufnahme der nadelförmigen Kristalle von $\text{Ca}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

9.8 IR-Spektren von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$

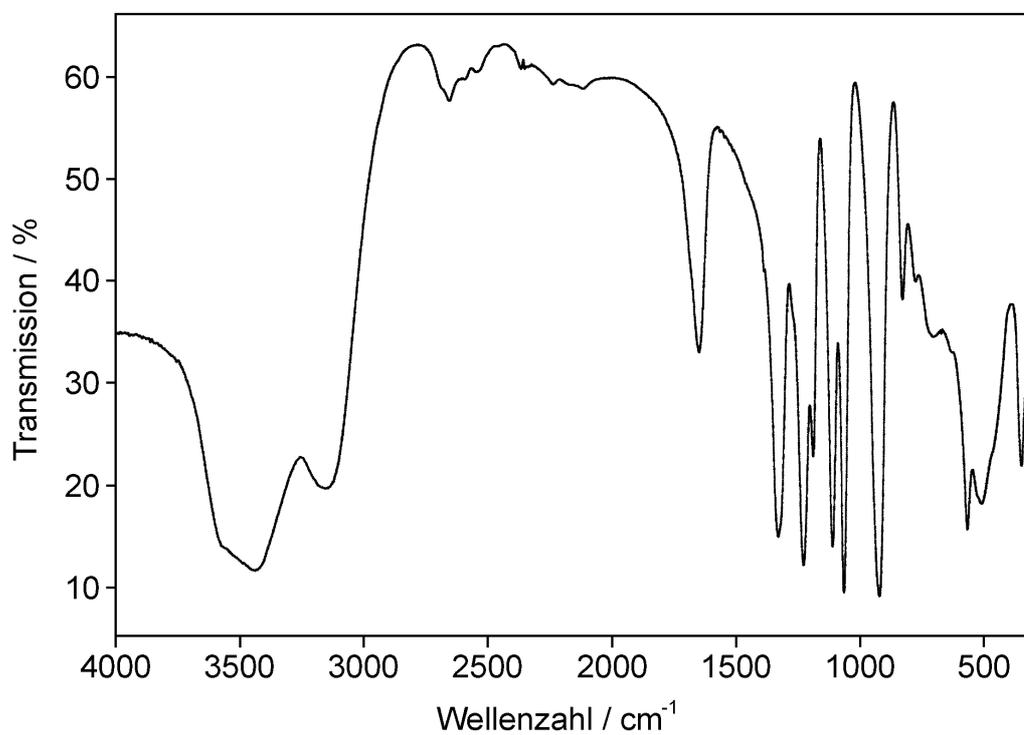


Abb. 3.4-3: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

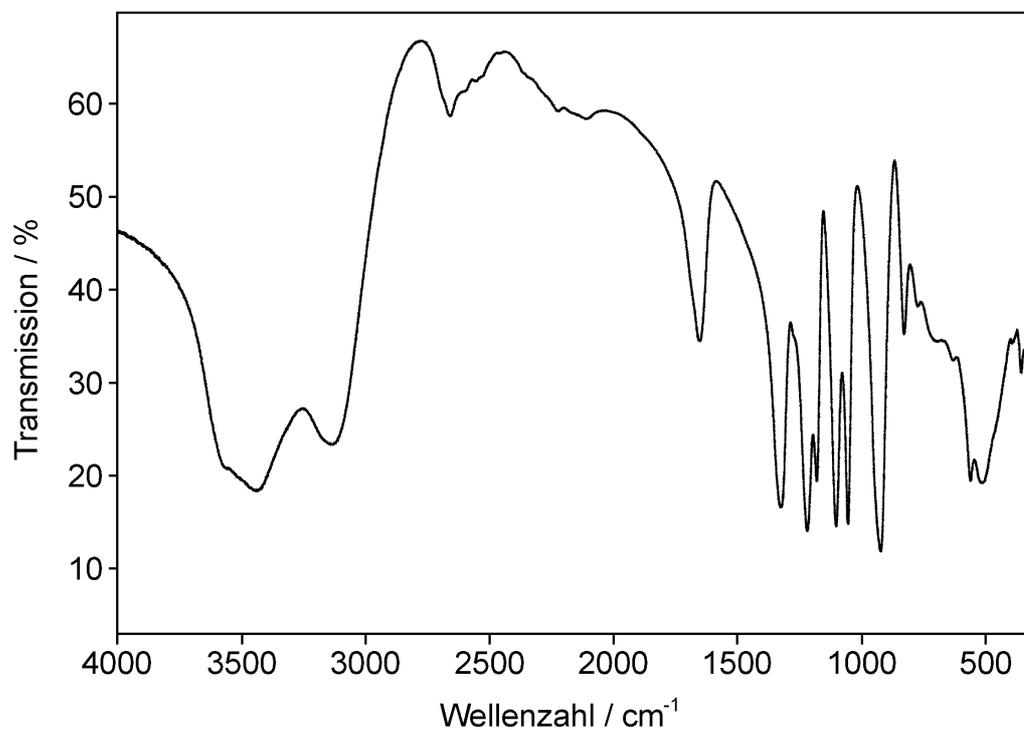


Abb. 3.4-4: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

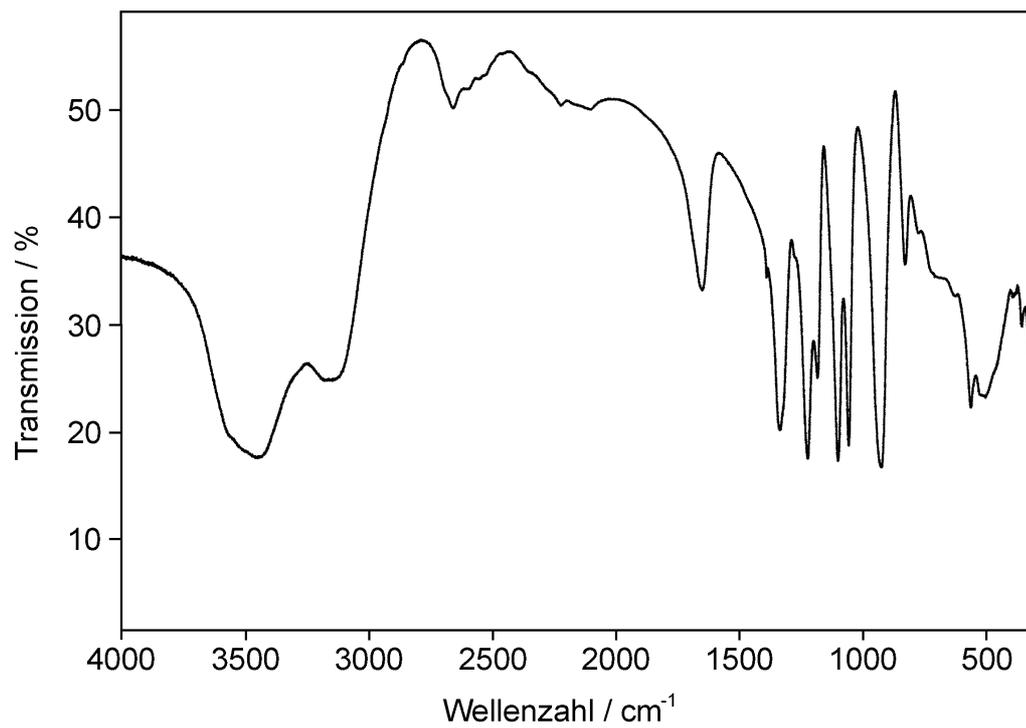


Abb. 3.4-5: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

9.9 Kristallstrukturbestimmung der Hochtemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$

Unter einem Stereomikroskop wurden geeignete Einkristalle von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit den Abmessungen $0,29 \times 0,22 \times 0,15 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Mg}$), $0,22 \times 0,20 \times 0,16 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Co}$), $0,44 \times 0,40 \times 0,34 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Ni}$) und $0,60 \times 0,46 \times 0,46 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Zn}$) ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdatensammlungen erfolgten auf einem Stoe Stadi4- ($\text{M} = \text{Mg}$) und einem Bruker P4-Vierkreisdiffraktometer bei 293 K ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$) bzw. 173 K ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$). Die Rohdaten ließen sich monoklin indizieren ($\text{M} = \text{Mg}$: $a = 892,7(2)$, $b = 1901,2(4)$, $c = 1720,2(3)$ pm, $\beta = 104,50(3)^\circ$; $\text{M} = \text{Co}$: $a = 888,9(1)$, $b = 1901,8(2)$, $c = 1711,2(2)$ pm, $\beta = 104,59(1)^\circ$; $\text{M} = \text{Ni}$: $a = 894,4(1)$, $b = 1890,6(1)$, $c = 1723,6(1)$ pm, $\beta = 104,49(1)^\circ$; $\text{M} = \text{Zn}$: $a = 888,3(1)$, $b = 1899,4(2)$, $c = 1712,6(2)$ pm, $\beta = 104,54(1)^\circ$). Die anschließende Integration führte zu Datensätzen mit 6146 ($\text{M} = \text{Mg}$), 6060 ($\text{M} = \text{Co}$), 8672 ($\text{M} = \text{Ni}$) bzw. 6038 ($\text{M} = \text{Zn}$) Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 3242 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2662 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0225$) ($\text{M} = \text{Mg}$), 3232 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2756 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0281$) ($\text{M} = \text{Co}$), 4118 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 3802 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0150$) ($\text{M} = \text{Ni}$) bzw. 3210 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 3034 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0186$) ($\text{M} = \text{Zn}$), erhalten. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Die Absorptionskorrektur wurde jeweils semiempirisch auf der Basis von Ψ -Scans unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der Metall- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten Na-, O-, und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle bis auf die an O212 und O24 gebundenen H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0406$ für 2662 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1099$ für alle 3242 Reflexe ($\text{M} = \text{Mg}$), $R_1 = 0,0416$ für 2756 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1013$ für alle 3232 Reflexe ($\text{M} = \text{Co}$), $R_1 = 0,0322$ für 3802

Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0908$ für alle 4118 Reflexe (M = Ni) bzw. $R_1 = 0,0416$ für 3034 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1038$ für alle 3210 Reflexe (M = Zn). Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in Tab. 3.4-3, verfeinerte Atomkoordinaten und isotrope, äquivalente Auslenkungsparameter in Tab. 3.4-5 bis Tab. 3.4-8, und anisotrope Auslenkungsparameter in Tab. 3.4-12 bis Tab. 3.4-15 angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturverfeinerungen ergaben N–H- und O–H-Abstände im Bereich 82 – 95 bzw. 80 – 103 pm.

Tab. 3.4-5: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293\text{ K}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|-----------------|---------------|--------------|---------------|----------|
| Mg12 | 4b | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 162(3) |
| Na12 | 8f | 0,17464(15) | -0,02589(7) | 0,06739(8) | 378(3) |
| Na3 | 4e | 0 | -0,14439(9) | $\frac{1}{4}$ | 347(4) |
| Na4 | 8f ^a | 0,43727(19) | -0,04570(13) | 0,30409(14) | 313(5) |
| P14 | 8f | 0,58332(7) | 0,15716(3) | -0,04175(4) | 164(2) |
| P25 | 8f | 0,31115(8) | 0,13903(3) | 0,01853(4) | 175(2) |
| P36 | 8f | 0,61589(8) | 0,12519(3) | 0,12570(4) | 183(2) |
| N14 | 8f | 0,3996(2) | 0,1801(2) | -0,0449(2) | 181(4) |
| H14 | 8f | 0,3818 | 0,2238 | -0,0450 | 220 |
| N25 | 8f | 0,4291(3) | 0,1498(2) | 0,1105(2) | 209(5) |
| H25 | 8f | 0,4134 | 0,1894 | 0,1375 | 250 |
| N36 | 8f | 0,6829(3) | 0,1654(2) | 0,0544(2) | 197(4) |
| H36 | 8f | 0,7249 | 0,2080 | 0,0677 | 240 |
| O17 | 8f | 0,5799(2) | 0,0800(1) | -0,0619(2) | 190(4) |
| O28 | 8f | 0,6466(2) | 0,2061(2) | -0,0934(2) | 238(4) |
| O39 | 8f | 0,3076(2) | 0,0617(1) | -0,0011(2) | 205(4) |
| O410 | 8f | 0,1596(2) | 0,1738(2) | 0,0152(2) | 245(4) |
| O511 | 8f | 0,6111(2) | 0,0477(1) | 0,1070(2) | 208(4) |
| O612 | 8f | 0,7066(2) | 0,1483(2) | 0,2065(2) | 282(4) |
| O136 | 8f | 0,0850(3) | -0,1371(2) | 0,1212(2) | 396(5) |
| H713 | 8f | 0,0072 | -0,1475 | 0,0820 | 470 |
| H814 | 8f | 0,1635 | -0,1658 | 0,1172 | 470 |
| O147 | 8f | -0,0168(3) | 0,0636(2) | 0,0600(2) | 423(6) |
| H105 | 8f | 0,0066 | 0,1067 | 0,0444 | 510 |
| H916 | 8f | -0,0580 | 0,0769 | 0,0989 | 510 |
| O158 | 8f | 0,3268(3) | 0,0162(2) | 0,1909(2) | 486(6) |
| H117 | 8f | 0,3072 | 0,0559 | 0,2001 | 580 |
| H128 | 8f | 0,2921 | -0,0101 | 0,2187 | 580 |
| O190 | 8f | -0,1774(3) | -0,2357(2) | 0,2032(2) | 376(5) |
| H191 | 8f | -0,2085 | -0,2698 | 0,2311 | 450 |
| H202 | 8f | -0,2662 | -0,2143 | 0,1762 | 450 |
| O212 | 8f | -0,1782(5) | -0,0591(2) | 0,1863(2) | 1009(16) |
| O23 | 4e | $\frac{1}{2}$ | -0,1542(2) | $\frac{1}{4}$ | 784(16) |
| H278 | 8f | -0,5431 | -0,1837 | 0,2104 | 940 |
| O24 | 4e | 0 | 0,0854(3) | $\frac{1}{4}$ | 950(20) |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

Tab. 3.4-6: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173\text{ K}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|-----------------|---------------|--------------|---------------|----------|
| Co12 | 4b | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 105(2) |
| Na12 | 8f | 0,17401(16) | -0,02534(7) | 0,06741(9) | 274(3) |
| Na3 | 4e | 0 | -0,14390(10) | $\frac{1}{4}$ | 238(4) |
| Na4 | 8f ^a | 0,43403(19) | -0,04460(13) | 0,30414(14) | 178(5) |
| P14 | 8f | 0,58433(9) | 0,15733(4) | -0,04259(4) | 124(2) |
| P25 | 8f | 0,30987(9) | 0,13944(4) | 0,01764(5) | 127(2) |
| P36 | 8f | 0,61634(9) | 0,12534(4) | 0,12594(4) | 136(2) |
| N14 | 8f | 0,3995(3) | 0,1803(2) | -0,0460(2) | 136(5) |
| H14 | 8f | 0,3791 | 0,2224 | -0,0463 | 160 |
| N25 | 8f | 0,4289(3) | 0,1497(2) | 0,1103(2) | 155(5) |
| H25 | 8f | 0,4121 | 0,1906 | 0,1383 | 190 |
| N36 | 8f | 0,6840(3) | 0,1651(2) | 0,0541(2) | 152(5) |
| H36 | 8f | 0,7348 | 0,2030 | 0,0683 | 180 |
| O17 | 8f | 0,5817(2) | 0,0803(2) | -0,0643(2) | 134(4) |
| O28 | 8f | 0,6478(3) | 0,2066(2) | -0,0945(2) | 175(5) |
| O39 | 8f | 0,3034(2) | 0,0620(2) | -0,0028(2) | 143(4) |
| O410 | 8f | 0,1583(3) | 0,1748(2) | 0,0143(2) | 175(5) |
| O511 | 8f | 0,6126(2) | 0,0476(2) | 0,1085(2) | 148(4) |
| O612 | 8f | 0,7077(3) | 0,1490(2) | 0,2072(2) | 209(5) |
| O136 | 8f | 0,0854(3) | -0,1363(2) | 0,1221(2) | 269(5) |
| H713 | 8f | 0,0043 | -0,1519 | 0,0827 | 320 |
| H814 | 8f | 0,1612 | -0,1658 | 0,1172 | 320 |
| O147 | 8f | -0,0175(3) | 0,0639(2) | 0,0598(2) | 297(6) |
| H105 | 8f | 0,0256 | 0,1078 | 0,0463 | 360 |
| H916 | 8f | -0,0433 | 0,0642 | 0,1150 | 360 |
| O158 | 8f | 0,3264(3) | 0,0171(2) | 0,1896(2) | 324(6) |
| H117 | 8f | 0,3163 | 0,0612 | 0,2043 | 390 |
| H128 | 8f | 0,2991 | -0,0020 | 0,2280 | 390 |
| O190 | 8f | -0,1750(3) | -0,2362(2) | 0,2013(2) | 242(5) |
| H191 | 8f | -0,1912 | -0,2652 | 0,2332 | 290 |
| H202 | 8f | -0,2602 | -0,2189 | 0,1731 | 290 |
| O212 | 8f | -0,1895(7) | -0,0625(2) | 0,1889(2) | 1040(20) |
| O23 | 4e | $\frac{1}{2}$ | -0,1517(2) | $\frac{1}{4}$ | 400(10) |
| H278 | 8f | -0,5428 | -0,1813 | 0,2092 | 480 |
| O24 | 4e | 0 | 0,0838(3) | $\frac{1}{4}$ | 920(30) |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

Tab. 3.4-7: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|-----------------|---------------|--------------|---------------|----------|
| Ni12 | 4b | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 157(1) |
| Na12 | 8f | 0,17529(11) | -0,02585(5) | 0,06671(7) | 393(2) |
| Na3 | 4e | 0 | -0,14477(7) | $\frac{1}{4}$ | 358(3) |
| Na4 | 8f ^a | 0,43783(19) | -0,04629(10) | 0,30459(11) | 326(4) |
| P14 | 8f | 0,58274(5) | 0,15699(2) | -0,04192(3) | 169(2) |
| P25 | 8f | 0,31094(5) | 0,13837(2) | 0,01815(3) | 178(2) |
| P36 | 8f | 0,61533(5) | 0,12431(2) | 0,12522(3) | 185(2) |
| N14 | 8f | 0,39883(18) | 0,17976(8) | -0,04524(9) | 191(3) |
| H14 | 8f | 0,3845 | 0,2230 | -0,0420 | 230 |
| N25 | 8f | 0,42910(19) | 0,14885(9) | 0,11006(10) | 216(3) |
| H25 | 8f | 0,4077 | 0,1895 | 0,1345 | 260 |
| N36 | 8f | 0,68170(18) | 0,16496(8) | 0,05387(9) | 202(3) |
| H36 | 8f | 0,7331 | 0,2024 | 0,0647 | 240 |
| O17 | 8f | 0,58017(16) | 0,07939(7) | -0,06302(8) | 192(2) |
| O28 | 8f | 0,64603(17) | 0,20647(7) | -0,09328(8) | 247(3) |
| O39 | 8f | 0,30590(15) | 0,06054(7) | -0,00185(8) | 211(3) |
| O410 | 8f | 0,15996(16) | 0,17368(7) | 0,01501(9) | 255(3) |
| O511 | 8f | 0,61195(16) | 0,04618(7) | 0,10726(8) | 216(3) |
| O612 | 8f | 0,70566(19) | 0,14766(8) | 0,20601(9) | 289(3) |
| O136 | 8f | 0,0851(2) | -0,1380(2) | 0,1213(2) | 402(4) |
| H713 | 8f | 0,0114 | -0,1569 | 0,0859 | 480 |
| H814 | 8f | 0,1673 | -0,1648 | 0,1197 | 480 |
| O147 | 8f | -0,0175(2) | 0,0638(2) | 0,0601(2) | 455(4) |
| H105 | 8f | 0,0318 | 0,1075 | 0,0543 | 550 |
| H916 | 8f | -0,0232 | 0,0683 | 0,1104 | 550 |
| O158 | 8f | 0,3265(3) | 0,0146(2) | 0,1905(2) | 502(5) |
| H117 | 8f | 0,3175 | 0,0580 | 0,2042 | 600 |
| H128 | 8f | 0,2909 | -0,0088 | 0,2223 | 600 |
| O190 | 8f | -0,1769(2) | -0,2365(1) | 0,2028(2) | 381(4) |
| H191 | 8f | -0,1997 | -0,2717 | 0,2306 | 460 |
| H202 | 8f | -0,2632 | -0,2221 | 0,1735 | 460 |
| O212 | 8f | -0,1784(4) | -0,0601(2) | 0,1861(2) | 995(13) |
| O23 | 4e | $\frac{1}{2}$ | -0,1562(2) | $\frac{1}{4}$ | 863(15) |
| H278 | 8f | -0,5501 | -0,1809 | 0,2125 | 1040 |
| O24 | 4e | 0 | 0,0852(2) | $\frac{1}{4}$ | 964(17) |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

Tab. 3.4-8: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173 \text{ K}$ in $C2/c$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|-----------------|---------------|--------------|---------------|-----------------|
| Zn12 | 4b | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0 | 134(2) |
| Na12 | 8f | 0,17332(16) | -0,02546(8) | 0,06785(9) | 292(3) |
| Na3 | 4e | 0 | -0,14389(10) | $\frac{1}{4}$ | 238(4) |
| Na4 | 8f ^a | 0,43658(19) | -0,04551(13) | 0,30413(14) | 179(5) |
| P14 | 8f | 0,58407(9) | 0,15734(4) | -0,04258(4) | 137(2) |
| P25 | 8f | 0,30972(9) | 0,13925(4) | 0,01769(5) | 141(2) |
| P36 | 8f | 0,61603(9) | 0,12537(4) | 0,12586(4) | 144(2) |
| N14 | 8f | 0,3989(3) | 0,1802(2) | -0,0461(2) | 146(5) |
| H14 | 8f | 0,3939 | 0,2258 | -0,0412 | 180 |
| N25 | 8f | 0,4289(3) | 0,1498(2) | 0,1103(2) | 159(5) |
| H25 | 8f | 0,4139 | 0,1908 | 0,1354 | 190 |
| N36 | 8f | 0,6836(3) | 0,1653(2) | 0,0540(2) | 156(5) |
| H36 | 8f | 0,7345 | 0,2036 | 0,0689 | 190 |
| O17 | 8f | 0,5819(3) | 0,0802(2) | -0,0640(2) | 156(4) |
| O28 | 8f | 0,6474(3) | 0,2068(2) | -0,0944(2) | 189(5) |
| O39 | 8f | 0,3029(2) | 0,0619(2) | -0,0026(2) | 168(4) |
| O410 | 8f | 0,1578(2) | 0,1747(2) | 0,0144(2) | 186(4) |
| O511 | 8f | 0,6128(3) | 0,0474(2) | 0,1086(2) | 173(4) |
| O612 | 8f | 0,7071(3) | 0,1492(2) | 0,2070(2) | 207(5) |
| O136 | 8f | 0,0857(3) | -0,1367(2) | 0,1222(2) | 272(5) |
| H713 | 8f | 0,0113 | -0,1517 | 0,0811 | 330 |
| H814 | 8f | 0,1751 | -0,1621 | 0,1219 | 330 |
| O147 | 8f | -0,0177(3) | 0,0641(2) | 0,0596(2) | 288(5) |
| H105 | 8f | 0,0270 | 0,1074 | 0,0499 | 350 |
| H916 | 8f | -0,0269 | 0,0645 | 0,1145 | 350 |
| O158 | 8f | 0,3264(3) | 0,0170(2) | 0,1901(2) | 328(6) |
| H117 | 8f | 0,3258 | 0,0610 | 0,2057 | 390 |
| H128 | 8f | 0,2987 | -0,0025 | 0,2254 | 390 |
| O190 | 8f | -0,1751(3) | -0,2360(2) | 0,2016(2) | 239(5) |
| H191 | 8f | -0,1991 | -0,2707 | 0,2289 | 290 |
| H202 | 8f | -0,2632 | -0,2204 | 0,1694 | 290 |
| O212 | 8f | -0,1839(7) | -0,0608(2) | 0,1880(2) | 970(20) |
| O23 | 4e | $\frac{1}{2}$ | -0,1530(2) | $\frac{1}{4}$ | 483(12) |
| H278 | 8f | -0,5437 | -0,1816 | 0,2086 | 580 |
| O24 | 4e | 0 | 0,0856(3) | $\frac{1}{4}$ | 1040(30) |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

Tab. 3.4-12: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mg12 | 189(6) | 104(5) | 189(6) | -3(4) | 40(5) | -1(4) |
| Na12 | 292(6) | 301(6) | 500(8) | 27(6) | 21(6) | 4(5) |
| Na3 | 380(10) | 272(9) | 367(10) | 0 | 51(8) | 0 |
| Na4 | 383(13) | 287(12) | 249(12) | -1(9) | 43(10) | 24(10) |
| P14 | 198(3) | 119(3) | 175(3) | -4(2) | 48(2) | -30(2) |
| P25 | 170(3) | 127(3) | 227(3) | -13(2) | 48(2) | 7(2) |
| P36 | 224(3) | 154(3) | 158(3) | -22(2) | 23(2) | -5(2) |
| N14 | 220(11) | 101(9) | 215(10) | 15(8) | 38(9) | 18(8) |
| N25 | 249(12) | 188(10) | 194(11) | -47(8) | 63(9) | 26(9) |
| N36 | 213(11) | 162(10) | 209(11) | -23(8) | 42(9) | -47(8) |
| O17 | 256(9) | 126(8) | 201(9) | -17(7) | 83(7) | -26(7) |
| O28 | 317(10) | 186(9) | 232(9) | 14(7) | 104(8) | -68(8) |
| O39 | 195(9) | 135(8) | 283(10) | -19(7) | 55(7) | -8(7) |
| O410 | 201(9) | 181(9) | 354(11) | -13(8) | 72(8) | 16(7) |
| O511 | 277(10) | 131(8) | 195(9) | -4(7) | 21(7) | 7(7) |
| O612 | 350(11) | 260(10) | 197(9) | -56(8) | -2(8) | -13(9) |
| O136 | 322(12) | 497(14) | 353(12) | -8(10) | 57(10) | 9(10) |
| O147 | 424(13) | 412(13) | 489(14) | -3(11) | 220(11) | 35(11) |
| O158 | 582(17) | 473(15) | 374(13) | 29(11) | 65(12) | 62(12) |
| O190 | 410(13) | 306(12) | 357(12) | 51(9) | -6(10) | -9(10) |
| O212 | 1520(40) | 840(30) | 509(19) | 45(18) | -50(20) | 840(30) |
| O23 | 1210(40) | 520(30) | 390(20) | 0 | -230(20) | 0 |
| O24 | 410(20) | 550(30) | 1890(60) | 0 | 290(30) | 0 |

Tab. 3.4-13: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173\text{ K}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co12 | 122(3) | 70(2) | 120(3) | -2(2) | 23(2) | -7(2) |
| Na12 | 208(7) | 200(7) | 374(8) | 32(6) | 1(6) | -10(6) |
| Na3 | 314(11) | 160(9) | 219(9) | 0 | 27(8) | 0 |
| Na4 | 188(12) | 183(12) | 155(11) | 5(9) | 30(9) | 3(10) |
| P14 | 165(4) | 90(3) | 112(3) | 1(3) | 26(3) | -37(3) |
| P25 | 150(4) | 82(3) | 151(4) | 2(3) | 42(3) | 4(3) |
| P36 | 199(4) | 95(3) | 109(3) | -9(3) | 27(3) | -11(3) |
| N14 | 180(13) | 81(11) | 146(12) | 2(9) | 36(10) | -6(10) |
| N25 | 212(13) | 134(12) | 125(12) | -13(9) | 53(10) | 12(10) |
| N36 | 200(13) | 111(11) | 132(12) | -18(9) | 14(10) | -67(10) |
| O17 | 180(10) | 88(9) | 144(10) | -9(8) | 60(8) | -27(8) |
| O28 | 241(12) | 136(10) | 154(10) | 16(8) | 60(9) | -73(9) |
| O39 | 143(10) | 89(9) | 206(10) | -4(8) | 62(8) | -4(8) |
| O410 | 175(11) | 125(10) | 236(11) | -3(8) | 70(9) | 23(9) |
| O511 | 201(11) | 89(9) | 140(10) | 1(8) | 16(8) | -9(8) |
| O612 | 290(12) | 172(11) | 134(10) | -31(8) | -3(9) | -13(10) |
| O136 | 262(13) | 304(14) | 218(12) | -4(10) | 20(10) | -12(11) |
| O147 | 307(14) | 308(14) | 313(14) | -9(11) | 146(11) | -6(11) |
| O158 | 371(15) | 364(15) | 225(13) | 36(11) | 52(11) | 82(12) |
| O190 | 305(13) | 190(11) | 202(11) | 36(9) | 10(10) | 26(10) |
| O212 | 1760(50) | 700(30) | 364(19) | -178(18) | -320(20) | 950(30) |
| O23 | 600(30) | 260(20) | 234(19) | 0 | -84(18) | 0 |
| O24 | 470(30) | 290(30) | 2220(80) | 0 | 730(40) | 0 |

Tab. 3.4-14: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ni12 | 172(2) | 110(2) | 187(2) | -6(2) | 39(2) | -5(2) |
| Na12 | 296(5) | 317(5) | 532(6) | 39(4) | 38(4) | 6(4) |
| Na3 | 386(7) | 289(6) | 368(7) | 0 | 37(6) | 0 |
| Na4 | 395(10) | 307(9) | 255(8) | 5(7) | 40(7) | 26(7) |
| P14 | 190(2) | 128(2) | 188(2) | -3(2) | 49(2) | -24(2) |
| P25 | 163(2) | 131(2) | 238(2) | -13(2) | 49(2) | 8(2) |
| P36 | 214(2) | 153(2) | 171(2) | -20(2) | 19(2) | -3(2) |
| N14 | 205(7) | 130(6) | 229(7) | 8(5) | 39(6) | 13(5) |
| N25 | 233(7) | 203(7) | 219(7) | -33(6) | 70(6) | 21(6) |
| N36 | 209(7) | 162(6) | 222(7) | -19(5) | 29(6) | -55(5) |
| O17 | 230(6) | 137(5) | 220(6) | -17(4) | 77(5) | -15(5) |
| O28 | 300(7) | 197(6) | 259(6) | 17(5) | 96(5) | -68(5) |
| O39 | 192(6) | 137(5) | 301(7) | -21(5) | 59(5) | -6(4) |
| O410 | 191(6) | 187(6) | 387(8) | -23(5) | 75(6) | 28(5) |
| O511 | 268(6) | 148(6) | 206(6) | -3(5) | 12(5) | 9(5) |
| O612 | 339(8) | 280(7) | 204(6) | -61(5) | -16(6) | 0(6) |
| O136 | 314(9) | 494(11) | 381(9) | -18(8) | 59(7) | 12(7) |
| O147 | 452(11) | 462(11) | 504(11) | -8(9) | 220(9) | 17(8) |
| O158 | 594(13) | 487(11) | 388(10) | 10(8) | 53(9) | 55(10) |
| O190 | 427(9) | 309(8) | 353(8) | 49(7) | 0(7) | -11(7) |
| O212 | 1500(30) | 820(19) | 503(14) | 29(13) | -59(16) | 820(20) |
| O23 | 1340(40) | 530(20) | 437(17) | 0 | -320(20) | 0 |
| O24 | 443(19) | 540(20) | 1910(50) | 0 | 300(30) | 0 |

Tab. 3.4-15: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173\text{ K}$ in $C2/c$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Zn12 | 149(2) | 111(2) | 130(2) | 10(2) | 12(2) | -43(2) |
| Na12 | 208(7) | 221(7) | 384(8) | 55(6) | -41(6) | -37(5) |
| Na3 | 229(9) | 244(9) | 214(9) | 0 | 3(7) | 0 |
| Na4 | 178(11) | 196(12) | 154(11) | -5(9) | 26(9) | 18(9) |
| P14 | 170(4) | 123(3) | 114(3) | 0(3) | 26(3) | -67(3) |
| P25 | 142(3) | 121(3) | 150(3) | 6(3) | 19(3) | -41(3) |
| P36 | 169(4) | 142(3) | 109(3) | -11(3) | 15(3) | -33(3) |
| N14 | 170(12) | 118(11) | 141(11) | 11(9) | 24(9) | -51(9) |
| N25 | 175(12) | 165(12) | 138(11) | -11(9) | 43(9) | -28(9) |
| N36 | 177(12) | 139(11) | 143(11) | -22(9) | 26(9) | -81(9) |
| O17 | 205(10) | 129(10) | 139(9) | -17(8) | 54(8) | -66(8) |
| O28 | 248(11) | 170(10) | 155(10) | 8(8) | 63(9) | -102(9) |
| O39 | 164(10) | 127(10) | 206(10) | -8(8) | 32(8) | -46(8) |
| O410 | 148(10) | 161(10) | 239(11) | -7(8) | 32(8) | -36(8) |
| O511 | 216(11) | 140(10) | 139(9) | 6(8) | 1(8) | -30(8) |
| O612 | 233(11) | 229(11) | 133(10) | -41(8) | -3(8) | -27(9) |
| O136 | 221(12) | 337(14) | 234(12) | 1(10) | 11(9) | -40(10) |
| O147 | 305(13) | 285(13) | 297(13) | -3(10) | 118(11) | -9(11) |
| O158 | 368(15) | 388(15) | 212(12) | 32(11) | 40(11) | 56(12) |
| O190 | 226(12) | 261(12) | 204(11) | 38(9) | 4(9) | -19(9) |
| O212 | 1540(50) | 720(30) | 370(19) | -100(18) | -310(20) | 820(30) |
| O23 | 750(30) | 310(20) | 260(20) | 0 | -130(20) | 0 |
| O24 | 340(30) | 440(30) | 2450(10) | 0 | 570(40) | 0 |

9.10 Kristallstrukturbestimmung der Tieftemperatur-Modifikation von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$

Unter einem Stereomikroskop wurden geeignete Einkristalle von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit den Abmessungen $0,36 \times 0,26 \times 0,18 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Mg}$), $0,58 \times 0,42 \times 0,24 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Co}$) und $0,44 \times 0,40 \times 0,34 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Ni}$) ausgewählt und in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdatensammlungen erfolgten auf einem Stoe IPDS-Diffraktometer ($\text{M} = \text{Mg}$) und einem Stoe Stadi4- ($\text{M} = \text{Co}$) bzw. einem Bruker P4-Vierkreisdiffraktometer ($\text{M} = \text{Ni}$) bei 140 K ($\text{M} = \text{Mg}$), 123 K ($\text{M} = \text{Co}$) bzw. 173 K ($\text{M} = \text{Ni}$). Die Rohdaten ließen sich monoklin indizieren ($\text{M} = \text{Mg}$: $a = 890,7(2)$, $b = 1903,0(4)$, $c = 1711,6(3) \text{ pm}$, $\beta = 104,57(3)^\circ$; $\text{M} = \text{Co}$: $a = 887,1(2)$, $b = 1900,1(4)$, $c = 1707,2(3) \text{ pm}$, $\beta = 104,59(2)^\circ$; $\text{M} = \text{Ni}$: $a = 890,3(1)$, $b = 1890,2(2)$, $c = 1713,3(2) \text{ pm}$, $\beta = 104,62(1)^\circ$). Die anschließende Integration führte zu Datensätzen mit 19044 ($\text{M} = \text{Mg}$), 12707 ($\text{M} = \text{Co}$) bzw. 9476 ($\text{M} = \text{Ni}$) Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 6675 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 4927 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0260$) ($\text{M} = \text{Mg}$), 6408 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 4944 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0328$) ($\text{M} = \text{Co}$) bzw. 4747 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 4116 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0150$) ($\text{M} = \text{Ni}$), erhalten. Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch auf der Basis von äquivalenten Reflexen ($\text{M} = \text{Mg}$) und auf der Basis von Ψ -Scans ($\text{M} = \text{Ni}$) bzw. numerisch auf der Basis von Ψ -Scans ($\text{M} = \text{Co}$) unter Verwendung der Programme XPREP^[93] bzw. HABITUS^[96] durchgeführt.

Die Lagen der Metall- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten Na-, O-, und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffe erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0307$ für 4927 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0870$ für alle 6675 Reflexe ($\text{M} = \text{Mg}$), $R_1 = 0,0386$ für 4944 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1062$ für alle 6408 Reflexe ($\text{M} = \text{Co}$) und $R_1 = 0,0462$ für 4116 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1253$ für alle 4747 Reflexe ($\text{M} = \text{Ni}$). Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in Tab. 3.4-4,

Atomkoordinaten und isotrope, äquivalente Auslenkungsparameter in Tab. 3.4-9 bis Tab. 3.4-11, und anisotrope Auslenkungsparameter in Tab. 3.4-16 bis 3.4-18 angegeben. Den Strukturdiskussionen wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturanalysen ergaben N–H- und O–H-Abstände im Bereich 80 – 89 bzw. 75 – 95 pm.

Tab. 3.4-9: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 140 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|---------------|---------------|-------------|----------|
| Mg1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 71(2) |
| Mg2 | 2b | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 64(2) |
| Na1 | 4e | 0,33102(9) | 0,02361(5) | -0,07240(5) | 212(2) |
| Na2 | 4e | 0,82258(8) | 0,52625(4) | -0,06369(5) | 130(2) |
| Na3 | 4e | -0,01392(8) | 0,64337(4) | -0,24945(4) | 128(2) |
| Na4 | 4e | 0,56605(8) | 0,45638(4) | 0,19572(4) | 136(2) |
| P1 | 4e | 0,09406(5) | 0,15504(2) | -0,04276(3) | 64(2) |
| P2 | 4e | -0,17969(5) | 0,14085(2) | 0,01887(3) | 70(2) |
| P3 | 4e | 0,12695(5) | 0,12496(3) | 0,12645(3) | 70(2) |
| P4 | 4e | 0,57724(5) | 0,65858(2) | -0,04192(3) | 59(2) |
| P5 | 4e | 0,30237(5) | 0,63822(2) | 0,01625(3) | 63(2) |
| P6 | 4e | 0,60649(5) | 0,62563(2) | 0,12589(3) | 63(2) |
| N1 | 4e | -0,08954(16) | 0,18085(8) | -0,04547(9) | 79(3) |
| H1 | 4e | -0,0955 | 0,2263 | -0,0411 | 100 |
| N2 | 4e | -0,05860(16) | 0,15250(8) | 0,11105(9) | 93(3) |
| H2 | 4e | -0,0794 | 0,1855 | 0,1410 | 110 |
| N3 | 4e | 0,19684(16) | 0,16325(8) | 0,05408(9) | 84(3) |
| H3 | 4e | 0,2427 | 0,2039 | 0,0683 | 100 |
| N4 | 4e | 0,39101(15) | 0,68057(8) | -0,04688(9) | 72(3) |
| H4 | 4e | 0,3800 | 0,7266 | -0,0409 | 90 |
| N5 | 4e | 0,41814(15) | 0,64896(8) | 0,10961(9) | 80(3) |
| H5 | 4e | 0,3999 | 0,6838 | 0,1375 | 100 |
| N6 | 4e | 0,67421(16) | 0,66716(8) | 0,05490(9) | 80(3) |
| H6 | 4e | 0,7219 | 0,7056 | 0,0678 | 100 |
| O1 | 4e | 0,08653(13) | 0,07776(7) | -0,06236(7) | 87(2) |
| O2 | 4e | 0,15952(14) | 0,20266(7) | -0,09581(7) | 106(3) |
| O3 | 4e | -0,18647(13) | 0,06349(7) | 0,00012(8) | 97(3) |
| O4 | 4e | -0,33149(13) | 0,17651(7) | 0,01508(8) | 112(3) |
| O5 | 4e | 0,11658(14) | 0,04737(7) | 0,10804(7) | 99(3) |
| O6 | 4e | 0,22111(14) | 0,14775(7) | 0,20759(7) | 113(3) |
| O7 | 4e | 0,57559(13) | 0,58130(7) | -0,06279(7) | 77(2) |
| O8 | 4e | 0,64081(13) | 0,70784(7) | -0,09396(7) | 100(3) |
| O9 | 4e | 0,30121(13) | 0,56115(7) | -0,00484(7) | 79(2) |
| O10 | 4e | 0,14887(13) | 0,67257(7) | 0,01205(8) | 98(3) |
| O11 | 4e | 0,60529(13) | 0,54829(7) | 0,10676(7) | 81(2) |
| O12 | 4e | 0,69470(14) | 0,64915(7) | 0,20813(7) | 110(3) |

(Fortsetzung von Tab. 3.4-9: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 140 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .)

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|--------------|-------------|--------------|-----------------|
| O13 | 4e | 0,42817(15) | 0,13326(8) | -0,12401(8) | 180(3) |
| H7 | 4e | 0,5059 | 0,1440 | -0,0849 | 220 |
| H8 | 4e | 0,3535 | 0,1605 | -0,1190 | 220 |
| O14 | 4e | 0,51816(17) | -0,06666(9) | -0,05633(10) | 265(4) |
| H9 | 4e | 0,4718 | -0,1072 | -0,0522 | 320 |
| H10 | 4e | 0,5945 | -0,0796 | -0,0714 | 320 |
| O15 | 4e | 0,66450(16) | 0,52343(9) | 0,31105(8) | 218(3) |
| H11 | 4e | 0,6870 | 0,5643 | 0,2898 | 260 |
| H12 | 4e | 0,5888 | 0,5295 | 0,3345 | 260 |
| O16 | 4e | 0,90395(14) | 0,63650(8) | -0,12128(8) | 142(3) |
| H13 | 4e | 0,9741 | 0,6509 | -0,0811 | 170 |
| H14 | 4e | 0,8240 | 0,6612 | -0,1184 | 170 |
| O17 | 4e | 0,98523(14) | 0,56223(7) | 0,06203(8) | 141(3) |
| H15 | 4e | 0,0218 | 0,6018 | 0,0475 | 170 |
| H16 | 4e | 0,9799 | 0,5676 | 0,1110 | 170 |
| O18 | 4e | 0,68250(15) | 0,48690(8) | -0,19133(8) | 164(3) |
| H17 | 4e | 0,6814 | 0,4435 | -0,2039 | 200 |
| H18 | 4e | 0,7171 | 0,5056 | -0,2265 | 200 |
| O19 | 4e | 0,16620(15) | 0,73309(7) | -0,20254(8) | 153(3) |
| H19 | 4e | 0,1821 | 0,7671 | -0,2311 | 180 |
| H20 | 4e | 0,2492 | 0,7180 | -0,1743 | 180 |
| O20 | 4e | -0,18463(15) | 0,73811(7) | -0,29888(8) | 149(3) |
| H21 | 4e | -0,2135 | 0,7693 | -0,2684 | 180 |
| H22 | 4e | -0,2686 | 0,7239 | -0,3282 | 180 |
| O21 | 4e | 0,76518(17) | 0,57382(8) | -0,30381(9) | 231(3) |
| H23 | 4e | 0,7418 | 0,5463 | -0,3463 | 280 |
| H24 | 4e | 0,6814 | 0,5978 | -0,3006 | 280 |
| O22 | 4e | 0,16084(15) | 0,55519(8) | -0,18633(8) | 179(3) |
| H25 | 4e | 0,1153 | 0,5171 | -0,2010 | 210 |
| H26 | 4e | 0,1854 | 0,5532 | -0,1340 | 210 |
| O23 | 4e | 0,49310(16) | 0,35034(9) | 0,25065(9) | 232(3) |
| H27 | 4e | 0,4637 | 0,3214 | 0,2143 | 280 |
| H28 | 4e | 0,5495 | 0,3237 | 0,2885 | 280 |
| O24 | 4e | 0,98153(16) | 0,58327(9) | 0,22799(11) | 306(4) |
| H29 | 4e | 0,0661 | 0,6010 | 0,2571 | 370 |
| H30 | 4e | 0,9088 | 0,6124 | 0,2313 | 370 |

Tab. 3.4-10: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 123 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|---------------|---------------|-------------|----------|
| Co1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 83(2) |
| Co2 | 2b | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 72(2) |
| Na1 | 4e | 0,33158(15) | 0,02361(7) | -0,07299(8) | 238(3) |
| Na2 | 4e | 0,82214(13) | 0,52621(6) | -0,06332(7) | 137(2) |
| Na3 | 4e | -0,01466(12) | 0,64354(6) | -0,24950(7) | 139(2) |
| Na4 | 4e | 0,56607(13) | 0,45591(6) | 0,19582(7) | 146(2) |
| P1 | 4e | 0,09330(8) | 0,15524(4) | -0,04329(4) | 82(2) |
| P2 | 4e | -0,18072(8) | 0,14068(4) | 0,01895(4) | 84(2) |
| P3 | 4e | 0,12717(8) | 0,12500(4) | 0,12649(4) | 86(2) |
| P4 | 4e | 0,57690(7) | 0,65913(4) | -0,04226(4) | 74(2) |
| P5 | 4e | 0,30099(7) | 0,63854(4) | 0,01576(4) | 78(2) |
| P6 | 4e | 0,60576(8) | 0,62568(4) | 0,12576(4) | 78(2) |
| N1 | 4e | -0,0906(3) | 0,1804(2) | -0,0454(2) | 91(4) |
| H1 | 4e | -0,0958 | 0,2218 | -0,0403 | 110 |
| N2 | 4e | -0,0588(3) | 0,1519(2) | 0,1112(2) | 108(5) |
| H2 | 4e | -0,0764 | 0,1894 | 0,1359 | 130 |
| N3 | 4e | 0,1961(2) | 0,1631(2) | 0,0533(2) | 93(4) |
| H3 | 4e | 0,2394 | 0,2026 | 0,0664 | 110 |
| N4 | 4e | 0,3899(2) | 0,6806(2) | -0,0473(2) | 84(4) |
| H4 | 4e | 0,3788 | 0,7231 | -0,0383 | 100 |
| N5 | 4e | 0,4177(3) | 0,6484(2) | 0,1093(2) | 97(4) |
| H5 | 4e | 0,4006 | 0,6851 | 0,1329 | 120 |
| N6 | 4e | 0,6732(3) | 0,6671(2) | 0,0545(2) | 92(4) |
| H6 | 4e | 0,7155 | 0,7057 | 0,0645 | 110 |
| O1 | 4e | 0,0867(2) | 0,0783(2) | -0,0645(2) | 103(4) |
| O2 | 4e | 0,1581(2) | 0,2036(2) | -0,0956(2) | 120(4) |
| O3 | 4e | -0,1902(2) | 0,0632(2) | -0,0001(2) | 117(4) |
| O4 | 4e | -0,3319(2) | 0,1767(2) | 0,0158(2) | 123(4) |
| O5 | 4e | 0,1187(2) | 0,0469(2) | 0,1098(2) | 118(4) |
| O6 | 4e | 0,2214(2) | 0,1486(2) | 0,2073(2) | 126(4) |
| O7 | 4e | 0,5766(2) | 0,5822(2) | -0,0646(2) | 84(4) |
| O8 | 4e | 0,6406(2) | 0,7091(2) | -0,0935(2) | 109(4) |
| O9 | 4e | 0,2969(2) | 0,5613(2) | -0,0059(2) | 97(4) |
| O10 | 4e | 0,1482(2) | 0,6735(2) | 0,0119(2) | 110(4) |
| O11 | 4e | 0,6064(2) | 0,5481(2) | 0,1079(2) | 95(4) |
| O12 | 4e | 0,6934(2) | 0,6494(2) | 0,2077(2) | 121(4) |

(Fortsetzung von Tab. 3.4-10: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 123\text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .)

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|------------|------------|------------|-----------------|
| O13 | 4e | 0,4282(2) | 0,1343(2) | -0,1240(2) | 200(5) |
| H7 | 4e | 0,4963 | 0,1498 | -0,0839 | 240 |
| H8 | 4e | 0,3580 | 0,1660 | -0,1212 | 240 |
| O14 | 4e | 0,5204(3) | -0,0662(2) | -0,0564(2) | 336(6) |
| H9 | 4e | 0,4622 | -0,1061 | -0,0479 | 400 |
| H10 | 4e | 0,5911 | -0,0786 | -0,0764 | 400 |
| O15 | 4e | 0,6642(3) | 0,5227(2) | 0,3113(2) | 241(5) |
| H11 | 4e | 0,6891 | 0,5635 | 0,2956 | 290 |
| H12 | 4e | 0,5802 | 0,5326 | 0,3343 | 290 |
| O16 | 4e | 0,9032(2) | 0,6371(2) | -0,1214(2) | 152(4) |
| H13 | 4e | 0,9781 | 0,6523 | -0,0774 | 180 |
| H14 | 4e | 0,8191 | 0,6626 | -0,1221 | 180 |
| O17 | 4e | 0,9858(2) | 0,5624(2) | 0,0622(2) | 150(4) |
| H15 | 4e | 0,0287 | 0,6020 | 0,0532 | 180 |
| H16 | 4e | 0,9644 | 0,5709 | 0,1048 | 180 |
| O18 | 4e | 0,6825(2) | 0,4870(2) | -0,1913(2) | 170(4) |
| H17 | 4e | 0,6866 | 0,4397 | -0,2025 | 200 |
| H18 | 4e | 0,7266 | 0,5050 | -0,2278 | 200 |
| O19 | 4e | 0,1646(2) | 0,7337(2) | -0,2022(2) | 168(4) |
| H19 | 4e | 0,1925 | 0,7691 | -0,2258 | 200 |
| H20 | 4e | 0,2397 | 0,7188 | -0,1764 | 200 |
| O20 | 4e | -0,1848(2) | 0,7385(2) | -0,2995(2) | 159(4) |
| H21 | 4e | -0,2019 | 0,7708 | -0,2640 | 190 |
| H22 | 4e | -0,2692 | 0,7260 | -0,3282 | 190 |
| O21 | 4e | 0,7643(3) | 0,5741(2) | -0,3035(2) | 247(5) |
| H23 | 4e | 0,7232 | 0,5532 | -0,3512 | 300 |
| H24 | 4e | 0,6869 | 0,6006 | -0,2941 | 300 |
| O22 | 4e | 0,1608(2) | 0,5558(2) | -0,1861(2) | 178(4) |
| H25 | 4e | 0,1127 | 0,5149 | -0,2022 | 210 |
| H26 | 4e | 0,1867 | 0,5562 | -0,1335 | 210 |
| O23 | 4e | 0,4942(3) | 0,3491(2) | 0,2501(2) | 256(5) |
| H27 | 4e | 0,4460 | 0,3197 | 0,2096 | 310 |
| H28 | 4e | 0,5477 | 0,3199 | 0,2913 | 310 |
| O24 | 4e | 0,9817(3) | 0,5836(2) | 0,2275(2) | 281(6) |
| H29 | 4e | 0,0750 | 0,6056 | 0,2544 | 340 |
| H30 | 4e | 0,9113 | 0,6087 | 0,2285 | 340 |

Tab. 3.4-11: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173\text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|---------------|---------------|--------------|----------|
| Ni1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 96(2) |
| Ni2 | 2b | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 81(2) |
| Na1 | 4e | 0,33003(19) | 0,02415(10) | -0,07060(12) | 350(5) |
| Na2 | 4e | 0,82229(17) | 0,52612(8) | -0,06384(9) | 176(3) |
| Na3 | 4e | -0,01312(16) | 0,64407(9) | -0,24956(8) | 180(4) |
| Na4 | 4e | 0,56608(19) | 0,45535(9) | 0,19556(9) | 225(4) |
| P1 | 4e | 0,09005(11) | 0,15515(5) | -0,04338(5) | 97(2) |
| P2 | 4e | -0,18225(10) | 0,13967(5) | 0,01851(5) | 104(2) |
| P3 | 4e | 0,12468(10) | 0,12405(5) | 0,12549(5) | 99(2) |
| P4 | 4e | 0,57845(10) | 0,65835(5) | -0,04143(5) | 87(2) |
| P5 | 4e | 0,30390(10) | 0,63783(5) | 0,01629(5) | 92(2) |
| P6 | 4e | 0,60761(10) | 0,62466(5) | 0,12596(5) | 94(2) |
| N1 | 4e | -0,0932(3) | 0,1803(2) | -0,0457(2) | 112(6) |
| H1 | 4e | -0,1045 | 0,2238 | -0,0401 | 130 |
| N2 | 4e | -0,0611(3) | 0,1507(2) | 0,1105(2) | 130(6) |
| H2 | 4e | -0,0750 | 0,1875 | 0,1374 | 160 |
| N3 | 4e | 0,1926(3) | 0,1631(2) | 0,0529(2) | 114(6) |
| H3 | 4e | 0,2431 | 0,2037 | 0,0626 | 140 |
| N4 | 4e | 0,3926(3) | 0,6802(2) | -0,0464(2) | 100(6) |
| H4 | 4e | 0,3781 | 0,7227 | -0,0383 | 120 |
| N5 | 4e | 0,4199(3) | 0,6479(2) | 0,1095(2) | 113(6) |
| H5 | 4e | 0,4042 | 0,6839 | 0,1352 | 140 |
| N6 | 4e | 0,6754(3) | 0,6665(2) | 0,0552(2) | 117(6) |
| H6 | 4e | 0,7225 | 0,7047 | 0,0648 | 140 |
| O1 | 4e | 0,0838(3) | 0,0774(2) | -0,0639(2) | 117(5) |
| O2 | 4e | 0,1546(3) | 0,2035(2) | -0,0958(2) | 143(6) |
| O3 | 4e | -0,1902(3) | 0,0618(2) | -0,0008(2) | 139(5) |
| O4 | 4e | -0,3334(3) | 0,1758(2) | 0,0154(2) | 149(6) |
| O5 | 4e | 0,1172(3) | 0,0457(2) | 0,1079(2) | 143(5) |
| O6 | 4e | 0,2188(3) | 0,1472(2) | 0,2064(2) | 154(6) |
| O7 | 4e | 0,5770(3) | 0,5807(2) | -0,0631(2) | 100(5) |
| O8 | 4e | 0,6424(3) | 0,7081(2) | -0,0927(2) | 133(5) |
| O9 | 4e | 0,3010(3) | 0,5602(2) | -0,0051(2) | 105(5) |
| O10 | 4e | 0,1512(3) | 0,6725(2) | 0,0123(2) | 138(5) |
| O11 | 4e | 0,6072(3) | 0,5468(2) | 0,1075(2) | 115(5) |
| O12 | 4e | 0,6955(3) | 0,6483(2) | 0,2078(2) | 147(6) |

(Fortsetzung von Tab. 3.4-11: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .)

| Atom | Wyckoff-Pos. | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|------------|------------|------------|-----------------|
| O13 | 4e | 0,4273(3) | 0,1357(2) | -0,1237(2) | 257(7) |
| H7 | 4e | 0,5014 | 0,1527 | -0,0826 | 310 |
| H8 | 4e | 0,3489 | 0,1639 | -0,1240 | 310 |
| O14 | 4e | 0,5217(4) | -0,0653(2) | -0,0576(2) | 487(10) |
| H9 | 4e | 0,4816 | -0,1028 | -0,0433 | 580 |
| H10 | 4e | 0,6029 | -0,0750 | -0,0729 | 580 |
| O15 | 4e | 0,6656(4) | 0,5190(2) | 0,3125(2) | 331(8) |
| H11 | 4e | 0,6956 | 0,5578 | 0,2982 | 400 |
| H12 | 4e | 0,5848 | 0,5312 | 0,3305 | 400 |
| O16 | 4e | 0,9053(3) | 0,6372(2) | -0,1215(2) | 196(6) |
| H13 | 4e | 0,9863 | 0,6523 | -0,0790 | 230 |
| H14 | 4e | 0,8244 | 0,6614 | -0,1202 | 230 |
| O17 | 4e | 0,9853(3) | 0,5628(2) | 0,0618(2) | 195(6) |
| H15 | 4e | 0,0242 | 0,6041 | 0,0448 | 230 |
| H16 | 4e | 0,9618 | 0,5687 | 0,1047 | 230 |
| O18 | 4e | 0,6819(3) | 0,4878(2) | -0,1920(2) | 238(6) |
| H17 | 4e | 0,6844 | 0,4424 | -0,2039 | 290 |
| H18 | 4e | 0,7013 | 0,5088 | -0,2353 | 290 |
| O19 | 4e | 0,1663(3) | 0,7347(2) | -0,2019(2) | 193(6) |
| H19 | 4e | 0,1823 | 0,7674 | -0,2339 | 230 |
| H20 | 4e | 0,2527 | 0,7205 | -0,1739 | 230 |
| O20 | 4e | -0,1851(3) | 0,7387(2) | -0,2985(2) | 204(6) |
| H21 | 4e | -0,2032 | 0,7742 | -0,2653 | 240 |
| H22 | 4e | -0,2806 | 0,7279 | -0,3315 | 240 |
| O21 | 4e | 0,7703(4) | 0,5726(2) | -0,3059(2) | 464(10) |
| H23 | 4e | 0,7497 | 0,5516 | -0,3512 | 560 |
| H24 | 4e | 0,7046 | 0,6090 | -0,3091 | 560 |
| O22 | 4e | 0,1620(4) | 0,5565(2) | -0,1860(2) | 274(7) |
| H25 | 4e | 0,1103 | 0,5215 | -0,2056 | 330 |
| H26 | 4e | 0,1875 | 0,5544 | -0,1359 | 330 |
| O23 | 4e | 0,4987(4) | 0,3477(2) | 0,2489(2) | 441(11) |
| H27 | 4e | 0,4596 | 0,3195 | 0,2088 | 530 |
| H28 | 4e | 0,5468 | 0,3223 | 0,2914 | 530 |
| O24 | 4e | 0,9835(4) | 0,5831(2) | 0,2316(3) | 479(10) |
| H29 | 4e | 0,0690 | 0,6051 | 0,2593 | 580 |
| H30 | 4e | 0,9073 | 0,6099 | 0,2380 | 580 |

Tab. 3.4-16: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 140 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mg1 | 92(4) | 41(4) | 78(4) | 0(3) | 16(3) | -3(3) |
| Mg2 | 79(3) | 43(4) | 68(4) | -2(3) | 18(3) | -2(3) |
| Na1 | 164(4) | 173(5) | 267(5) | 16(3) | -8(3) | -1(3) |
| Na2 | 98(3) | 109(4) | 172(4) | 10(3) | 17(3) | -1(3) |
| Na3 | 127(3) | 111(4) | 143(4) | 7(3) | 26(3) | 6(3) |
| Na4 | 157(3) | 139(4) | 108(4) | 1(3) | 24(3) | -17(3) |
| P1 | 82(2) | 48(2) | 63(2) | -2(2) | 22(2) | -10(2) |
| P2 | 64(2) | 53(2) | 91(2) | -5(2) | 18(2) | 2(2) |
| P3 | 82(2) | 62(2) | 61(2) | -3(2) | 12(2) | -6(2) |
| P4 | 69(2) | 47(2) | 65(2) | -4(2) | 23(2) | -8(2) |
| P5 | 58(2) | 49(2) | 81(2) | -7(2) | 19(2) | 3(2) |
| P6 | 71(2) | 57(2) | 59(2) | -7(2) | 11(2) | 3(2) |
| N1 | 104(6) | 28(8) | 105(7) | 9(6) | 24(5) | 4(5) |
| N2 | 101(6) | 99(8) | 88(7) | -13(6) | 40(5) | 3(5) |
| N3 | 93(6) | 70(8) | 83(7) | -11(6) | 13(5) | -32(5) |
| N4 | 81(6) | 41(8) | 95(7) | -2(6) | 23(5) | 8(5) |
| N5 | 98(6) | 66(8) | 87(7) | -22(6) | 40(5) | 9(5) |
| N6 | 91(6) | 64(8) | 85(7) | -15(6) | 20(5) | -27(5) |
| O1 | 119(5) | 58(7) | 88(6) | -10(5) | 33(4) | -6(5) |
| O2 | 142(6) | 90(7) | 95(6) | 5(5) | 47(5) | -33(5) |
| O3 | 86(5) | 56(7) | 145(6) | -8(5) | 19(5) | -8(4) |
| O4 | 74(5) | 85(7) | 176(7) | -15(5) | 27(5) | 7(5) |
| O5 | 132(6) | 55(7) | 93(6) | 1(5) | -6(4) | -4(5) |
| O6 | 122(6) | 112(7) | 92(6) | -11(5) | 1(5) | -4(5) |
| O7 | 100(5) | 51(7) | 86(6) | -7(5) | 34(4) | -6(4) |
| O8 | 127(6) | 81(7) | 98(6) | 8(5) | 40(4) | -24(5) |
| O9 | 79(5) | 50(7) | 108(6) | -6(5) | 25(4) | -4(4) |
| O10 | 72(5) | 74(7) | 150(7) | -10(5) | 29(4) | 5(4) |
| O11 | 108(5) | 55(7) | 77(6) | -2(5) | 18(4) | 4(4) |
| O12 | 125(6) | 98(7) | 95(6) | -26(5) | 7(5) | 13(5) |
| O13 | 125(6) | 242(9) | 164(7) | 1(6) | 19(5) | 17(5) |
| O14 | 216(7) | 307(10) | 304(9) | -35(7) | 124(6) | 24(6) |
| O15 | 239(7) | 257(9) | 160(7) | -59(6) | 51(6) | 29(6) |
| O16 | 109(6) | 183(8) | 131(7) | -11(5) | 27(5) | 12(5) |
| O17 | 160(6) | 129(8) | 148(7) | -3(5) | 63(5) | -17(5) |
| O18 | 182(6) | 140(8) | 171(7) | 1(6) | 44(5) | -3(5) |
| O19 | 162(6) | 117(8) | 154(7) | 41(5) | -9(5) | -2(5) |
| O20 | 146(6) | 134(8) | 146(7) | -13(5) | -2(5) | 7(5) |
| O21 | 232(7) | 213(9) | 216(8) | -25(6) | 0(6) | -51(6) |
| O22 | 202(7) | 156(8) | 176(7) | 23(6) | 43(5) | 51(5) |
| O23 | 326(8) | 195(8) | 128(7) | 14(6) | -31(6) | -48(6) |
| O24 | 154(7) | 246(10) | 503(11) | -84(8) | 53(7) | 15(6) |

Tab. 3.4-17: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 123\text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co1 | 88(2) | 65(2) | 97(3) | 2(2) | 26(2) | -2(2) |
| Co2 | 74(2) | 67(2) | 79(2) | -4(2) | 29(2) | -1(2) |
| Na1 | 193(6) | 199(7) | 301(7) | 16(6) | 25(5) | 1(5) |
| Na2 | 104(5) | 130(6) | 180(6) | 5(4) | 39(4) | 0(4) |
| Na3 | 126(5) | 131(6) | 159(6) | 1(4) | 35(4) | -1(4) |
| Na4 | 153(5) | 157(6) | 127(5) | 3(5) | 34(4) | -14(4) |
| P1 | 94(3) | 67(3) | 90(3) | 0(2) | 34(2) | -10(2) |
| P2 | 70(3) | 70(3) | 116(3) | 3(2) | 27(2) | 1(2) |
| P3 | 86(3) | 84(3) | 88(3) | 0(2) | 22(2) | -3(2) |
| P4 | 72(3) | 68(3) | 87(3) | -4(2) | 33(2) | -7(2) |
| P5 | 64(3) | 73(3) | 103(3) | -8(2) | 32(2) | 1(2) |
| P6 | 78(3) | 79(3) | 79(3) | -10(2) | 24(2) | 2(2) |
| N1 | 110(10) | 53(10) | 111(11) | 14(8) | 32(8) | 6(8) |
| N2 | 98(10) | 113(11) | 115(11) | -12(9) | 30(9) | 2(9) |
| N3 | 83(10) | 104(11) | 93(11) | -3(9) | 24(8) | -16(8) |
| N4 | 81(10) | 56(10) | 117(11) | 1(8) | 27(8) | 4(8) |
| N5 | 96(10) | 97(11) | 105(11) | -21(9) | 36(8) | 12(8) |
| N6 | 101(10) | 70(10) | 111(11) | -21(8) | 37(8) | -41(8) |
| O1 | 129(9) | 73(9) | 118(9) | -10(7) | 51(7) | -10(7) |
| O2 | 150(9) | 102(10) | 120(9) | 5(8) | 61(7) | -37(8) |
| O3 | 94(9) | 83(9) | 168(10) | -7(8) | 22(7) | 3(7) |
| O4 | 77(9) | 100(10) | 192(10) | -15(8) | 35(7) | 0(7) |
| O5 | 150(9) | 66(9) | 119(9) | -4(7) | -2(7) | 6(7) |
| O6 | 131(9) | 131(10) | 104(10) | -4(8) | 6(7) | -6(8) |
| O7 | 97(8) | 76(9) | 94(9) | 1(7) | 52(7) | -5(7) |
| O8 | 117(9) | 97(9) | 127(9) | 20(7) | 60(7) | -15(7) |
| O9 | 85(8) | 91(9) | 119(9) | -8(7) | 31(7) | -9(7) |
| O10 | 79(9) | 101(9) | 155(10) | -8(8) | 39(7) | 12(7) |
| O11 | 121(9) | 70(9) | 98(9) | 5(7) | 33(7) | 9(7) |
| O12 | 116(9) | 141(10) | 97(9) | -33(7) | 10(7) | 12(7) |
| O13 | 123(10) | 292(13) | 182(11) | -6(9) | 32(8) | 28(9) |
| O14 | 278(13) | 433(16) | 350(14) | 11(12) | 177(11) | 65(12) |
| O15 | 253(12) | 279(13) | 200(11) | -76(10) | 77(9) | 19(10) |
| O16 | 115(9) | 201(11) | 148(10) | -6(8) | 46(8) | 9(8) |
| O17 | 170(10) | 139(10) | 162(10) | -17(8) | 81(8) | -20(8) |
| O18 | 186(10) | 157(11) | 181(10) | -4(8) | 73(8) | 18(8) |
| O19 | 156(10) | 153(10) | 171(11) | 40(8) | -4(8) | -6(8) |
| O20 | 163(10) | 150(10) | 148(10) | -18(8) | 9(8) | -6(8) |
| O21 | 237(12) | 243(12) | 242(12) | -19(10) | 27(10) | -56(10) |
| O22 | 189(10) | 174(11) | 179(11) | 26(9) | 62(8) | 54(8) |
| O23 | 345(13) | 208(12) | 174(11) | 32(9) | -10(10) | -45(10) |
| O24 | 139(10) | 266(13) | 431(15) | -68(11) | 56(10) | 32(9) |

Tab. 3.4-18: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ni1 | 119(3) | 56(3) | 104(3) | -2(2) | 15(2) | -4(2) |
| Ni2 | 102(3) | 55(3) | 87(3) | -3(2) | 29(2) | 0(2) |
| Na1 | 274(10) | 275(10) | 460(11) | 34(8) | 16(8) | -10(8) |
| Na2 | 144(7) | 143(8) | 234(8) | 20(6) | 34(6) | 5(6) |
| Na3 | 180(8) | 157(8) | 194(8) | 12(6) | 30(6) | 1(6) |
| Na4 | 269(9) | 209(9) | 192(8) | 10(6) | 49(6) | -24(7) |
| P1 | 124(5) | 74(5) | 95(4) | -1(3) | 29(3) | -8(3) |
| P2 | 99(4) | 75(5) | 134(5) | -1(3) | 22(3) | 2(3) |
| P3 | 117(4) | 87(5) | 87(4) | -1(3) | 14(3) | -6(3) |
| P4 | 105(4) | 60(5) | 101(4) | -3(3) | 36(3) | -7(3) |
| P5 | 96(4) | 70(5) | 113(4) | -4(3) | 30(3) | 8(3) |
| P6 | 110(4) | 82(5) | 89(4) | -12(3) | 20(3) | 2(3) |
| N1 | 143(15) | 62(14) | 122(15) | 5(11) | 19(12) | 14(12) |
| N2 | 153(16) | 133(16) | 115(15) | -9(12) | 52(12) | 30(12) |
| N3 | 126(15) | 112(15) | 101(15) | -5(12) | 25(12) | -35(12) |
| N4 | 122(15) | 58(14) | 115(14) | 4(11) | 21(12) | 7(12) |
| N5 | 145(15) | 96(15) | 107(15) | -24(12) | 47(12) | 9(12) |
| N6 | 145(15) | 88(15) | 116(15) | -13(12) | 29(12) | -40(12) |
| O1 | 175(13) | 71(13) | 110(12) | -6(10) | 42(10) | 11(10) |
| O2 | 198(14) | 117(13) | 117(12) | 3(10) | 43(10) | -41(11) |
| O3 | 133(13) | 82(13) | 191(13) | 0(10) | 22(10) | -4(10) |
| O4 | 117(13) | 111(13) | 212(14) | -6(11) | 29(10) | 10(10) |
| O5 | 187(13) | 87(13) | 132(12) | 13(10) | 1(10) | 10(10) |
| O6 | 183(14) | 146(14) | 112(13) | -17(10) | -3(10) | -1(11) |
| O7 | 132(12) | 67(12) | 112(12) | -16(10) | 48(9) | 0(10) |
| O8 | 159(13) | 104(13) | 140(12) | 5(10) | 48(10) | -26(10) |
| O9 | 126(12) | 64(12) | 128(12) | -9(10) | 37(10) | -7(10) |
| O10 | 102(13) | 116(13) | 202(14) | -13(10) | 49(10) | 5(10) |
| O11 | 150(13) | 88(13) | 100(12) | 6(10) | 21(10) | 9(10) |
| O12 | 159(13) | 137(13) | 127(13) | -32(10) | 3(10) | 12(10) |
| O13 | 177(14) | 372(19) | 208(15) | -17(13) | 23(11) | 46(13) |
| O14 | 430(20) | 640(30) | 470(20) | 100(20) | 278(18) | 140(20) |
| O15 | 343(18) | 400(20) | 264(16) | -125(14) | 104(14) | -54(15) |
| O16 | 158(14) | 237(16) | 189(14) | -5(11) | 39(11) | 21(11) |
| O17 | 227(15) | 182(15) | 202(14) | -3(11) | 101(11) | -13(12) |
| O18 | 281(16) | 221(16) | 202(15) | -18(12) | 45(12) | 21(13) |
| O19 | 190(14) | 173(15) | 188(14) | 43(11) | -3(11) | -12(11) |
| O20 | 231(14) | 159(15) | 191(14) | -8(11) | -4(11) | 9(12) |
| O21 | 560(20) | 320(20) | 380(20) | 46(16) | -108(17) | -168(18) |
| O22 | 318(17) | 252(17) | 233(15) | 38(13) | 35(13) | 97(13) |
| O23 | 690(30) | 280(20) | 224(18) | 79(13) | -130(17) | -141(17) |
| O24 | 213(17) | 330(20) | 860(30) | -150(20) | 87(18) | 27(15) |

9.11 Präzessionsaufnahmen und Schwenkkristallaufnahmen von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei RT bzw. 173 K

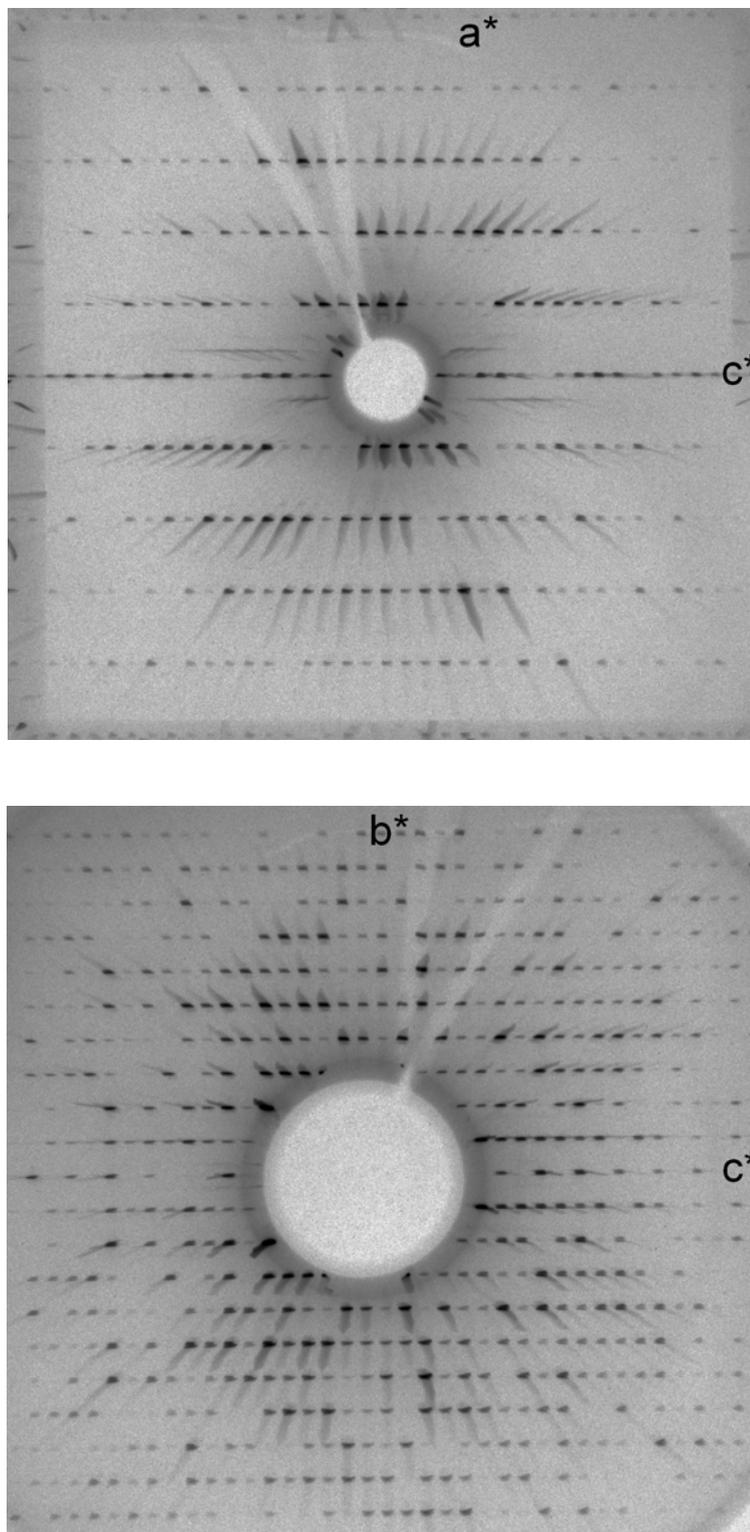


Abb. 3.4-5: Präzessionsaufnahmen ($T = 293 \text{ K}$) der $(h\ 2\ l)$ -Ebene (oben) und der $(2\ k\ l)$ -Ebene (unten) von $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71,073 \text{ pm}$; Abbildung im Originalmaßstab).

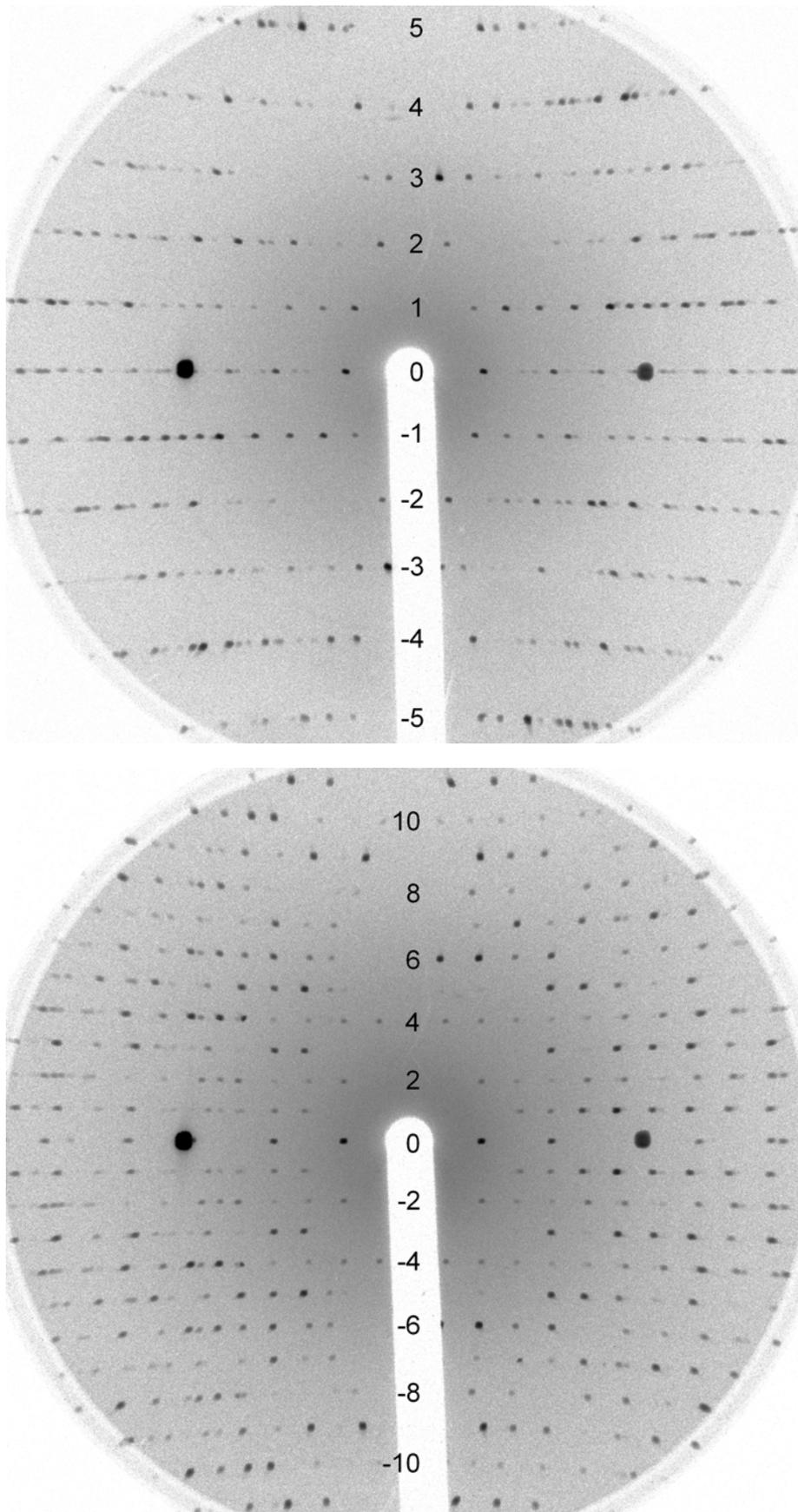


Abb. 3.4-6: Schwenkkristallaufnahmen ($T = 173 \text{ K}$) v. $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Drehachse parallel $[1\ 0\ 0]$ (o.) bzw. parallel $[0\ 1\ 0]$ (u.) (Mo- $K\alpha$ -Strahlung; Abbildung im Originalmaßstab; Schichtlinien nummeriert).

9.12 Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}$, Co , Zn (Hochtemperatur-) bzw. $\text{M} = \text{Mg}$, Co (Tieftemperatur-Mod.)

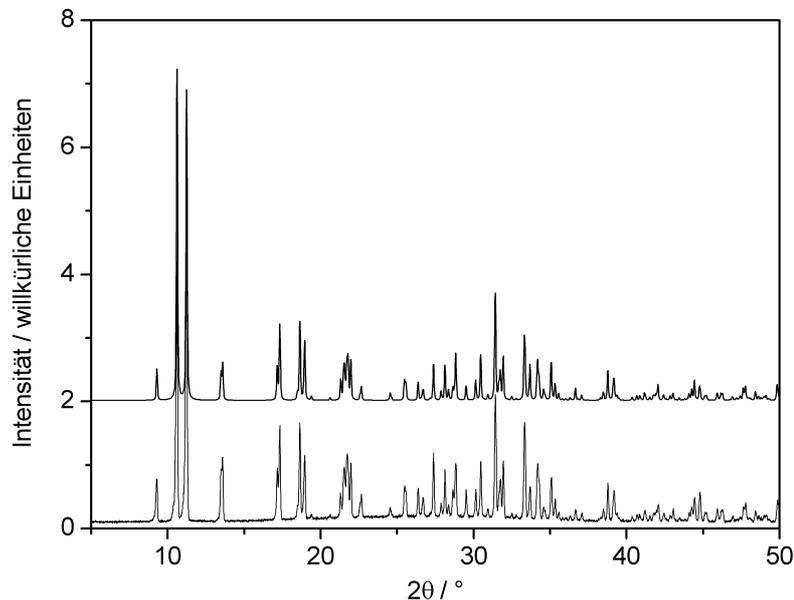


Abb. 3.4-9: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) ($T = 293 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

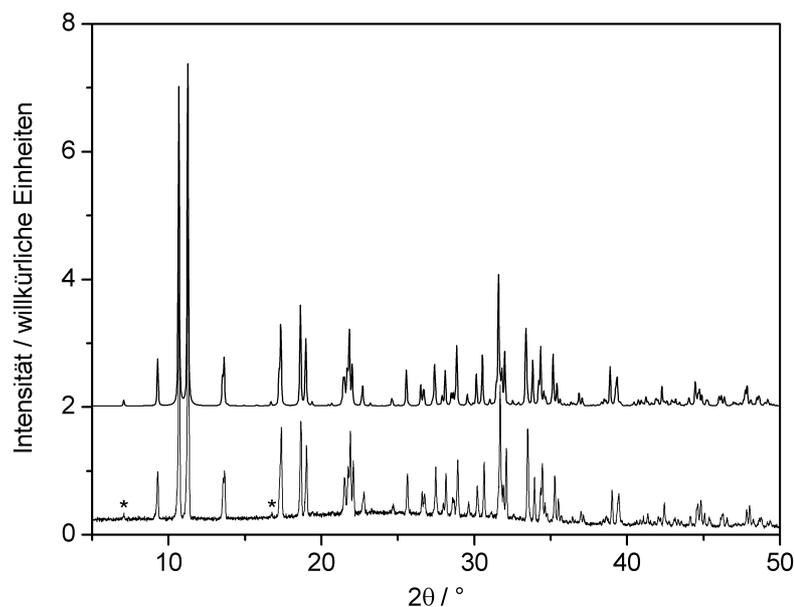


Abb. 3.4-10: Vergleich von bei 123 K gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten ($T = 140 \text{ K}$) simulierten Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Zusätzliche Reflexe im Vergleich zum Diffraktogramm der Hochtemperatur-Modifikation aufgrund der Symmetrie-Erniedrigung sind mit Sternchen (*) markiert.

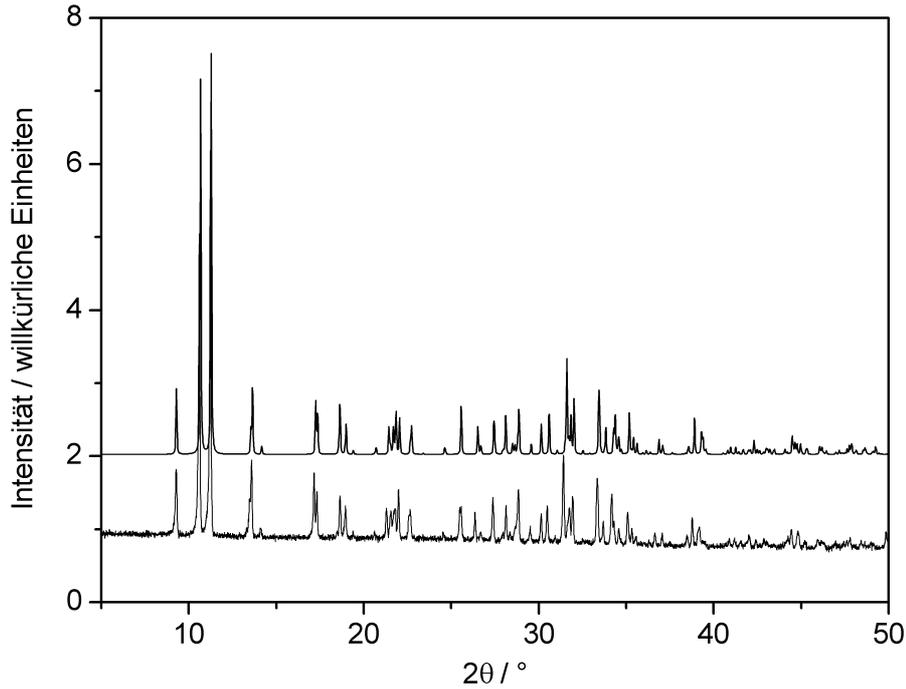


Abb. 3.4-11: Vergleich von bei 293 K gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten ($T = 173 \text{ K}$) simuliertem Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $C2/c$ (Hochtemperatur-Modifikation) ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

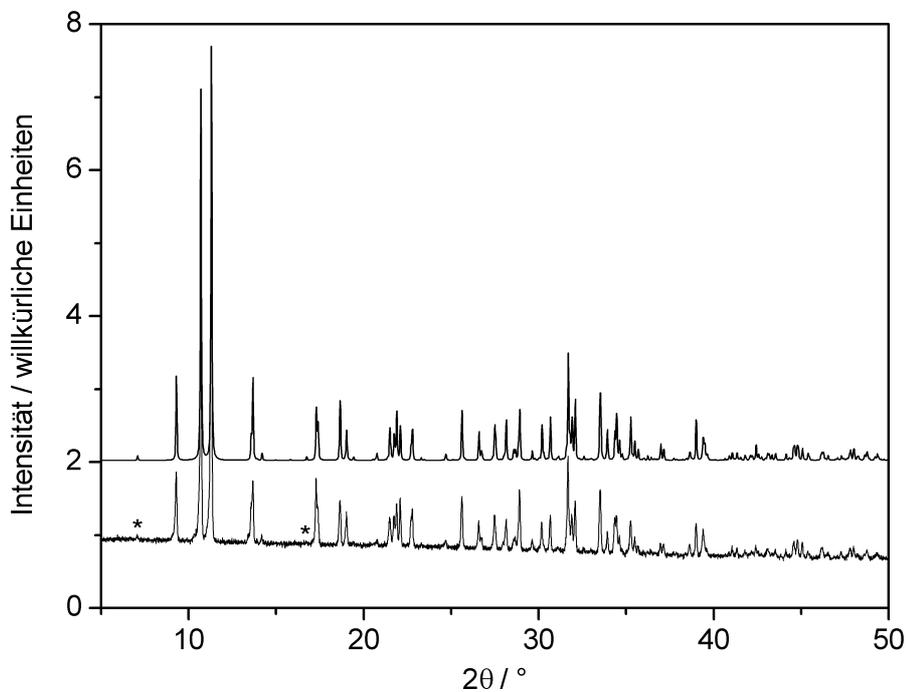


Abb. 3.4-12: Vergleich von gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten simuliertem Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation) ($T = 123 \text{ K}$; $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung). Zusätzliche Reflexe im Vergleich zu dem Diffraktogramm der Hochtemperatur-Modifikation aufgrund der Symmetrie-Erniedrigung sind mit Sternen (*) markiert.

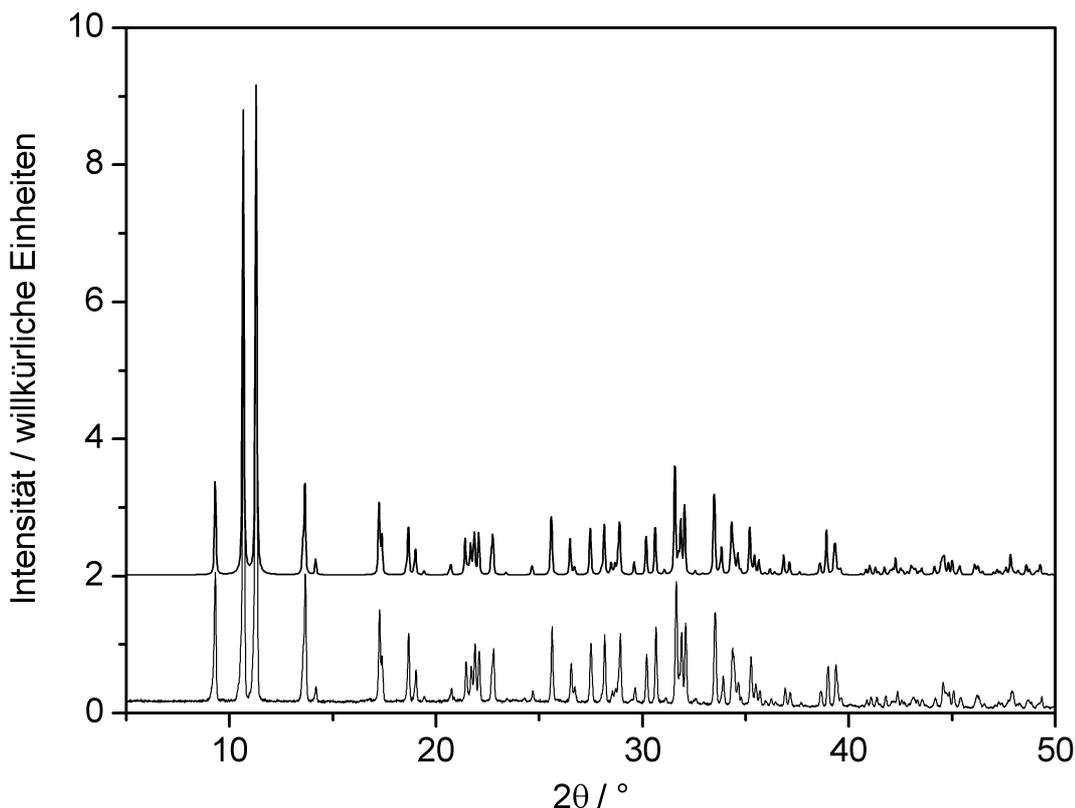


Abb. 3.4-13: Vergleich von bei 123 K gemessenem (u.) mit dem aus Einkristalldaten ($T = 173$ K) simuliertem Pulverdiffraktogramm (zwei willkürliche Einheiten nach oben verschoben) von $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in $C2/c$ (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung).

Tab. 3.4-19: Ergebnisse der Indizierung der gemessenen Pulverdiffraktogramme von $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ mit Hilfe des Programms ITO.^[111]

| $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| M | Mg | | Co | | Zn |
| Raumgruppe | $C2/c$ | $P2_1/n$ | $C2/c$ | $P2_1/n$ | $C2/c$ |
| (Modifikation) | (HT-Mod.) | (TT-Mod.) | (HT-Mod.) | (TT-Mod.) | |
| Messtemperatur | 293 K | 123 K | 293 K | 123 K | 123 K |
| Gitterparameter, | $a = 892,8(1)$ | $a = 887,6(1)$ | $a = 892,0(1)$ | $a = 887,3(1)$ | $a = 887,2(1)$ |
| Zellvolumen / | $b = 1901,2(3)$ | $b = 1899,9(3)$ | $b = 1900,3(3)$ | $b = 1901,5(2)$ | $b = 1898,4(2)$ |
| pm, °, 10^6 pm ³ | $c = 1720,5(2)$ | $c = 1706,3(2)$ | $c = 1720,6(2)$ | $c = 1707,8(2)$ | $c = 1708,9(2)$ |
| | $\beta = 104,51(1)$ | $\beta = 104,58(1)$ | $\beta = 104,48(1)$ | $\beta = 104,57(1)$ | $\beta = 104,53(1)$ |
| | 2827,1(7) | 2784,7(6) | 2824,0(8) | 2788,6(6) | 2786,3(6) |
| Reflexanzahl | 120 | 141 | 95 | 97 | 165 |
| $\Delta 2\theta / ^\circ$ | $\leq 0,03$ | $\leq 0,025$ | $\leq 0,025$ | $\leq 0,02$ | $\leq 0,035$ |
| F(30) | 92,7 | 56,0 | 102,2 | 60,7 | 123,8 |

9.13 Wasserstoffbrücken in $\text{Na}_4\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ (Hochtemperatur-) bzw. $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ (Tieftemperatur-Mod.)

Tab. 3.4-22: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 140 \text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tieftemperatur-Modifikation) (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|-------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…O10 | 87,1(2) | 292,2(2) | 207,3(2) | 164,9(2) | 103,0 | 192,0(2) | 163,6(2) |
| N2–H2…O19 | 86,0(2) | 297,8(2) | 212,5(2) | 171,0(2) | 103,0 | 195,7(2) | 170,2(2) |
| N3–H3…O8 | 88,0(2) | 284,2(2) | 196,5(2) | 174,5(2) | 103,0 | 181,6(2) | 174,1(2) |
| N4–H4…O4 | 89,0(2) | 284,9(2) | 196,9(2) | 169,7(2) | 103,0 | 183,2(2) | 168,9(2) |
| N5–H5…O20 | 85,6(2) | 293,8(2) | 209,1(2) | 169,9(2) | 103,0 | 192,0(2) | 168,9(2) |
| N6–H6…O2 | 84,7(2) | 288,1(2) | 203,4(2) | 178,0(2) | 103,0 | 185,1(2) | 177,8(2) |
| O13–H7…O4 | 85,8(2) | 289,2(2) | 204,0(2) | 171,9(2) | 93,8 | 196,1(2) | 171,6(2) |
| O13–H8…O2 | 86,4(2) | 287,8(2) | 203,3(2) | 165,7(2) | 93,8 | 196,1(2) | 165,2(2) |
| O14–H9…O4 | 88,6(2) | 286,8(2) | 202,6(2) | 158,2(2) | 93,8 | 197,8(2) | 157,6(2) |
| O14–H10…N3 | 82,3(2) | 312,7(2) | 240,8(2) | 146,3(2) | 93,8 | 231,4(2) | 144,7(2) |
| O15–H11…O12 | 90,2(2) | 302,3(2) | 214,8(2) | 163,1(2) | 93,8 | 211,4(2) | 162,9(2) |
| O15–H12…O5 | 87,5(2) | 318,4(2) | 231,0(2) | 177,8(2) | 93,8 | 224,7(2) | 177,8(2) |
| O16–H13…O10 | 85,0(2) | 281,7(2) | 197,1(2) | 172,8(2) | 93,8 | 188,4(2) | 172,5(2) |
| O16–H14…O8 | 86,5(2) | 284,7(2) | 199,2(2) | 169,6(2) | 93,8 | 192,0(2) | 169,2(2) |
| O17–H15…O10 | 88,1(2) | 280,9(2) | 195,2(2) | 164,2(2) | 93,8 | 189,7(2) | 163,8(2) |
| O17–H16…O24 | 85,7(2) | 287,7(2) | 202,1(2) | 176,2(2) | 93,8 | 194,1(2) | 176,0(2) |
| O18–H17…O6 | 85,3(2) | 315,9(2) | 238,9(2) | 150,4(2) | 93,8 | 231,5(2) | 149,4(2) |
| O18–H18…O21 | 82,3(2) | 277,5(2) | 197,6(2) | 163,3(2) | 93,8 | 186,6(2) | 162,3(2) |
| O19–H19…O12 | 84,4(2) | 276,0(2) | 192,2(2) | 172,0(2) | 93,8 | 182,9(2) | 171,6(2) |
| O19–H20…N4 | 82,6(2) | 307,0(2) | 234,0(2) | 147,7(2) | 93,8 | 224,6(2) | 146,1(2) |
| O20–H21…O6 | 87,1(2) | 274,2(2) | 190,1(2) | 161,9(2) | 93,8 | 183,7(2) | 161,3(2) |
| O20–H22…N1 | 83,4(2) | 310,4(2) | 236,0(2) | 148,9(2) | 93,8 | 227,1(2) | 147,6(2) |
| O21–H23…O5 | 87,8(2) | 288,8(2) | 214,3(2) | 142,3(2) | 93,8 | 209,6(2) | 141,3(2) |
| O21–H24…O23 | 88,8(2) | 304,2(2) | 218,8(2) | 161,1(2) | 93,8 | 214,1(2) | 160,7(2) |
| O22–H25…O24 | 83,8(2) | 293,3(2) | 209,9(2) | 174,1(2) | 93,8 | 199,9(2) | 173,8(2) |
| O22–H26…O9 | 86,8(2) | 304,5(2) | 219,7(2) | 165,5(2) | 93,8 | 212,9(2) | 165,1(2) |
| O23–H27…O8 | 82,3(2) | 286,9(2) | 211,0(2) | 153,2(2) | 93,8 | 200,8(2) | 151,8(2) |
| O23–H28…O2 | 87,5(2) | 285,7(2) | 203,9(2) | 155,2(2) | 93,8 | 198,2(2) | 154,5(2) |
| O24–H29…O6 | 86,1(2) | 287,5(2) | 204,3(2) | 162,5(2) | 93,8 | 196,9(2) | 161,9(2) |
| O24–H30…O12 | 86,5(2) | 278,9(2) | 197,6(2) | 156,1(2) | 93,8 | 190,9(2) | 155,3(2) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.4-23: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 123\text{ K}$ in $P2_1/n$ (Tiefemperatur-Modifikation) (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|-------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N1–H1…O10 | 79,5(3) | 290,5(3) | 212,6(3) | 166,8(3) | 103,0 | 189,8(3) | 165,2(3) |
| N2–H2…O19 | 86,2(3) | 295,9(3) | 211,5(3) | 165,9(3) | 103,0 | 195,3(3) | 164,7(3) |
| N3–H3…O8 | 84,8(3) | 282,3(3) | 197,8(3) | 174,1(3) | 103,0 | 179,7(3) | 173,5(3) |
| N4–H4…O4 | 83,3(3) | 283,6(3) | 200,6(3) | 174,6(3) | 103,0 | 181,0(3) | 174,0(3) |
| N5–H5…O20 | 83,7(3) | 292,9(3) | 211,0(3) | 165,6(3) | 103,0 | 192,4(3) | 164,2(3) |
| N6–H6…O2 | 82,2(3) | 287,0(3) | 205,1(3) | 173,9(3) | 103,0 | 184,4(3) | 173,2(3) |
| O13–H7…O4 | 84,4(3) | 288,3(3) | 204,3(3) | 174,0(3) | 93,8 | 194,9(3) | 173,7(3) |
| O13–H8…O2 | 87,7(3) | 288,1(3) | 205,9(3) | 155,8(3) | 93,8 | 200,3(3) | 155,1(3) |
| O14–H9…O4 | 94,8(4) | 287,5(4) | 193,8(4) | 169,4(4) | 93,8 | 194,8(4) | 169,4(4) |
| O14–H10…N3 | 82,1(4) | 310,6(3) | 243,3(3) | 139,9(4) | 93,8 | 234,5(3) | 138,0(4) |
| O15–H11…O12 | 86,6(4) | 303,6(3) | 222,4(3) | 156,0(3) | 93,8 | 215,8(3) | 155,3(3) |
| O15–H12…O5 | 94,5(4) | 316,7(4) | 222,4(4) | 175,6(3) | 93,8 | 223,1(4) | 175,6(3) |
| O16–H13…O10 | 91,5(2) | 280,9(2) | 189,9(2) | 172,7(3) | 93,8 | 187,6(2) | 172,6(3) |
| O16–H14…O8 | 88,7(3) | 284,3(3) | 197,9(3) | 164,4(3) | 93,8 | 193,0(3) | 164,0(3) |
| O17–H15…O10 | 87,5(3) | 281,1(3) | 196,1(3) | 163,5(3) | 93,8 | 190,0(3) | 162,9(3) |
| O17–H16…O24 | 81,2(3) | 285,9(4) | 207,5(3) | 162,1(3) | 93,8 | 195,6(3) | 161,0(3) |
| O18–H17…O6 | 92,1(3) | 317,1(3) | 235,0(3) | 148,3(3) | 93,8 | 233,6(3) | 148,1(3) |
| O18–H18…O21 | 88,4(3) | 276,3(3) | 192,9(3) | 156,6(3) | 93,8 | 188,0(3) | 156,0(3) |
| O19–H19…O12 | 85,3(3) | 275,1(3) | 192,1(3) | 163,9(3) | 93,8 | 184,0(3) | 163,1(3) |
| O19–H20…N4 | 75,4(2) | 305,6(3) | 238,4(3) | 149,2(3) | 93,8 | 222,8(3) | 146,8(3) |
| O20–H21…O6 | 90,1(3) | 272,7(3) | 184,3(3) | 166,5(3) | 93,8 | 180,7(3) | 166,2(3) |
| O20–H22…N1 | 82,0(2) | 309,0(3) | 236,7(3) | 147,4(3) | 93,8 | 226,9(3) | 145,8(3) |
| O21–H23…O5 | 89,6(3) | 286,0(3) | 214,7(3) | 135,9(3) | 93,8 | 211,7(3) | 135,2(3) |
| O21–H24…O23 | 89,8(4) | 304,6(4) | 216,0(4) | 168,4(3) | 93,8 | 212,2(4) | 168,1(3) |
| O22–H25…O24 | 89,5(3) | 294,2(3) | 205,1(3) | 173,5(3) | 93,8 | 200,9(3) | 173,4(3) |
| O22–H26…O9 | 86,9(3) | 301,0(3) | 215,4(3) | 168,6(3) | 93,8 | 208,6(3) | 168,2(3) |
| O23–H27…O8 | 90,8(3) | 286,2(3) | 201,3(3) | 155,2(3) | 93,8 | 198,5(3) | 154,8(3) |
| O23–H28…O2 | 92,6(3) | 285,1(3) | 198,4(3) | 155,0(3) | 93,8 | 197,4(3) | 154,9(3) |
| O24–H29…O6 | 93,8(3) | 286,8(3) | 194,0(3) | 170,1(4) | 93,8 | 193,9(3) | 170,1(4) |
| O24–H30…O12 | 78,9(4) | 279,0(3) | 202,9(3) | 162,0(4) | 93,8 | 188,8(3) | 160,6(4) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.4-24: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Mg}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$ in C2/c (Hochtemperatur-Modifikation) (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|----------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N14–H14…O410 | 84,7(3) | 289,7(3) | 206,9(3) | 165,6(3) | 103,0 | 189,3(3) | 164,2(3) |
| N25–H25…O190 | 91,3(3) | 299,0(4) | 210,2(4) | 163,8(3) | 103,0 | 199,1(4) | 162,8(3) |
| N36–H36…O28 | 89,7(3) | 286,6(3) | 198,0(3) | 169,2(3) | 103,0 | 185,0(3) | 168,4(3) |
| O136–H713…O410 | 86,1(3) | 286,2(3) | 200,4(3) | 174,7(3) | 93,8 | 192,7(3) | 174,4(3) |
| O136–H814…O28 | 90,5(4) | 287,5(3) | 199,4(3) | 164,2(4) | 93,8 | 196,2(3) | 163,9(4) |
| O147–H916…O24 | 87,8(4) | 326,1(3) | 252,5(3) | 141,9(3) | 93,8 | 247,8(3) | 141,0(3) |
| O147–H105…O410 | 90,2(4) | 284,1(3) | 202,3(3) | 150,2(3) | 93,8 | 199,2(3) | 149,7(3) |
| O158–H117…O612 | 79,9(4) | 312,6(4) | 240,5(3) | 150,7(4) | 93,8 | 228,5(3) | 149,0(4) |
| O158–H128…O212 | 80,5(4) | 311,0(5) | 232,5(5) | 165,2(4) | 93,8 | 219,7(5) | 164,3(4) |
| O190–H191…O612 | 89,1(3) | 274,6(3) | 188,8(3) | 161,1(3) | 93,8 | 184,4(3) | 160,6(3) |
| O190–H202…N14 | 90,9(3) | 312,5(3) | 236,6(3) | 141,0(3) | 93,8 | 234,3(3) | 140,6(3) |
| O23–H278…O28 | 89,2(3) | 285,9(2) | 203,8(2) | 152,6(5) | 93,8 | 199,7(2) | 152,0(5) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.4-25: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173 \text{ K}$ in C2/c (Hochtemperatur-Modifikation) (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|----------------|----------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N14–H14…O410 | 82,1(4) | 287,9(3) | 207,9(3) | 164,8(4) | 103,0 | 187,8(3) | 163,2(4) |
| N25–H25…O190 | 94,6(4) | 295,2(4) | 203,0(4) | 164,6(3) | 103,0 | 194,9(4) | 163,9(3) |
| N36–H36…O28 | 85,3(3) | 285,4(3) | 200,3(3) | 176,4(4) | 103,0 | 182,6(3) | 176,1(4) |
| O136–H713…O410 | 90,4(3) | 285,1(3) | 195,6(3) | 170,4(3) | 93,8 | 192,3(3) | 170,2(3) |
| O136–H814…O28 | 89,7(4) | 286,3(4) | 199,2(4) | 163,6(4) | 93,8 | 195,2(4) | 163,2(4) |
| O147–H916…O24 | 102,7(4) | 324,1(3) | 227,5(3) | 156,2(3) | 93,8 | 235,6(3) | 157,1(3) |
| O147–H105…O410 | 97,0(4) | 284,8(4) | 190,8(4) | 162,3(3) | 93,8 | 193,9(4) | 162,6(3) |
| O158–H117…O612 | 88,7(4) | 312,6(4) | 230,0(4) | 155,0(4) | 93,8 | 225,4(4) | 154,4(4) |
| O158–H128…O212 | 83,8(4) | 306,1(6) | 223,5(6) | 168,7(4) | 93,8 | 213,7(6) | 168,2(4) |
| O190–H191…O612 | 81,4(4) | 274,5(3) | 195,0(3) | 165,4(3) | 93,8 | 183,0(3) | 164,4(3) |
| O190–H202…N14 | 85,5(3) | 308,3(3) | 233,4(3) | 146,5(3) | 93,8 | 226,5(3) | 145,3(3) |
| O23–H278…O28 | 90,3(3) | 285,3(3) | 200,9(2) | 155,0(6) | 93,8 | 197,7(2) | 154,6(6) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

Tab. 3.4-26: Wasserstoffbrückenbindungen (in pm und °) in $\text{Na}_4\{\text{Zn}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 173\text{ K}$ in $C2/c$ (D = Protonendonor, A = Protonenakzeptor; Standardabweichungen in Klammern).

| D–H…A | D–H | D…A | H…A | D–H…A | D–H ^a | H…A ^a | D–H…A ^a |
|----------------|---------|----------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------|
| N14–H14…O410 | 87,3(4) | 287,8(3) | 202,5(3) | 165,6(3) | 103,0 | 187,3(3) | 164,4(3) |
| N25–H25…O190 | 91,5(4) | 295,5(4) | 207,2(4) | 161,5(3) | 103,0 | 196,4(4) | 160,5(3) |
| N36–H36…O28 | 86,1(3) | 284,9(3) | 199,0(3) | 175,5(4) | 103,0 | 182,1(3) | 175,1(4) |
| O136–H713…O410 | 88,3(3) | 285,2(3) | 197,2(3) | 173,9(4) | 93,8 | 191,7(3) | 173,8(4) |
| O136–H814…O28 | 93,0(4) | 286,1(4) | 195,0(4) | 166,0(4) | 93,8 | 194,2(4) | 165,9(4) |
| O147–H916…O24 | 96,4(4) | 325,0(3) | 230,8(3) | 165,9(3) | 93,8 | 233,2(3) | 166,0(3) |
| O147–H105…O410 | 94,7(4) | 283,8(4) | 192,6(4) | 161,0(4) | 93,8 | 193,4(4) | 161,1(4) |
| O158–H117…O612 | 87,8(4) | 312,3(4) | 231,1(4) | 153,9(4) | 93,8 | 225,7(4) | 153,2(4) |
| O158–H128…O212 | 79,9(4) | 307,8(6) | 228,6(6) | 171,2(4) | 93,8 | 214,9(6) | 170,6(4) |
| O190–H191…O612 | 86,5(4) | 274,1(3) | 188,8(3) | 168,1(3) | 93,8 | 181,7(3) | 167,6(3) |
| O190–H202…N14 | 88,8(3) | 308,5(3) | 228,5(3) | 149,8(3) | 93,8 | 224,1(3) | 149,2(3) |
| O23–H278…O28 | 90,0(3) | 284,8(2) | 200,0(2) | 156,4(6) | 93,8 | 196,5(2) | 156,0(6) |

^a Werte nach Korrektur mit dem Programm PARST97.^[102]

9.14 Ergebnisse der IR-Spektroskopie und der REM-Untersuchung von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ (im Gemenge mit Nebenprodukt)

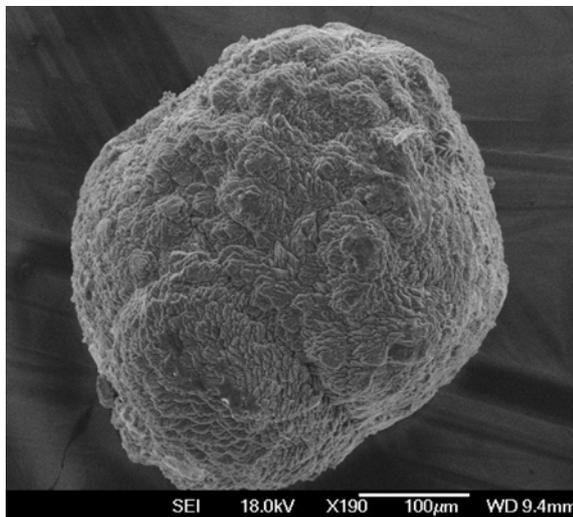


Abb. 3.4-24: REM-Aufnahme eines aus verwachsenen Kristalliten bestehendes Konglomerat von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$.

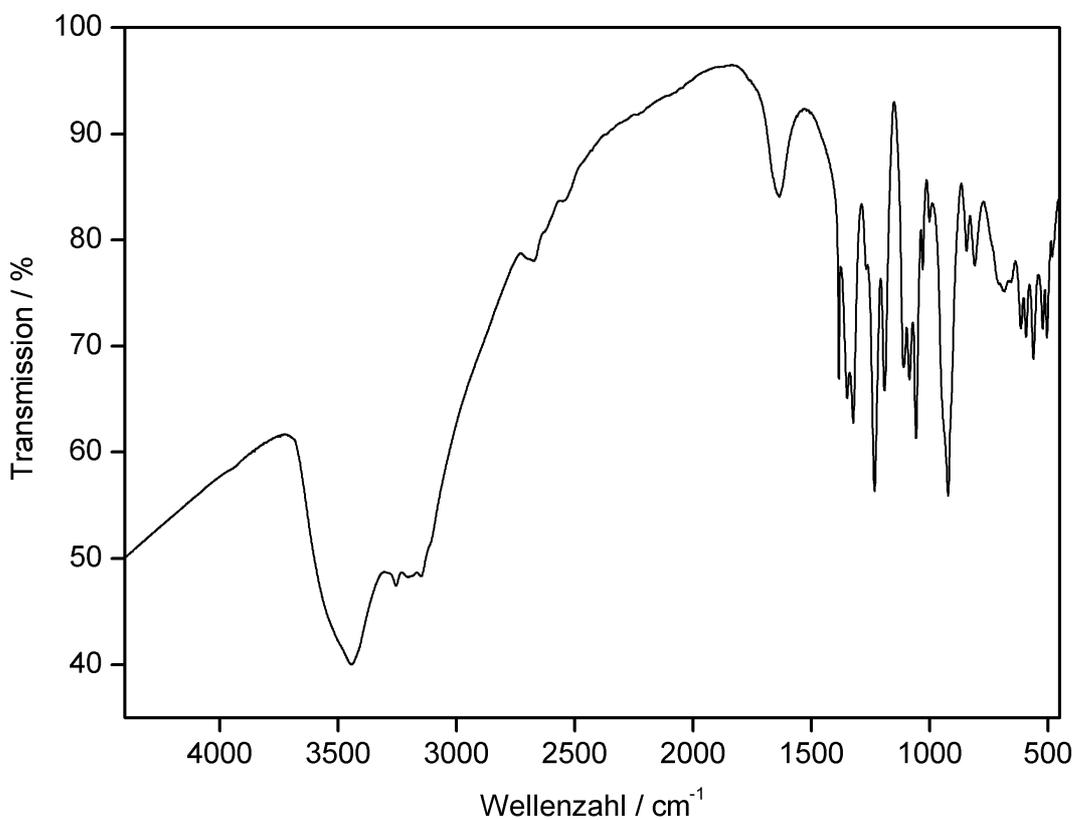


Abb. 3.4-25: FT-IR-Spektrum eines Gemenges von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$ und einem weiteren, bislang unidentifizierten Kaliumtrimetaphosphamatocuprat.

Tab. 3.4-30: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum eines Gemenges von $K_6Cu_3[(PO_2NH)_3]_4 \cdot 6H_2O$ und einem weiteren Kaliumtrimetaphosphimatocuprat und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, ω = wagging, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder)

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|--|-----------------|--|--------------------------|
| 3444 vs, b | νH_2O | 1057 s | $\nu_s PO_2$ |
| 3255 s, b | νNH | 1030 w | $\nu_s PO_2$ |
| 3203 s, b | νNH | 1001 w | $\nu_s PO_2, \nu_s PN$ |
| 3148 s, b | νNH | 922 s | $\nu_{as} PN$ |
| 2674 w, b | $2\delta NH$ | 845 w | $\nu_s PN$ |
| 2548 w, b, sh | comb | 810 w | $\nu_s PN$ |
| 1635 w, b | δH_2O | 684 m | γNH |
| 1384 m | δNH | 655 m | γNH |
| 1349 m | δNH | 615 m | δPO_2 |
| 1323 s | δNH | 593 m | δPO_2 |
| 1233 s | $\nu_{as} PO_2$ | 562 m | δPO_2 |
| 1192 m | $\nu_{as} PO_2$ | 523 m | γPN |
| 1110 m | $\nu_s PO_2$ | 505 m | γPN |
| 1086 m | $\nu_s PO_2$ | 483 w | $\omega PO_2, \delta PN$ |

9.15 Kristallstrukturbestimmung von $K_6\{Cu_3[(PO_2NH)_3]_4\} \cdot 6H_2O$

Unter einem Stereomikroskop wurde ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,05 \times 0,04 \times 0,03 \text{ mm}^3$ ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Bruker Kappa CCD Einkristalldiffraktometer mit Drehanode bei 200 K. Die Rohdaten ließen sich im triklinen Kristallsystem indizieren ($a = 849,8(2)$, $b = 955,2(2)$, $c = 1322,2(3) \text{ pm}$, $\alpha = 86,72(3)$, $\beta = 75,09(3)$, $\gamma = 70,95(3)^\circ$). Die Integration führte zu einem Datensatz mit 8568 Reflexen ($R_\sigma = 0,0979$). Nach Mittelung in der Laue-Klasse $\bar{1}$ wurden 4480 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 2866 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0655$). Die Analyse des Datensatzes ergab die möglichen Raumgruppen $P1$ (Nr. 1) und $P\bar{1}$ (Nr. 2). Nur die Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ führte zu sinnvollen Ergebnissen. Die Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von äquivalenten Reflexen semiempirisch unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der Cu-, K- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O- und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Allerdings konnten nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren keine H-Atome lokalisiert werden. Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0660$ für 2866 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1930$ für alle 4480 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 3.4-31, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.4-32, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.4-33 angegeben.

Tab. 3.4-32: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|---------------|---------------|------------|-----------------|
| Cu1 | 1e | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 165(3) |
| Cu2 | 2i | 0,97236(12) | 0,56397(9) | 0,38871(7) | 194(3) |
| K1 | 2i | 0,2917(2) | 0,2448(2) | -0,0060(2) | 262(4) |
| K2 | 2i | 0,2724(3) | -0,2929(2) | 0,4905(2) | 399(5) |
| K3 | 2i | 0,7565(3) | 0,3965(3) | 0,1970(2) | 460(6) |
| P1 | 2i | 0,6659(2) | 0,2598(2) | -0,1863(2) | 165(4) |
| P2 | 2i | 0,7180(2) | 0,1438(2) | 0,0166(2) | 167(4) |
| P3 | 2i | 0,1483(2) | 0,2469(2) | 0,2879(2) | 188(4) |
| P4 | 2i | 0,3500(2) | 0,3525(2) | 0,3890(2) | 169(4) |
| P5 | 2i | 0,1088(2) | 0,6522(2) | 0,0926(2) | 167(4) |
| P6 | 2i | 0,2039(2) | 0,1299(2) | 0,4921(2) | 165(4) |
| N1 | 2i | 0,1588(8) | 0,1142(6) | 0,3781(5) | 185(13) |
| N2 | 2i | 0,3628(8) | 0,2063(6) | 0,4651(4) | 158(13) |
| N3 | 2i | 0,3154(8) | 0,3056(6) | 0,2789(5) | 180(13) |
| N4 | 2i | 0,6769(7) | 0,1226(6) | -0,0992(5) | 164(13) |
| N5 | 2i | 0,8459(7) | 0,3031(6) | -0,2013(4) | 138(12) |
| N6 | 2i | 0,8914(7) | 0,2070(6) | -0,0125(4) | 159(13) |
| O1 | 2i | 0,2577(6) | 0,5202(5) | 0,0399(4) | 192(11) |
| O2 | 2i | 0,5689(6) | 0,2667(5) | 0,0780(4) | 207(11) |
| O3 | 2i | 0,9878(6) | 0,3747(5) | 0,3335(4) | 229(12) |
| O4 | 2i | 0,1818(6) | 0,4704(5) | 0,4427(4) | 178(11) |
| O5 | 2i | 0,2657(6) | -0,0195(5) | 0,5349(4) | 221(12) |
| O6 | 2i | 0,4828(6) | 0,6073(5) | 0,1330(4) | 194(11) |
| O7 | 2i | 0,1589(7) | 0,1818(5) | 0,1863(4) | 245(12) |
| O8 | 2i | 0,6629(7) | 0,2011(5) | -0,2864(4) | 231(12) |
| O9 | 2i | 0,9526(6) | 0,7573(5) | 0,4403(4) | 193(11) |
| O10 | 2i | 0,5108(7) | 0,3904(6) | 0,3704(4) | 243(12) |
| O11 | 2i | 0,7677(6) | -0,0043(5) | 0,0634(4) | 229(12) |
| O12 | 2i | 0,7826(6) | 0,6488(6) | 0,3179(4) | 256(12) |
| O13 | 2i | -0,0645(6) | 0,6350(6) | 0,1196(4) | 222(12) |
| O14 | 2i | 0,5896(9) | 0,9302(8) | 0,2852(6) | 570(20) |
| O15 | 2i | 0,1169(12) | -0,0406(14) | 0,7466(6) | 980(40) |

Tab. 3.4-33: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome von $\text{K}_6\{\text{Cu}_3[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_4\}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 200 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|
| Cu1 | 155(7) | 152(6) | 168(6) | -26(5) | -43(5) | -15(5) |
| Cu2 | 225(5) | 164(5) | 187(5) | -7(4) | -67(4) | -42(4) |
| K1 | 284(10) | 264(9) | 273(9) | 44(7) | -99(7) | -119(8) |
| K2 | 537(14) | 356(11) | 394(11) | 60(9) | -187(10) | -220(10) |
| K3 | 458(13) | 560(14) | 360(11) | 22(10) | -113(10) | -156(11) |
| P1 | 163(10) | 145(9) | 165(9) | 5(7) | -35(7) | -25(8) |
| P2 | 135(9) | 145(9) | 170(9) | 18(7) | -25(7) | 9(7) |
| P3 | 202(10) | 154(9) | 193(10) | -3(7) | -51(8) | -36(8) |
| P4 | 190(10) | 136(9) | 160(9) | -6(7) | -8(7) | -53(8) |
| P5 | 158(10) | 131(9) | 167(9) | -11(7) | -20(7) | -3(7) |
| P6 | 174(10) | 127(9) | 173(9) | 8(7) | -24(7) | -36(7) |
| N1 | 200(30) | 150(30) | 210(30) | 20(20) | -50(30) | -70(30) |
| N2 | 230(30) | 100(30) | 160(30) | 0(20) | -70(20) | -50(20) |
| N3 | 250(30) | 100(30) | 170(30) | 10(20) | -30(30) | -30(30) |
| N4 | 180(30) | 120(30) | 170(30) | -20(20) | -50(20) | -20(20) |
| N5 | 170(30) | 100(30) | 130(30) | 10(20) | -30(20) | -30(20) |
| N6 | 110(30) | 170(30) | 160(30) | 20(20) | -40(20) | 0(20) |
| O1 | 130(30) | 160(20) | 240(30) | -30(20) | -20(20) | 0(20) |
| O2 | 170(30) | 190(30) | 170(30) | -20(20) | 40(20) | -10(20) |
| O3 | 180(30) | 160(30) | 300(30) | -20(20) | -20(20) | -20(20) |
| O4 | 200(30) | 130(20) | 160(20) | -18(19) | -10(20) | -20(20) |
| O5 | 240(30) | 160(30) | 240(30) | 30(20) | -70(20) | -20(20) |
| O6 | 190(30) | 180(30) | 200(30) | 40(20) | -90(20) | -20(20) |
| O7 | 340(30) | 210(30) | 200(30) | -20(20) | -140(20) | -40(20) |
| O8 | 290(30) | 200(30) | 190(30) | -30(20) | -100(20) | -40(20) |
| O9 | 130(30) | 140(20) | 260(30) | -60(20) | 10(20) | -10(20) |
| O10 | 230(30) | 360(30) | 150(30) | 40(20) | 0(20) | -150(30) |
| O11 | 200(30) | 160(30) | 290(30) | 110(20) | -50(20) | -30(20) |
| O12 | 190(30) | 290(30) | 240(30) | -30(20) | -100(20) | 20(20) |
| O13 | 200(30) | 250(30) | 200(30) | 0(20) | -40(20) | -60(20) |
| O14 | 530(50) | 470(40) | 660(50) | -90(40) | -180(40) | -50(40) |
| O15 | 980(70) | 2040(120) | 330(40) | 90(60) | -110(40) | -1070(80) |

9.16 Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Rh}$

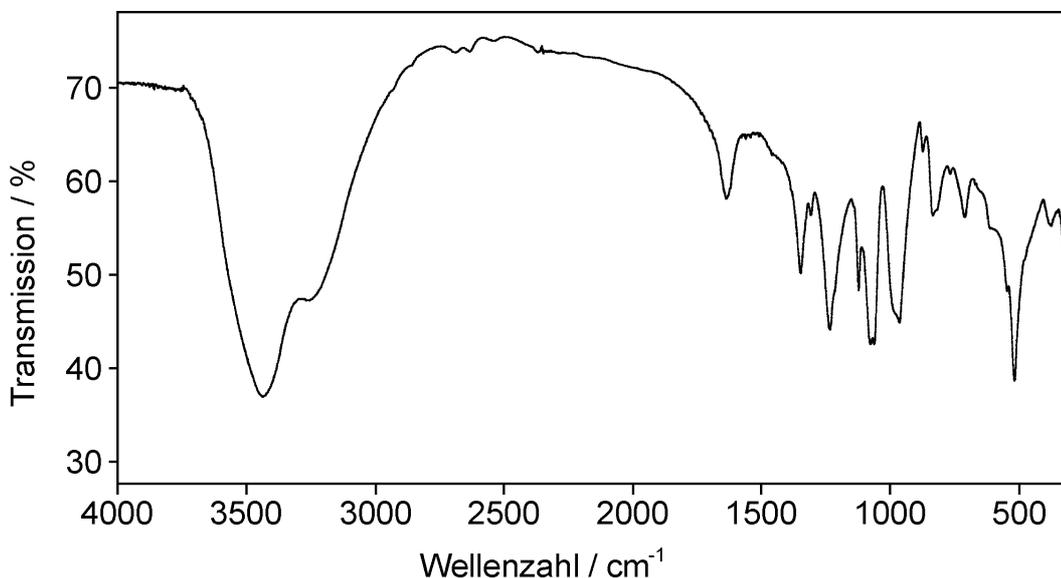


Abb. 3.5-1: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Rh}$.

Tab. 3.5-1: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Rh}$ in $C2/m$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation, ω = wagging, comb = combination band; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|--|--------------------------------|--|--|
| 3436 vs, b | $\nu \text{ H}_2\text{O}$ | 987 vs, sh | $\nu_{\text{as}} \text{ PN}$ |
| 3253 s, b | $\nu \text{ NH}$ | 963 vs | $\nu_{\text{as}} \text{ PN}$ |
| 2689 w, b | $2\delta \text{ NH}$ | 874 w | $\nu \text{ PN}$ |
| 2630 w, b | $2\delta \text{ NH}$ | 833 m | $\nu_{\text{s}} \text{ PN}$ |
| 2578 w, b | comb | 815 m | $\nu_{\text{s}} \text{ PN}$ |
| 1636 m, b | $\delta \text{ H}_2\text{O}$ | 766 w | $\gamma \text{ NH}$ |
| 1347 s | $\delta \text{ NH}$ | 709 m, b | $\gamma \text{ NH}$ |
| 1305 m | $\delta \text{ NH}$ | 611 m, b | $\delta \text{ PO}_2$ |
| 1233 vs | $\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ | 546 s, sh | $\delta \text{ PO}_2$ |
| 1219 s, sh | $\nu_{\text{as}} \text{ PO}_2$ | 518 vs | $\delta \text{ PO}_2, \gamma \text{ PN}$ |
| 1122 s | $\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ | 479 s, sh | $\gamma \text{ PN}$ |
| 1076 vs | $\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ | 376 m, b | $\delta \text{ PN}$ |
| 1061 vs | $\nu_{\text{s}} \text{ PO}_2$ | 323 s, sh | $\omega \text{ PO}_2, \delta \text{ PN}$ |

9.17 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{:Rh})$ in $C2/m$

Unter einem Stereomikroskop wurde ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,06 \times 0,04 \times 0,01 \text{ mm}^3$ ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Bruker Kappa CCD Einkristalldiffraktometer mit Drehanode bei $T = 173 \text{ K}$. Die Rohdaten ließen sich im monoklinen Kristallsystem indizieren ($a = 997,6(2)$, $b = 1210,5(3)$, $c = 764,1(2) \text{ pm}$, $\beta = 104,95(3)^\circ$). Die Integration führte zu einem Datensatz mit 3193 Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 1060 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 870 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0490$). Die Analyse des Datensatzes ergab die möglichen Raumgruppen $C2$ (Nr. 5), Cm (Nr. 8) und $C2/m$ (Nr. 12). Nur die Verfeinerung in der Raumgruppe $C2/m$ führte zu sinnvollen Ergebnissen. Die Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von äquivalenten Reflexen semiempirisch unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der P-, N-, O- und von zwei der Na-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten konnte das restliche Na-Atom durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die Rhodium-Dotierung konnte in der Verfeinerung nicht erfasst werden, die Freigabe der Besetzungsparameter gemischt mit Na^+ und Rh^{3+} besetzter Na-Positionen führte zu einer Vollbesetzung mit Na^+ . Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0438$ für 870 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,1028$ für alle 1060 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 3.5-2, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.5-3, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.5-4 aufgeführt. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturanalyse ergab N–H-Abstände von 84 und 79 pm bzw. einen O–H-Abstand von 83 pm.

Tab. 3.5-3: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{:Rh})$ in $C2/m$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|-----------|-----------|---------------|----------|
| Na1 | 4i | 0,1210(2) | 0 | -0,1130(3) | 167(5) |
| Na2 | 4h | 0 | 0,1545(2) | $\frac{1}{2}$ | 216(5) |
| Na3 | 8j ^a | 0,2091(3) | 0,2953(3) | -0,0816(5) | 325(8) |
| P1 | 4i | 0,2285(2) | 0 | 0,3480(2) | 147(3) |
| P2 | 8j | 0,3570(1) | 0,1209(1) | -0,3164(2) | 141(3) |
| N1 | 4i | 0,4290(4) | 0 | -0,2432(5) | 120(8) |
| H1 | 4i | 0,5161 | 0 | -0,2118 | 140 |
| N2 | 8j | 0,3058(3) | 0,1067(2) | 0,4627(4) | 132(6) |
| H2 | 8j | 0,3580 | 0,1348 | 0,4136 | 160 |
| O1 | 4i | 0,0800(3) | 0 | 0,3534(5) | 173(8) |
| O2 | 4i | 0,2636(4) | 0 | 0,1711(5) | 413(13) |
| O3 | 8j | 0,4675(2) | 0,2074(2) | -0,2802(4) | 206(6) |
| O4 | 8j | 0,2313(3) | 0,1378(2) | -0,2471(4) | 227(6) |
| O5 | 4g | 0 | 0,1507(3) | 0 | 305(10) |
| H3 | 8j | 0,0043 | 0,1884 | 0,0927 | 370 |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

Tab. 3.5-4: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{:Rh})$ in $C2/m$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Na1 | 155(10) | 213(11) | 136(10) | 0 | 44(8) | 0 |
| Na2 | 247(11) | 202(11) | 227(11) | 0 | 113(9) | 0 |
| Na3 | 333(18) | 283(18) | 373(19) | -86(15) | 118(15) | 1(14) |
| P1 | 108(6) | 213(7) | 121(6) | 0 | 33(5) | 0 |
| P2 | 127(4) | 119(5) | 188(5) | -17(4) | 60(3) | -11(3) |
| N1 | 74(18) | 120(20) | 160(20) | 0 | 26(15) | 0 |
| N2 | 119(13) | 88(14) | 162(14) | 26(11) | -10(11) | -36(10) |
| O1 | 131(17) | 211(19) | 183(18) | 0 | 52(14) | 0 |
| O2 | 153(19) | 980(40) | 112(19) | 0 | 52(16) | 0 |
| O3 | 188(13) | 183(13) | 250(13) | -45(11) | 62(11) | -65(10) |
| O4 | 200(13) | 183(14) | 362(16) | 13(11) | 190(12) | 19(10) |
| O5 | 530(30) | 230(20) | 185(19) | 0 | 141(18) | 0 |

9.18 Vergleich der Kristallstrukturen von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ in $C2/m$ und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ in $C2$

Tab. 3.5-7: Vergleich der wichtigsten kristallographischen Daten von $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}:\text{Rh}$ ($C2/m$) und $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($C2$)^[188] bei $T = 173$ K.

| Formel | $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}(:\text{Rh})$ | $\text{Na}_3(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
|--|--|--|
| Kristallsystem | | monoklin |
| Raumgruppe | $C2/m$ (Nr. 12) | $C2$ (Nr. 5) |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 997,6(2)$ $b = 1210,5(3)$ $c = 764,1(2)$ $\beta = 104,95(3)$ | $a = 988,0(1)$ $b = 1221,2(1)$ $c = 764,6(1)$ $\beta = 104,39(1)$ |
| Zellvolumen / 10^6 pm ³ | 891,4(4) | 893,6(2) |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 | 4 |
| Flack-Parameter | — | 0,34(12) |
| GOF | 1,116 | 1,040 |
| R_{int} | 0,0490 | 0,0367 |
| R_1 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | 0,0438 | 0,0311 |
| wR_2 (alle Daten) | 0,1028 | 0,0619 |

9.19 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Unter einem Stereomikroskop wurde aus einem mittels Gelkristallisation gezüchteten Kristall-Dendriten ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,10 \times 0,25 \times 0,47 \text{ mm}^3$ entnommen und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Datensammlung der Beugungsintensitäten erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei RT. Die Rohdaten ließen sich monoklin indizieren ($a = 946,1(2)$, $b = 1076,0(2)$, $c = 1295,4(3) \text{ pm}$, $\beta = 92,68(3)^\circ$). Die Integration führte zu einem Datensatz mit 14253 Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 3794 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 2998 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0273$). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von äquivalenten Reflexen semiempirisch unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der Cr- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O- und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der H-Atome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die Werte für die Auslenkungsparameter von O13 sind im Vergleich zu denen der anderen O-Atome von Kristallwassermolekülen deutlich größer, da das betreffende H_2O -Molekül als einziges nicht an Cr koordiniert, sondern frei, lediglich in das Wasserstoffbrückennetzwerk der Struktur eingebunden, vorliegt. Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0267$ für 2998 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0777$ für alle 3794 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tab. 3.6-3, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.6-4, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.6-5 angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte H-Positionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturbestimmung ergab N–H- und O–H-Abstände im Bereich 82 – 85 pm bzw. 72 – 93 pm.

Tab. 3.6-4: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|---------------|---------------|-------------|----------|
| Cr1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 165(1) |
| Cr2 | 2b | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 | 154(1) |
| P1 | 4e | 0,10136(5) | 0,63301(4) | -0,25778(3) | 162(2) |
| P2 | 4e | 0,02306(5) | 0,40075(4) | -0,36627(3) | 159(2) |
| P3 | 4e | 0,00852(5) | 0,41881(4) | -0,13869(4) | 171(2) |
| N1 | 4e | 0,0206(2) | 0,5549(2) | -0,3552(2) | 191(3) |
| N2 | 4e | 0,0729(2) | 0,3603(2) | -0,2465(2) | 182(3) |
| N3 | 4e | 0,0437(2) | 0,5688(2) | -0,1511(2) | 215(3) |
| O1 | 4e | 0,2581(2) | 0,6120(2) | -0,2613(2) | 257(3) |
| O2 | 4e | 0,0540(2) | 0,7656(2) | -0,2608(2) | 301(3) |
| O3 | 4e | 0,1340(2) | 0,3528(2) | -0,4362(2) | 226(3) |
| O4 | 4e | -0,1221(2) | 0,3559(2) | -0,3989(2) | 246(3) |
| O5 | 4e | 0,0946(2) | 0,3647(2) | -0,0487(2) | 238(3) |
| O6 | 4e | -0,1473(2) | 0,3984(2) | -0,1375(2) | 309(3) |
| O7 | 4e | 0,1007(2) | 0,1263(2) | -0,0732(2) | 287(3) |
| O8 | 4e | 0,0972(2) | -0,1317(2) | -0,0739(2) | 258(3) |
| O9 | 4e | 0,1505(2) | 0,0058(2) | 0,1083(2) | 304(3) |
| O10 | 4e | -0,3542(2) | 0,3740(2) | -0,0157(2) | 264(3) |
| O11 | 4e | -0,6432(2) | 0,3728(2) | 0,0293(2) | 279(3) |
| O12 | 4e | -0,5516(2) | 0,4865(2) | -0,1484(2) | 278(3) |
| O13 | 4e | 0,2269(2) | -0,1674(2) | 0,2345(2) | 549(5) |
| H1 | 4e | -0,0311 | 0,5957 | -0,3951 | 230 |
| H2 | 4e | 0,1342 | 0,3028 | -0,2382 | 220 |
| H3 | 4e | 0,0133 | 0,6137 | -0,1065 | 260 |
| H4 | 4e | 0,0942 | 0,2044 | -0,0593 | 340 |
| H5 | 4e | 0,1535 | 0,1190 | -0,1239 | 340 |
| H6 | 4e | 0,1956 | -0,1335 | -0,0642 | 310 |
| H7 | 4e | 0,0671 | -0,1579 | -0,1330 | 310 |
| H8 | 4e | 0,1636 | -0,0550 | 0,1478 | 370 |
| H9 | 4e | 0,2212 | 0,0520 | 0,1025 | 370 |
| H10 | 4e | -0,3531 | 0,3007 | 0,0064 | 320 |
| H11 | 4e | -0,2897 | 0,3787 | -0,0434 | 320 |
| H12 | 4e | -0,6261 | 0,3009 | 0,0460 | 340 |
| H13 | 4e | -0,7228 | 0,3750 | -0,0018 | 340 |
| H14 | 4e | -0,6164 | 0,5294 | -0,1803 | 330 |
| H15 | 4e | -0,5533 | 0,4201 | -0,1718 | 330 |
| H16 | 4e | 0,2102 | -0,2331 | 0,2228 | 660 |
| H17 | 4e | 0,2065 | -0,1533 | 0,2981 | 660 |

Tab. 3.6-5: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cr1 | 150(2) | 160(2) | 189(2) | -12(2) | 42(2) | -17(2) |
| Cr2 | 151(2) | 139(2) | 173(2) | 10(2) | 4(2) | 7(2) |
| P1 | 191(2) | 142(2) | 153(2) | -2(2) | 19(2) | -13(2) |
| P2 | 150(2) | 165(2) | 162(2) | -30(2) | 9(2) | 1(2) |
| P3 | 175(2) | 178(2) | 163(2) | 16(2) | 41(2) | -8(2) |
| N1 | 231(8) | 159(6) | 178(7) | -6(5) | -45(6) | 25(5) |
| N2 | 200(7) | 172(6) | 175(7) | -1(5) | 18(6) | 39(5) |
| N3 | 313(9) | 160(6) | 179(7) | -16(5) | 93(7) | 4(5) |
| O1 | 183(6) | 378(7) | 212(6) | 28(5) | 23(5) | -30(5) |
| O2 | 507(10) | 151(6) | 243(7) | 8(5) | 2(7) | 24(6) |
| O3 | 218(7) | 245(6) | 218(6) | -54(5) | 62(5) | -6(5) |
| O4 | 176(6) | 244(6) | 313(7) | -67(5) | -30(6) | -5(5) |
| O5 | 301(7) | 220(6) | 191(6) | 33(5) | -17(6) | -14(5) |
| O6 | 200(7) | 414(8) | 322(8) | -14(6) | 92(6) | -45(6) |
| O7 | 352(8) | 203(6) | 321(7) | -3(5) | 174(7) | -48(5) |
| O8 | 226(7) | 270(6) | 280(7) | -96(5) | 38(6) | 19(5) |
| O9 | 260(7) | 319(7) | 328(8) | 64(6) | -52(6) | -83(6) |
| O10 | 235(7) | 206(6) | 362(8) | 77(5) | 129(6) | 78(5) |
| O11 | 193(7) | 202(6) | 437(8) | 110(6) | -51(6) | -38(5) |
| O12 | 389(9) | 224(6) | 213(7) | -34(5) | -68(6) | 68(5) |
| O13 | 535(12) | 527(11) | 577(12) | 189(9) | -65(10) | -149(9) |

9.20 Ergebnisse der IR-spektroskopischen, pulverdiffraktometrischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Zersetzungsproduktes von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

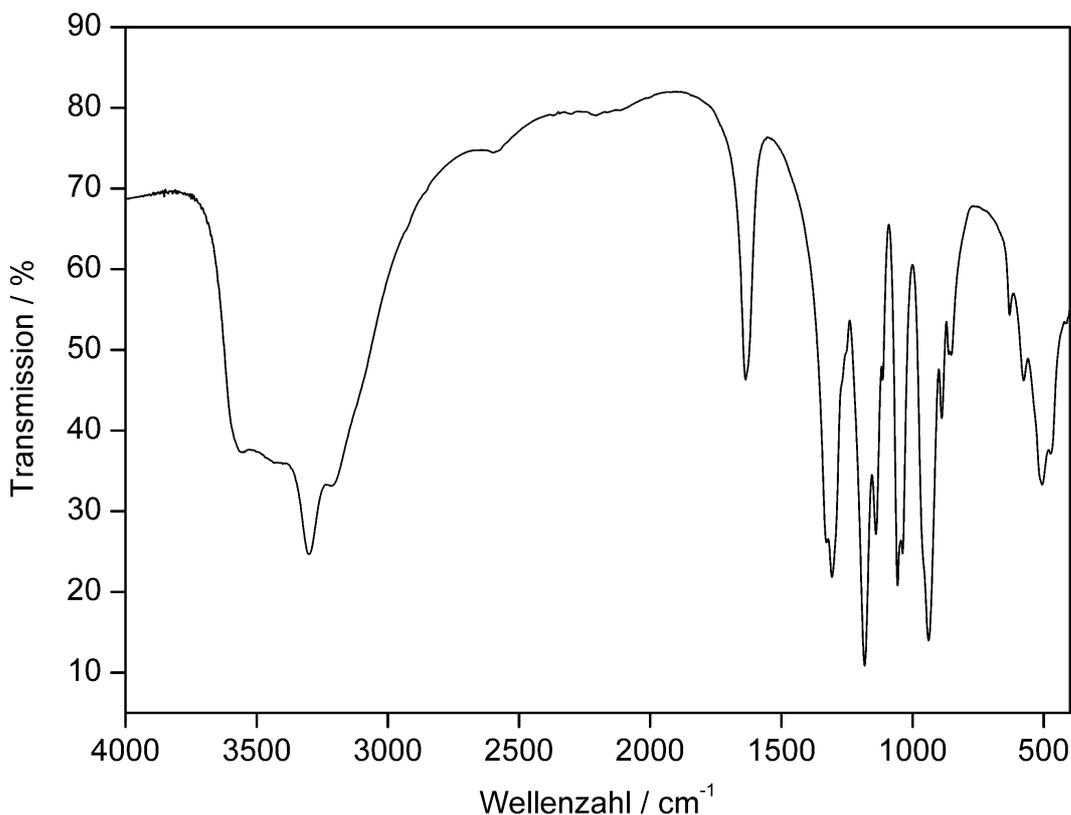


Abb. 3.6-9: FT-IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3.6-8: Beobachtete Schwingungsbanden im FT-IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und ihre Zuordnung (ν = stretching, δ = in-plane deformation, γ = out-of-plane deformation; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak; b: broad, sh: shoulder).

| Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung | Schwingungsfrequenz in cm^{-1} und Intensität | Zuordnung |
|--|---|--|--|
| 3556 s, sh | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1114 m, sh | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3435 s, b | $\nu \text{H}_2\text{O}$ | 1057 s | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3300 s, b | $\nu \text{H}_2\text{O}, \nu \text{NH}$ | 1038 s | $\nu_s \text{PO}_2$ |
| 3213 s, sh | νNH | 939 vs | $\nu_{as} \text{PN}$ |
| 2596 w, b | $2\delta \text{NH}$ | 889 m | νPN |
| 1636 m | $\delta \text{H}_2\text{O}$ | 857 w | $\nu_s \text{PN}$ |
| 1328 s, sh | δNH | 630 w | $\gamma \text{NH}, \delta \text{PO}_2$ |
| 1307 s | δNH | 577 m | δPO_2 |
| 1183 vs | $\nu_{as} \text{PO}_2$ | 506 s | $\delta \text{PO}_2, \gamma \text{PN}$ |
| 1140 s | $\nu_{as} \text{PO}_2$ | 474 s, sh | $\gamma \text{PN}, \delta \text{PN}$ |

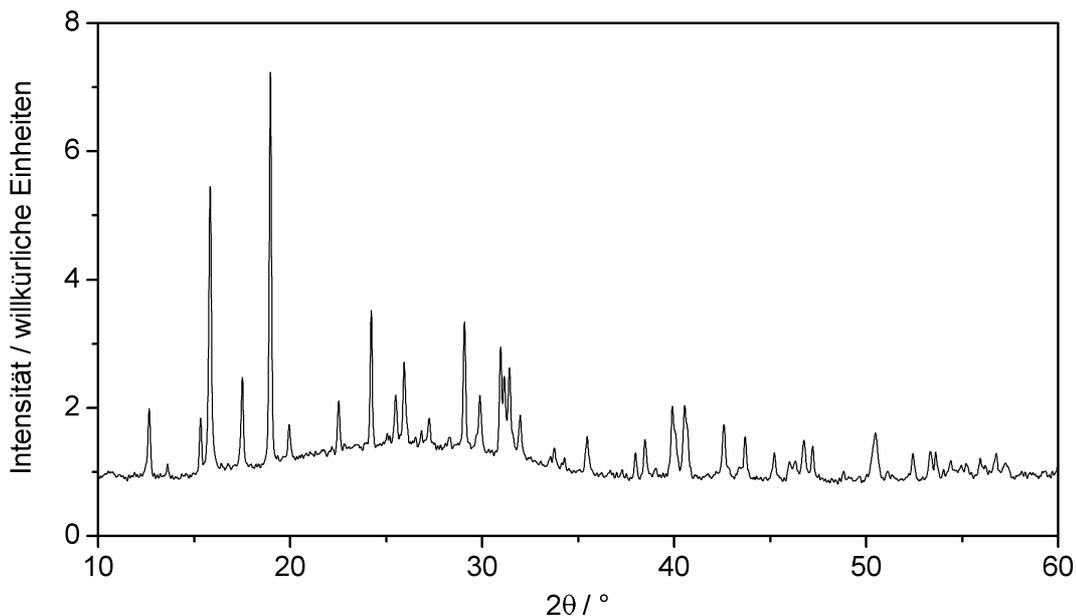


Abb. 3.6-10: Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung).

Die Indizierung des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit Hilfe des Programms TREOR90^[112] ergab die Gitterparameter $a = 733,2(2)$, $b = 934,2(2)$, $c = 696,5(3)$ pm und $V = 477,0(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (39 Reflexe, $\Delta 2\theta \leq 0,035^\circ$, $F(30) = 49,7$) (vermutliche Raumgruppe nach Analyse der Auslöschungsbedingungen: $P2_12_12$).

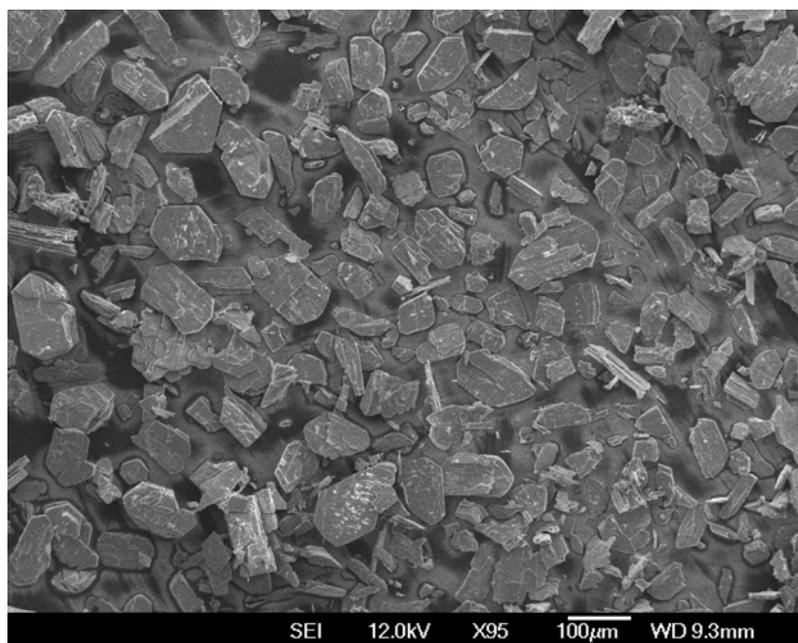


Abb. 3.6-11: REM-Aufnahme des Zersetzungsproduktes von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

EDX-Analysen führten zu einem molaren Verhältnis $\text{Ce} : \text{P} : \text{N} : \text{O} \approx 1 : 2,9 : 3,8 : 10,1$.

9.21 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

An einem Stereomikroskop wurde unter Mutterlauge ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,27 \times 0,11 \times 0,08 \text{ mm}^3$ ausgewählt und in eine mit Mutterlauge gefüllte Glaskapillare eingeschmolzen. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei RT. Die Rohdaten konnten orthorhombisch indiziert werden ($a = 730,7(1)$, $b = 915,9(1)$, $c = 958,5(2) \text{ pm}$). Die anschließende Integration führte zu einem Datensatz mit 8256 Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse mmm wurden 2187 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 1995 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0393$). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18). Die Absorptionskorrektur wurde numerisch auf der Basis von äquivalenten Reflexen unter Verwendung des Programms HABITUS^[96] durchgeführt.

Die Lagen der Pr- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O- und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle bis auf die an O6 gebundenen H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0234$ für 1995 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0532$ für alle 2187 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tab. 3.6-10, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 3.6-12, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.6-14 angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturverfeinerung ergab N–H- und O–H-Abstände im Bereich 87 – 88 bzw. 88 – 90 pm.

Tab. 3.6-12: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|-------------|---------------|------------|----------|
| Pr1 | 2b | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,69585(2) | 62(1) |
| P1 | 2a | 0 | 0 | 0,27717(8) | 76(2) |
| P2 | 4c | 0,11967(12) | 0,12697(8) | 0,53462(8) | 64(2) |
| N1 | 4c | 0,0069(8) | 0,1458(2) | 0,3843(2) | 88(4) |
| H1 | 4c | -0,1032 | 0,1831 | 0,3870 | 110 |
| N2 | 2a | 0 | 0 | 0,6209(3) | 112(6) |
| H2 | 2a | 0 | 0 | 0,7127 | 130 |
| O1 | 4c | -0,3232(3) | 0,5108(4) | 0,8018(2) | 120(4) |
| O2 | 4c | 0,1209(4) | 0,2641(2) | 0,6186(3) | 121(5) |
| O3 | 4c | 0,3057(4) | 0,0696(3) | 0,4963(3) | 121(5) |
| O4 | 4c | 0,0193(8) | 0,6792(3) | 0,8932(3) | 390(12) |
| H3 | 4c | 0,1184 | 0,6830 | 0,9483 | 470 |
| H4 | 4c | -0,0372 | 0,7629 | 0,8842 | 470 |
| O5 | 4c | -0,2057(6) | 0,9184(4) | 0,9190(4) | 422(10) |
| H5 | 4c | -0,2776 | 0,9798 | 0,8715 | 510 |
| H6 | 4c | -0,1767 | 0,9597 | 0,0000 | 510 |
| O6 | 4c ^a | -0,4576(11) | 0,0524(8) | 0,7578(7) | 350(20) |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

Tab. 3.6-14: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pr1 | 50(2) | 54(1) | 81(1) | 0 | 0 | 4(2) |
| P1 | 56(5) | 89(3) | 83(4) | 0 | 0 | -5(8) |
| P2 | 50(4) | 38(3) | 105(3) | -13(2) | 6(3) | -10(3) |
| N1 | 80(13) | 70(8) | 115(9) | 6(7) | -1(18) | 20(16) |
| N2 | 136(19) | 108(13) | 93(12) | 0 | 0 | -40(30) |
| O1 | 81(11) | 178(11) | 103(8) | -10(15) | -23(7) | -28(11) |
| O2 | 133(15) | 64(9) | 164(11) | -45(8) | -6(9) | 3(8) |
| O3 | 53(14) | 133(11) | 177(11) | -33(9) | 18(9) | 29(8) |
| O4 | 430(30) | 389(15) | 355(15) | -246(13) | -230(20) | 260(20) |
| O5 | 420(30) | 540(20) | 303(19) | -177(17) | -20(17) | 175(18) |
| O6 | 350(70) | 450(40) | 240(30) | 40(20) | 10(20) | 140(30) |

9.22 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Eine röntgenographisch nur gering verunreinigte Pulverprobe wurde unter Mutterlauge in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer bei RT unter Einsatz von $\text{Mo-K}\alpha_1$ -Strahlung gemessen. Mit Ausnahme der wenigen vom unbekanntem Nebenprodukt verursachten Reflexe ließ sich das Pulverdiffraktogramm im orthorhombischen Kristallsystem indizieren ($a = 731,9(2)$, $b = 917,9(2)$, $c = 957,9(2)$ pm). Aus den Reflexionsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 18). Aufgrund der vermuteten Isotypie zu $\text{Pr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurden als Startwerte für die Strukturanalyse die für die Pr-Verbindung ermittelten Atomkoordinaten verwendet. Dieses Strukturmodell wurde einer Rietveld-Verfeinerung^[118] unterzogen, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F|^2$ mit dem Programm GSAS^[117] durchgeführt wurde. Die Wasserstoffe wurden weggelassen. Im Rahmen dieser Rietveld-Anpassung wurden zunächst der Skalierungsfaktor, die Gitterparameter und die Nullpunktverschiebung zur Verfeinerung freigegeben und der Untergrund mit einer Chebychev-Funktion der ersten Art angepasst. Anschließend wurde eine manuelle Profilanpassung vorgenommen. Dabei wurden die Profilparameter erst alle einzeln, dann in Gruppen zusammengefasst verfeinert. Als Profilfunktion wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion mit Asymmetriekorrektur verwendet.^[120,121] Schließlich wurden nacheinander die Atomparameter und die Temperaturfaktoren, letztere ausschließlich isotrop, verfeinert. Die Unterscheidung der O- und der N-Atome wurde nach ihrer gewöhnlichen Anordnung im Trimetaphosphimat-Ring getroffen. Die Auslenkungsparameter dieser Atome wurden jeweils abhängig voneinander zu einem gemeinsamen Wert verfeinert. Analog wurde mit den Auslenkungsparametern der drei Sauerstoffatome der Kristallwassermoleküle verfahren. Die Beugungsintensitäten des in der Probe enthaltenen unbekanntem Nebenproduktes wurden im Rahmen der Verfeinerung mittels einer LeBail-Anpassung berücksichtigt. Die Startwerte für die Anpassung der Gitterparameter des Nebenproduktes wurden durch Indizierung der zugehörigen Reflexe im Diffraktogramm eines Produktgemenges erhalten, welches einen deutlich höheren Anteil dieser Nebenphase aufwies (orthorhombisch P , $a = 930(6)$ pm, $b = 732(2)$ pm, $c = 1835(3)$ pm). Die abschließende Verfeinerung ergab $R_p = 0,0444$, $wR_p = 0,0577$, $R_{|F|^2} = 0,07809$ und $\chi^2_{\text{red}} = 1,382$ bei 208 beobachteten Reflexen und 9999 Datenpunkten. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tab. 3.6-11 wiedergegeben, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen Auslenkungsparametern in Tab. 3.6-13. Abb. 3.6-12 (unteres Diagramm) zeigt das aus dieser Rietveld-Verfeinerung berechnete Pulverdiffraktogramm im Vergleich zum gemessenen Diffraktogramm.

Tab. 3.6-13: Verfeinerte Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} (in pm^2) von $\text{Ce}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 293 \text{ K}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des isotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-8\pi^2 U_{\text{iso}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{iso} |
|------|------------------|-------------|---------------|------------|------------------|
| Ce1 | 2b | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0,6976(2) | 82(4) |
| P1 | 2a | 0 | 0 | 0,2737(6) | 200(17) |
| P2 | 4c | 0,1188(7) | 0,1231(6) | 0,5365(5) | 167(15) |
| N1 | 4c | 0,0096(29) | 0,1467(11) | 0,3826(9) | 62(16) |
| N2 | 2a | 0 | 0 | 0,6273(13) | 62(16) |
| O1 | 4c | -0,3130(9) | 0,5086(16) | 0,8092(9) | 62(16) |
| O2 | 4c | 0,1178(13) | 0,2587(11) | 0,6278(10) | 62(16) |
| O3 | 4c | 0,2960(15) | 0,0693(9) | 0,5018(10) | 62(16) |
| O4 | 4c | 0,0445(17) | 0,6912(10) | 0,9033(9) | 177(25) |
| O5 | 4c | -0,1890(14) | 0,9270(9) | 0,9191(10) | 177(25) |
| O6 | 4c ^a | -0,4476(23) | 0,0436(19) | 0,7710(15) | 177(25) |

^a SOF = $\frac{1}{2}$.

9.23 IR-Spektrum von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

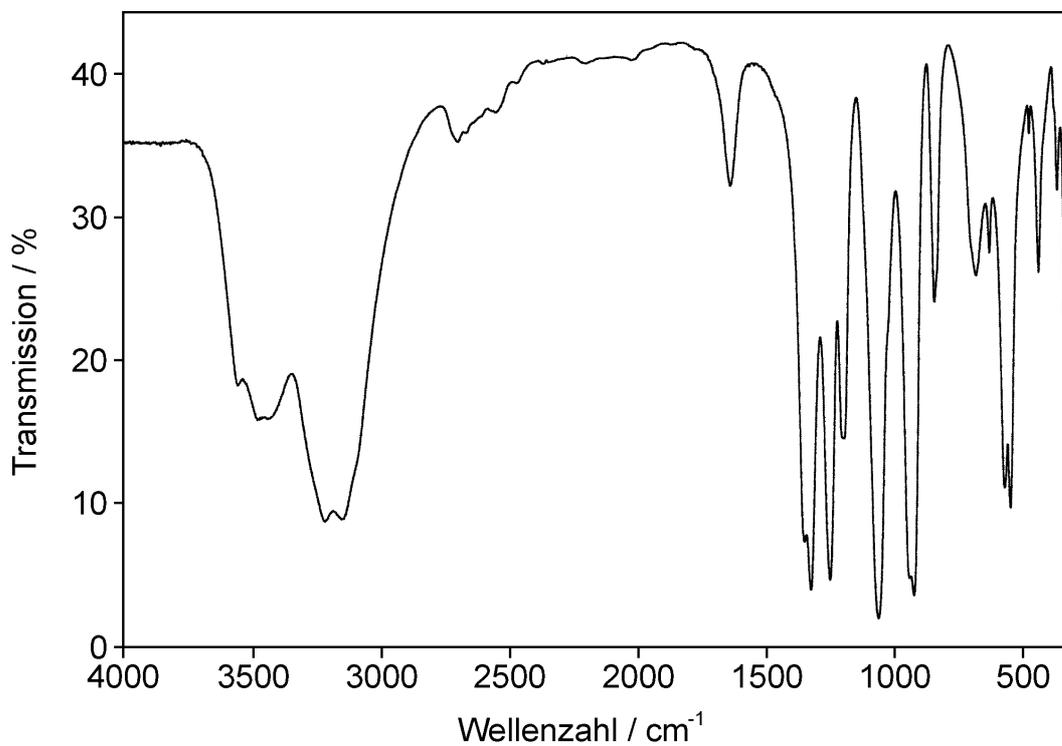


Abb. 3.7-3: FT-IR-Spektrum von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

9.24 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$

Unter einem Stereomikroskop wurden geeignete Einkristalle von $\text{Na}_3\{\text{M}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$) mit den Abmessungen $0,40 \times 0,35 \times 0,32 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Al}$) und $0,40 \times 0,31 \times 0,24 \text{ mm}^3$ ($\text{M} = \text{Fe}$) ausgewählt und in Glaskapillaren eingeschmolzen. Die Intensitätsdatensammlungen erfolgten auf einem Stoe Stadi4 Vierkreisdiffraktometer bei RT. Die Rohdaten ließen sich triklin indizieren ($\text{M} = \text{Al}$: $a = 868,24(15)$, $b = 873,99(16)$, $c = 919,73(14) \text{ pm}$, $\alpha = 82,131(12)$, $\beta = 86,692(9)$, $\gamma = 87,505(12)^\circ$; $\text{M} = \text{Fe}$: $a = 875,84(4)$, $b = 872,83(3)$, $c = 921,82(4) \text{ pm}$, $\alpha = 82,286(3)$, $\beta = 86,240(4)$, $\gamma = 88,365(3)^\circ$). Die anschließende Integration führte zu Datensätzen mit 6258 ($\text{M} = \text{Al}$) bzw. 9700 ($\text{M} = \text{Fe}$) Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $\bar{1}$ wurden 3163 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 2522 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0464$) ($\text{M} = \text{Al}$) bzw. 4987 symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 4204 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0327$) ($\text{M} = \text{Fe}$), erhalten. Die Analyse der Datensätze ergab die möglichen Raumgruppen $P1$ (Nr. 1) und $P\bar{1}$ (Nr. 2). Nur die Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ führte bei beiden Datensätzen zu sinnvollen Ergebnissen. Die Absorptionskorrektur wurde jeweils numerisch auf der Basis von Ψ -Scans unter Verwendung des Programms HABITUS^[96] durchgeführt.

Die Lagen der Metall- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten Na-, O-, und N-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnten schließlich alle H-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Die Verfeinerung der Wasserstoffe erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters des jeweils mit H verknüpften Atoms). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0323$ für 2522 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0846$ für alle 3163 Reflexe ($\text{M} = \text{Al}$) bzw. $R_1 = 0,0299$ für 4204 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0825$ für alle 4987 Reflexe ($\text{M} = \text{Fe}$). Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in Tab. 3.7-3, die verfeinerten Atomkoordinaten und die isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter in Tab. 3.7-4 bzw. Tab. 3.7-5, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 3.7-6 bzw. Tab. 3.7-7 angegeben. Der Strukturdiskussion wurden korrigierte Wasserstoffpositionen (103 pm für N–H- und 94 pm für O–H-Bindungen) zugrunde gelegt,^[101] die mit dem Programm PARST97 berechnet wurden.^[102] Die Strukturverfeinerungen ergaben N–H- und O–H-Abstände im Bereich 83 – 86 bzw. 81 – 90 pm.

Tab. 3.7-4: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|
| Al1 | 1 <i>h</i> | ½ | ½ | ½ | 152(2) |
| Na1 | 2 <i>i</i> | 0,22065(11) | 0,29703(11) | 0,09261(11) | 304(2) |
| Na2 | 1 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 315(3) |
| P1 | 2 <i>i</i> | 0,24154(6) | 0,74882(6) | 0,52694(6) | 168(2) |
| P2 | 2 <i>i</i> | 0,26145(6) | 0,60093(6) | 0,26874(6) | 176(2) |
| P3 | 2 <i>i</i> | 0,48729(6) | 0,81951(6) | 0,31266(6) | 173(2) |
| N1 | 2 <i>i</i> | 0,1512(2) | 0,6773(2) | 0,3966(2) | 195(4) |
| H1 | 2 <i>i</i> | 0,0832 | 0,7368 | 0,3583 | 230 |
| N2 | 2 <i>i</i> | 0,3748(2) | 0,7475(2) | 0,1949(2) | 192(4) |
| H2 | 2 <i>i</i> | 0,4243 | 0,7303 | 0,1152 | 230 |
| N3 | 2 <i>i</i> | 0,3605(2) | 0,8797(2) | 0,4370(2) | 183(4) |
| H3 | 2 <i>i</i> | 0,3263 | 0,9725 | 0,4131 | 220 |
| O1 | 2 <i>i</i> | 0,3443(2) | 0,6175(2) | 0,5967(2) | 181(3) |
| O2 | 2 <i>i</i> | 0,1267(2) | 0,8232(2) | 0,6231(2) | 245(3) |
| O3 | 2 <i>i</i> | 0,3649(2) | 0,4777(2) | 0,3513(2) | 187(3) |
| O4 | 2 <i>i</i> | 0,1696(2) | 0,5493(2) | 0,1547(2) | 258(4) |
| O5 | 2 <i>i</i> | 0,5776(2) | 0,6845(2) | 0,3926(2) | 191(3) |
| O6 | 2 <i>i</i> | 0,5762(2) | 0,9481(2) | 0,2315(2) | 266(4) |
| O7 | 2 <i>i</i> | 0,1806(2) | 0,3953(2) | -0,1621(2) | 444(5) |
| H4 | 2 <i>i</i> | 0,2402 | 0,4249 | -0,2412 | 530 |
| H5 | 2 <i>i</i> | 0,0887 | 0,4424 | -0,1746 | 530 |
| O8 | 2 <i>i</i> | 0,5045(2) | 0,2678(2) | 0,1234(2) | 351(4) |
| H6 | 2 <i>i</i> | 0,5272 | 0,1707 | 0,1646 | 420 |
| H7 | 2 <i>i</i> | 0,5245 | 0,3263 | 0,1906 | 420 |
| O9 | 2 <i>i</i> | -0,0494(2) | 0,2486(2) | 0,0773(2) | 292(4) |
| H8 | 2 <i>i</i> | -0,0997 | 0,2412 | 0,1591 | 350 |
| H9 | 2 <i>i</i> | -0,1024 | 0,3150 | 0,0225 | 350 |
| O10 | 2 <i>i</i> | 0,2584(2) | 0,0443(2) | 0,0312(2) | 287(4) |
| H10 | 2 <i>i</i> | 0,3152 | 0,0441 | -0,0459 | 340 |
| H11 | 2 <i>i</i> | 0,2890 | -0,0302 | 0,0913 | 340 |
| O11 | 2 <i>i</i> | 0,0705(2) | 0,1035(2) | -0,2607(2) | 342(4) |
| H12 | 2 <i>i</i> | 0,1107 | 0,0326 | -0,3068 | 410 |
| H13 | 2 <i>i</i> | 0,1414 | 0,1542 | -0,2445 | 410 |
| O12 | 2 <i>i</i> | 0,2051(2) | 0,1839(2) | 0,3584(2) | 327(4) |
| H14 | 2 <i>i</i> | 0,1131 | 0,1890 | 0,3819 | 390 |
| H15 | 2 <i>i</i> | 0,2502 | 0,2510 | 0,3982 | 390 |

Tab. 3.7-5: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| Fe1 | 1 <i>h</i> | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 164(1) |
| Na1 | 2 <i>i</i> | 0,21905(9) | 0,30033(8) | 0,09070(9) | 309(2) |
| Na2 | 1 <i>a</i> | 0 | 0 | 0 | 331(2) |
| P1 | 2 <i>i</i> | 0,23883(4) | 0,75381(4) | 0,52691(4) | 168(1) |
| P2 | 2 <i>i</i> | 0,25706(4) | 0,60358(4) | 0,26761(4) | 180(1) |
| P3 | 2 <i>i</i> | 0,48435(4) | 0,82684(4) | 0,30893(4) | 182(1) |
| N1 | 2 <i>i</i> | 0,1502(2) | 0,6782(2) | 0,3977(2) | 199(2) |
| H1 | 2 <i>i</i> | 0,0821 | 0,7361 | 0,3624 | 240 |
| N2 | 2 <i>i</i> | 0,3726(2) | 0,7494(2) | 0,1947(2) | 204(2) |
| H2 | 2 <i>i</i> | 0,4156 | 0,7329 | 0,1155 | 250 |
| N3 | 2 <i>i</i> | 0,3592(2) | 0,8834(2) | 0,4356(2) | 193(2) |
| H3 | 2 <i>i</i> | 0,3243 | 0,9719 | 0,4132 | 230 |
| O1 | 2 <i>i</i> | 0,3372(2) | 0,6241(2) | 0,6015(2) | 194(2) |
| O2 | 2 <i>i</i> | 0,1241(2) | 0,8308(2) | 0,6196(2) | 241(2) |
| O3 | 2 <i>i</i> | 0,3567(2) | 0,4763(2) | 0,3459(2) | 204(2) |
| O4 | 2 <i>i</i> | 0,1637(2) | 0,5549(2) | 0,1541(2) | 257(2) |
| O5 | 2 <i>i</i> | 0,5797(2) | 0,6960(2) | 0,3860(2) | 211(2) |
| O6 | 2 <i>i</i> | 0,5677(2) | 0,9589(2) | 0,2251(2) | 275(2) |
| O7 | 2 <i>i</i> | 0,1778(2) | 0,3988(2) | -0,1614(2) | 427(4) |
| H4 | 2 <i>i</i> | 0,2280 | 0,4484 | -0,2312 | 510 |
| H5 | 2 <i>i</i> | 0,0850 | 0,4347 | -0,1712 | 510 |
| O8 | 2 <i>i</i> | 0,5006(2) | 0,2729(2) | 0,1173(2) | 351(3) |
| H6 | 2 <i>i</i> | 0,5196 | 0,1811 | 0,1588 | 420 |
| H7 | 2 <i>i</i> | 0,5298 | 0,3317 | 0,1822 | 420 |
| O9 | 2 <i>i</i> | -0,0490(2) | 0,2464(2) | 0,0803(2) | 293(3) |
| H8 | 2 <i>i</i> | -0,0954 | 0,2411 | 0,1630 | 350 |
| H9 | 2 <i>i</i> | -0,0983 | 0,3077 | 0,0236 | 350 |
| O10 | 2 <i>i</i> | 0,2555(2) | 0,0461(2) | 0,0297(2) | 299(3) |
| H10 | 2 <i>i</i> | 0,3124 | 0,0494 | -0,0505 | 360 |
| H11 | 2 <i>i</i> | 0,2899 | -0,0251 | 0,0868 | 360 |
| O11 | 2 <i>i</i> | 0,0721(2) | 0,1102(2) | -0,2609(2) | 356(3) |
| H12 | 2 <i>i</i> | 0,1034 | 0,0444 | -0,3140 | 430 |
| H13 | 2 <i>i</i> | 0,1438 | 0,1719 | -0,2538 | 430 |
| O12 | 2 <i>i</i> | 0,2026(2) | 0,1817(2) | 0,3542(2) | 324(3) |
| H14 | 2 <i>i</i> | 0,1116 | 0,1805 | 0,3840 | 390 |
| H15 | 2 <i>i</i> | 0,2370 | 0,2537 | 0,3927 | 390 |

Tab. 3.7-6: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{Na}_3\{\text{Al}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Al1 | 167(4) | 154(4) | 131(4) | -5(3) | -19(3) | 25(3) |
| Na1 | 318(5) | 269(5) | 330(5) | -76(4) | -4(4) | 6(4) |
| Na2 | 292(7) | 323(7) | 346(7) | -111(6) | 14(6) | -18(6) |
| P1 | 178(3) | 175(3) | 142(3) | -16(2) | 9(2) | 37(2) |
| P2 | 206(3) | 165(3) | 156(3) | -19(2) | -47(2) | 24(2) |
| P3 | 192(3) | 160(3) | 155(3) | 7(2) | 11(2) | 7(2) |
| N1 | 174(9) | 206(9) | 202(9) | -23(7) | -40(7) | 45(7) |
| N2 | 245(9) | 198(9) | 126(8) | -7(7) | 5(7) | 28(7) |
| N3 | 224(9) | 138(8) | 182(8) | -21(7) | 13(7) | 21(7) |
| O1 | 196(7) | 198(7) | 141(7) | -8(6) | -1(6) | 33(6) |
| O2 | 242(8) | 279(8) | 207(8) | -51(6) | 41(6) | 70(6) |
| O3 | 220(8) | 171(7) | 172(7) | -23(6) | -56(6) | 30(6) |
| O4 | 316(9) | 243(8) | 232(8) | -56(6) | -123(7) | 28(7) |
| O5 | 180(7) | 198(7) | 183(7) | 9(6) | -7(6) | 17(6) |
| O6 | 299(9) | 218(8) | 259(8) | 23(6) | 45(7) | -34(7) |
| O7 | 415(11) | 538(13) | 332(10) | 39(9) | 101(9) | 30(9) |
| O8 | 429(11) | 314(10) | 314(9) | -64(8) | -1(8) | -2(8) |
| O9 | 331(9) | 313(9) | 215(8) | -7(7) | 7(7) | 56(7) |
| O10 | 315(9) | 293(9) | 241(8) | -14(7) | -15(7) | 66(7) |
| O11 | 331(10) | 323(10) | 379(10) | -63(8) | -98(8) | 62(8) |
| O12 | 300(9) | 273(9) | 407(10) | -55(8) | 4(8) | 0(7) |

Tab. 3.7-7: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{Na}_3\{\text{Fe}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2 U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Fe1 | 170(2) | 174(2) | 145(2) | -11(1) | -23(2) | 36(2) |
| Na1 | 323(4) | 278(3) | 332(4) | -72(3) | 2(3) | 13(3) |
| Na2 | 298(5) | 332(5) | 382(6) | -132(4) | 16(4) | -5(4) |
| P1 | 173(2) | 179(2) | 147(2) | -21(2) | 12(2) | 37(2) |
| P2 | 204(2) | 178(2) | 162(2) | -30(2) | -51(2) | 33(2) |
| P3 | 194(2) | 173(2) | 166(2) | 6(2) | 18(2) | 11(2) |
| N1 | 171(5) | 224(6) | 204(6) | -31(4) | -31(4) | 39(4) |
| N2 | 256(6) | 213(6) | 138(5) | -15(4) | -1(4) | 30(5) |
| N3 | 224(6) | 154(5) | 197(6) | -27(4) | 14(4) | 19(4) |
| O1 | 208(5) | 205(5) | 159(5) | -3(4) | -3(4) | 53(4) |
| O2 | 234(5) | 271(5) | 214(5) | -59(4) | 42(4) | 72(4) |
| O3 | 239(5) | 173(4) | 209(5) | -36(4) | -73(4) | 41(4) |
| O4 | 306(6) | 252(5) | 235(6) | -65(4) | -133(5) | 44(4) |
| O5 | 185(5) | 207(5) | 226(5) | 11(4) | -3(4) | 28(4) |
| O6 | 307(6) | 225(5) | 266(6) | 28(4) | 66(5) | -28(4) |
| O7 | 393(8) | 507(9) | 342(8) | 42(6) | 78(6) | -1(7) |
| O8 | 432(8) | 307(6) | 313(7) | -54(5) | -2(6) | -1(6) |
| O9 | 331(6) | 300(6) | 231(6) | -3(5) | 2(5) | 65(5) |
| O10 | 316(6) | 312(6) | 261(6) | -23(5) | -22(5) | 86(5) |
| O11 | 351(7) | 325(7) | 408(8) | -78(6) | -106(6) | 83(5) |
| O12 | 287(6) | 259(6) | 421(8) | -50(5) | 11(5) | 8(5) |

9.25 Ergebnisse der röntgenographischen Beugungsuntersuchungen und Strukturbeschreibung von NaNiP_3O_9

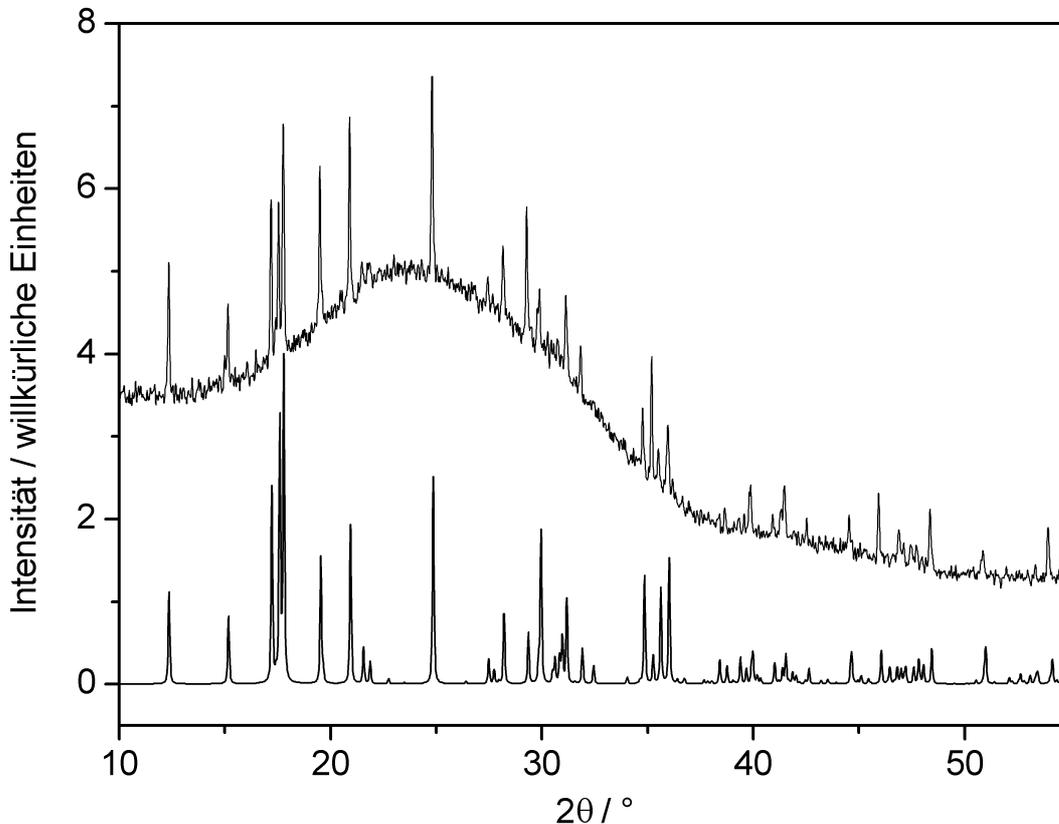


Abb. 4.4-2: Vergleich von gemessenem (oben) mit dem aus Einkristalldaten simulierten Pulverdiffraktogramm (unten) von NaNiP_3O_9 (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 154,06$ pm).

Die Struktur von NaNiP_3O_9 konnte anhand von Einkristalldaten aufgeklärt werden (Ergebnisse siehe Tab. 4.4-2). Unter einem Stereomikroskop wurde ein geeigneter Kristall mit den Abmessungen $0,14 \times 0,04 \times 0,04$ mm³ ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Datensammlung der Beugungsintensitäten erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei RT. Die Rohdaten ließen sich unter Annahme einer nicht meroedrischen Ebenenverzwilligung nach (0 0 1) monoklin indizieren ($a = 716,5(2)$, $b = 1007,2(2)$, $c = 1018,2(2)$ pm, $\beta = 92,60(3)^\circ$). Die Integration der Rohdaten lieferte nach Isolierung aller nicht überlappenden und eindeutig zu einem Individuum gehörenden Reflexe einen Datensatz mit 4124 Reflexen (Vollständigkeit: 0,674). Durch Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ wurden 1230 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 738 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0600$). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14).

Tab. 4.4-2: Kristallographische Daten von NaNiP_3O_9

| | | |
|--|--|--------------------|
| Formel | NaNiP_3O_9 | |
| Molmasse / g mol^{-1} | 318,61 | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ (Nr. 14) | |
| Gitterparameter / pm, ° | $a = 716,5(2)$ | $\beta = 92,60(3)$ |
| | $b = 1007,2(2)$ | |
| | $c = 1018,2(2)$ | |
| Zellvolumen / 10^6 pm^3 | 734,1(3) | |
| Formeleinheiten / Zelle | 4 | |
| röntgenographische Dichte / g cm^{-3} | 2,883 | |
| Abs. Koeffizient / cm^{-1} | 33,83 | |
| F (000) | 624 | |
| Kristallgröße / mm^3 | $0,14 \times 0,04 \times 0,04$ | |
| Einkristalldiffraktometer | Stoe IPDS | |
| Strahlung, Monochromator | Mo-K α ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$), Graphit | |
| Messtemperatur / K | 293(2) | |
| Messbereich / ° | $3,49 \leq \theta \leq 28,28$ | |
| h, k, l | $-9 \leq h \leq 6, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$ | |
| Anzahl gemessener Reflexe | 4124 (ein Individuum) | |
| Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe | 1230 ($R_{\text{int}} = 0,0600$) | |
| Anzahl beobachteter Reflexe | 738 ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | |
| Strukturlösung | SHELXS97 (Direkte Methoden) ^[99,97] | |
| Strukturverfeinerung | SHELXL97 (Verfeinerung gegen $ F ^2$) ^[100] | |
| Korrekturen | Lorentz, Polarisation | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 130 | |
| GOF | 0,830 | |
| R-Werte ($ F_o ^2 \geq 2 \sigma(F_o ^2)$) | $R_1 = 0,0325$ | $wR_2 = 0,0573$ |
| R-Werte (alle Daten) | $R_1 = 0,0739$ | $wR_2 = 0,0666$ |
| Wichtung | $w^{-1} = \sigma^2(F_o ^2) + (0,0276 P)^2$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2) / 3$ | |
| max. / min. Restelektronendichte / e \AA^{-3} | 0,547 / -0,450 | |

Bei der Strukturlösung wurde von einem reinen Oxophosphat ausgegangen. Die Lagen der Ni- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome wurden O- und Na-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und alle Temperaturfaktoren anisotrop verfeinert. Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0325$ für 738 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0666$ für alle 1230 Reflexe. Die verfeinerten Atomkoordinaten und die isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tab. 4.4-3, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 4.4-4 angegeben.

Tab. 4.4-3: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von NaNiP_3O_9 (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} |
|------|------------------|---------------|--------------|---------------|----------|
| Ni1 | 2a | 0 | 0 | 0 | 119(2) |
| Ni2 | 2d | $\frac{1}{2}$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | 123(2) |
| Na1 | 4e | 0,7774(3) | 0,2357(2) | 0,5303(2) | 277(5) |
| P1 | 4e | -0,25618(19) | -0,00775(16) | 0,26037(13) | 130(2) |
| P2 | 4e | -0,34361(18) | 0,01410(15) | 0,79037(13) | 139(3) |
| P3 | 4e | -0,25774(19) | -0,25206(15) | 0,40904(13) | 134(3) |
| O1 | 4e | -0,3095(5) | 0,0719(4) | 0,3745(4) | 150(8) |
| O2 | 4e | -0,3065(5) | 0,0439(4) | 0,6517(4) | 189(8) |
| O3 | 4e | -0,1289(5) | 0,0545(4) | 0,1687(4) | 183(8) |
| O4 | 4e | -0,4449(5) | -0,0524(4) | 0,1799(4) | 217(9) |
| O5 | 4e | -0,1680(5) | -0,1463(4) | 0,3114(4) | 203(8) |
| O6 | 4e | -0,2249(5) | 0,0772(4) | -0,1041(4) | 167(8) |
| O7 | 4e | 0,1026(5) | 0,1887(4) | 0,0088(4) | 175(8) |
| O8 | 4e | -0,3411(6) | -0,1421(4) | 0,8059(5) | 241(9) |
| O9 | 4e | -0,5850(5) | 0,1907(4) | 0,5252(4) | 188(8) |

Tab. 4.4-4: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in NaNiP_3O_9 (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ni1 | 121(6) | 123(5) | 112(4) | -5(4) | -4(3) | -6(4) |
| Ni2 | 127(6) | 126(5) | 118(4) | 1(4) | 18(3) | 0(4) |
| Na1 | 378(17) | 208(13) | 245(13) | 25(11) | 17(9) | -68(10) |
| P1 | 124(7) | 142(6) | 125(6) | 5(6) | 7(4) | 3(6) |
| P2 | 138(9) | 141(7) | 137(6) | 0(6) | -14(4) | 4(5) |
| P3 | 141(9) | 122(6) | 139(6) | 12(6) | 3(4) | 8(5) |
| O1 | 170(30) | 140(20) | 147(18) | 0(15) | 45(13) | 3(13) |
| O2 | 170(30) | 240(20) | 160(20) | 4(15) | -8(13) | -16(14) |
| O3 | 160(30) | 230(20) | 167(19) | -77(17) | 67(13) | 4(15) |
| O4 | 130(30) | 320(20) | 200(20) | -60(18) | 5(14) | -1(16) |
| O5 | 180(30) | 190(20) | 240(20) | 40(16) | 34(14) | 26(14) |
| O6 | 160(30) | 157(19) | 178(19) | -9(16) | -42(13) | 14(13) |
| O7 | 140(20) | 165(19) | 210(20) | 3(16) | -26(13) | -53(15) |
| O8 | 300(30) | 150(20) | 260(20) | 19(17) | -121(16) | -15(15) |
| O9 | 190(30) | 105(19) | 280(20) | 16(17) | 89(15) | 76(14) |

NaNiP_3O_9 ist im Festkörper aus Ni^{2+} , Na^+ und unendlich ausgedehnten, unverzweigten Phosphat-Einketten, bestehend aus eckenverknüpften PO_4 -Tetraedern, aufgebaut. Diese Ketten erstrecken sich entlang $[0\ 1\ 0]$ in einer Zick-Zack-Anordnung, die sich periodisch nach jeweils sechs Tetraedern wiederholt. Die Metall-Ionen werden von den $(\text{PO}_3^-)_\infty$ -Ketten über die Sauerstoffatome annähernd oktaedrisch koordiniert, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird (Abb. 4.4-3).

Bislang wurde noch kein Phosphat mit einer derartigen Struktur beobachtet. Eine weitere Verbindung mit gleicher Summenformel NaNiP_3O_9 wurde zwar strukturell charakterisiert, bei dieser handelt sich aber um Kettenphosphat mit einer abweichenden Periodizität der PO_4 -Tetraeder.^[215,216]

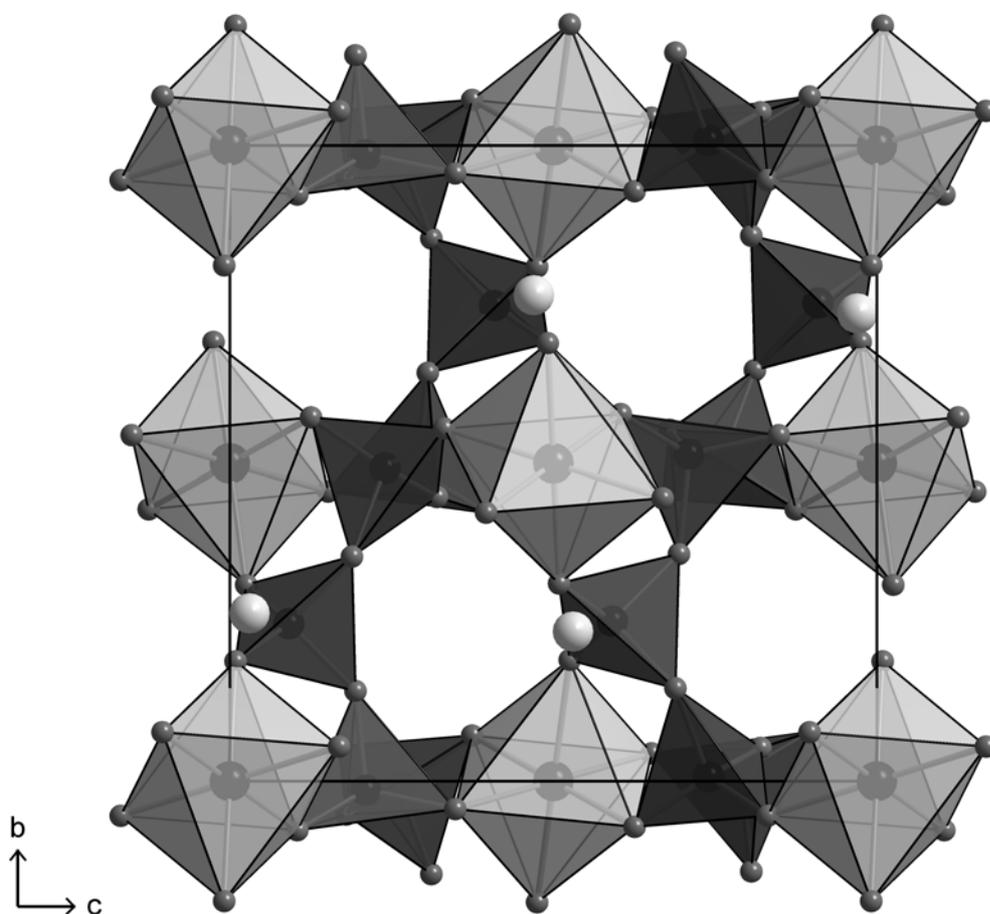


Abb. 4.4-3: Anordnung der Ni^{2+} - und Na^+ -Ionen und der $(\text{PO}_3^-)_\infty$ -Ketten in der Kristallstruktur von NaNiP_3O_9 . Die beiden Metall-Ionen werden leicht bzw. stark verzerrt oktaedrisch von den O-Atomen der Phosphatketten koordiniert und verknüpfen diese zu einem dreidimensionalen Netzwerk (O: dunkelgrau; Na: hellgrau; $[\text{PO}_4]$: dunkelgraue Polyeder; $[\text{NiO}_6]$: hellgraue Polyeder; Blick entlang $[1\ 0\ 0]$).

9.26 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$

Unter einem Stereomikroskop wurde ein geeigneter Einkristall mit den Abmessungen $0,22 \times 0,14 \times 0,06 \text{ mm}^3$ ausgewählt und auf die Spitze eines Glasfadens aufgeklebt. Die Intensitätsdatensammlung erfolgte auf einem Stoe IPDS Einkristalldiffraktometer bei RT. Die Rohdaten konnten im kubischen Kristallsystem indiziert werden ($a = 1451,4(2) \text{ pm}$). Die anschließende Integration führte zu einem Datensatz mit 9919 Reflexen. Nach Mittelung in der Laue-Klasse $m\bar{3}m$ wurden 590 symmetrieunabhängige Reflexe erhalten, von denen 552 als beobachtet ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) eingestuft wurden ($R_{\text{int}} = 0,0330$). Aus den Auslöschungsbedingungen ergab sich eindeutig die Raumgruppe $I\bar{4}3d$ (Nr. 220). Die Absorptionskorrektur wurde semiempirisch auf der Basis von äquivalenten Reflexen unter Verwendung des Programms XPREP^[93] durchgeführt.

Die Lagen der Ni- und der P-Atome wurden mit Hilfe Direkter Methoden (Programm SHELXS97^[99]) bestimmt. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten der schweren Atome konnten O- bzw. N- und Na-Atome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Nach anisotroper Verfeinerung aller Temperaturfaktoren konnte schließlich die Position der Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden. Entsprechend des Ergebnisses der Stickstoff-Elementaranalyse wurde die verbrückende Position O3/N1 zu $1/10$ mit Stickstoff und zu $9/10$ mit Sauerstoff besetzt. Die Verfeinerung der H-Atomposition, welche analog zu $1/10$ besetzt wurde, erfolgte unter Verwendung eines riding models und Fixierung des Auslenkungsparameters (1,2-facher Wert des entsprechenden Parameters der Atomposition O3/N1). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F|^2$ (Programm SHELXL97^[100]) ergab $R_1 = 0,0144$ für 552 Reflexe ($|F_o|^2 \geq 2 \sigma(|F_o|^2)$) und $wR_2 = 0,0343$ für alle 590 Reflexe. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tab. 4.4-5, die verfeinerten Atomkoordinaten zusammen mit den isotropen, äquivalenten Auslenkungsparametern in Tab. 4.4-6, und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 4.4-7 angegeben. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tab. 4.4-8 aufgeführt.

Tab. 4.4-6: Verfeinerte Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in pm^2) von $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ (Standardabweichungen in Klammern). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

| Atom | Wyckoff-Position | x | y | z | U_{eq} | SOF |
|------|------------------|--------------|-------------|-------------|-----------------|-----|
| Ni1 | 16c | 0,01408(2) | 0,51408(2) | 0,98592(2) | 71(2) | 1 |
| Na1 | 16c | 0,61078(7) | 0,38922(7) | 0,88922(7) | 201(3) | 1 |
| P1 | 48e | -0,14025(3) | 0,41951(4) | 0,86434(3) | 75(2) | 1 |
| O1 | 48e | -0,07954(10) | 0,41402(10) | 0,94720(10) | 114(3) | 1 |
| O2 | 48e | -0,02465(9) | 0,61056(10) | 0,88838(9) | 116(3) | 1 |
| O3 | 48e | -0,17340(9) | 0,52512(9) | 0,84982(9) | 109(3) | 0,9 |
| N1 | 48e | -0,17340(9) | 0,52512(9) | 0,84982(9) | 109(3) | 0,1 |
| H1 | 48e | -0,2286 | 0,5329 | 0,8307 | 130 | 0,1 |

Tab. 4.4-7: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (in pm^2) der Atome in $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ (Standardabweichungen in Klammern). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form $[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ni1 | 71(2) | 71(2) | 71(2) | -4(1) | -4(1) | 4(1) |
| Na1 | 201(3) | 201(3) | 201(3) | -46(3) | 46(3) | 46(3) |
| P1 | 85(2) | 72(2) | 67(2) | -1(2) | -10(2) | -12(2) |
| O1 | 138(7) | 108(7) | 95(7) | -3(5) | -46(5) | -30(5) |
| O2 | 106(7) | 124(7) | 116(6) | 32(5) | -39(5) | 3(5) |
| O3 / N1 | 113(6) | 95(7) | 119(7) | -1(6) | -10(5) | -10(5) |

Tab. 4.4-8: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) und Winkel (in $^\circ$) in $\text{Na}_4\text{Ni}_4[(\text{PO}_{2,9}\text{N}_{0,1}\text{H}_{0,1})_4]_3$ (Standardabweichungen in Klammern).

| | | | |
|----------------------|----------|----------------------------|---------------------------------|
| Ni1-O1 (3 \times) | 206,7(2) | O1-Ni1-O1 (3 \times) | 84,72(6) |
| Ni1-O2 (3 \times) | 206,9(2) | O1-Ni1-O2 (je 3 \times) | 94,30(5), 96,37(5), 178,47(5) |
| Na1-O1 (3 \times) | 244,4(2) | O2-Ni1-O2 (3 \times) | 84,64(5) |
| Na1-O2 (2 \times) | 244,7(2) | O1-Na1-O1 (3 \times) | 69,47(6) |
| P1-O1 | 149,3(2) | O1-Na1-O2 (je 3 \times) | 109,49(4), 111,69(4), 178,19(5) |
| P1-O2 | 149,5(2) | O2-Na1-O2 (3 \times) | 69,39(6) |
| P1-O3/N1(1) | 161,5(2) | O1-P1-O2 | 119,16(8) |
| P1-O3/N1(2) | 162,0(2) | O1-P1-O3/N1(1) | 107,39(8) |
| | | O1-P1-O3/N1(2) | 109,30(8) |
| | | O2-P1-O3/N1(1) | 106,35(7) |
| | | O2-P1-O3/N1(2) | 110,21(8) |
| | | O3/N1-P1-O3/N1 | 103,30(10) |
| | | P1-O3-P1 | 127,67(9) |

10 Literatur

- [1] M. E. Davis, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1745.
- [2] A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268.
- [3] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [5] M. Hartmann, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 635.
- [6] F. Schüth, W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 629.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, S. 940.
- [8] R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* **1948**, 127.
- [9] R. M. Barrer, L. Hinds, E. A. White, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1466.
- [10] R. M. Milton, U. S. Patent 2,882,243, **1959**.
- [11] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514.
- [12] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
- [13] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *37*, 413.
- [14] C. B. Dartt, M. E. Davis, *Appl. Catal. A* **1996**, *143*, 53.
- [15] P. Varey, *Chem. Eng.* **1991**, *491*, 13.
- [16] Y. J. Li, J. N. Armor, *J. Catal.* **1994**, *145*, 1.
- [17] J. Weitkamp, S. Ernst, F. Cubero, F. Wester, W. Schnick, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 247.
- [18] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1985**.
- [18a] S. 58.
- [18b] S. 191.
- [18c] S. 202.
- [18d] S. 228f.
- [18e] S. 181f.
- [18f] S. 195.
- [19] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698.
- [20] M. Esterman, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.

- [21] G.-Y. Yang, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8389.
- [22] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [23] R. M. Hazen, H. Yang, L. W. Finger, B. A. Fursenko, *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 987.
- [24] A. Corma, M. E. Davis, *Chem. Phys. Chem* **2004**, *5*, 304.
- [25] T. Cheetham, H. Fjellvåg, T. E. Gier, K. O. Kongshaug, K. P. Lillerud, G. D. Stucky, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 788.
- [26] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolithe Framework Types*, 5th ed., Elsevier, Amsterdam, **2001**; <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [27] F. Liebau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1733.
- [28] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 679.
- [29] W. Schnick, T. Schlieper, H. Huppertz, K. Köllisch, M. Orth, R. Bettenhausen, B. Schwarze, R. Lauterbach, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *124/125*, 163.
- [30] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1983.
- [31] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2651.
- [32] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [33] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1873.
- [34] S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1992.
- [35] W. Schnick, J. Lücke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 213.
- [36] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2014.
- [37] W. Schnick, N. Stock, J. Lücke, M. Volkmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 987.
- [38] F. Wester, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1281.
- [39] F. Karau, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 135.
- [40] K. Landskron, S. Schmid, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2469.
- [41] K. Landskron, W. Schnick, *J. Solid State Chem.* **2001**, *156*, 390.
- [42] R. Marchand, W. Schnick, N. Stock, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 193.
- [43] N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1822.
- [44] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 328.
- [45] N. Stock, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1998**.

- [46] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 18. Auflage, Verlag Technik · Oldenbourg, Berlin, **1998**.
- [47] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, 6., korrigierte, überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2002**.
- [48] R. Allmann, A. Kern, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. korrigierte und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**.
- [49] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 4., überarbeitete Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **2005**.
- [50] M. J. Buerger, *Kristallographie - Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*, 1. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **1977**.
- [51] H. Dachs (Editor), *Topics in Current Physics - Neutron Diffraction*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1978**.
- [52] T. E. Weirich, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, und Universität Osnabrück, **1996**.
- [53] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, **1996**.
- [54] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **2005**.
- [55] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [56] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Parts A & B, 5th ed., Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [57] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6., überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [58] B. Wrackmeier, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 3, 100.
- [59] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1989**.
- [60] P. F. Schmidt, L. J. Balk, W. Bröcker, E. Demm, L. Engel, R. Göcke, H. Hantsche, R. Hauert, E. R. Krefting, T. Müller, H. Raith, M. Roth, J. Wodtli, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert, Rennigen-Malmsheim, **2000**.
- [61] G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, 3., umgearbeitete Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1975**.
- [61a] S. 444f.
- [61b] S. 562f.
- [62] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, **1988**.

- [62a] S. 933.
[62b] S. 936ff.
[62c] S. 941.
[62d] S. 939f.
- [63] V. L. Singleton, *Chem. Anal.* **1962**, 51, 18.
- [64] N. Stock (Universität Kiel), *persönliche Mitteilung*, **1998**.
- [65] D. T. J. Hurle (Editor), *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 2b, North-Holland, Amsterdam, London, New York, Tokyo, **1994**.
[65a] S. 1286ff.
[65b] S. 1292ff.
[65c] S. 1294ff.
[65d] S. 1297ff.
- [66] P. J. Flory, *Disc. Faraday Soc.* **1974**, 57, 7.
- [67] R. Buheitel, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, **1994**.
- [68] R. Schenck, G. Römer, *Chem. Ber.* **1924**, 57B, 1343.
- [69] M. L. Nielsen, G. Cranford, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 94.
- [70] S. Correll, *Diplomarbeit*, Universität München, **1999**.
- [71] M. L. Nielsen, T. J. Morrow, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 99.
- [72] M. L. Nielsen, J. V. Pustinger, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 152.
- [73] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *J. Chem. Soc. (Abstracts)* **1954**, 4555.
- [74] J. V. Pustinger, W. T. Cave, M. L. Nielsen, *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 909.
- [75] A. H. Herzog, M. L. Nielsen, *Anal. Chem.* **1958**, 30, 1490.
- [76] M. L. Nielsen, T. J. Morrow, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 97.
- [77] N. Stock, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 251.
- [78] H. Jacobs, R. Nymwegen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 199.
- [79] K. Lunkwitz, E. Steger, *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 2593.
- [80] K. Lunkwitz, *Dissertation*, Universität Dresden, **1965**.
- [81] N. Stock, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2645.
- [82] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 610, 121.
- [83] F. Wester, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [84] R. Klement, O. Koch, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 333.
- [85] G. Wétroff, *Thèse*, Paris, **1942**.
- [86] W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 942.
- [87] R. Klement, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 111.
- [88] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 490.
- [89] R. Link, R. Schwesinger, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 850.

-
- [90] S. Horstmann, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1997**.
- [91] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature* **1988**, 336, 89.
- [92] BASREADER, Version 2.13a, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt, **1994**; TINA, Vers. 2.10g, raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt, **1993**.
- [93] G. M. Sheldrick, XPREP, *Data Preparation & Reciprocal Space Exploration*, Version 5.04/486, Siemens Analytical X-ray Instruments, **1996**.
- [94] X-RED, *Data Reduction for STAD14 and IPDS*, Revision 1.14, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [95] X-SHAPE, *Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, Revision 1.05, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [96] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS, *A Program for Crystal Shape Optimization and Numerical Absorption Correction*, Universitäten Gießen und Karlsruhe, **1996**; W. Herrendorf, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [97] D. Sayre, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.
- [98] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [99] G. M. Sheldrick, SHELXS97, *Crystal Structure Solution Program*, DOS / WIN95 / NT Version, Release 97-2, Universität Göttingen, **1997**.
- [100] G. M. Sheldrick, SHELXL97, *Crystal Structure Refinement Program*, DOS / WIN95 / NT Version, Release 97-2, Universität Göttingen, **1997**.
- [101] R. Taylor, O. Kennard, *Acta Crystallogr.* **1983**, B39, 133.
- [102] M. Nardelli, PARST97, *A System of Computer Routines for Calculating Molecular Parameters from Results of Crystal Structure Analyses*, University of Parma, **1997**; *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 659.
- [103] K. Köllisch, *Dissertation*, Universität München, **2001**.
- [104] X-AREA, *IPDS II Software Package*, Version 1.17, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **1999**; Stoe IPDS Software, Version 2.94, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [105] A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, **2003**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, C34.
- [106] O. Oeckler, HEXRHOMB / LIPON, *FORTRAN90-Programme zur Erzeugung von Dateien im SHELX-HKLF5-Format*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **2002**.
- [107] R. Hundt, KPLOT, *Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Version 7.4.15, Universität Bonn, **1998**.
- [108] K. Brandenburg, DIAMOND, *Visual Crystal Structure Information System*, Version 2.1c, Crystal Impact GbR, **1999**.
- [109] L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows, Version 1.06, University of Glasgow, **2000**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

- [110] WINXPOW, *Powder Diffraction Software Package*, Version 1.08, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [111] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [112] P.-E. Werner, TREOR90, *Trial and Error Program for Indexing of Unknown Powder Patterns*, University of Stockholm, **1990**; P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [113] WINXPOW THEO, Version 1.08, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [114] PDF-2 Datenbank (Sets 1-48, 70-85), JCPDS – International Center for Diffraction Data, Swarthmore (Pa.), **1998**.
- [115] ORIGIN, *Data Analysis and Technical Graphics Software*, Version 6.1, OriginLab Corporation, Northampton (Ma.), **2000**.
- [116] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, EXPO, *A Program for full Powder Pattern Decomposition and Crystal Structure Solution*, Release 1.5, Bari, Perugia, Roma, **2000**; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339.
- [117] A. C. Larson, R. B. von Dreele, GSAS, *General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **2000**; Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **1990**.
- [118] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151.
- [119] A. LeBail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [120] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [121] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.
- [122] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131.
- [123] OPUS / IR, Version 3.0.2, Bruker Analytik GmbH, Karlsruhe, **1996**.
- [124] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 173, 481.
- [125] J. Senker, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, 26, 22.
- [126] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V. Lakshimi, R. G. Griffin, *J. Phys. Chem.* **1995**, 103, 6951.
- [127] T. Williams, C. Kelley, GNUPLOT, *An Interactiv Plotting Program*, Version 3.7, **1998**.
- [128] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Solid State Ionics* **1997**, 101, 1053.
- [129] THALES, Version 2.13, Zahner GmbH, Kronach, **2002**.
- [130] A. Zschunke, *Molekülstruktur*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1993**.
- [131] R. Bucourt, *Topics in Stereochemistry* **1975**, 8, 159.
- [132] M. Nardelli, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1141.
- [133] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354.
- [134] W. L. Duax, C. M. Weeks, D. C. Rohrer, *Topics in Stereochemistry* **1976**, 9, 271.

- [135] C. Giacobozzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, N. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, New York, **2002**.
- [135a] S. 81f.
- [135b] S. 617ff.
- [136] H. N. Stokes, *Am. Chem. J.* **1895**, *17*, 275.
- [137] H. N. Stokes, *Am. Chem. J.* **1896**, *18*, 629.
- [138] A. M. De Ficquelmont, *Comptes Rendus* **1936**, *202*, 848.
- [139] A. M. De Ficquelmont, *Ann. Chim.* **1939**, *12*, 168.
- [140] A. Narath, F. H. Lohman, O. T. Quimby, *J. Am. Soc.* **1956**, *78*, 4493.
- [141] O. T. Quimby, A. Narath, F. H. Lohman, *J. Am. Soc.* **1960**, *82*, 1099.
- [142] F. H. Pollard, G. Nickless, R. W. Warrender, *J. Chromatog.* **1962**, *9*, 493.
- [143] F. H. Pollard, G. Nickless, A. M. Bigwood, *J. Chromatog.* **1963**, *11*, 534.
- [144] R. Olthof, T. Migchelsen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 596.
- [145] R. Attig, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 139.
- [146] L. M. Sukova, O. I. Kondratov, I. V. Miroshnichenko, K. I. Petrov, I. A. Rozanov, *Koord. Khim.* **1978**, *4*, 64.
- [147] Y. Y. Kharitonov, I. A. Rozanov, V. R. Berdnikov, I. V. Tananaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1974**, *10*, 1314.
- [148] L. M. Sukova, O. I. Kondratov, K. I. Petrov, I. A. Rozanov, *Koord. Khim.* **1977**, *3*, 1096.
- [149] L. M. Sukova, O. I. Kondratov, K. I. Petrov, I. A. Rozanov, G. G. Novitskii, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, *24*, 2444.
- [150] L. M. Sukova, V. R. Berdnikov, K. I. Petrov, I. A. Rozanov, G. G. Novitskii, *Koord. Khim.* **1980**, *6*, 519.
- [151] V. I. Sokol, M. A. Porai-Koshits, L. A. Butman, I. A. Rozanov, V. R. Berdnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, *2*, 485.
- [152] V. I. Sokol, L. Y. Medvedeva, L. A. Butman, I. A. Rozanov, *Koord. Khim.* **1976**, *2*, 576.
- [153] L. K. Shubochkin, O. V. Popov, E. F. Shubochkina, V. I. Sokol, I. A. Rozanov, L. A. Butman, *Koord. Khim.* **1977**, *3*, 902.
- [154] V. I. Sokol, L. Y. Medvedeva, É. N. Beresnev, I. A. Rozanov, L. A. Butman, *Koord. Khim.* **1978**, *4*, 949.
- [155] V. I. Sokol, M. A. Porai-Koshits, V. R. Berdnikov, I. A. Rozanov, L. A. Butman, *Koord. Khim.* **1979**, *5*, 1093.
- [156] I. A. Rozanov, L. Y. Medvedeva, É. N. Beresnev, Y. A. Sokolov, V. I. Sokol, *Zh. Neorg. Khim.* **1981**, *26*, 668.

- [157] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638.
- [158] N. Stock, B. Jürgens, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 1115.
- [159] N. Stock, E. Irran, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 555.
- [160] V. N. Belyakov, A. I. Bortun, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1983**, *49*, 1127.
- [161] M. Sakurai, M. Yasui, H. Suzuki, M. Maeda, M. Watanabe, *Phosphorus Res. Bull.* **1999**, *9*, 103.
- [162] M. Sakurai, Y. Ebata, H. Suzuki, M. Maeda, M. Watanabe, *Phosphorus Res. Bull.* **1999**, *10*, 758.
- [163] M. Sakurai, M. Maeda, M. Watanabe, *Phosphorus Res. Bull.* **2002**, *13*, 205.
- [164] W. Feldmann, *Z. Chem.* **1983**, *23*, 139.
- [165] L. Meznik, J. Novosad, K. Dostal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1978**, *43*, 2846.
- [166] H. A. Lehmann, W. Töpelmann, R. Weichold, *Z. Chem.* **1978**, *18*, 30.
- [167] L. Meznik, W. Töpelmann, *Z. Chem.* **1978**, *18*, 232.
- [168] W. Töpelmann, B. Thomas, L. Meznik, *Z. Chem.* **1979**, *19*, 445.
- [169] W. Töpelmann, B. Thomas, H. A. Lehmann, L. Meznik, J. Novosad, K. Dostal, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 173.
- [170] W. Waněk, E. Thilo, *Z. Chem.* **1967**, *7*, 108.
- [171] W. Waněk, E. Thilo, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1970**, *35*, 2712.
- [172] T. Miyajima, H. Maki, M. Sakurai, M. Watanabe, *Phosphorus Res. Bull.* **1995**, *5*, 149.
- [173] T. Miyajima, H. Maki, M. Sakurai, M. Watanabe, *Phosphorus Res. Bull.* **1995**, *5*, 155.
- [174] T. Miyajima, H. Maki, M. Sakurai, S. Sato, M. Watanabe, *Phosphorus Res. Bull.* **1993**, *3*, 31.
- [175] H. Maki, T. Yokota, K. Yoshida, T. Miyajima, H. Nariai, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2002**, *177*, 1693.
- [176] I. A. Rozanov, E. N. Beresnev, L. L. Madyuskina, L. Y. Medvedeva, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, *28*, 2137.
- [177] M. L. Nielsen, W. W. Nielsen, *Microchem. J. (New York)* **1959**, *3*, 83.
- [178] N. Stock, W. Herrendorf, J. Beck, W. Schnick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 469.
- [179] A. I. Bortun, A. P. Kvashenko, V. N. Belyakov, V. V. Strelko, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1985**, *51*, 29.
- [180] M. L. Nielsen, T. J. Morrow, U. S. Patent 3,039,844, **1962**.
- [181] D. F. Lawson, Firestone Tire and Rubber Co., U. S. Patent, **1977**.
- [182] T. A. Zyryanova, G. M. Sheshina, S. U. Patent 313,836, **1971**.

- [183] M. L. Nielsen, T. J. Morrow, U. S. Patent 3,018,167, **1962**.
- [184] H. J. Fiedler, H. Mai, W. Seyfarth, *Zentralbl. Bakteriол., Parasitenkd., Infektionskr. Hyg., Abt. 2* **1974**, 129, 651.
- [185] W. A. Dick, M. A. Tabatabai, *Geoderma* **1978**, 21, 175.
- [186] A. Bertoluzza, C. Fagnano, O. Francioso, M. Vasina, *Spectroscopy of Biological Molecules, 6th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules*, Villeneuve d'Ascq, Fr., Sept. 3-8, **1995**, S. 515.
- [187] S. Correll, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2347.
- [188] N. Stock, W. Schnick, *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 532.
- [189] N. Stock, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [190] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 925.
- [191] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [192] G. Donnay, R. Allman, *Am. Mineral.* **1970**, 55, 1003.
- [193] R. M. Wood, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1031.
- [194] S. Sedlmaier, *Bachelorarbeit*, Universität München, **2004**.
- [195] S. D. Radosavljević, J. S. Šašić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 271.
- [196] I. A. Rozanov, V. R. Berdnikov, I. V. Tananaev, P. A. Cheltsov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, 201, 872.
- [197] I. A. Rozanov, L. Y. Medvedeva, É. N. Beresnev, *Koord. Khim.* **1976**, 2, 1471.
- [198] I. A. Rozanov, V. R. Berdnikov, V. I. Sokol, L. A. Butman, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1973**, 9, 152.
- [199] I. A. Rozanov, L. Y. Medvedeva, É. N. Beresnev, *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, 23, 2259.
- [200] L. Boukbir, R. Marchand, *Rev. Chim. Min.* **1986**, 23, 343.
- [201] R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, *High Temp. Chem. Processes* **1992**, 1, 157.
- [202] P. Grange, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, L. M. Gandia, M. Montes, J. Fernandez, J. A. Odriozola, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 91, 381.
- [203] J. J. Benítez, A. Díaz, Y. Laurent, J. A. Odriozola, *Appl. Catal. A* **1999**, 176, 177.
- [204] A. Márquez, J. F. Sanz, J. J. Benítez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10850.
- [205] S. Ernst, M. Hartmann, S. Sauerbeck, T. Bongers, *Appl. Catal. A* **2000**, 200, 117.
- [206] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [207] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [208] A. John, D. Philip, N. Stock, W. Schnick, S. Devanarayanan, *Spectrochimica Acta* **2001**, A57, 959.
- [209] E. Thilo, R. Rätz, *Z. Anorg. Chem.* **1949**, 258, 33.

- [210] W. Waněk, V. Novobilský, E. Thilo, *Z. Chem.* **1967**, 7, 109.
- [211] L. Pascual, A. Durán, *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31, 77.
- [212] M. Hafid, T. Jermoumi, N. Toreis, T. Ghailassi, *Mater. Lett.* **2002**, 56, 486.
- [213] M. A. Centeno, S. Delsarte, P. Grange, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7214.
- [214] S. S. Das, B. P. Baranwal, S. A. Rayeeny, P. Singh, V. Srivastava, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **2002**, 44, 155.
- [215] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, E. M. Holt, *Acta Crystallogr.* **1998**, C54, 1746.
- [216] A. A. Kapshuk, P. G. Nagorny, O. V. Petrenko, *Kristallografiya* **2000**, 45, 238.
- [217] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *J. Solid State Chem.* **1983**, 49, 341.
- [218] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *Crystal Chemistry of Cyclotetraphosphates, Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [219] N. Stock, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, B51, 1079.
- [220] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 19.
- [221] M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* **1992**, A48, 670.
- [222] M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell, F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3896.
- [223] Die ausführliche kristallchemische Formel nach F. Liebau (*Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 58, 15) lautet: $g[\text{Li}_x\text{Cl}_z]_1 h[\text{P}_{12}^{\text{V}[4]1:4}\text{O}_y^{\text{[2]}}\text{N}_{12+x-z}^{\text{[2]}}(\text{NH})_{12-x-y+z}^{\text{[2]}}]_1 h\{3/\text{FR}: \mathbf{uB}, 3, 1, 0; \mathbf{uB}, 3, 1\}_p\{1/[6^6 12^2]^1[100]: 12\mathbf{R} (3.55 \times 3.60), (3.52 \times 3.52 \times \infty); 2; 46.22\} (O/Pna2_1/4.75, 14.21, 8.20/554).$
- [224] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 381.
- [225] W. E. Klee, *Z. Kristallogr.* **1987**, 179, 67.
- [226] G. Thimm, S. Schumacher, W. Uhr, W. E. Klee, TOPOLAN, *Topological Analysis of Crystal Structures*, Universität Karlsruhe, **1993**.
- [227] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, P. Bacher, G. Roullet, *Ann. Chim. Fr.* **1989**, 14, 475.
- [228] N. Stock, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, **1994**.
- [229] Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Carbon* **1978**, 16, 279.
- [230] H.-P. Baldus, W. Schnick, J. Lücke, U. Wannagat, G. Bogedain, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 845.
- [231] B. C. Bunker, D. R. Tallant, C. F. Balfe, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, M. R. Reidmeyer, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70, 675.
- [232] E. J. Griffith, *Pure Appl. Chem.* **1975**, 44, 173.
- [233] J. Senker, H. Jacobs, M. Müller, W. Press, G. Neue, *J. Phys. Chem.* **1999**, B103, 4497.

- [234] D. A. Murashov, I. A. Rozanov, V. I. Moiseev, S. E. Prytkov, *Koord. Khim.* **1991**, 17, 308.
- [235] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1376.
- [236] I. A. Rozanov, L. N. Alekseiko, I. P. Gloriozov, V. M. Mamaev, Y. A. Ustynyuk, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim.* **1983**, 24, 195.
- [237] I. A. Rozanov, L. N. Alekseiko, I. P. Gloriozov, V. M. Mamaev, Y. A. Ustynyuk, *Svoistva Veshchestv i Stroenie Molekul*, Kalinin, **1982**, S. 54; *Ref. Zh. Khim.* **1983**, Abstr. No. 5B64.
- [238] W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 785.
- [239] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1994**, B49, 1381.
- [240] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, B51, 127.
- [241] S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1996**, B51, 1732.
- [242] K. Landskron, S. Horstmann, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1999**, B54, 1019.
- [243] K. Landskron, W. Schnick, *Z. Naturforsch.* **1999**, B54, 1363.
- [244] L. Boukbir, R. Marchand, Y. Laurent, Z. J. Chao, C. Parent, G. Le Flem, *Investigation of the Structure of Phosphorus Oxinitride Glasses by Local Structural Probes*, 18th Rare Earth Research Conference, Lake Geneva, WI/US, Sept. 12-16, **1988**.
- [245] A. Le Sauze, L. Montagne, G. Palavit, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 293-295, 81.
- [246] S. Zhao, Z. Fu, Q. Qin, *Thin Solid Films* **2002**, 415, 108.
- [247] N.-S. Roh, S.-D. Lee, H.-S. Kwon, *Scripta mater.* **2000**, 42, 43.
- [248] F. Tessier, A. Navrotsky, A. Le Sauze, R. Marchand, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 148.
- [249] R. W. Larson, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 88, 97.
- [250] A. Le Sauze, E. Gueguen, R. Marchand, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 217, 83.
- [251] A. Massinon, E. Gueguen, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grange, in: J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesia, A. T. Bell (Editoren), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101, Elsevier, Amsterdam, **1996**, S. 77ff.
- [252] S. Delsarte, A. Auroux, P. Grange, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2821.
- [253] S. Delsarte, F. Maugé, J.-C. Lavalley, P. Grange, *Catal. Lett.* **2000**, 68, 79.
- [254] M. A. Centeno, M. Debois, P. Grange, *J. Catal.* **2000**, 192, 296.
- [255] M. A. Centeno, P. Grange, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2431.
- [256] N. Fripiat, P. Grange, *Catal. Lett.* **1999**, 62, 53.
- [257] N. Fripiat, V. Parvulescu, V. I. Parvulescu, P. Grange, *Appl. Catal. A* **1999**, 181, 331.

- [258] E. Steger, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 266.
- [259] H. Jacobs, R. Kirchgässner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 581, 125.
- [260] F. Golinski, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 965.
- [261] J.-M. Léger, J. Haines, L. S. De Oliveira, C. Chateau, A. Le Sauze, R. Marchand, S. Hull, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, 60, 145.
- [262] C. Chateau, J. Haines, J.-M. Léger, A. Le Sauze, R. Marchand, *Am. Mineral.* **1999**, 84, 207.
- [263] J. Haines, C. Chateau, J.-M. Léger, R. Marchand, *Ann. Chim. - Sci. Mat.* **2001**, 26, 209.
- [264] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1579.
- [265] A. Graf, *Diplomarbeit*, Universität München, **2001**.
- [266] H. A. Höpfe, *Dissertation*, Universität München, **2003**.
- [267] S. R. Römer, *Diplomarbeit*, Universität München, **2004**.
- [268] K. J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 882.
- [269] B. Reynard, M. Okuno, Y. Shimada, Y. Syono, C. Willaime, *Phys. Chem. Miner.* **1999**, 26, 432.
- [270] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, J. Schneider, F. Frey, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 265.
- [271] K. Landskron, *Dissertation*, Universität München, **2001**.
- [272] J. Haines, C. Chateau, J.-M. Léger, A. Le Sauze, N. Diot, R. Marchand, S. Hull, *Acta Cryst.* **1999**, B55, 677.
- [273] J.-M. Léger, J. Haines, C. Chateau, R. Marchand, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 1447.
- [274] J. Lücke, *Dissertation*, Universität Bonn, **1993**.
- [275] B. Wang, B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, B. S. Kwak, J. B. Bates, *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 313.
- [276] H. Rabaâ, R. Hoffmann, N. C. Hernández, J. F. Sanz, *J. Solid State Chem.* **2001**, 161, 73.
- [277] W. Feldmann, P. L'Haridon, R. Marchand, *J. Solid State Chem.* **2000**, 153, 185.
- [278] W. Feldmann, *Z. Chem.* **1987**, 27, 100.
- [279] W. Feldmann, *Z. Chem.* **1987**, 27, 182.
- [280] R. Conanec, P. L'Haridon, W. Feldmann, R. Marchand, Y. Laurent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31, 13.
- [281] R. Conanec, W. Feldmann, R. Marchand, Y. Laurent, *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 418.

-
- [282] J. Ronis, B. Bondars, A. Vitola, T. Millers, *Latv. Kīm. Ž.* **1993**, 6, 662.
- [283] D. Massiot, R. Conanec, W. Feldmann, R. Marchand, Y. Laurent, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4957.
- [284] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 33.
- [285] C. Lee, S. A. Akbar, C. O. Park, *Sens. Actuators* **2001**, B80, 234.

11 Publikationen

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht und die kristallographischen Daten der entsprechenden über Einkristallstrukturanalysen charakterisierten Verbindungen beim Fachinformationszentrum Karlsruhe hinterlegt (D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de).

Systematic Investigation of Tri- and Tetrametaphosphimates.

S. Correll, N. Stock, W. Schnick

Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. **2001**, 168/169, 321.

$\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ – An Oxonitridophosphate with a Zeolitelike Framework Structure Composed of 3-Rings.

S. Correll, O. Oeckler, N. Stock, W. Schnick

Angew. Chem. **2003**, 115, 3674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3549.

$\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{X}_z$ (X = Cl, Br) – Oxonitridophosphate mit NPO-Zeolithstruktur.

S. Correll, N. Stock, O. Oeckler, J. Senker, T. Nilges, W. Schnick

Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, 630, 2205.

Synthesis, Crystal Structures and Properties of the *Bis*-(trimetaphosphimato)-metallates $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

S. Correll, N. Stock, W. Schnick

Solid State Sci. **2004**, 6, 953.

Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von Chrom(III)-trimetaphosphimat-Heptahydrat, $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

S. Correll, S. Sedlmaier, W. Schnick

Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 1359.

Synthesis, Crystal Structures and Properties of the Trimetaphosphimates $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$, $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

S. Correll, S. Sedlmaier, W. Schnick

Solid State Sci. **2005**, 7, 1261.

| | |
|---|------------|
| $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}]\text{Cl}_z$ | CSD-391200 |
| $\text{Li}_x\text{H}_{12-x-y+z}[\text{P}_{12}\text{O}_y\text{N}_{24-y}](\text{Cl}, \text{Br})_z$ | CSD-414082 |
| $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Hochtemperaturphase) | CSD-413759 |
| $\text{Na}_4\{\text{Co}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Tieftemperaturphase) | CSD-413760 |
| $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Hochtemperaturphase) | CSD-413761 |
| $\text{Na}_4\{\text{Ni}[(\text{PO}_2\text{NH})_3]_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Tieftemperaturphase) | CSD-413762 |
| $\text{Cr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | CSD-414578 |
| $\text{NaBa}(\text{PO}_2\text{NH})_3$ | CSD-415259 |
| $\text{KSr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | CSD-415260 |
| $\text{NH}_4\text{Sr}(\text{PO}_2\text{NH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | CSD-415261 |

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------|---------------------|
| Name | Sascha Tino Correll |
| Geburtsdatum | 21.04.1972 |
| Geburtsort | München |
| Nationalität | deutsch |
| Familienstand | ledig |

Schulbildung

| | |
|------------------------|---|
| Sept. 1978 – Juli 1982 | Grundschule am Gotzinger Platz, München |
| Sept. 1982 – Juni 1991 | Dante-Gymnasium, München |
| | Abschluss: Allgemeine Hochschulreife |

Universitätsausbildung

| | |
|-----------------------|--|
| Okt. 1991 – März 1999 | Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität, München Abschluss: Diplom-Chemiker Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Schnick Thema: „Synthese und Charakterisierung von Tri- und Tetrametaphosphimaten zweiwertiger Übergangsmetalle“ |
| März 1999 – März 2006 | Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-Universität, München Anfertigung der vorliegenden Dissertation bei Prof. Dr. W. Schnick |

Berufliche Tätigkeiten

| | |
|-----------------------|--|
| Juni 1998 – März 1999 | wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München |
| März 1999 – Mai 2005 | wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie der Ludwig-Maximilians-Universität, München |
| seit Sept. 2005 | Angestellter für Application & Service bei Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt |

