

# NEUE PHOSPHATE DER EDELMETALLE

## Synthesen, Kristallstrukturen und spektroskopische Untersuchungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Konstantinos Panagiotidis

aus Bergisch-Gladbach

Bonn, im April 2009



Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn angefertigt.

1. Referent: Prof. Dr. R. Glaum

2. Referent: Prof. Dr. J. Beck

Eingereicht am: 16.04.2009

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2009

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert.



**Inhaltsverzeichnis****ALLGEMEINER TEIL**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Methoden</b>	<b>8</b>
2.1	Der chemische Transport	8
2.2	Dreikomponentensysteme	9
<b>3</b>	<b>Präparative Arbeitsweisen</b>	<b>12</b>
3.1	Temperexperimente in Kieselglasampullen	12
3.2	Die multifunktionelle Apparatur	13
3.3	Anfertigen von Presslingen	13
3.4	Öfen	14
3.5	Kristallzüchtung unter hydrothermalen Bedingungen	15
<b>4</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	<b>18</b>
4.1	Röntgenographische Untersuchungsmethoden	18
4.1.1	Grundlagen	18
4.1.2	Röntgenpulvermethoden	18
4.1.3	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	22
4.1.4	Ansätze zur Strukturlösung	28
4.1.5	Verfeinerung der Atomparameter	30
4.1.6	Energiedispersive Mikroanalyse	34
4.2	Neutronenpulverdiffraktometrie	36
4.2.1	Grundlagen	36
4.2.2	Strukturlösung und Verfeinerung aus Pulverdaten	40
4.3	Methoden zur Analyse von Kristallstrukturen	44
4.3.1	Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE)	44
4.3.2	Mittlere fiktive und effektive Ionenradien	45
4.3.3	Effektive Koordinationszahl	46
4.4	Spektroskopische Untersuchungsmethoden	47
4.4.1	Schwingungsspektroskopie	47
4.4.2	<sup>31</sup> P-MAS-NMR Spektroskopie	49

**SPEZIELLER TEIL**

<b>5</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b>	<b>57</b>
5.1	Käufliche Chemikalien	57
5.2	Darstellung wichtiger Edukte	58

5.2.1	Gold(III)-oxidhydroxid, „AuO(OH)“	58
5.2.2	Palladiummohr	60
5.2.3	Platin(II)-oxidhydrat, PtO·3H <sub>2</sub> O	62
5.2.4	Platin(II)-chlorid, PtCl <sub>2</sub>	64
5.2.5	Arsensäure, H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	65
<b>6</b>	<b><i>Gold(III)-phosphat AuPO<sub>4</sub> und Gold(III)-arsenat AuAsO<sub>4</sub></i></b>	<b>67</b>
6.1	Einleitung	67
6.2	Darstellung von AuPO <sub>4</sub> und AuAsO <sub>4</sub>	67
6.3	Röntgenographische Untersuchungen	70
6.4	Rietveld-Verfeinerung	74
6.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	84
6.6	<sup>31</sup> P-MAS-NMR Untersuchungen an AuPO <sub>4</sub>	87
6.7	Diskussion der Strukturen	88
6.8	Experimente zur Darstellung weiterer ternärer und polynärer Gold(III)-phosphate	93
<b>7</b>	<b><i>Iridiumphosphate</i></b>	<b>96</b>
7.1	Iridium(III)-metaphosphate, C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> und <i>trikl</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	96
7.1.1	Einleitung	96
7.1.2	Das Dreistoffsystem Iridium/Phosphor/Sauerstoff	96
7.1.3	Darstellung der Iridium(III)-metaphosphate	100
7.1.4	Röntgenographische Untersuchungen	103
7.1.5	Der chemische Transport von C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	112
7.1.6	Beschreibung der Kristallstrukturen	115
7.2	Iridium(IV)-silicophosphat (Ir <sub>(1-x)</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]	125
7.2.1	Einleitung	125
7.2.2	Darstellung von (Ir <sub>(1-x)</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]	126
7.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	127
7.2.4	Diskussion und Strukturbeschreibung von (Ir <sub>(1-x)</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]	131
<b>8</b>	<b><i>Platinphosphate</i></b>	<b>135</b>
8.1	Kalium- <i>tetrakis</i> (Hydrogenphosphato)- <i>diplatinat</i> (III)-dihydrat, K <sub>2</sub> [(Pt <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	135
8.1.1	Einleitung	135
8.1.2	Darstellung von K <sub>2</sub> [(Pt <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	136
8.1.3	Röntgenographische Untersuchungen	137
8.1.4	Ergebnisse und Diskussion	143
8.2	Versuche zur Darstellung ternärer Platinphosphate	148
8.3	Versuche zur Darstellung polynärer Platinphosphate	153

<b>9</b>	<b><i>Palladium(II)-metaarsenat <math>Pd(AsO_3)_2</math></i></b>	<b>157</b>
9.1	Einleitung	157
9.2	Darstellung und Kristallisation von $Pd(AsO_3)_2$	158
9.3	Kristallstruktur von $Pd(AsO_3)_2$	160
<b>10</b>	<b><i>Polynäre Palladium(II)-diphosphate in den quasi-binären Systemen <math>A^I_4P_2O_7/Pd_2P_2O_7</math></i></b>	<b>163</b>
10.1	Einleitung	163
10.2	Darstellung mikrokristalliner Pulver	164
10.3	Kristallisation	171
10.4	Röntgenographische Untersuchungen	173
10.4.1	Untersuchungen der Pulver	173
10.4.2	Einkristallstrukturanalysen	180
10.5	Ergebnisse und Diskussion	188
<b>11</b>	<b><i>Polynäre Palladium(II)-phosphate <math>M^{II}PdP_2O_7</math> und <math>M^{II}Pd_2(PO_4)_2</math></i></b>	<b>200</b>
11.1	Einleitung	200
11.2	Darstellung mikrokristalliner Pulver	200
11.2.1	Synthese von Diphosphaten $M^{II}PdP_2O_7$ ( $M = Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb$ )	200
11.2.2	Synthese der Orthophosphate $M^{II}Pd_2(PO_4)_2$ ( $M = Hg, Ca, Cd$ )	203
11.2.3	Experimente zur Darstellung weiterer Metall(II)-palladium(II)-phosphate	205
11.3	Kristallisation der Diphosphate $M^{II}PdP_2O_7$ ( $M = Hg, Pb$ ) und $PbPdSi(P_2O_7)_2$	208
11.4	Röntgenographische Untersuchungen	210
11.4.1	Untersuchungen an mikrokristallinen Pulvern	210
11.4.2	Kristallstrukturanalysen	216
11.5	Ergebnisse und Diskussion	224
<b>12</b>	<b><i>Zusammenfassung und Ausblick</i></b>	<b>237</b>
<b>13</b>	<b><i>Anhang</i></b>	<b>243</b>
13.1	Anhang A – Anisotrope Auslenkungsparameter	243
13.2	Anhang B – Indizierung von Guinier-Aufnahmen	249
13.3	Anhang C – Guinier-Aufnahmen polynärer Platinphosphate	264
<b>14</b>	<b><i>Verzeichnisse</i></b>	<b>267</b>
14.1	Abbildungsverzeichnis	267
14.2	Tabellenverzeichnis	272
14.3	Literaturverzeichnis	276

## ***ALLGEMEINER TEIL***

### **1 Einleitung**

Übergangsmetallphosphate erlangten gegen Ende des letzten Jahrhunderts reges wissenschaftliches Interesse im Bereich der Festkörperchemie sowie der Materialwissenschaften [1, 2, 3]. Man erwartet von dieser Substanzklasse ökonomisch interessante chemische und kristallchemische Eigenschaften. Die katalytisch ablaufende, selektive Oxidation von Alkanen (vgl. Oxidation von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid mittels Vanadyl(IV)-diphosphat  $(VO)_2P_2O_7$  [4] bzw.  $V^{III}V^{IV}_3O_3(PO_4)_3$  [5, 6]) und der Korrosionsschutz für Eisenmetalle unter Verwendung von Alkalimetallphosphaten sind zwei Beispiele, bei denen Phosphate bereits zum Einsatz kommen. In jüngster Zeit finden mit der Entwicklung von elektrochemisch delithierbaren Phosphaten der Zusammensetzung  $LiMPO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) [7, 8, 9, 10] stabile und kostengünstige Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien kommerzielle Verwendung.

Mittlerweile kennt man etwa 300 wasserfreie, ternäre (nur ein Metall enthaltende) Übergangsmetallphosphate. Ihre Vielfalt resultiert einerseits aus den unterschiedlichen Oxidationsstufen und Koordinationspolyedern, die von Ionen der Übergangsmetalle angenommen werden und andererseits aus der in sehr weiten Grenzen variablen Zusammensetzung von Phosphaten. Diese reicht beim Eisen von metalloxidreichen Oxidphosphaten ( $Fe_9O_8(PO_4)$  [11]) bis hin zu Ultraphosphaten ( $FeP_4O_{11}$  [12]) mit sehr hohem Gehalt an  $P_4O_{10}$ . Mit Ausnahme weniger Elemente aus der Gruppe der Edelmetalle sind kristalline, wasserfreie Phosphate von allen Übergangsmetallen bekannt und strukturell charakterisiert [13]. Eine Zusammenstellung der bislang bekannten Phosphate von Edelmetallen gibt Tabelle 1-1.

Zur Synthese und Kristallisation von wasserfreien Edelmetallphosphaten sind bereits unterschiedliche Präparationsmethoden angewendet worden [13, 14]. Als besonders geeignet hat sich bei einer Reihe dieser Phosphate (z.B.  $RhPO_4$  [15],  $Rh(PO_3)_3$  [15],  $ReP_2O_7$  [16] oder  $Pd_2P_2O_7$  [17]) die Methode des chemischen Transports erwiesen [18, [19]. Dagegen erfolgte bei  $Ru(PO_3)_3$  [20, 21] die Kristallzucht aus einer Phosphorsäureschmelze. Die Kristallisation von  $PtP_2O_7$  wiederum erfolgte durch Reaktion von elementarem Platin mit  $P_4O_{10}$  im trockenen Sauerstoffstrom bei hohen Temperaturen [22]. Bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit fehlten Informationen zu Phosphaten von Osmium, Iridium und Gold. Die Kenntnis strukturell charakterisierter **Verbindungen des Golds** mit anderen komplexen Oxoanionen war ebenso limitiert.



**Tabelle 1-1.** Vor Beginn der vorliegenden Arbeit strukturell charakterisierte, wasserfreie Phosphate der Platinmetalle sowie von Silber, Gold und Quecksilber.

Metall	Phosphat	Bemerkungen	Lit.
Re	$\text{Re}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$	nach Pulverdiagramm isotyp zu $\text{SiP}_2\text{O}_7$ [23]	[16]
	$\text{Re}^{\text{IV}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$	nach Guinier-Aufnahmen isotyp zu $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ [24, 25]	[16]
Ru	$\text{Ru}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9$	unterschiedliche Modifikationen <sup>a)</sup>	[20, 21]
	$\text{Ru}^{\text{III}}\text{P}_3\text{SiO}_{11}$	---	[20]
Os	---	bislang unbekannt	---
Rh	$\text{Rh}^{\text{III}}\text{PO}_4$	---	[15]
	$\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$	C-Typ <sup>a)</sup> , <i>catena</i> -Metaphosphat	[15]
	$\text{Rh}^{\text{III}}\text{P}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$	---	[26]
Pd	$\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$	---	[27]
	$\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$	---	[17]
Pt	$\text{Pt}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$	---	[22]
Ag	$\text{Ag}^{\text{I}}_3\text{PO}_4$	---	[28, 29, 30]
	$\text{Ag}^{\text{I}}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Kristallstruktur unbekannt	[31, 33]
	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{PO}_3$	---	[32]
	$\text{Ag}^{\text{I}}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Kristallstruktur unbekannt	[33]
Au	$\text{Au}^{\text{III}}\text{PO}_4$	isotyp zu <i>M</i> - $\text{PdSO}_4$ [34]	[35]
Hg	$\text{Hg}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2$	---	[36]
	$\text{Hg}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$	---	[37]
	$\text{Hg}^{\text{II}}(\text{PO}_3)_2$	---	[38]
	$(\text{Hg}^{\text{I}}_2)_3(\text{PO}_4)_2$	$\alpha$ - und $\beta$ -Modifikation	[39]
	$(\text{Hg}^{\text{I}}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	---	[39]
	$(\text{Hg}_3)_3(\text{PO}_4)_4$	Triangulare $(\text{Hg}_3)^{4+}$ -Cluster	[40]

<sup>a)</sup> Zur Typenbezeichnung von Metaphosphaten der Zusammensetzung  $\text{MP}_3\text{O}_9$  vgl. [41, 42].

Eine Charakterisierung der Produkte aus der Umsetzung von elementarem Gold mit konzentrierter Selensäure erfolgte erst Anfang der 80er Jahre, obwohl die Reaktion schon lange bekannt war [43, 44, 45]. JONES *et al.* konnten zeigen, dass es sich dabei um Selenite der Zusammensetzungen  $\text{Au}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)(\text{SeO}_3)_2$  [46] und  $\text{Au}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$  [47] handelt. In gleicher Weise gelang WICKLEDER *et al.* die Synthese und kristallchemische Charakterisierung eines ungewöhnlichen Selenit-Selenats der Zusammensetzung  $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$  [48]. Bereits 1883 wurde erstmals über Sulfate des Golds berichtet [49], Strukturanalysen an den ternären Sulfaten  $M[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$  ( $M = \text{Na}$  [50],  $\text{K}$  [50],  $\text{Rb}$  [50],  $\text{Cs}$  [51]) wurden jedoch erst kürzlich durchgeführt. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Nitrate des dreiwertigen Golds, für die mit  $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  [52],  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$  [53] und  $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [54] bisher nur

drei Strukturbestimmungen vorliegen. Die erst kürzlich erfolgte Darstellung von  $\text{AuSO}_4$ , das als  $(\text{Au}^{\text{II}})_2(\text{SO}_4)_2$  formuliert werden sollte [55], steigerte das Interesse an Synthese und Eigenschaften von Goldphosphaten.

Untersuchungen im Dreistoffsystem Pd/P/O sollten neben den bereits bekannten Phosphaten  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$  [27] und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] Hinweise auf weitere ternäre, thermodynamisch stabile **Palladiumphosphate** liefern. Angetrieben vom Interesse kristallchemisch reizvolle Netzwerkstrukturen aus den für Palladium(II) typischen, quadratisch-planaren  $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Gruppen mit tetraedrischen Phosphateinheiten aufzubauen, ergab sich zudem auch die Suche nach polynären Palladium(II)-phosphaten. Polynäre Phosphate des zweiwertigen Palladiums waren in der Literatur bislang nur mit einwertigen Elementen in den Zusammensetzungen  $M^{\text{I}}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Li}$  [56],  $\text{Na}$  [57],  $\text{K}$  [58]),  $\text{K}_{3.5}\text{Pd}_{2.25}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [58] sowie  $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [59] bekannt. Gemeinsames, dominierendes Strukturmotiv dieser kristallchemisch charakterisierten Palladiumphosphate sind eindimensional fortschreitende Diphosphatopalladat(II)-Bänder  $^1_\infty[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2/2}]^{2-}$ , welche durch Metallkationen zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft werden. Untersuchungen in Vierstoffsystemen  $M/\text{Pd}/\text{P}/\text{O}$  ( $M = \text{Li} - \text{Cs}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Tl}$ ) sollten zeigen, inwiefern sich die vorstehend genannten Zusammensetzungen mit anderen Alkalimetallkationen und einwertigem Thallium oder Silber realisieren lassen. Neben dem Einsatz einwertiger Metallkationen wurden aufgrund bislang fehlender Kenntnis zur Strukturchemie polynärer Palladium(II)-phosphate mit zweiwertigen Metallkationen auch Untersuchungen in den Vierstoffsystemen  $M/\text{Pd}/\text{P}/\text{O}$  ( $M = \text{Mg} - \text{Ba}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ) durchgeführt. Als Syntheseeziele vielversprechend und vergleichsweise leicht kristallisierbar erschienen polynäre Phosphate mit Quecksilber(II) und Blei(II) wegen der leichten Flüchtigkeit dieser Elemente bei chemischen Transportreaktionen.

Außerdem wurden an polynären Palladiumphosphaten  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen aufgrund bislang fehlender Kenntnis über chemische Verschiebungen in solchen Phosphaten angestrebt.

Mit der kristallchemischen Charakterisierung der Edelmetall-oxoverbindungen  $\text{Rh}^{\text{III}}\text{AsO}_4$  [60],  $\text{Rh}^{\text{III}}\text{PO}_4$  [15],  $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  [15],  $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$  [20] und  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  [20, 21], ergab sich die Fragestellung nach einer zu Rhodium(III) und Ruthenium(III) ähnlichen **Strukturchemie von Iridium(III)**. Von besonderem Interesse war neben der Darstellung einer zu  $\text{RhAsO}_4$  [60] (Rutilstruktur [61]) isotypen Verbindung mit Iridium(III), die Untersuchung der Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem Ir/P/O. An den Iridiumphosphaten sollten  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR chemische Verschiebungsparameter bestimmt und mit jenen anderer ternärer Übergangsmetallphosphate verglichen werden.

Die Darstellung und kristallchemische Charakterisierung von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] weckte auch das Interesse an vergleichbaren **Verbindungen des Platins**. In jüngerer Zeit sind, ausgehend von ersten Untersuchungen durch MURAVEISKAYA *et al.* und COTTON *et al.* an  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [62, 63], zahlreiche weitere, kristallchemisch charakterisierte, zweikernige Platin(III)-komplexe wie beispielsweise  $\text{K}_3[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\text{H}(\text{HSO}_4)_2]$  [64],  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [65],  $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_5]$  [65] oder  $\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HSO}_4)_2$  [66] publiziert worden. Herzstück dieser sogenannten „paddle-wheel“ Komplexe  $[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{SO}_4)_4]^{2-}$  sind  $(\text{Pt}_2)^{6+}$ -Einheiten, die chelatartig von  $[\text{SO}_4]^{2-}$ -Liganden koordiniert werden. WICKLEDER *et al.* konnten zeigen, dass diese Komplexe sowohl monomer wie auch auf unterschiedliche Weise verknüpft vorliegen können. Angetrieben von diesen Arbeiten ergab sich im Rahmen der Untersuchungen an Platinphosphaten die Fragestellung nach einem Austausch der  $[\text{SO}_4]^{2-}$ - durch  $[\text{HPO}_4]^{2-}$ -Einheiten und der damit verbundenen Stabilisierung von  $(\text{Pt}_2)^{6+}$  in Phosphaten. Zu diesem Zeitpunkt lagen strukturell charakterisierte „paddle-wheel“ Komplexe mit Hydrogen- bzw. Dihydrogenphosphateinheiten als Liganden in  $\text{Cs}[(\text{Mo}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [67],  $(\text{NH}_4)_2[(\text{Re}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [68],  $[(\text{Rh}^{\text{II}})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [69] und  $\text{Na}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [70] vor.

## 2 Grundlagen und Methoden

### 2.1 Der chemische Transport

Die Interpretation natürlicher chemischer Transportvorgänge, bei denen eine sehr langsame Abscheidung aus der Gasphase zur Bildung großer kristalliner Individuen eines Minerals geführt hat, gelang Mitte des 19. Jahrhunderts. So erkannte BUNSEN bei seinen Untersuchungen zum Vulkanismus auf Island, dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im  $\text{HCl}$ -Strom wandern kann [71] (vgl. Gleichung. 2.1).



Chemische Transportreaktionen sind seither intensiv untersucht worden und haben auch Einzug in chemisch-technische Verfahren gefunden. So begann 1925 mit E. A. VAN ARKEL und J. H. DE BOER die gezielte Entwicklung des chemischen Transports als Verfahren zur Reindarstellung von Titan und Zirkonium. Sie setzten Titan- bzw. Zirkoniamschwamm in einer geschlossenen Ampulle mit Jod um und erwirkten an einem Glühdraht den Zerfall der flüchtigen Metalliodide unter Abscheidung des reinen Metalls [72] (Gleichung. 2.2). Bereits im Jahr 1889 gelang die Reinstdarstellung von Nickel nach dem Mond-Verfahren [73], das auf die Bildung und Zersetzung von Nickeltetracarbonyl beruht.



Chemische Transportreaktionen macht man sich heutzutage zu Nutze um neben einphasigen kristallinen Proben oder Einkristallen auch metastabile Modifikationen darzustellen, welche sich für Röntgenstrukturanalysen oder andere physikalische Untersuchungsmethoden eignen. Darüber hinaus ermöglichen chemische Transportexperimente die Aufklärung der Phasenverhältnisse in komplizierten Mehrstoffsystemen und gestatten orientierende Abschätzungen zu thermodynamischen Daten. Der chemische Transport ist gekennzeichnet durch die Wanderung einer kondensierten Phase A über die Gasphase durch Diffusion oder Konvektion unter dem Einfluss eines bei Transportbedingungen gasförmigen Transportmittels B (vgl. Gleichung. 2.3). Die Reaktion einer oder mehrerer kondensierter Phasen mit einer gasförmigen Komponente erfolgt reversibel und unter ausschließlicher Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte C (D, E...).



Man kann sich eine Transportampulle aus zwei Teilräumen, Quelle und Senke, zusammengesetzt vorstellen. In jedem dieser beiden Teilräume stellen sich für die dort angelegte Temperatur die zugehörigen Gleichgewichtspartialdrücke ein. Aufgrund der daraus resultierenden Partialdruckdifferenzen zwischen beiden Teilräumen, kommt es zu einer Wanderung des Ausgangsbodenkörpers im Temperaturgradienten von der Quelle zur Senke. Voraussetzung für die Abscheidung des Bodenkörpers im Senkenraum ist die Reversibilität des heterogenen Gleichgewichts (Gleichung 2.3). Den Wanderungsvorgang bei einer chemischen Transportreaktion kann man sich nach SCHÄFER [18] aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt vorstellen:

- a) Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Gasphase im Quellenraum.
- b) Diffusion der gasförmigen Komponenten  $C_g$  ( $D_g$ ,  $E_g$ ...) von der Quellen- zur Senkenseite aufgrund der bestehenden Partialdruckdifferenz.
- c) Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und Bodenkörper auf der Senkenseite unter Abscheidung des Bodenkörpers aus der übersättigten Gasphase (Keimbildung und Kristallwachstum).
- d) Rückdiffusion des Transportmittels  $B_g$  zur Senkenseite.

Konventionsgemäß wird nach SCHÄFER [18] für chemische Transportexperimente der Ausgangsbodenkörper auf die linke Seite der Transportgleichung geschrieben und die höhere Temperatur im angelegten Gradienten mit  $T_2$ , die niedrigere mit  $T_1$  bezeichnet. Die Transportrichtung wird durch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  der Transportreaktion bestimmt. Die Wanderung des Bodenkörpers  $A_{s,1}$  von heiss nach kalt ( $T_2 \rightarrow T_1$ ) erfolgt aufgrund endothermer Transportreaktionen ( $\Delta_R H > 0$ ). Umgekehrt erfolgt eine Wanderung von kalt nach heiss ( $T_1 \rightarrow T_2$ ) aufgrund exothermer ( $\Delta_R H < 0$ ) Reaktion.

## 2.2 Dreikomponentensysteme

Mit Hilfe chemischer Transportexperimente lässt sich zwischen Bodenkörper und Gasphase eine schnellere Gleichgewichtseinstellung wie auch bessere Kristallinitäten der zu untersuchenden Verbindungen erzielen. Zudem wird durch Quelle und Senke die Auftrennung von Phasengemengen und somit deren Identifizierung erleichtert. Liegen mehrere kondensierte Phasen vor, so können diese aufgrund der räumlichen Trennung von Quelle und Senke identifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Aufklärung der

Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem Ir/P/O neben Transportexperimenten auch isotherme Temperexperimente unter Zusatz eines Mineralisators (Chlor) durchgeführt.

Für die Interpretation von Phasendiagrammen ist die von J. W. GIBBS aufgestellte Phasenregel [74] von entscheidender Bedeutung. Diese stellt bei vorgegebenen Parametern (im Allgemeinen Druck und Temperatur) eine allgemeine Beziehung zwischen der Anzahl der Freiheitsgrade  $F$ , der Anzahl der Komponenten  $C$  und der Anzahl der koexistierenden Phasen  $P$  eines Systems her und wird durch Gleichung 2.4 beschrieben.

$$F + P = C + 2 \quad \text{Gleichung 2.4}$$

$F$  Anzahl der Freiheitsgrade  
 $C$  Anzahl der Komponenten  
 $P$  Anzahl der Phasen

Für Systeme, die aus drei Komponenten bestehen ( $C = 3$ ), ergibt sich  $F = 5 - P$ , so dass vier Freiheitsgrade möglich sind. Lässt man Temperatur und Druck konstant, verbleiben noch zwei Freiheitsgrade, die Molenbrüche von zwei Komponenten. Um die Abhängigkeit der Phasengleichgewichte solcher Systeme von der Zusammensetzung darzustellen, verwendet man sogenannte Gibbs'sche Phasendreiecke. Die mathematischen Beziehungen zwischen den Molenbrüche  $x_A$ ,  $x_B$  und  $x_C$  einer ternären Phase  $A_aB_bC_c$  (Gleichung 2.5 - 2.8), lassen sich durch ein Phasendiagramm in Form eines gleichseitigen Dreiecks graphisch darstellen.

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad \text{Gleichung 2.5}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C} = \frac{n_A}{\sum n_i} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

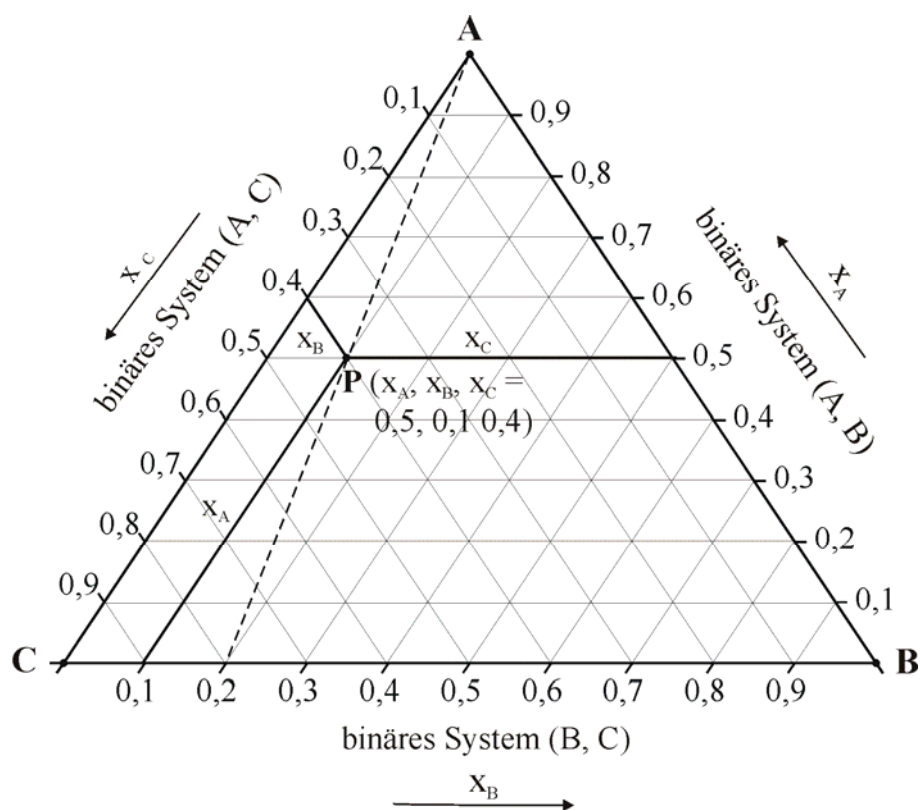
$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C} = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

$$x_C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C} = \frac{n_C}{\sum n_i} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

$n_A, n_B, n_C, n_i$  Stoffmengen /mol  
 $x_A, x_B, x_C$  Molenbrüche

Konstruiert man durch einen Punkt P im Inneren des gleichseitigen Dreiecks Parallelen zu allen drei Seiten, so schneiden sie die Dreiecksseiten in der Weise, dass die Summe der Abstände zwischen Punkt P und den Schnittpunkten genau einer Seitenlänge entspricht (Abbildung 2-1). Jeder Eckpunkt kennzeichnet die reine Substanz mit dem Molenbruch 1 (für Eckpunkt C gilt  $x_C = 1$ ,  $x_B = 0$ ,  $x_A = 0$ ). Somit entspricht die dem Punkt C

gegenüberliegende Seite AB dem Molenbruch  $x_C = 0$ . Jede der drei Seiten gehört demzufolge zu einem der drei möglichen binären Systeme (A, B), (A, C), (C, B). Ein Punkt im Inneren des Dreiecks entspricht einer Zusammensetzung, die alle drei Komponenten enthält. Am Punkt P (Abbildung 2-1) lassen sich die Molenbrüche  $x_A = 0,5$ ,  $x_B = 0,1$  und  $x_C = 0,4$  ablesen. Verfolgt man die gestrichelte Gerade, welche die Ecke A mit der gegenüberliegenden Seite verbindet, so nimmt der Gehalt an A zu, je weiter man sich der Ecke nähert. Das Verhältnis zwischen B und C bleibt dabei konstant. Will man die Änderung der Zusammensetzung eines Systems untersuchen, wenn man die Komponente A hinzufügt, zeichnet man die Verbindungslinie zwischen der Ecke A und demjenigen Punkt auf der Seite BC, der dem binären Ausgangsstoff entspricht. Jedes mögliche Dreikomponentensystem, das sich bilden kann, wird durch einen Punkt auf dieser Linie repräsentiert, der eine thermodynamisch stabile Phase darstellt. Diese Art der Beschreibung der Phasenverhältnisse ist allerdings nur zulässig, wenn die Verbindungen im Dreistoffsystem unabhängig von der Gasphase betrachtet werden können. Der Gehalt der Gasphase an den Komponenten A, B und C muss vernachlässigbar sein. Im Experiment sind mittels Guinieraufnahmen Fremdphasen ab einem Gewichtsanteil von 3% nachweisbar. Hieraus ergibt sich in einer Grobabschätzung die obere Grenze für den Gehalt der Gasphase an A, B und C.



**Abbildung 2-1.** Dreieckskoordinatensystem zur Darstellung der Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem.

## 3 Präparative Arbeitsweisen

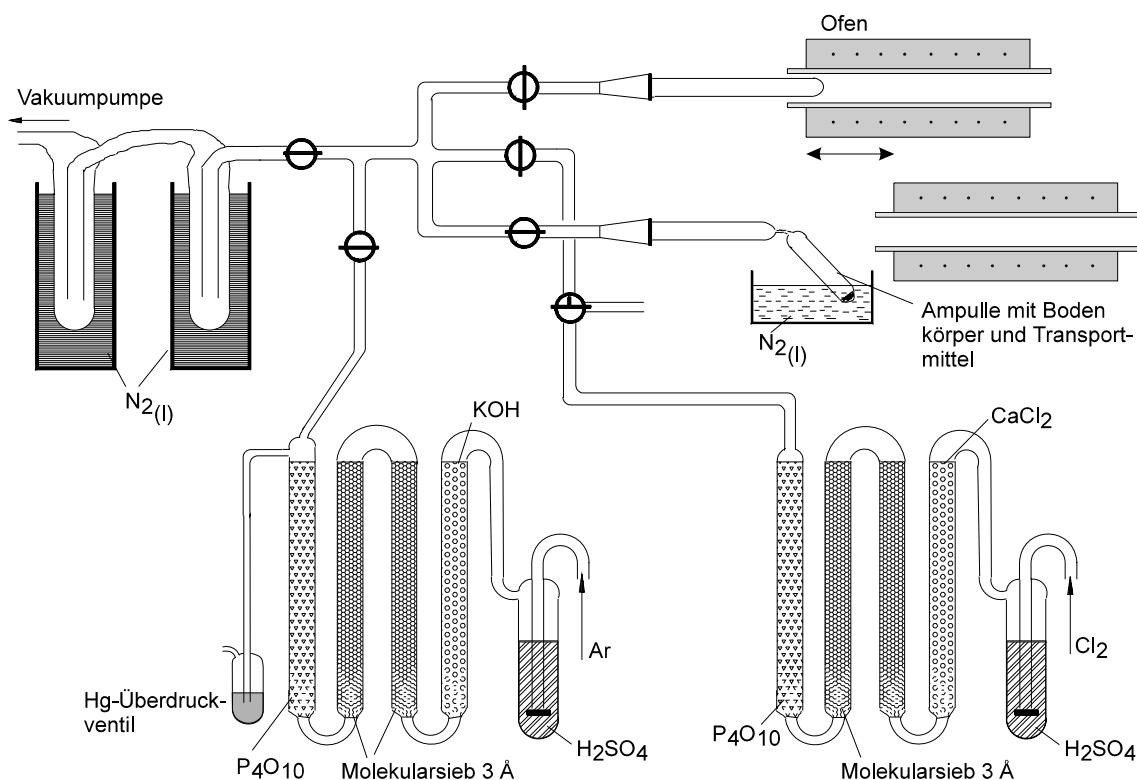
### 3.1 Temperexperimente in Kieselglasampullen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten isothermen Temperversuche und Transportexperimente wurden ausschließlich in evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt. Zur Herstellung dieser Ampullen benutzt man Kieselglasrohre der Firma GVB (Aachen) mit einem Innendurchmesser von 16-18 mm und einer Wandstärke von 1-2 mm. Diese werden mit einer Diamantsäge auf eine Länge von etwa 50 cm zugeschnitten und mit einem Knallgasbrenner in der Weise in der Mitte durchgeschmolzen, dass zwei einseitig geschlossene Halbampullen resultierten, an die im Anschluss Kieselglasschliffstücke (NS 19 lang) angesetzt werden. Die so angefertigten Halbampullen werden anschließend mit handelsüblichen Spülmitteln gereinigt, mit demineralisiertem Wasser und Aceton nachgespült und im Trockenschrank bei 105°C zum Trocknen aufbewahrt. Da Kieselglas unter den Versuchsbedingungen erhebliche Mengen an reversibel gebundenem Wasser, das einen störenden Einfluss auf das Reaktionsgeschehen haben kann, abgibt, werden die Halbampullen in einem Röhrenofen etwa vier Stunden bei 900°C im dynamischen Ölpumpenvakuum ( $p \approx 10^{-2} - 10^{-3}$  Torr) an einer multifunktionellen Ausheizapparatur (siehe Kap. 3.2) angeschlossen. Ein längeres Ausheizen zeigt keinen wesentlichen Einfluss mehr auf den Wassergehalt des Kieselglases [75]. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Halbampullen mit Argon geflutet und zum Befüllen von der Apparatur abgenommen. Die vorbereiteten Edukte werden in Präparategläschen gefüllt und zur Vermeidung von Verunreinigungen der Glaswand mit Hilfe eines langen Glasstabes („Ladestock“) in die Halbampulle eingebracht. Mit dem Knallgasbrenner wird nun an der gewünschten Stelle (üblicherweise ca. 10 cm vom Ampullenende) die Halbampulle zu einer Kapillare verjüngt. Für den Fall, dass die Ampullen mit leicht flüchtigen Substanzen wie Jod befüllt wurden, muss beim Ziehen der Kapillare mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um so einen Verlust durch entstehende Joddämpfe zu verhindern. Aus diesem Grund ist es empfehlenswert, die Kapillare leicht abzuwinkeln, um beim anschließenden Evakuieren an der Ausheizapparatur das Ampullenende in flüssigen Stickstoff eintauchen zu können. Auf diese Weise kann wiederum ein Entweichen der eingesetzten Jodmenge verhindert werden. Nach dem Evakuieren wird die Ampulle ab- und deren Ende rundgeschmolzen und vor Durchführung der Experimente nochmals gründlich gereinigt um eine Rekrystallisation des Glases im Ofen zu vermeiden.



### 3.2 Die multifunktionelle Apparatur

Zum Abschmelzen der vorbereiteten Kieselglasampullen unter Vakuum oder auch Argon als Schutzgas, steht eine kombinierte Ausheiz- und Chlorierungsanlage zur Verfügung (Abbildung 3-1). Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur erfolgte bereits in anderen Arbeiten [76, 77].

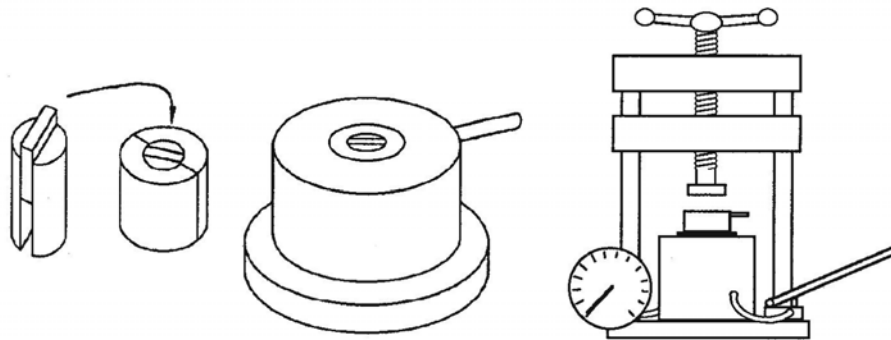


**Abbildung 3-1.** Apparatur zum Ausheizen, Evakuieren und Befüllen von Kieselglasampullen [76].

### 3.3 Anfertigen von Presslingen

Festkörperreaktionen weisen meist eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf. Verursacht wird dies durch langsame Diffusionsprozesse im Feststoff. Daher wird zur Beschleunigung von Festkörperreaktionen oftmals ein Mineralisator verwendet. Jedoch kann dieser in die Reaktion eingreifen und im Fall der Verwendung von Chlor können signifikante Mengen an  $\text{SiO}_2$  aus der Ampullenwand gelöst werden. Eine andere Möglichkeit die Diffusionswege zu verkürzen, besteht darin, die Proben innig zu vermischen. Hierfür werden die Ausgangssubstanzen in einer Achat-Reibeschale fein miteinander verrieben und aus dem Gemenge wird ein barrenförmiger Pressling angefertigt. Für die Anfertigung der Presslinge füllt man mit einem Trichter etwa 150-200 mg des Reaktionsgemisches in den vorgesehenen Spalt im Presswerkzeug (Abbildung 3-2). Die Form wird anschließend in die hydraulische Presse eingelegt und mit einer Kraft von maximal 20kN 15 Minuten lang gepresst.

Anschließend wird die Presse vorsichtig entspannt und der Pressling wird der Form entnommen. Auf diese Weise können Presslinge der Größe 12 x 2 x 2 mm hergestellt werden. Diese Proben werden anschließend wie in Abschnitt 3.1 beschrieben in die Kieselglasampullen gegeben und getempert. Ein weiterer Vorteil der Presslinge ist der geringe Kontakt zur Ampullenwand, wodurch eine Reaktion der Edukte mit der Wand eingedämmt werden kann.



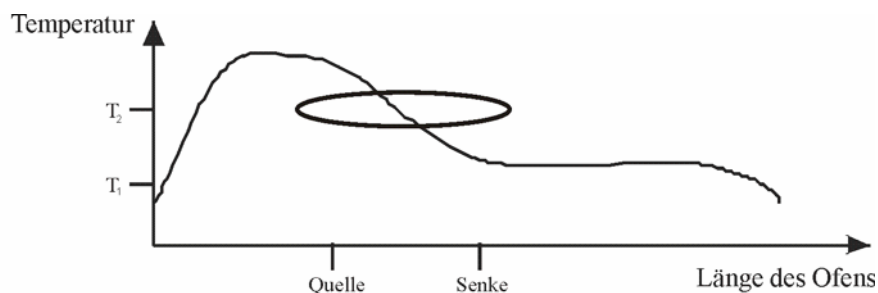
**Abbildung 3-2.** Hydraulische Presse mit Presswerkzeug [76].

### 3.4 Öfen

Für das Ausheizen der Ampullen und die Darstellung von Ausgangsverbindungen und Produkten werden verschiedene Öfen verwendet. Das Ausheizen von Ampullen wird in Einzonen-Röhrenöfen durchgeführt. Diese bestehen aus einem Pythagorasrohr mit einem Innendurchmesser von 40 mm, auf dem von außen in einer Einbettmasse eine Heizwicklung aus Kanthaldraht aufgebracht ist. Die Einbettmasse sorgt für die Vermeidung von Kurzschlüssen und gleichzeitig für einen besseren Wärmeübergang auf das Keramikrohr.

Alle Transportexperimente werden in Zweizonenöfen von 60 cm Länge durchgeführt (zur Durchführung der Transportexperimente siehe [76]). Bei diesen sind im Unterschied zu den Einzonenröhrenöfen auf das Ofenrohr zwei voneinander unabhängig regelbare Heizwicklungen aus Kanthaldraht aufgebracht, so dass auf beiden Ofenseiten unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden können. Die Öfen eignen sich für Versuche bei Temperaturen bis maximal 1050°C. Im Idealfall sollte ein sehr scharfer Temperaturabfall (bzw. -anstieg) an der Grenze der beiden Temperaturzonen vorliegen, tatsächlich beobachtet man im Grenzgebiet einen eher kontinuierlichen Temperaturverlauf (Abb. 3-3). Zu den beiden Ofenenden hin ist ein Temperaturabfall trotz Stabilisierung des Temperaturgradienten durch Keramikstopfen zu beobachten. Somit ist bei der Durchführung der Experimente darauf zu achten, dass nur ein kleiner Bereich in der Mitte des Ofens (ca. 15

cm) das gewünschte Temperaturprofil aufweist. Abbildung 3-3 zeigt den ungefähren Temperaturverlauf in einem Zweizonenröhrenofen.

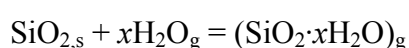


**Abbildung 3-3.** Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs in einem Zweizonenofen mit Transportampulle [76].

Beheizt werden die Öfen über Thyristor-Regler der Firma Eurotherm, die sich mit einer Regelgenauigkeit von  $\pm 1^\circ\text{C}$  einstellen lassen. Die Temperaturmessung erfolgt über Pt/Pt-Rh-Thermoelemente, die eine Messung der Temperatur mit einer Genauigkeit von  $\pm 10^\circ\text{C}$  erlauben. Neben den Röhrenöfen kamen für Temperreaktionen bis  $1100^\circ\text{C}$  in offenen Ampullen unter Freisetzung von Wasser, Sauerstoff oder nitrosen Gasen sowie für isotherme Temperexperimente in Gold- und Platintiegeln Laborkammeröfen der Firma Lenton Furnaces (Hope Valley, England, Typ: Le16 7PS) und Nabertherm (Lilienthal, Typ: L5/12) zum Einsatz. Diese verfügen über eine integrierte Temperaturregelung, mit der die gewünschte Temperatur mit ausreichender Genauigkeit ( $\pm 30^\circ\text{C}$ ) eingestellt werden kann.

### 3.5 Kristallzüchtung unter hydrothermalen Bedingungen

Ähnlich wie bei chemischen Transportreaktionen liefert die Natur das Vorbild für hydrothermale Syntheseverfahren. Die unter diesen Bedingungen erfolgte Bildung zahlreicher Mineralien veranlasste die Geowissenschaft durch Simulierung hydrothermalen Prozesse im Laboratorium, Einblick in die Bildungsbedingungen zu bekommen und damit zur Kenntnis geologischer Abläufe beizutragen. Heutzutage spielen hydrothermale Verfahren unter dem Begriff der Hydrometallurgie in der Technik eine Rolle, wie beispielsweise beim Bayer-Verfahren zum Aufschluss von Bauxit. Neben präparativen Anwendungen dient die Methode der Hydrothermalsynthese auch zur Kristallzüchtung. Die Hydrothermalsynthese kann als Spezialfall einer chemischen Transportreaktion angesehen werden [18, 78]. Dabei ist eine solche, heterogen ablaufende Reaktion mit einem Transportvorgang verbunden, z.B. dem Transport von  $\text{SiO}_2$  [78] (Gleichung 3.1).



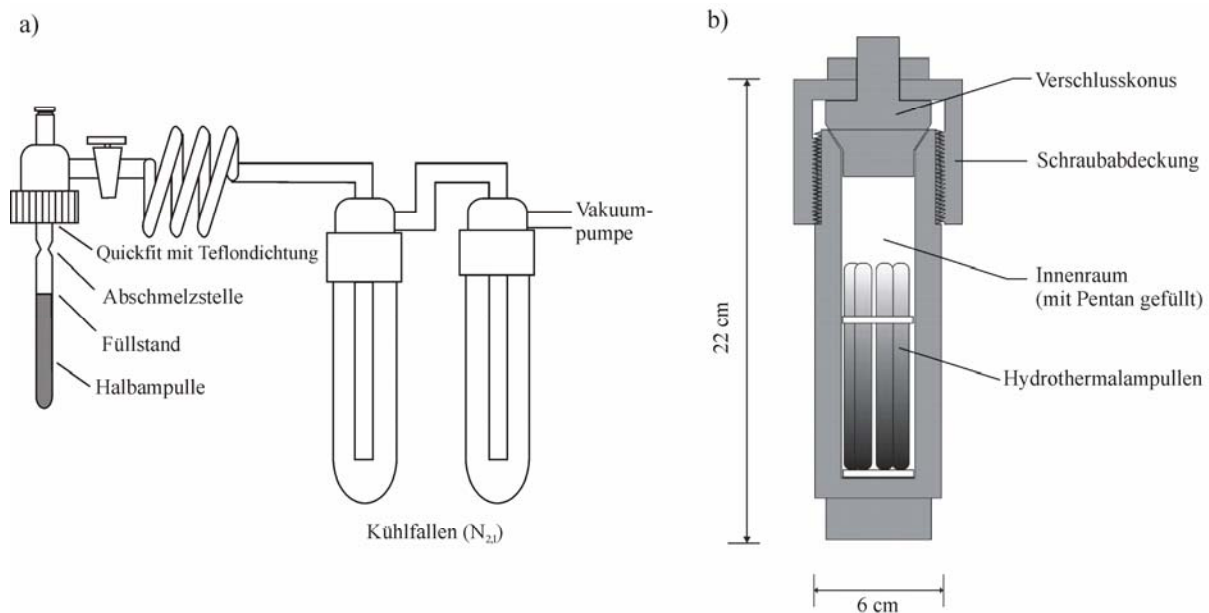
Gleichung 3.1

Das Hydrothermalverfahren hat gegenüber konventionellen Methoden u.a. den Vorzug, dass sich Übergangsmetallverbindungen mit Elementen in schwierig einstellbaren Oxidationsstufen im geschlossenen System bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen darstellen lassen. Beispielsweise kann  $\text{CrO}_2$  durch Oxidation von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CrO}_3$  bei  $350^\circ\text{C}$  und 440 bar in sehr reiner Form unter Bildung gleichförmiger Kristallite dargestellt werden [79]. Der Begriff der Hydrothermalsynthese umfasst den gesamten Bereich oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  und 1 bar. Für Reaktionen unter hydrothermalen Bedingungen ist eine Mindestlöslichkeit der schwerlöslichen Komponenten von 2-5% erforderlich [80]. Da man jedoch aufgrund der durch die Autoklaven gegebenen Grenzen einen vergleichsweise niedrigen Temperaturbereich auswählt, wird in reinem Wasser oft nicht die erforderliche Löslichkeit erreicht. Durch Zusatz eines Mineralisators (leicht lösliches Transportmittel) kann die Löslichkeit von schwerlöslichen Verbindungen erhöht werden. Man fügt daher weitere leicht lösliche Komponenten wie Säuren, Basen oder Komplexbildner hinzu. Diese Mineralisatoren bilden besser lösliche Komplexe als reines Wasser [80, 81, 82, 83, 84]. Neben Wasser als wichtigstem solvothermalen Reaktionsmedium für eine Umsetzung oberhalb des Siedepunktes und 1 bar gibt es eine Reihe von weiteren Lösemitteln [85], die ebenfalls für präparative Zwecke in Frage kommen. Obwohl mit Ausnahme von Ammoniak (Ammonothermalsynthese) nichtwässrige Lösungsmittel bis heute wenig Bedeutung erlangt haben [86], bieten sie sich in Fällen an, in denen im wässrigen Medium die erforderlichen Löslichkeiten nicht erreicht werden oder in denen das Lösungsmittel an der Synthese selbst beteiligt ist. Als Lösemittel zur Synthese ternärer und polynärer Phosphate wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben Wasser auch verdünnte (0,1 bis 1 molar) und konzentrierte Phosphorsäure (85%, 14,8 molar) verwendet.

Als Autoklaven für Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen kamen so genannte Tuttle-„cold-seal“-Autoklaven [87] zum Einsatz. Diese bestehen aus einem Zylinder aus Turbinenstahl (Kurzname: X5 CrNi 1810, Werkstoffnummer: 1.4301, nichtrostender, austenitischer Stahl, gut kaltumformbar, gut schweißbar), in den ein axiales Loch gedreht ist. Das geschlossene Ende taucht in den Ofen ein, während sich der Verschluss - bei den verwendeten Autoklaven eine konische Dichtung - außerhalb befindet. Der „cold-seal“-Autoklav ist für Arbeiten bis  $400^\circ\text{C}$  und 200 bar ausgelegt. Im Gegensatz zu der sehr ähnlichen Anordnung nach Morey [88], bei der der Autoklav selbst als Reaktionsgefäß dient, verwendet man aufgrund von deren Beständigkeit gegen neutrale und saure Lösungen beim Tuttle-Autoklaven Ampullen aus Borosilikatglas als Reaktionsgefäße. Dickwandige Borosilikatrohre halten Drücke von mehreren hundert bar und Temperaturen bis maximal

350°C aus [89]. Die hydrothermale Kristallzuchtung erfolgte in der vorliegenden Arbeit über die Temperaturabsenkungsmethode (eingestellte Abkühlrate: 0,2°/min), welche eine Variante zur Temperaturdifferenzmethode [78] darstellt. Anwendung findet diese Methode auch, wenn eine nur in einem bestimmten Temperaturbereich stabile Modifikation erhalten werden soll [90].

Die Anfertigung der Hydrothermalampullen erfolgt an einer Vakuumpumpe. Dabei wird eine mit Substanz und Lösungsmittel gefüllte Halbampulle aus Borosilikatglas zunächst ohne Evakuieren an die Apparatur angeschlossen. Die Halbampulle wird daraufhin von außen solange mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bis das Lösungsmittel gefroren ist. Anschließend wird evakuiert und mit einem Butan/Sauerstoff-Brenner die Halbampulle zwischen Füllstand und Quickfit (vgl. Abbildung 3-4a) durch gleichmäßiges Erweichen aller Seiten abgeschmolzen. Die Ampulle ist in Abhängigkeit von der Füllmenge zwischen 7 und 10 cm lang und weist einen Innendurchmesser von 5 mm sowie eine Wandstärke von 2 mm auf. Die vorbereiteten Ampullen werden in einen Halter eingesetzt, welcher für insgesamt 7 Ampullen ausgelegt ist und schließlich in den „cold-seal“-Autoklaven überführt (vgl. Abbildung 3-4b). Um einen Gegendruck außerhalb der Ampullen zu erzeugen, wird der Autoklav mit *n*-Pentan befüllt.



**Abbildung 3-4.** Abschmelzapparatur für Hydrothermalampullen [91] (a) und schematische Darstellung des verwendeten Autoklaven [91] (b).

## 4 Untersuchungsmethoden

### 4.1 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

#### 4.1.1 Grundlagen

Neben dem Einsatz von Elektronen- und Neutronenstrahlung für Beugungsuntersuchungen beruht die wichtigste, im Rahmen dieser Arbeit verwendete Untersuchungsmethode auf die Wechselwirkung von Kristallen und pulverförmigen Proben mit Röntgenstrahlung. Analog zur Beugung des Lichts an einem optischen Gitter sind Kristalle mit ihrer regulären, sich wiederholenden Struktur in der Lage, Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände ( $\sim 1\text{\AA}$ ) zu beugen. Aus den daraus erhaltenen Interferenzmustern kann man Rückschlüsse über den atomaren Aufbau einer Substanz ziehen. Nach W. H. BRAGG betrachtet man zur Beschreibung der Beugung die Kristalle so, als wären sie aus Ebenen aufgebaut, die als halbtransparente Spiegel fungieren. Einige der Röntgenstrahlen werden an einer Ebene so reflektiert (gebeugt), dass Einfallswinkel und Ausfallswinkel gleich sind. Die restliche Strahlung dringt durch die Ebene und wird an darunter liegenden Schichten reflektiert. Das daraus resultierende BRAGG'SCHE Gesetz (1912) wird in Gleichung 4.1 aufgeführt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Gleichung 4.1}$$

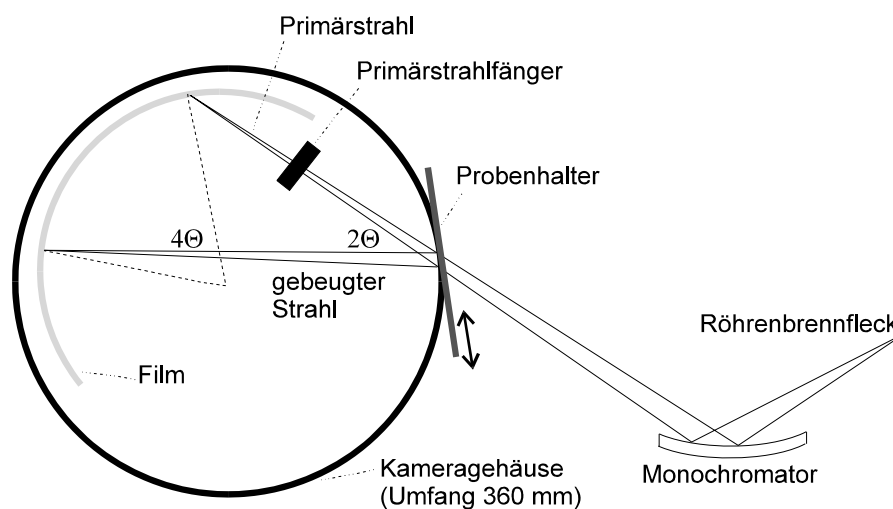
$n$	Beugungsordnung ( $n = 1, 2, 3 \dots$ )
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung / $\text{\AA}$
$d$	Netzebenenabstand / $\text{\AA}$
$\theta$	Beugungswinkel / $^\circ$

#### 4.1.2 Röntgenpulvermethoden

##### 4.1.2.1 Die Guiniermethode

Bei der Pulvermethode trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl auf eine fein pulverisierte Probe, die im Idealfall Kristallite in einer gleichmäßigen Richtungsverteilung enthält. In einer solchen Pulverprobe sind die verschiedenen Netzebenen dann auch in jeder möglichen Orientierung vorhanden. Für jede Netzebenenschar sind dann zumindest einige Kristallite im Braggwinkel  $\theta$  zum Primärstrahl orientiert, so dass für diese Kristalline und Netzebenen Beugung auftritt. Bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendeten Guinier-Methode [92], können die gebeugten Strahlen durch eine Folie (image plate), welche die Probe umgibt, detektiert werden. Die verwendete Guinier-Kamera (Typ FR 552, Firma

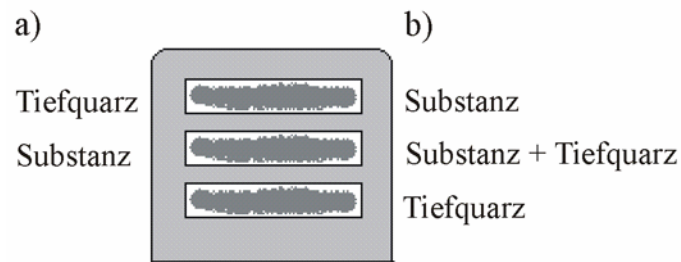
Enraf-Nonius, Delft) arbeitet mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge  $1,54051\text{\AA}$  und ist so konzipiert, dass sich die Probe auf dem durch den Filmzylinder mit einem Umfang von 360 mm gegebenen Beugungskreis befindet. Es ist dadurch möglich, den Beugungswinkel der an der Probe gebeugten Röntgenstrahlen in  $4\theta$  direkt auf dem Film in Millimetern abzulesen. Die Guinierkamera (vgl. Abbildung 4-1) wirkt quasifokussierend für Röntgenstrahlung. Intensive, monochromatische und konvergente Strahlung wird durch einen Einkristall-Monochromator erzeugt. Dieser besteht aus einem angeschliffenen  $1\text{-}2\text{ cm}^2$  großen Einkristall von Tiefquarz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), der so orientiert ist, dass die Netzebenenschar ( $101$ ), die eine intensive Beugungslinie aufweist, im Braggwinkel zum Primärstrahl steht. Dieser Braggwinkel ist für die Wellenlänge  $\text{K}\alpha_1$  berechnet, so dass nur  $\text{K}\alpha_1$ -Strahlen gebeugt werden. Durch die Divergenz des Primärstrahls würde bei Verwendung eines ebenen Kristallmonochromators ein großer Teil der Intensität verloren gehen. Um die Effektivität des Monochromators zu erhöhen, arbeitet man mit einem gebogenen Kristall. Die verwendete divergente Strahlung ergibt bei der Beugung am gebogenen Kristall einen quasifokussierten Röntgenstrahl (Abbildung 4-1).



**Abbildung 4-1.** Schematische Darstellung des Strahlenganges in einer Guinier-Kamera [76].

Die Guinier-Methode stellt eine schnelle und einfache Methode zur Charakterisierung von festen Substanzen und Substanzgemischen dar. Neben der Identifizierung der Komponenten mehrphasiger fester Produktgemenge, dienen Pulveraufnahmen auch zur Bestimmung von Gitterkonstanten mit hoher Präzision. Zur Anfertigung der Aufnahmen werden in den drei Fenstern des mit einem amorphen Transparentfilms (Scotch Magic) hinterklebten „Guinier-Schiebers“ (Abbildung 4-2), der sich im Probenhalter befindet, die in einer Achatreibeschale fein verriebene zu untersuchende Probe,  $\alpha$ -Quarz als interner Standard und eine Mischung

aus beiden aufgetragen. Während der Messung wird der Probenträger im Röntgenstrahl auf und ab bewegt, um eine bessere statistische Verteilung der Kristallite zu erreichen und so Textureffekte zu minimieren.



**Abbildung 4-2.** Guinierschieber in Originalgröße. Beschickung bei Standardaufnahmen (a) und bei Aufnahmen zur Ermittlung von Gitterkonstanten (b).

#### 4.1.2.2 Image Plate Technik

Die Aufzeichnung der gebeugten Röntgenstrahlung erfolgte über die „image plate“ - (*IP*) Technik [93]. Dabei wird in die Filmkammer der Guinierkamera eine für Röntgenstrahlen empfindliche Folie der Abmessungen 178·35mm vom Typ BAS-TR 2025 der Firma Fuji eingelegt. Der Film besteht aus mehreren flexiblen Schichten. Eine davon enthält mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertes BaFBr. Durch Absorption von Röntgenstrahlung wird ein Teil der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{Eu}^{3+}$  oxidiert. Die dabei freigesetzten Elektronen besetzen Leerstellen im Bromid-Ionen Untergitter und bilden sogenannte Farbzentren. Die gespeicherte Energie kann durch Stimulation mit einem Laser ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) in Form von Licht der Wellenlänge  $\lambda \approx 390 \text{ nm}$  wieder freigesetzt werden, wobei die Intensität der UV-Strahlung proportional zur eingestrahnten Röntgenstrahlung ist. Die *IP*-Folien sind wieder verwendbar. Nach einer, im Vergleich zu herkömmlichen Filmen, kurzen Belichtungszeit (etwa 15 Minuten) wird der Film der Kammer entnommen und mit Hilfe eines Scanners (BAS-Scanner 1800) der Firma Fuji ausgelesen. Zum Auslesen und Auswerten der *IP*-Folie wurden die Programme BAS READER 2.26 (zur Digitalisierung) und AIDA 2.2 (Advanced Image Data Analyser) [94] (zur Integration) verwendet. Bei der Integration mit dem Programm AIDA wird vom Bediener ein Bereich des Filmstreifens ausgewählt, der für die Auswertung geeignet erscheint. Die Breite der Integrationsfensters ist variabel, so dass auch ein größerer Bereich des Filmstreifens integriert werden kann. Große Integrationsfenster führen allerdings zu breiten, starken Reflexen, während man bei einem schmalen Integrationsfenster schwächere und schärfere Reflexe beobachtet. Das Auslesen der *IP*-Folien und die Verarbeitung der Daten liefern die absoluten Intensitäten des Pulverdiffraktogramms der untersuchten Substanz mit einer Winkelauflösung von  $0,05^\circ$  in  $2\theta$ . Mit einem geeigneten



Computerprogramm (ORIGIN 6.1) [95] können ASCII Daten graphisch dargestellt und anschließend mit Simulationen oder auch früher angefertigten Aufnahmen verglichen werden. Im Programm ORIGIN können auch Beugungswinkel der untersuchten Substanzen bestimmt werden.

#### 4.1.2.3 Simulation und Auswertung von Röntgenpulverdiffraktogrammen

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wurden zur Identifizierung der Phasen mit Simulationen der entsprechenden Beugungsmuster verglichen. Die kristallographischen Daten der Verbindungen wurden der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [96] entnommen. Mit Hilfe des Computerprogramms LAZY PULVERIX [97] lassen sich die Beugungswinkel der zu erwartenden Reflexe und deren relative Intensitäten ( $I_c$ ) nach Gleichung 4.2 berechnen.

$$I_c = |F_c|^2 \cdot PLG \cdot H \cdot T \cdot A \quad \text{Gleichung 4.2}$$

$F_c$	berechnete Strukturamplitude
$PLG$	Polarisations-, Lorentz- und Geometriefaktor
$H$	Flächenhäufigkeitsfaktor
$T$	Temperaturfaktor
$A$	Absorptionsfaktor

Das Computerprogramm SOS [98] erlaubt die Bestimmung von Gitterkonstanten anhand der aus Guinieraufnahmen ermittelten Beugungswinkel (vgl. Kapitel 4.1.2.1 und 4.1.2.2). Der Programmteil SOS1 führt eine Korrektur der ausgemessenen Reflexlagen anhand des internen Standards durch. Fehler wie eine nicht korrekte Positionierung der Filme im Filmhalter der Kamera lassen sich auf diese Weise korrigieren. Auf die Korrektur der mit *IP*-Filmen gewonnenen Aufnahmen, auf der Grundlage eines Polynoms vierter Ordnung (SOS1), kann nicht verzichtet werden. Der Programmteil SOS2 führt nun eine Optimierung der Reflexlagen nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate durch, wobei die Indizierung der Reflexe und die Metrik bekannt sein müssen. Bei neu dargestellten Verbindungen erfolgte die Indizierung entweder aufgrund von Einkristalldaten oder über Indizierungsversuche nach dem „*Trial and Error*“ Prinzip [99] mit dem Computerprogramm TREOR-90 [100] im Programmpaket WinPLOTR [101].

### 4.1.3 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

#### 4.1.3.1 Grundlagen

Wie bei der röntgenographischen Untersuchung von Pulvern, kann man die durch Beugung am Einkristall entstehenden Reflexe mit Filmen registrieren oder mit einem Zählrohr auf einem Diffraktometer bzw. einem Flächendetektor. Zur vollständigen Strukturbestimmung benötigt man neben der Lage der Röntgenreflexe auch deren Intensität. Aus der Intensität der Reflexe lässt sich die atomare Anordnung in der Elementarzelle bestimmen. Die Intensitätsmessung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen:

- a) Auf röntgenempfindlichem Fotofilm (Schwärzung) nach verschiedenen Methoden, z.B. Drehkristall, Weissenberg oder Präzessionsmethode.
- b) Messung mit einem Zählrohr (Vierkreisdiffraktometer).
- c) Aufzeichnung mit einem Flächendetektor (CCD, IPDS).

Wegen der scharfen Interferenzbedingungen muss für jeden zu messenden Reflex die entsprechende Netzebene durch Bewegen des Kristalls in „Reflexionsstellung“ gebracht werden.

#### 4.1.3.2 Auswahl und Präparation geeigneter Einkristalle

Um für Einkristalluntersuchungen geeignet zu sein, müssen die ausgewählten Kristalle einige Kriterien erfüllen. Damit Absorptions- und Extinktionseffekte klein gehalten werden können, sollten die Kristalle eine Größe von etwa 0,1 mm sowie gut ausgebildete Flächen besitzen und möglichst isometrisch gewachsen sein. Ebenso dürfen bei der Begutachtung unter dem Polarisationsmikroskop keine Aufwachsungen oder Verwachsungsgrenzen von Einzelindividuen vorliegen. Ein geeigneter Kristall wird entweder in einem Markröhrchen aus Lindemannglas ( $\varnothing$ : 0,1 - 0,3 mm, Wandstärke: 0,02 mm) fixiert oder mit Sekundenkleber auf einen dünnen Faden aus Kieselglas angeklebt. Die so vorbereiteten Kapillaren werden anschließend mit Knetmasse oder geschmolzenem Bienenwachs auf einem Träger befestigt, der sich zur Montage auf den Röntgenkammeras in den Goniometerkopf einschrauben lässt.

#### 4.1.3.3 Verwendete Röntgenstrahlung

Für die nachfolgend beschriebenen Einkristalluntersuchungen wird monochromatisierte Mo-K $\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0,71073\text{\AA}$  verwendet. Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung erfolgt mit Filterfolien (Zirkonium-Folie für Mo-Strahlung), die auf einem drehbaren Rad in die Röhrenhaube eingebaut sind. Für die Verwendung von Mo-K $\alpha$ -

Strahlung anstelle von längerwelliger, weicher Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ) sprechen zwei Gründe:

- a) Energiereiche, „harte“ Röntgenstrahlung besitzt ein höheres Durchdringungsvermögen. Demzufolge wird diese Strahlung weniger stark absorbiert, was zur Folge hat, dass ein unregelmäßiger, von der optimalen Kugelform des Kristalls abweichender Habitus, keinen allzu großen Einfluss auf die Reflexintensitäten hat.
- b) Durch Strahlung kürzerer Wellenlänge wird der Radius der „Ewald-Kugel“ vergrößert. Dementsprechend werden Reflexe mit höheren Miller'schen Indizes abgebildet.

#### 4.1.3.4 Elektronendichtefunktion, Strukturfaktor, Phasenproblem

Das Ziel der Kristallstrukturanalyse ist die Berechnung der Struktur aus den gemessenen Daten. Die Technik dafür besteht in der FOURIER-Synthese. Die Elektronendichteverteilung in einer Struktur ist eine dreidimensionale periodische Funktion und lässt sich daher in Form einer FOURIER-Reihe wiedergeben (Gleichung 4.3).

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

$V$       Volumen der Elementarzelle / $\text{\AA}^3$   
 $F_{hkl}$     Fourierkoeffizient, Strukturamplitude

Zur Berechnung der Funktionswerte, also der Elektronendichten an den durch die Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$  gegebenen Punkten in der Elementarzelle bzw. der asymmetrischen Einheit, ist es nach Gleichung 4.3 notwendig, die entsprechenden Strukturamplituden  $F_{hkl}$  zu kennen. Nachdem die Elektronendichtemaxima lokalisiert sind, ordnet man diesen die entsprechenden Atome zu und gelangt so zur fertigen Struktur. Das eigentliche Problem liegt nun in der Bestimmung der Strukturamplituden. Diese setzen sich gemäß Gleichung 4.4 aus einem Realteil  $|F_{hkl}|$ , der Strukturamplitude, und einem Imaginärteil  $e^{-i\Phi}$ , der Phase, zusammen. Aus Messung der Intensitäten kann jedoch nur der Realteil ( $I \propto |F_{hkl}|^2$ ) ermittelt werden. Die Phaseninformation geht beim Beugungsexperiment verloren (Phasenproblem).

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{-i\Phi} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

#### 4.1.3.5 Einkristallmessungen am Vierkreisdiffraktometer

Die vollautomatische Vermessung des integralen Reflexionsvermögens aller Netzebenen ( $hkl$ ), deren reziproke Gitterpunkte innerhalb der Ewald-Kugel liegen, erfolgte für einige Datensammlungen mit dem im Arbeitskreis vorhandenen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Firma Enraf-Nonius, Delft). Die Mechanik des CAD4-Diffraktometers (Molybdän-Röntgenröhre, Mo-K $\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ , Graphitmonochromator) beruht auf der sogenannten *Kappa*-Geometrie [102] (Abbildung 4-3). Das Vierkreisdiffraktometer besteht aus drei Drehachsen, durch die der Kristall über rechnergesteuerte Motoren auf die Weise im Raum bewegt wird, dass für die gewünschte Netzebene die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist. Der Reflex wird durch ein Proportionalitätszählrohr registriert, das sich auf einem vierten Kreis ( $\theta$ -Kreis) befindet und die Reflexposition anfahren kann. Im Gegensatz zur mechanischen Variante der EULER-Geometrie wird bei analog angeordneten  $\omega$ - und  $\theta$ -Kreisen anstatt des  $\chi$ -Kreises eine um  $50^\circ$  gegen die Horizontalebene geneigte  $\kappa$ -Achse verwendet, die den Kristallträgerarm bewegt. Auf diesem ist, wiederum  $50^\circ$  gegen die  $\kappa$ -Achse geneigt, die  $\varphi$ -Achse des Goniometerkopfes angeordnet. Durch die Kombination von  $\kappa$ - und  $\varphi$ -Achse lassen sich dieselben Positionen ansteuern wie durch eine  $\chi$ -Drehung bei Euler-Geometrie. Der Nachteil der Euler-Geometrie gegenüber der *Kappa*-Geometrie liegt in der Abschattung und damit Einschränkung von  $\omega$ -Winkeln durch den mechanisch massiven  $\chi$ -Kreis. Zusätzlich ist bei der *Kappa*-Geometrie ein Anbringen von Zusatzgeräten zur Kristallkühlung ungehindert möglich. Der Goniometerkopf wird zunächst auf dem Diffraktometer befestigt und zentriert. Voraussetzung für die Messung des reziproken Raums und die Bestimmung der Intensitäten  $I_{hkl}$  ist die sehr genaue Zentrierung des Kristalls im Schnittpunkt der drei Drehachsen  $\omega$ ,  $\varphi$  und  $\kappa$ . Der erste Schritt bei der Vermessung eines Kristalls ist die Bestimmung der Gitterkonstanten der Elementarzelle und deren Orientierung zu den Goniometerachsen. Mit einem Reflexsuchprogramm wird der reziproke Raum in einem bestimmten, kleinen Winkelbereich, willkürlich nach etwa 25 Reflexen abgesucht („peak hunting“). Nach erfolgter Indizierung dieser Reflexe wird die Orientierungsmatrix (3 x 3 Matrix) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Diese enthält die grundlegenden Informationen über Abmessung und räumliche Orientierung der reziproken Elementarzelle. Nach Bestimmung der Orientierungsmatrix muss die Messstrategie festgelegt werden. Dabei sind die Intensitäten der einzelnen Reflexe sowie deren Breite von besonderer Bedeutung. Bei guten Kristallen beträgt die Reflexbreite bis zu  $0,8^\circ$ , sie kann bei schlecht kristallisierten Verbindungen auch größer als  $2^\circ$  werden. Kristalle mit noch

schlechterem Profil lassen sich meist nicht mehr sinnvoll vermessen. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe geben eine wichtige Auskunft über die zu wählende Geschwindigkeit des Scans, die die Messzeit pro Reflex bestimmt. Sind die Intensitäten der Reflexe gering, ist es hilfreich, nur bis zu kleineren Beugungswinkeln zu messen, aber dafür mehr Messzeit pro Reflex zu verwenden. Die Abtaste ( $^{\circ}/\text{min}$ ) ist dabei variabel. Ist die Messstrategie festgelegt, wird mit der Rohdatensammlung nach der „*learnt profile Methode*“ [103] begonnen. Dazu werden die über die Orientierungsmatrix errechneten Reflexpositionen durch die Kreise angefahren und der Detektor entlang eines Kreises langsam über die einzelnen Positionen bewegt, wodurch die Intensitätsverteilung gemessen wird. Zur genauen Überprüfung der Konstanz der Intensität des verwendeten Röntgenstrahls werden in regelmäßigen Intervallen sogenannte Intensitätskontrollreflexe vermessen. Für eine semiempirische Absorptionskorrektur werden schließlich noch ausgewählte Reflexe vermessen ( $\Psi$ -Scans, siehe Kap. 4.1.5.4). Nach der Datensammlung erfolgt die Datenreduktion, bei der die Rohdaten noch aufbereitet werden müssen, um den eigentlichen Datensatz zu erhalten. Die Datenreduktion besteht aus drei Teilen:

- a) *Berechnung der Nettointensitäten:* Da die Messung des Untergrunds schneller erfolgt als die des eigentlichen Scanbereichs, muss die Intensität auf die Messzeit normiert werden. Genauso ist zu verfahren, wenn einzelne Reflexe mit unterschiedlich langen Messzeiten registriert werden.

$$I_N = [I_B - 2(U_L + U_R)] / t \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$U_L/U_R$ : Untergrund links / rechts  
 $I_B$ : gemessene Intensitäten

- b) *Berechnung des Lorentzfaktors:* Bei einem  $\omega$ -Scan mit konstanter Winkelgeschwindigkeit verweilen kurze Streuvektoren kürzer in Reflexionsstellung als längere. Die so bei der Messung durch die unterschiedlichen Aufenthaltszeiten von Gitterpunkten auf der Oberfläche der Ewald-Kugel zustande kommenden Intensitätsfehler werden durch den Lorentzfaktor  $L$  (Gleichung 4.6) berücksichtigt.

$$L = 1 / \sin^2\theta \quad \text{Gleichung 4.6}$$

- c) *Berechnung des Polarisationsfaktors:* Der Polarisationsfaktor  $P$  berücksichtigt Intensitätsfehler, die aufgrund der winkelabhängigen Schwächung bei der Reflexion des senkrecht zur Reflexionsebenen stehenden Strahlungsanteils zustande kommen

(Gleichung 4.7). Der Polarisations- und der Lorenzfaktor werden gemeinsam als *LP*-Korrektur über Gleichung 4.8 berücksichtigt.

$$P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2 \quad \text{Gleichung 4.7}$$

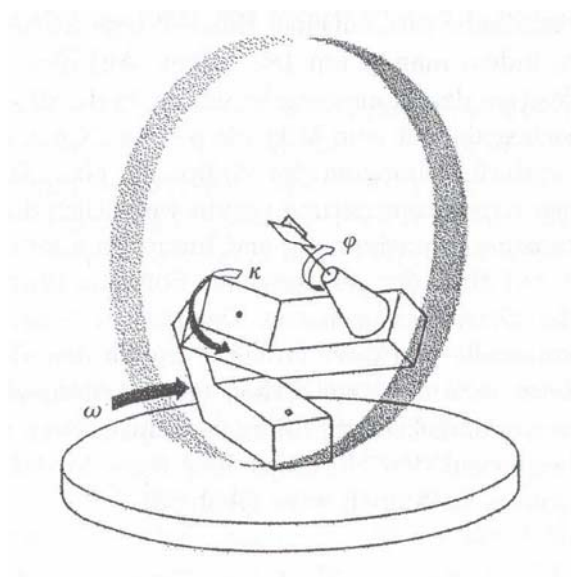
$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) 2\sin 2\theta \quad \text{Gleichung 4.8}$$

Die Güte eines Datensatzes bzw. seine innere Konsistenz wird durch Vergleich der  $F_0$ -Werte symmetrieäquivalenter Reflexe ermittelt und durch den in Gleichung 4.9 aufgeführten internen  $R$ -Wert  $R_{int}$  beschrieben.

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum [n \cdot \sum (w \cdot (|F_{0m}| - |F_0|)^2)]}{\sum [(n-1) \cdot \sum (w \cdot |F_0|^2)]}} \quad \text{Gleichung 4.9}$$

- $n$  Anzahl symmetrieäquivalenter Reflexe
- $w$  Wichtungsfaktor
- $|F_0|$  beobachtete Strukturamplitude
- $|F_{0m}|$  Mittelwert der symmetrieäquivalenten  $|F_0|$ -Werte

Der erhaltene Datensatz wird im HKLF-4 Format gespeichert und kann für die Strukturlösung und Verfeinerung mit den Computerprogrammen SHELXS-97 [104] und SHELXL-97 [105] verwendet werden. Die benötigten Programme sind im Programmpaket WinGX [106] enthalten.



**Abbildung 4-3.** Skizze des 4-Achsen  $\kappa$ -Diffraktometers CAD4 [102].

#### 4.1.3.6 Einkristallmessungen mit dem Flächendetektor

Für die Intensitätsmessung der gebeugten Röntgenstrahlung standen neben dem Vierkreisdiffraktometer die Flächendetektoren IPDS-2T (Image Plate Diffraction System, Fa. Stoe, Darmstadt) und ein *Kappa*-CCD-System (Charge Coupled Device, Fa. Enraf-Nonius, Delft) zur Verfügung. Während bei der Datensammlung mit einem Zählrohr jeder Reflex einzeln vermessen wird, ist es mit Flächendetektoren möglich, viele Reflexe simultan zu registrieren. Dabei können zwei alternative Techniken verwendet werden. Bei der Aufnahmetechnik eines IPD-Systems [107] wird eine röntgenempfindliche Bildplatte (*imaging plate*) zur Messung der Beugungsintensitäten ausgenutzt. Auf der Bildplatte werden während der Belichtung (ca. fünf Minuten) die Intensitätsinformationen auftreffender Röntgenquanten in einer mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten Schicht aus BaFCl latent in einer Art Farbzentren gespeichert. Diese können in einem sich anschließenden Ausleseschritt durch Laser-Bestrahlung zur Emission von Photonen angeregt werden. Hierdurch wird das Auslesen der Daten über eine Computerschnittstelle ermöglicht. Nach der Belichtung der Farbzentren mit sichtbarem Licht wird die Platte gelöscht und steht für weitere Aufnahmen zur Verfügung. Die Sammlung, Aufbereitung und Ausgabe der Daten erfolgt hierbei mit dem Softwarepaket *Stoe-IPDS*.

CCD-Systeme [102] verwenden zur Bildspeicherung entwickelte „CCD-Chips“ (Charge Coupled Device) wie man sie aus Camcordern oder Digitalkameras kennt. Die Detektoren werden durch eine Beschichtung mit Gadoliniumoxidsulfid für Röntgenstrahlen sensibilisiert. Mit diesen Detektoren ist eine sehr schnelle Registrierung der Reflexe möglich. Die Chips besitzen ein hohes elektrisches Untergrundrauschen, das bei der Messung von schwach streuenden Kristallen ein Problem darstellen kann.

Die Aufnahmetechnik mit Flächendetektoren ähnelt der bei Drehkristallaufnahmen. Der Kristall wird im Gegensatz zum Vierkreisdiffraktometer nur um eine Achse gedreht. Die Registrierung der Aufnahme mit dem Flächendetektor beginnt bei  $\omega = 0$  und erfolgt während einer langsamen Drehung des Kristalls um  $0,5\text{-}2^\circ$  bei Bildplatten bzw.  $0,3^\circ$  bei CCD-Systemen. Damit stets andere Netzebenen in Reflexionsstellung gelangen, wird für jede weitere Aufnahme  $\omega$  um  $1^\circ$  vergrößert. Man benötigt so viele Aufnahmen, bis alle für die vermutete Lauegruppe notwendigen symmetrieunabhängigen Reflexe registriert sind.

#### 4.1.4 Ansätze zur Strukturlösung

Da es keine Messmethode gibt, mit der die Phase einer gebeugten Welle ermittelt werden kann, besteht vor einer Strukturlösung die Notwendigkeit, diese Information auf mehr oder weniger komplizierten Umwegen zu erhalten [108]. Als Hilfsmittel zur Bestimmung der Startpunktlagen, die als Basis für die weitere Strukturverfeinerung notwendig sind, dient das Programm SHELXS-97 [104], welches für beide nachfolgend besprochenen Methoden verwendet werden kann.

##### 4.1.4.1 Die Patterson Synthese

Grundlage für diese Methode [109, 110, 111] ist wie bei der Berechnung der Elektronendichte einer FOURIER-Synthese. Der Unterschied besteht darin, dass in die Gleichung der PATTERSON-Funktion  $P_{uvw}$  direkt die aus der Intensitätsmessung stammenden  $|F_{hkl}|^2$ -Werte als Fourier-Koeffizienten eingesetzt werden. Um zu verhindern, dass es zu Verwechslungen mit der normalen FOURIER-Synthese kommt, bzw. um zu zeigen, dass man sich im Patterson-Raum befindet, werden in der Patterson-Gleichung (Gleichung 4.10)  $u$ ,  $v$ ,  $w$  als Koordinaten verwendet.

$$P_{u,v,w} = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2i\pi(hu+kv+lw)} \quad \text{Gleichung 4.10}$$

$P_{u,v,w}$	Patterson-Vektor
$V$	Volumen der Elementarzelle
$u, v, w$	Koordinatentripel im Patterson-Raum
$ F_{hkl} ^2$	Strukturfaktor
$h, k, l$	Miller'sche Indizes

Der Vektor zwischen zwei beliebigen Atomen in der betrachteten realen Elementarzelle erzeugt ein Maximum in der Elementarzelle des Patterson-Raums. Die Höhe des Maximums ist proportional zum Produkt der Elektronenzahlen beider Atome. Da ein einzelnes Maximum aufgrund der vielen mehrfach überlappenden Maxima nicht mehr zu erkennen ist, besteht das Hauptproblem darin, aus der Gesamtheit der erkannten Abstandsvektoren auf die reale Struktur zu schließen. Wenn in der Elementarzelle neben wenig schweren Atomen viele Leichtatome vorliegen, ergeben sich wenige Abstandsvektoren zwischen den Schweratomen, die mit ihren sehr hohen Maxima alle anderen Maxima deutlich überragen und so relativ leicht zu lokalisieren sind. Die Besetzung der so ermittelten Startpunktlagen mit Schweratomen führt meist schon zu einem recht guten Strukturmodell. Da die Patterson-



Synthese unter den genannten Bedingungen gute Ergebnisse liefert, wird sie auch Schweratom-Methode genannt.

#### 4.1.4.2 Direkte Methoden

Als „*Direkte Methoden*“ bezeichnet man ein numerisches Verfahren [112, 113, 114], das meist dann angewandt wird, wenn in der Struktur keine Schweratome vorhanden sind. Zum Lösen des Phasenproblems mithilfe „*Direkter Methoden*“ nutzt man Zusammenhänge zwischen den gemessenen Intensitäten und den zugehörigen Phasen bestimmter Reflexgruppen aus. Diese Zusammenhänge basieren auf der Überlegung, dass immer dann besonders hohe Strukturamplituden auftreten, wenn die daran beteiligten Atome auf bestimmten Netzebenen liegen, ihre Streuwellen also genau in Phase interferieren, während Atome zwischen den Ebenen weniger stark zur Strukturamplitude beitragen. So wie sich die Lage der Netzebenen zueinander bedingt, bedingen sich damit auch die Phasen der von den entsprechenden Atomen auf diesen Ebenen ausgehenden Streuwellen. Eine mathematische Formulierung dieser Beziehungen liefert die SAYRE-Gleichung [112] (Gleichung 4.11).

$$F_{hkl} = k \sum_{h'k'l'} (F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'}) \quad \text{Gleichung 4.11}$$

Alle Produkte  $F_{h'k'l'} \cdot F_{h-h',k-k',l-l'}$  die mindestens einen schwachen Reflex enthalten, leisten praktisch keinen Beitrag zur Strukturamplitude, während Produkte zweier starker Reflexe mit einer hohen Wahrscheinlichkeit wesentlich zur Phase von  $F_{hkl}$  beitragen. Die daraus abgeleiteten sogenannten Triplet-Beziehungen für die Vorzeichen  $S_{hkl}$  dreier starker Reflexe und deren Phasenwinkel  $\Phi_{hkl}$  (Gleichung 4.12 und 4.13) gehen auf Karle und Hauptmann zurück [113, 114].

$$S_{hkl} \approx S_{h'k'l'} \cdot S_{h-h',k-k',l-l'} \quad \text{Gleichung 4.12}$$

$$\Phi_{hkl} \approx \Phi_{h'k'l'} \cdot \Phi_{h-h',k-k',l-l'} \quad \text{Gleichung 4.13}$$

So lassen sich mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten behaftete Aussagen über die Zusammenhänge zwischen den Phasen formulieren. Ausgehend von einem Startsatz aus bekannten oder willkürlich festgelegten Phasen können nun durch Einsetzen Lösungsansätze berechnet werden, die sich mithilfe höherer Glieder der SAYRE-Gleichung (Quartett- und Quintett-Beziehungen) auf ihre Plausibilität überprüfen lassen, um schließlich zu einem Strukturmodell zu gelangen. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung der „*Direkten Methoden*“ bei zentrosymmetrischen Strukturen, bei denen das Phasenproblem auf ein reines Vorzeichenproblem reduziert ist.

## 4.1.5 Verfeinerung der Atomparameter

### 4.1.5.1 Die Differenzfouriersynthese

Unter Verwendung von Differenzfouriersynthesen (Programm SHELXL-97 [105]) lassen sich aus den nach Abschnitt 4.1.4 ermittelten Startpunktlagen die Atomlagen der leichteren Atome sowie für alle Atome anisotrope Auslenkungsfaktoren berechnen. Das resultierende Strukturmodell enthält jedoch noch Fehler, die in der Unzulänglichkeit der Lösungsmethoden, der Berechnung von Elektronendichtemaxima aus Fouriersynthesen und auch in natürlichen Fehlern innerhalb des Datensatzes zu suchen sind. Daraus folgt, dass die für die Reflexe  $hkl$  berechneten Struktur Faktoren  $F_c$  nicht mit den beobachteten  $F_o$ -Werten übereinstimmen. Aus dieser Diskrepanz ergeben sich die für die Differenzfouriersynthese notwendigen FOURIER-Koeffizienten ( $F_o - F_c$ ) (Gleichung 4.14).

$$\Delta\rho = \rho_{obs} - \rho_{calc} = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l (F_o - F_c) \cdot e^{-2i\pi(hx+ky+lz)} \quad \text{Gleichung 4.14}$$

$\Delta\rho$	Differenz der Elektronendichte
$\rho_{obs}$	beobachtete Elektronendichte
$\rho_{calc}$	berechnete Elektronendichte
$V$	Volumen der Elementarzelle
$F_o$	beobachtete Strukturamplitude
$F_c$	berechnete Strukturamplitude
$hkl$	Miller'sche Indizes
$x, y, z$	Lageparameter der Atome

Die Differenzfouriersynthese beschreibt die Differenz zwischen den Elektronendichten der realen, röntgenographisch vermessenen Struktur und des noch unvollständigen, berechneten Strukturmodells. Daraus folgt, dass an den Stellen des Strukturmodells, an denen noch Atome fehlen, deutliche Elektronendichte-Maxima auftreten, die im nächsten Schritt mit entsprechenden Atomen besetzt werden müssen. Je weiter sich das Strukturmodell der realen Kristallstruktur nähert, desto kleiner wird die aus der Differenzfouriersynthese berechnete Elektronendichtedifferenz.

### 4.1.5.2 Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Die Verfeinerung der Lageparameter  $x, y, z$  und der Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren erfolgt mit dem Programm SHELX-97 [105] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate („*least squares*“) in der Art, dass die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Intensitäten ( $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ ) möglichst klein werden. Um zu erkennen, wie gut ein Strukturmodell mit dem gemessenen Datensatz übereinstimmt, werden vom

Programm so genannte Zuverlässigkeitsfaktoren (Restwerte,  $R$ -Werte) berechnet. Es sei als erstes der „konventionelle  $R$ -Wert“ genannt, der die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteter und berechneter Strukturamplitude angibt (Gleichung 4.15).

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad \text{Gleichung 4.15}$$

- $R$  Restwert (Gütwert)  
 $|F_o|$  Betrag der beobachteten Strukturamplitude  
 $|F_c|$  Betrag der berechneten Strukturamplitude

Weiter ist der gewichtete  $R$ -Wert, der  $wR_2$ -Wert, zu nennen. In diesen gehen die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen ein.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2)^2}} \quad \text{Gleichung 4.16}$$

$$\text{mit } w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (u \cdot P)^2 + v \cdot P} \quad \text{Gleichung 4.17a}$$

$$\text{und } \sigma(F_o^2) = \frac{\sigma(I)}{\sqrt{P \cdot L}} \quad \text{Gleichung 4.17b}$$

- $wR_2$  gewichteter Gütwert  
 $w$  Wichtungsfaktor  
 $\sigma(F_o^2)$  Standardabweichung von  $F_o^2$   
 $\sigma(I)$  Standardabweichung der Intensität  
 $F_o^2$  beobachteter Strukturfaktor  
 $P$  Polarisationsfaktor ( $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ )  
 $F_c^2$  berechneter Strukturfaktor  
 $L$  Lorentz-Faktor  
 $u, v$  Ausgleichsfaktoren

Der Wichtungsfaktor  $w$  berücksichtigt, dass Reflexe mit unterschiedlicher Genauigkeit gemessen werden. Außerdem fließen dabei die Standardabweichungen der gemessenen Intensitäten, welche aufgrund einer Zählstatistik der Diffraktometermessung berechnet werden, mit ein. Je kleiner die  $R$ -Werte im Verlauf einer Verfeinerung werden, desto sicherer ist das angenommene Strukturmodell.  $R$ -Werte von gut bestimmten Strukturen liegen in der Regel zwischen 2 und 5%, die  $wR_2$ -Werte zwischen 5 und 15%.

Der „Goof“-Wert („goodness of fit“) ist ein weiteres Qualitätsmaß für die Strukturbestimmung (Gleichung 4.18) und sollte Werte um 1 annehmen. Er berücksichtigt

auch den Grad der Überbestimmung der verfeinerten Parameter (Atomlage, Schwingungstensoren, Berücksichtigung von Extinktion etc).

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}} \quad \text{Gleichung 4.18}$$

$n/p$  Anzahl Reflexe / Anzahl Parameter

#### 4.1.5.3 Auslenkungsparameter

Um das Strukturmodell möglichst gut an die Realität anzupassen, ist es notwendig, das Schwingungsverhalten der Atome zu berücksichtigen. Die Amplitude einer Teilwelle ist im Fall eines schwingenden Atoms kleiner als beim unbewegten Atom. Je stärker die Atome des Gitters senkrecht zur reflektierenden Netzebenenchar schwingen, desto kleiner wird die Amplitude. Das Schwingungsverhalten der Atome wird durch sechs Parameter, welche als anisotrope Auslenkungskoeffizienten bezeichnet werden, beschrieben. Mit diesen können Schwingungsellipsoide gezeichnet werden, welche die räumliche Ausbreitung und die Richtung der Schwingungen repräsentieren. Die Berücksichtigung dieser anisotropen Bewegung bei der Berechnung der Strukturamplitude  $F_c(hkl)$  eines Reflexes  $hkl$  (Gleichung 4.19) erfolgt durch Einführung eines anisotropen Temperaturfaktors  $T_j(hkl)$  für jedes Atom  $j$  (Gleichung 4.20).

$$F_c(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot T_j(hkl) \cdot e^{[2i\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)]} \quad \text{Gleichung 4.19}$$

$$\text{mit } T_j(hkl) = e^{-2\pi^2 \cdot [U_{11}(ha^*)^2 + U_{22}(kb^*)^2 + U_{33}(lc^*)^2 + 2U_{12}(hka^*b^*) + 2U_{23}(klb^*c^*) + 2U_{13}(lhc^*a^*)]} \quad \text{Gleichung 4.20}$$

$T_j(hkl)$	anisotroper Temperaturfaktor
$a^*, b^*, c^*$	reziproke Gitterkonstanten
$h, k, l$	Miller'sche Indizes
$U_{ij}$	Koeffizienten des thermischen Ellipsoids eines Atoms $j/A^2$ .

Im rechtwinkligen Achsensystem beschreiben die „geraden“ Glieder  $U_{11}$ ,  $U_{22}$  und  $U_{33}$  die mittleren Abweichungsquadrate des schwingenden Kristallatoms um seine Gleichgewichtslage in Richtung der Hauptachsen des Ellipsoids. Die Lage desselben zu den reziproken Achsen wird durch die „gemischten“ Glieder  $U_{12}$ ,  $U_{23}$  und  $U_{13}$  festgelegt. Die sechs anisotropen Schwingungskoeffizienten können bei der Verfeinerung der drei Lageparameter mitoptimiert werden. Bei einer isotropen Verfeinerung (richtungsunabhängiges Schwingungsverhalten) gibt es nur einen Parameter, den isotropen Schwingungskoeffizienten  $U_{eq}$ . Bei der graphischen Darstellung von Strukturen können die Atome durch ihre Schwingungsellipsoide dargestellt werden. Dazu werden die Hauptachsen

$U_1$ ,  $U_2$  und  $U_3$  so skaliert, dass das Ellipsoid eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit (gewöhnlich 50%) des Elektronendichteschwerpunkts umschreibt.

#### 4.1.5.4 Absorptionskorrektur

Verschiedene physikalische Prozesse wie elastische (RAYLEIGH-) oder inelastische (COMPTON-) Streuung sowie Ionisation schwächen die Röntgenstrahlung auf dem Weg durch den Kristall. Zusammen wachsen die erwähnten Effekte mit der vierten Potenz der Ordnungszahl  $Z$  der absorbierenden Atome und mit der dritten Potenz der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung an. Mit Gleichung 4.21 können diese Zusammenhänge durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  beschrieben werden.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu X} \quad \text{Gleichung 4.21}$$

$I$	Intensität der Röntgenstrahlung nach Durchtritt durch den Kristall
$I_0$	Intensität der Röntgenstrahlung vor Durchtritt durch den Kristall
$\mu$	linearer Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>
$X$	zurückgelegte Strecke im Kristall

Ob eine Absorptionskorrektur erforderlich ist, hängt von der Form des Kristalls und der Ordnungszahl der enthaltenen Elemente ab. Legt der Röntgenstrahl, bedingt durch eine von der Kugel stark abweichenden Kristallform, verschieden lange Wege zurück, so entsteht ein stark richtungsabhängiger Fehler, der eine Korrektur erforderlich macht. Mit verschiedenen Methoden kann für jeden Reflex ein individueller Korrekturfaktor berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Methoden verwendet:

- a) *Semiempirische Absorptionskorrektur mit  $\Psi$ -Scans [115].* Um ein für Absorptionskorrekturen notwendiges dreidimensionales Absorptionsprofil zu erstellen, werden zuerst so genannte  $\Psi$ -Scans durchgeführt. Man misst dazu die Intensität eines Reflexes bei Variation des  $\Psi$ -Winkels in 10°-Schritten, d.h. man steuert den gleichen Reflex aus unterschiedlichen Richtungen an, um die verschiedenen Wege des Röntgenstrahls durch den Kristall zu erfassen. Ungefähr zehn auf diese Weise gemessene Reflexe, die möglichst gut im reziproken Raum verteilt sein müssen, genügen zur Erstellung eines dreidimensionalen Absorptionsprofils, mit welchem der Datensatz korrigiert werden kann.
- b) *Semiempirische Absorptionskorrektur mit äquivalenten Reflexen [116].* Bei Meßsystemen mit Flächendetektor werden viele Reflexe bei unterschiedlichen

Orientierungen des Kristalls zum Röntgenstrahl mehrfach aufgezeichnet. Dazu kommen noch die symmetrieäquivalenten Reflexe, die dann ebenfalls bei verschiedenen Orientierungen zum Röntgenstrahl mehrfach gemessen werden. Ein Vergleich von den Intensitäten liefert ebenfalls ein Absorptionsprofil.

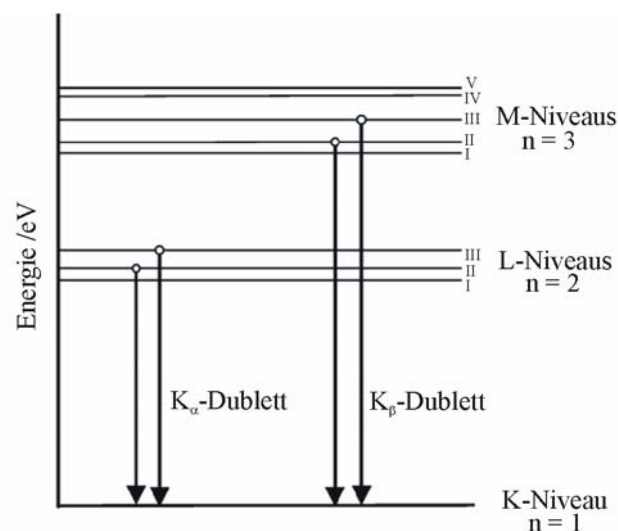
- c) *Numerische Absorptionskorrektur.* Die numerische Absorptionskorrektur wurde in der vorliegenden Arbeit mit dem Programm X-Red [117] durchgeführt. Die Optimierung der Kristallform und -größe gelang mit dem Programm X-Shape [118]. Dazu wurden durch die Symmetrie mehrfach bestimmte Reflexe sowie die räumliche Orientierung bezüglich des Primärstrahls (Richtungskosinusse) im Datensatz verwendet. Die Kristallgestalt wurde mit der Abweichung der Intensitäten verglichen und durch eine Verfeinerung der indizierten Kristallflächen konnten anschließend die auf Absorptionseffekte zurückzuführenden Unterschiede der korrelierenden, mehrfach indizierten Reflexe minimiert werden.

#### 4.1.6 Energiedispersive Mikroanalyse

Wird ein fein gebündelter Elektronenstrahl in einem Raster Punkt für Punkt über die Probe geführt, so löst er an jedem Punkt auf der Oberfläche verschiedene Signale aus, die mit geeigneten Detektoren empfangen und ausgewertet werden. Die Gesamtheit der abgerasterten Punkte erzeugt eine Abbildung auf dem Bildschirm. Durch Anlegen einer Spannung zwischen einer Glühemissionskathode (Wolfram-Glühkathode) und einer Anode, werden die im Wehnelt-Zylinder erzeugten Elektronen als Strahl aus einer gesättigten Elektronenwolke herausgezogen und durch die Elektronenoptik (elektromagnetische Linsen) auf die Probe in der Probenkammer (Hochvakuum) fokussiert. Mit Hilfe eines Scangenerators wird der Elektronenstrahl schrittweise über die Probe bewegt. Die Signale werden dabei detektiert, verstärkt und über eine digitale Videoverarbeitung auf dem Bildschirm dargestellt. Eine Bildvergrößerung wird dadurch erzielt, dass bei konstanter Anzahl der Messpunkte die Rasterfläche verkleinert wird. Bei der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit Materie entstehen eine Reihe verschiedener Signale:

- a) Sekundärelektronen (secondary electrons) aus der obersten Objektschicht
- b) Rückstreuungselektronen (back-scattered electrons) aus größerer Tiefe
- c) Kathodenlumineszenz bei lumineszierenden Proben, z.B. Verbindungshalbleitern
- d) Röntgenstrahlen: charakteristische Strahlung, die zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse verwendet wird (energy dispersive analysis of x-rays, EDX)

Die schematische Entstehung eines charakteristischen Linienspektrums, dessen energetische Lage für die qualitative und dessen Intensität für die quantitative Analyse verwendet wird, ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen (Tiefenionisation), so kann die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer äußeren Schale wieder aufgefüllt werden. Dabei wird ein Röntgenquant mit der Differenzenergie dieser beiden Schalen emittiert. Die Benennung erfolgt nach der Schale (z.B. K, L, M), in die das Elektron fällt. Mit griechischen Indizes wird die Herkunft aus verschiedenen höheren Schalen unterschieden. So kennzeichnet eine  $K\alpha$ - (bzw.  $K\beta$ -) Linie den Übergang eines Elektrons von der L- in die K- (bzw. von der M- in die K-) Schale. Wegen der weiteren Unterteilung der Schalen (Nebenquantenzahlen) sind mehrere Übergänge für jede Schale (Hauptquantenzahl) möglich, die durch eine Nummerierung in  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  unterschieden werden. Dabei ergeben sich Intensitätsunterschiede aus der statistischen Wahrscheinlichkeit, z.B.  $K\alpha_1:K\alpha_2 \approx 2:1$ . Aufgrund der Auswahlregeln sind jedoch nicht alle denkbaren Übergänge erlaubt [119].



**Abbildung 4-4.** Schematische Darstellung der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung, erlaubte Übergänge.

Die charakteristische Röntgenstrahlung kann entweder durch Beugung an einem Kristall oder einer pulverförmigen Probe mit möglichst glatter Oberfläche mit einem Halbleiterdetektor energiedispersiv (EDX) [120, 121, 122, 123] analysiert werden. Ein klassischer EDX-Detektor (PV9800, Fa. EDAX, Wiesbaden) besteht aus einer Silizium-Diode, die in Sperrrichtung geschaltet ist. Die  $p$ - $n$ -Gebiete sind durch ein eigenleitendes Gebiet getrennt, das durch Eindiffusion von Li hergestellt wird. Hier herrscht bei angelegter Spannung eine konstante Feldstärke. Ein Strom kann nur fließen, wenn Ladungsträger durch das Abbremsen eines Röntgenquants erzeugt werden. Ein Röntgenquant erzeugt somit einen außerordentlich niedrigen Impuls, der in einem Vorverstärker elektronisch verstärkt werden muss. In einem

Analog-Digitalwandler wird die Höhe der Impulse in eine digitale Größe umgewandelt und in einem Vielkanalanalysator sortiert. Das Ergebnis ist ein charakteristisches Linienspektrum mit der Auftragung der Energie (keV) und der Intensität. Für die quantitative Analyse wird nach einer Untergrundkorrektur und Peakentfaltung eine so genannte *ZAF*-Korrektur ( $Z$  = Ordnungszahl,  $A$  = Absorption,  $F$  = Fluoreszenz) durchgeführt. Zur quantitativen Analyse der zu untersuchenden Proben muss eine entsprechende Kalibrierung mit Referenzsubstanzen (Cu) durchgeführt werden. Ein grundsätzliches Problem in der Mikrosondenanalytik ist die Messung und Quantifizierung leichter Elemente. Da diese nur sehr wenig Röntgenenergie emittieren, die sowohl von Schweratomen innerhalb der Probe als auch vom Fenstermaterial (Be) zu einem Großteil absorbiert wird, lassen sich nur Elemente ab einer Ordnungszahl von 12 (Mg) erfassen. Ein weiteres Problem stellt die Wahl der Anregungsspannung dar. Während leichte Elemente ausschließlich Anregungsspannungen von wenigen kV erfordern, werden Schweratome erst bei höheren Spannungen (10-30 kV) angeregt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur qualitativen und quantitativen EDX-Analyse ein Rasterelektronenmikroskop (REM) DSM 940 (Fa. Zeiss, Jena) verwendet.

## 4.2 Neutronenpulverdiffraktometrie

### 4.2.1 Grundlagen

Neben Röntgenstrahlen können auch Elementarteilchen wie Elektronen oder Neutronen [124, 125] am Festkörper gebeugt werden. Bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten kann man Neutronen je nach ihrer Geschwindigkeit  $v_n$  eine Wellenlänge  $\lambda_n$  gemäß der DE BROGLIE-Beziehung zuordnen (Gleichung 4.22).

$$\lambda_n = \frac{h}{m_n v_n} = \frac{0,123}{\sqrt{E}} \quad \text{Gleichung 4.22}$$

$\lambda_n$	Wellenlänge der verwendeten Neutronen /m
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum /J·s
$m_n$	Ruhemasse des Neutrons /kg
$E$	kinetische Energie /J

Das erste Beugungsexperiment mit Neutronen wurde 1936 von MITCHEL und POWERS mit einer Radium-Beryllium Quelle an MgO durchgeführt [125]. Kurz nachdem ab 1945 Kernreaktoren einen höheren Neutronenfluß lieferten, wurde am Argonne National Laboratory (Chicago, Illinois, USA) das erste Neutronendiffraktometer gebaut. Die Bedeutung der Neutronenstrahlung [126] für die Kristallstrukturbestimmung ergibt sich dadurch, dass Röntgen- und Neutronenstrahlen auf unterschiedliche Weise an Kristallen



gestreut werden. Röntgenstrahlung wird durch Wechselwirkung mit der Elektronenhülle eines Atoms gebeugt, wohingegen Neutronen an den Atomkernen gestreut werden. Da der Durchmesser der Atomkerne etwa  $1/1000$  der Neutronenwellenlänge beträgt, handelt es sich dabei um Punktstreuung, so dass die Streufaktoren unabhängig vom Beugungswinkel sind. Die Streufaktoren der Kerne variieren von Isotop zu Isotop und damit von Element zu Element, wobei auch negative Werte angenommen werden können [127]. Aus diesem Grund lassen sich benachbarte Elemente im Periodensystem, die nahezu die gleiche Elektronenanzahl besitzen, häufig mittels Neutronenbeugung voneinander unterscheiden. Ausserdem kann man im Gegensatz zur Röntgenbeugung Leichtatome wie Wasserstoff, Bor und Stickstoff auch neben schwereren Elementen in der Elementarzelle lokalisieren. Anders als bei Röntgenquanten besitzen Neutronen als Fermionen ein Spinnmoment von  $\frac{1}{2}$  und weisen daher ein magnetisches Moment auf, so dass sich in Neutronendiffraktogrammen auch magnetische Überstrukturen bestimmen lassen. Ein weiterer Vorteil der Neutronenbeugung liegt im großen Durchdringungsvermögen der Neutronen. Damit können durch die Verwendung großer Probemengen Textur- sowie auch Absorptionseffekte weitgehend ausgeschlossen werden. Nachdem RIETVELD [128, 129] im Jahr 1967 ein neues Verfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*least-squares*) zur Analyse von Neutronenpulverdifraktogrammen einführte, wuchs das Interesse an der Anwendung der Neutronenbeugung an Pulvern zu deren Strukturverfeinerung. Neutronen werden nach ihrer kinetischen Energie eingeteilt:

kalte Neutronen	< 2 meV
thermische Neutronen	< 100 meV
epithermische Neutronen	< 1 eV
mittelschnelle Neutronen	< 10 keV
schnelle Neutronen	< 20 MeV
ultraschnelle Neutronen	> 20 MeV

Für Beugungsversuche muss die Wellenlänge der Neutronen im Bereich der Gitterabstände liegen. Nach der DE-BROGLIE-Beziehung entspricht dies thermischen Neutronen mit Energien um 25 meV ( $\lambda \approx 2,0 \text{ \AA}$ ). Als Neutronenquellen für Beugungsexperimente werden Spallationsquellen oder Kernreaktoren verwendet. In Kernreaktoren entstehen schnelle Neutronen im Verlauf von nuklearen Kettenreaktionen aus der Spaltung von  $^{235}\text{U}$ . Diese werden durch Zusammenstöße mit den Atomkernen eines meist aus Leichtelementen bestehenden Moderators ( $\text{H}_2\text{O}$  von  $40^\circ\text{C}$ ) abgebremst, bis Moderator und Neutronen im thermischen Gleichgewicht stehen. Die Impulsverteilung der so erzeugten thermischen Neutronen ist durch die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung gegeben. Da bei Kernreaktoren

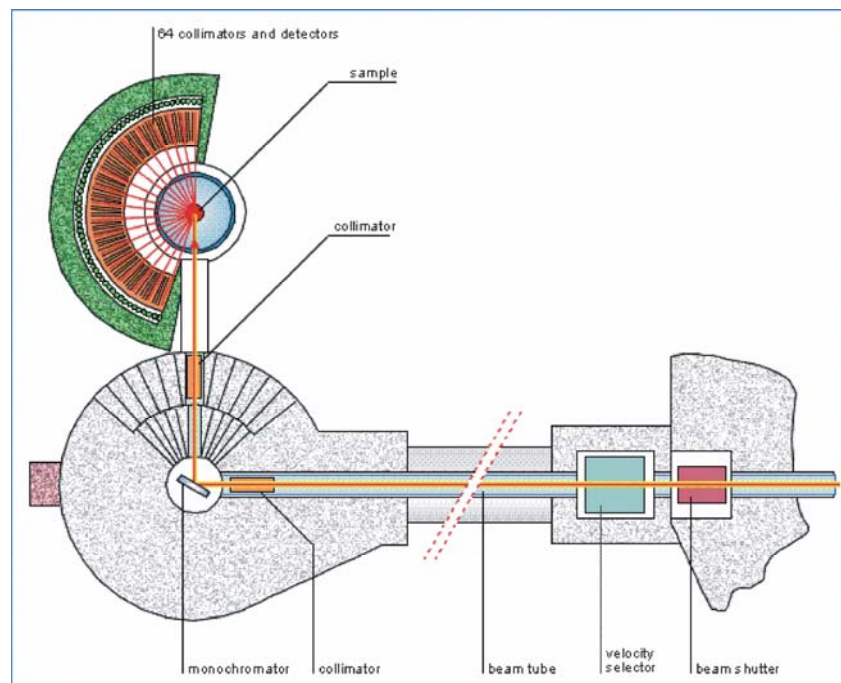
eine große Menge thermischer Neutronen in einem verhältnismäßig engen Energiebereich zur Verfügung steht, bietet es sich an, mit monoenergetischen (monochromatischen) Neutronen und analog zur Röntgenbeugung winkeldispersiv zu arbeiten. Für solche Experimente wird aus der gesamten Wellenlängenverteilung durch einen Monochromator (meist Ge) ein schmales Band von Wellenlängen gewählt. Die Optimierung der Auflösung erfolgt über den Beugungswinkel des Monochromators ( $2\theta > 90^\circ$ ). Im Falle von Spallationsquellen als Neutronenquelle wird ein Target aus schweren Elementen wie Tantal oder Blei mit einem hochenergetischen Protonenstrahl ( $E_{kin} > 0,6 \text{ GeV}$ ) beschossen. Die Protonen durchdringen die COULOMB-Barriere der Targetatomkerne und setzen beim Zusammenstoß etwa 50 Neutronen pro Proton frei. Diese müssen wiederum auf thermische Energien moderiert werden. Verwendet man einen gepulsten Protonenstrahl, so ist die Neutronenquelle ihrerseits gepulst. Die so erzeugte Neutronenstrahlung weist ein hohes Energiespektrum auf („weiße Neutronenstrahlung“), so dass Beugungsdaten bei Spallationsquellen häufig energiedispersiv erfasst werden.

Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Neutronenbeugungsexperimente wurde am Fine Resolution Powder Diffractometer (FIREPOD) [130, 131] in der Forschungsanlage des Berliner Zentrums für Neutronenstreuung (BENS) am Hahn-Meitner Institut in Berlin-Wannsee durchgeführt. Abbildung 4-5 skizziert den Aufbau des FIREPOD. Über Stahlrohrleitungen gelangen die moderierten Neutronen vom Wasserbecken zu den Instrumenten. Die geringe Entfernung zwischen Reaktor und FIREPOD bedingt einen relativ hohen Neutronenfluss am Instrument. Ein vorgeschalteter Saphir-Einkristallfilter wird in den Primärstrahl eingesetzt und soll die Anzahl epithermaler Neutronen minimieren und somit die Monochromatizität der Neutronen verbessern. Der Monochromator besteht aus 28 Germanium-Einkristallen und erlaubt die Einstellungen von Wellenlängen zwischen  $1,20 \text{ \AA}$  und  $2,80 \text{ \AA}$ . Die hohe Qualität der Germaniumkristalle und die Kollimation des Primär- sowie des reflektierten Strahls liefern eine hohe instrumentelle Winkelauflösung ( $\text{FWHM} \approx 0,28^\circ$   $2\theta$ ). Das winkeldispersive FIREPOD ist mit 64  $^3\text{He}$ -Detektoren im jeweiligen Abstand von  $2,5^\circ$  auf einem  $160^\circ$ -Kreis in  $2\theta$  ausgestattet. Die nebeneinander angeordneten Detektoren ermöglichen die simultane Erfassung von 64 Messpunkten und begünstigen so kurze Messzeiten für die Aufnahme eines Neutronendiffraktogramms. Ein komplettes Beugungsdiagramm mit einem  $2\theta$ -Bereich von ca.  $0-160^\circ$  wurde durch die schrittweise Bewegung der Detektoren um  $0,05^\circ$  in 50 Schritten erhalten. Zur Verbesserung der Zählstatistik wurden für jede Probe fünf Beugungsdiagramme mit einem auf dem  $2\theta$ -Kreis um jeweils  $2,5^\circ$  verschobenen Startwinkel aufgenommen und schließlich addiert. Als

Probenbehälter eignet sich aufgrund der sehr kleinen Streulänge von  $b \approx 0$  und der somit extrem schwachen Streuung ein (neutronendurchlässiger) Vanadium-Container mit einem Fassungsvermögen von  $5\text{cm}^3$ . Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht der wichtigsten Geräteparameter des FIREPOD.

**Tabelle 4-1.** Instrumentparameter des FIREPOD.

Parameter	Wert
Messbereich $/2\theta$	$4^\circ \leq 2\theta \leq 158^\circ$
Maximale Auflösung $\Delta d/d$	$2 \cdot 10^{-3}$
Maximaler Neutronenfluss in der Probe $/\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^5$
Maximaler Neutronenfluss im Stahlrohr $/\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{14}$
Wellenlängenbereich /nm	$0,12 \leq \lambda \leq 0,28$
Verwendete Wellenlänge /nm	$\lambda = 0,17976$ (Kalibrierung mit $\text{Y}_2\text{O}_3$ )
Abstand Shutter-Monochromator /m	$d = 8,40$
Abstand Probe - Detektor /m	$d = 1,05$
Detektorbank	64 $^3\text{He}$ -Einzeldetektoren, $\varnothing = 3,8 \text{ cm}$ , $p = 8 \text{ atm}$



**Abbildung 4-5.** Schematischer Aufbau des Fine Resolution Powder Diffractometer [130].

### 4.2.2 Strukturlösung und Verfeinerung aus Pulverdaten

Im Idealfall werden neue Kristallstrukturen aus Einkristallbeugungsdaten bestimmt. Viele Verbindungen können aber nicht als Einkristalle erhalten werden, weshalb ihre Kristallstruktur aus Pulverbeugungsdaten ermittelt werden muss. Das Hauptproblem bei dieser Methode ergibt sich dadurch, dass das dreidimensionale Beugungsbild der Einkristallbeugung auf eine Dimension reduziert wird, was in der Regel zu einer Überlagerung von Reflexen und damit grundsätzlich zu einem Informationsverlust führt. Kristallstrukturen aus Pulverdaten lassen sich somit nicht mit der gleichen Routine bestimmen wie aus Einkristalldaten.  $(\text{NH}_4)_4[(\text{MoO}_2)_4\text{O}_3] (\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  stellt die erste aus Pulverdaten gelöste Kristallstruktur (Strukturlösung mit der Patterson-Methode) [132] dar. Zur Strukturlösung sind folgende Schritte durchzuführen [133]:

- a) Indizierung des Diffraktogramms
- b) Feststellung der möglichen Raumgruppen
- c) Bestimmung der ungefähren Struktur
- d) Verfeinerung der Struktur mit der Rietveld-Methode

Bei der Indizierung eines Pulverdiffraktogramms werden aus der Position der Beugungsreflexe die Größe der Elementarzelle bestimmt und den Reflexen die Miller'schen Indizes ( $hkl$ ) zugeordnet. Für die Indizierung sind die Positionen der Reflexmaxima notwendig, die durch die in der Steuersoftware vorhandenen Programme bestimmt werden. Allerdings können diese automatisch bestimmten Positionen aufgrund der Überlagerung von (verbreiterten) Reflexen stark fehlerbehaftet sein. Zusätzliche Schwierigkeiten entstehen, wenn die Reflexe vor allem im vorderen  $2\theta$ -Bereich eine große Asymmetrie besitzen, da aufgrund dessen die Maxima der Reflexe in Richtung kleinerer  $2\theta$ -Werte verschoben werden. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Reflexe einzeln mit einer Profilfunktion anzupassen, da dadurch der Schwerpunkt der Profilfläche und damit die eigentliche Reflexposition bestimmt wird. Während es mit der quadratischen Form der BRAGG'SCHEN Gleichung möglich ist, kubische Phasen „per Hand“ zu indizieren, haben sich für niedrigsymmetrische Kristallstrukturen verschiedene Indizierungsprogramme bewährt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Programme TREOR-90 [100] und DICVOL-04 [134] verwendet, welche mit „*trial-and-error*“ die Miller'schen Indizes der Reflexe permutieren. Um die Verlässlichkeit einer Indizierung beurteilen zu können, werden

Gütefaktoren (*figure of merit*) berechnet. Am häufigsten werden dabei der de-Wolff-figure-of-merit  $M_N$  [135] und der  $F_N$  [136] verwendet (Gleichung 4-23 und 4.24).

$$M_N = Q_N / 2 < \Delta Q > N_{calc} \quad \text{Gleichung 4.23}$$

$$F_N = N / < \Delta(2\theta) > N_{calc} \quad \text{Gleichung 4.24}$$

$Q_N$ :  $d^2$  des  $n$ -ten Reflexes.  
 $< \Delta Q >$  durchschnittliche Differenz von beobachtetem  $Q$ .  
 $N_{calc}$  die bis zum  $n$ -ten beobachteten Reflex mögliche Anzahl von Reflexen.

In den beiden Programmen TREOR-90 und DICVOL-04 werden die Werte für  $M_{20}$  und  $F_{20}$  angegeben. Dabei gibt  $M_{20}$  die Verlässlichkeit einer Indizierung an, während  $F_{20}$  ein Maß für die Güte der Beugungsdaten ist. Damit eine Indizierung als zuverlässig angesehen werden kann, sollte  $M_{20}$  einen Wert  $M > 10$  annehmen, bei  $M > 20$  ist die Indizierung mit großer Wahrscheinlichkeit korrekt. Anhand der Tabelle 3-2 aus den *International Tables of Crystallography* lassen sich aus den Auslöschungsbedingungen die möglichen Raumgruppen bestimmen [137].

Für die Bestimmung eines Strukturmodells einer unbekanntem Struktur verwendet man die klassischen Methoden, welche auch für die Strukturbestimmung aus Einkristallen herangezogen werden und die im reziproken Raum rechnen. Für die Strukturlösung mit *Direkten Methoden* bzw. mit der *Patterson-Synthese* müssen die Intensitäten genau bestimmt werden. Da die Intensität eines Reflexes durch seine Fläche gegeben ist, muss das Reflexprofil mathematisch so beschrieben werden, dass eine Integration der Fläche möglich ist. In Programmen zur Extraktion der Intensitäten wird die Lage der erlaubten Reflexe berechnet und die Intensitäten für das gesamte Diffraktogramm bestimmt (*whole-pattern-fitting*) [138]. Bei starker Überlappung der Reflexe wird die Intensität zu gleichen Teilen auf die beteiligten Reflexe verteilt. Einen eleganten Lösungsansatz bietet das Programm Endeavour (Fa. Crystal Impact, Bonn) [139, 140]. Bei bekannter Elementarzelle und kristallographischer Summenformel wird zunächst von einer zufälligen Startkonfiguration der Atome ausgegangen. Im Rahmen von „*simulated annealing*“ führt die Kombination zweier verschiedener Kostenfunktionen zu einem globalen Minimum. Die erste Funktion bezieht sich auf die potentielle Energie  $E_{pot}$ , der jeweiligen Atomkonfiguration, die zweite auf die Übereinstimmung mit dem beobachteten Pulverdiffraktogramm unter Verwendung des Bragg- $R$ -Wertes,  $R_B$  [141]. Die kombinierte Kostenfunktion  $C$  berechnet sich nach Gleichung 4.25.

$$C = \alpha E_{pot} + (1-\alpha) \cdot R_B \quad \text{Gleichung 4.25}$$

Über den Faktor  $\alpha$  lässt sich die Gewichtung der beiden Unterfunktionen regulieren. Für jeden Schritt wird einerseits die potentielle Energie der Atomkonfiguration, andererseits ihr Beugungsmuster berechnet. Anschließend wird der Wert der kombinierten Funktion  $C$  ermittelt. Der Prozess wird so häufig wiederholt, bis  $C$  einen minimalen Wert erreicht hat. Bei guten Pulverdatensätzen lässt sich nach dieser Methode mit hoher Wahrscheinlichkeit eine chemisch und physikalisch sinnvolle Strukturlösung erzielen, die im Anschluß verfeinert werden kann.

Ist ein grobes Strukturmodell bekannt, besteht der nächste Schritt darin, die Struktur nach der RIETVELD-Methode (Kurvenanpassungsmethode) [128, 128, 129, 133, 142, 143] zu verfeinern. Als grobes Strukturmodell können die Atomkoordinaten aus einer *ab initio* Strukturlösung oder einer isotypen Verbindung verwendet werden. Dabei wird die Differenz zwischen dem gesamten gemessenen und dem gesamten berechneten Profil nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate minimiert. Zur Vermeidung von Intensitätsverfälschungen in Folge der Überlappung mehrerer Reflexe wird aus den Einzelintensitäten der Messpunkte ein Reflexprofil erstellt [129] (Gleichung 4.26).

$$Y_{ic} = Y_{ib} + \sum_{k=k_1}^{k_2} G_{ik} \cdot I_k \quad \text{Gleichung 4.26}$$

- $Y_{ic}$  berechnete Intensität am Punkt  $i$   
 $Y_{ib}$  Untergrundintensität  
 $G_{ik}$  normalisierte Peakprofilfunktion  
 $I_{ik}$  Braggintensität des  $k$ -ten Reflexes  
 $k_1, k_2$  Reflexe, die Intensität am Punkt  $i$  beisteuern

Dabei werden Gitterkonstanten, Lageparameter, Koeffizienten zur Beschreibung des Untergrunds, Profilparameter, der Nullpunkt und der Skalierungsfaktor sowie die Temperatur- und gegebenenfalls die Besetzungsfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so lange variiert, bis beobachtetes und berechnetes Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmen. Dabei wird nach Gleichung 4.27 folgende Kostenfunktion minimiert:

$$R = \sum_i w_i \cdot (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad \text{Gleichung 4.27a}$$

$$\text{Mit } w_i = \frac{1}{\sqrt{Y_{io}}} \quad \text{Gleichung 4.27b}$$

- $w_i$  Wichtungsfaktor des  $i$ -ten Messpunktes  
 $Y_{io}, Y_{ic}$  beobachtete, berechnete Intensität des  $i$ -ten Messpunktes

Vorraussetzungen für die Anwendung der RIETVELD-Methode sind ein gutes Strukturmodell, das die Startparameter für die Verfeinerung liefert, sowie die Auswahl einer geeigneten Profilkfunktion, welche die Form und Breite der BRAGG-Reflexe in Abhängigkeit des Beugungswinkels  $2\theta$  beschreibt. Die Wahl der Profilkfunktion hängt von gerätespezifischen Parametern wie der Art der Strahlung, der Form des Primärstrahls, der Aufnahmegeometrie sowie dem verwendeten Detektor ab. Auch Intensitätsverfälschungen, die auf Textur- oder Absorptionseffekten beruhen, können gegebenenfalls durch entsprechende Parameter berücksichtigt werden. Im Rahmen der am Fine Resolution Powder Diffractometer durchgeführten Neutronenpulvermessungen wurde neben zusätzlichen, gerätespezifischen Asymmetrieparametern als Profilkfunktion eine Pseudo-Voigt-Funktion in Kombination mit einer axialdivergenten Asymmetriefunktion verwendet [144]. Die Güte der Strukturverfeinerung wird schließlich durch die folgenden Restwerte ausgedrückt (Gleichung 4.28 bis 4.33):

$$\text{Der Profil-}R\text{-Wert } R_p = \frac{\sum |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum Y_{io}} \quad \text{Gleichung 4.28}$$

$$\text{Der gewichtete Profil-}R\text{-Wert } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum w_i Y_{io}^2}} \quad \text{Gleichung 4.29}$$

$$\text{Mit Wichtungsfaktor } w_i \text{ des } i\text{-ten Schrittes } w_i = \frac{1}{Y_i} \quad \text{Gleichung 4.30}$$

$$\text{Der Bragg-}R\text{-Wert } R_B = \frac{\sum |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum I_{ko}} \quad \text{Gleichung 4.31}$$

$I_{ko}$  beobachtete integrierte Intensität des  $k$ -ten Reflexes

$I_{kc}$  berechnete integrierte Intensität des  $k$ -ten Reflexes

$$\text{Der erwartete } R\text{-Wert } R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i \cdot Y_{io}^2}} \quad \text{Gleichung 4.32}$$

$N, P$  Anzahl der Messpunkte, Anzahl der freien Parameter

$$\text{Der Goodness-of-fit } Goof = \frac{\sum w_i \cdot (Y_{io} - Y_{ic})^2}{N - P} = \left( \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 4.33}$$

Zur Rietveldverfeinerung wurde im Rahmen dieser Arbeit das frei zugängliche Programm FULLPROF [101] im Programmpaket WinPLOTR [101] verwendet.

## 4.3 Methoden zur Analyse von Kristallstrukturen

### 4.3.1 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE)

Als molare Gitterenergie  $E_G$  eines Ionenkristalls bezeichnet man diejenige Energie, die frei wird, wenn sich Ionen aus unendlicher Entfernung einander annähern. Die Gitterenergie setzt sich zusammen aus der Nullpunktsenergie  $E_0$ , der anziehenden Dispersionskraft (LONDON'SCHE Kraft)  $E_D$ , der Abstoßungskraft (BORN'SCHE Abstoßungsenergie)  $E_A$  und der elektrostatischen COULOMB-Energie  $E_C$  (Gleichung 4.34 - 4.35).

$$E_G = -N_A \sum (E_0 + E_D + E_A + E_C) \quad \text{Gleichung 4.34}$$

$$E_G = -N_A \sum \left[ \left( \frac{9}{8} h \cdot \nu_{\max} \right) + (-C_{ij} \cdot r_{ij}^{-6}) + \left( \frac{B_{ij}}{r_{ij}^n} \right) + \left( \frac{q_i \cdot q_j \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} \right) \right] \quad \text{Gleichung 4.35}$$

$N_A$	Avogadro-Konstante / $6,022 \cdot 10^{23}$
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum / $6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s
$\nu_{\max}$	maximale Schwingungsfrequenz der Ionen bei 0 K / $s^{-1}$
$B, C, n$	empirisch zu bestimmende Konstanten
$r_{ij}$	Abstand zwischen den Ionen $i$ und $j$ / m
$q_i, q_j$	Ladung der Ionen $i$ und $j$
$e$	Elektronenladung / $1,602 \cdot 10^{-19}$ C
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums / $8,854 \cdot 10^{-12}$ As·V <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>

Bei ionischen Verbindungen macht aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen die Coulombenergie  $E_C$  den Hauptteil der Gitterenergie  $E_G$  aus. Hierbei spielt die Koordination des einzelnen Ions eine entscheidende Rolle. Sie geht in den MADELUNG-Faktor  $A$  [145] ein, der zur Berechnung der Coulombenergie verwendet wird (Gleichung 4.36).

$$E_G = -N_A \sum \left( E_0 + E_D + E_A + \frac{A \cdot f(z_i) \cdot e^2}{r_{KA} \cdot 4\pi \epsilon_0} \right) \quad \text{Gleichung 4.36}$$

$A$	Madelungfaktor
$f(z_i)$	Funktion der Ionenladung
$r_{KA}$	kürzester Abstand zwischen Kation und Anion

Der MADELUNG-Faktor ist ein rein geometrischer Faktor, der sich nur aus der Umgebung eines Kations durch Anionen und weiteren Kationen umgibt. Aufgrund gleicher Koordinationssphären konvergiert der MADELUNG-Faktor bei isotypen Verbindungen stets zu dem gleichen Wert. Der MADELUNG-Faktor, gibt an, wieviel Mal besser die Coulombenergie eines Ions in einem Kristall verglichen mit der des isolierten Ions ist. Die Summe aller Wechselwirkungen eines einzelnen Ions mit allen anderen Ionen im Gitter ergibt den



Madelunganteil der Gitterenergie (**M**adelung **P**art of **L**attice **E**nergy, MAPLE). Der MAPLE-Wert [146] (Gleichung 4.37) stellt nach HOPPE [147] eine Möglichkeit dar, unterschiedliche ionische Strukturen miteinander zu vergleichen. Summiert man die MAPLE-Werte aller Ionen, die in der Struktur vorhanden sind, so erhält man den COULOMB-Anteil der Gitterenergie (Gleichung 4.38).

$$MAPLE = \left( \frac{A \cdot f(z_i) \cdot e^2}{r_{KA} \cdot 4\pi\epsilon_0} \right) \quad \text{Gleichung 4.37}$$

$$E_C = \sum MAPLE = \sum \left( \frac{A \cdot f(z_i) \cdot e^2}{r_{KA} \cdot 4\pi\epsilon_0} \right) \quad \text{Gleichung 4.38}$$

Folglich ergibt sich die molare COULOMB-Energie aus Gleichung 4.39.

$$E_C^{mol} = -N_A \cdot \sum MAPLE = -N_A \cdot \sum \left( \frac{A \cdot f(z_i) \cdot e^2}{r_{KA} \cdot 4\pi\epsilon_0} \right) \quad \text{Gleichung 4.39}$$

### 4.3.2 Mittlere fiktive und effektive Ionenradien

Die Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie erfolgt mit dem Programm MAPLE v. 4.0 [148]. Dazu wird zunächst ein effektiver Ionenradius (**M**ean **E**ffective **I**onic **R**adius, MEFIR) [149], der sich aus dem fiktiven Ionenradius (**F**ictive **I**onic **R**adius, FIR) ergibt, berechnet. Der FIR ist definiert durch:

$$FIR(h \rightarrow i)_j = d(h \rightarrow i)_j = \left( \frac{R(h)}{R(h) + R(i)} \right) \quad \text{Gleichung 4.40}$$

$d(h \rightarrow i)$  Abstand zwischen einem Atom der Sorte  $h$  und einem Atom der Sorte  $i$ .

$R(h), R(i)$  Ionenradien der Atome  $h$  und  $i$  nach SHANNON [150], bezogen auf  $r(O^{2-}) = 140$  pm bei sechsfacher Koordination.

Wählt man die Atome der Sorte  $h$  willkürlich als unveränderbare Referenzpunkte, so können die Abstände  $d(h \rightarrow i)$  mit größer werdendem Abstand kategorisiert werden, wobei  $d(h \rightarrow i)_1$  für den kürzesten Abstand steht. Anhand der Häufigkeit des jeweiligen Abstandes  $n[d(h \rightarrow i)]$  lässt sich ein gewichteter mittlerer fiktiver Ionenradius,  ${}^1\text{MEFIR}$ , definieren [151] (Gleichung 4.41).

$${}^1MEFIR(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{FIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]} \quad \text{Gleichung 4.41}$$

Es zeigt sich, dass bei Strukturen, die aufgrund von elektronischen Besonderheiten sehr kurze Bindungen aufweisen (z.B. Metall-Sauerstoff Doppelbindungen) eine einfache Additivität der Ionenradien nicht mehr gegeben ist und die oben aufgeführte Rechnung dadurch fehlerhaft wird [151]. Zur Korrektur zieht man eine iterative <sup>n</sup>MEFIR Berechnung mit einem Abbruchkriterium (<sup>n</sup>MEFIR(h) - (<sup>n-1</sup>)MEFIR(h) ≤ 0,001Å) heran. Zunächst wird <sup>1</sup>MEFIR für den kürzesten Abstand berechnet und anschließend eine Konvergenzreihe gebildet.

$${}^nMEFIR(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} FIR(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^pMEFIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^pMEFIR(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]} \quad \text{Gleichung 4.42}$$

Dabei gilt:  $p = 1, n = 2$ .

### 4.3.3 Effektive Koordinationszahl

Mit Hilfe der FIR- und MEFIR-Werte lassen sich nun effektive Koordinationszahlen (Effective Coordination Number, ECoN) berechnen [152, 153] (Gleichung 4.43 und 4.44). Nach dieser Methode können für ECoN auch gebrochene Werte erhalten werden.

$${}^1ECoN(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n \cdot (h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^1MEFIR(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad \text{Gleichung 4.43}$$

$${}^nECoN(h \rightarrow i) = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n \cdot (h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{FIR(h \rightarrow i)_j}{{}^nMEFIR(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad \text{Gleichung 4.44}$$

Ein Vergleich des so ermittelten Coulombanteils der Gitterenergie mit demjenigen Wert, der sich aus der Summe der binären Komponenten ergibt, erlaubt für weitgehend ionisch aufgebaute Verbindungen eine recht zuverlässige Überprüfung der Kristallstruktur aufgrund der energetischen Verhältnisse, da in ionischen Verbindungen der Hauptteil der Energie auf den Coulombanteil entfällt, und zusätzliche Beiträge zur Gitterenergie weitgehend vernachlässigt werden können. Die Abweichung bei ionischen Verbindungen, z.B. bei Oxiden, beträgt meistens weniger als 1%. Ternäre Verbindungen mit komplexen Anionen,

wie Sulfate oder Phosphate, die erhebliche kovalente Bindungsanteile aufweisen, zeigen größere Abweichungen.

## 4.4 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

### 4.4.1 Schwingungsspektroskopie

Bei der **IR-Spektroskopie** [154, 155] wird durch Absorption eines Lichtquants eine Grundschiwingung angeregt. Mit Strahlung im infraroten Bereich der elektromagnetischen Spektrums lassen sich hierbei Schwingungen sowohl von Atomen als auch von komplexen Ionen wie  $[\text{PO}_4]^{3-}$  oder  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  anregen, so dass deren Anwesenheit in den zu untersuchenden Proben überprüft werden kann. Durch Intensitätsvergleich mit einem Referenzstrahl werden die Frequenzen der absorbierten Strahlung bestimmt. Alle Messungen wurden mit einem *FT-IR*-Spektrometer (IFS 113v) der Firma BRUKER durchgeführt. Der typische Wellenzahlbereich der aufgenommenen Spektren lag zwischen 400 und 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Messung wurden etwa 2mg der Probe gründlich mit Kaliumbromid (ca. 0,5 g, > 99%, *FT-IR* geeignet, Fa. Sigma-Aldrich, Steinheim) verrieben und zu einem Pressling geformt. KBr wird als Dispersionsmittel verwendet, da es selbst keine Absorption im jeweiligen Messbereich zeigt. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie zeichnet sich durch eine besonders hohe Auflösung aus. Nur Schwingungen bei denen sich das Dipolmoment ändert, können mit IR-Strahlung angeregt werden. Nimmt man den einfachen Fall eines harmonischen Oszillators an, so gilt für den Zusammenhang zwischen der Energie der absorbierten Strahlung und der Frequenz der Schwingung Gleichung 4.45.

$$E = (v + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot \nu \quad \text{Gleichung 4.45}$$

$\nu$  Quantenzahl für das Energieniveau (Auswahlregel:  $\Delta\nu = \pm 1$ )

$h$  Planck'sche Wirkungsquantum  $/6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$\nu$  Frequenz  $/\text{s}^{-1}$

Die Frequenz ist abhängig von der Bindungsstärke, die hier durch die Kraftkonstante  $k$  beschrieben wird und der reduzierten Masse  $\mu$  der an der Schwingung beteiligten Atome (Gleichung 4.46).

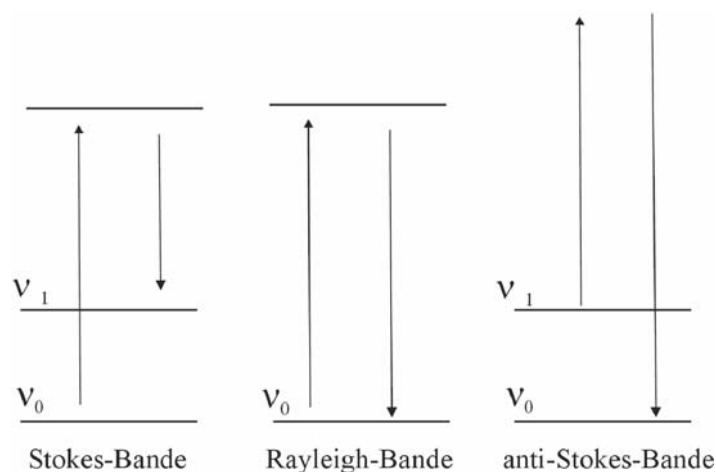
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gleichung 4.46}$$

$\mu$  reduzierte Masse  $/\text{kg}$

$k$  Kraftkonstante der Schwingung  $/\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

Die Kraftkonstante ist abhängig vom Bindungsgrad, wobei sie sich bei vergleichbaren Bindungsverhältnissen von Ein-, Zwei- und Dreifachbindungen annähernd wie 1 : 2 : 3 verhält. So kann über die Frequenz der absorbierten Strahlung eine Aussage über die Bindungsverhältnisse getroffen werden. Im Rahmen dieser Arbeit waren Valenz- und Deformationsschwingungen von anionischen Phosphor/Sauerstoff-Systemen (Ortho- und Diphosphate) von Interesse, da aufgrund der Lage der IR-Banden Aussagen über das Vorliegen von isolierten  $(\text{PO}_4)^{3-}$ -Einheiten bzw. kondensierten Phosphaten getroffen werden konnten.

Bei der **Raman-Spektroskopie** [154, 155] bestrahlt man die Probe mit energiereichen Quanten, die von den Molekülen nicht absorbiert werden können. Dies führt zu drei Effekten. Elastische Stöße der eingestrahnten Photonen führen zu einem angeregten Schwingungszustand, der sofort wieder in den Grundzustand übergeht, die Energie der Photonen ändert sich nicht. Diese Strahlung wird als RAYLEIGH-Strahlung bezeichnet. Durch inelastische Stöße mit Photonen wird im Molekül eine Schwingung angeregt. Fällt das Molekül anschließend nicht in den Grundzustand, sondern in den ersten angeregten Zustand, so verringert sich die Energie der abgestrahlten Photonen um die Übergangsenergie  $\nu = 0$  nach  $\nu = 1$ . Diese Emission wird als Stokes-Bande bezeichnet. Werden in einem Molekül, das sich im ersten angeregten Zustand befindet, Schwingungen angeregt und fällt dieses in den Grundzustand, so hat das gestreute Photon eine Energie, die um die Übergangsenergie  $\nu = 0$  nach  $\nu = 1$  vergrößert ist. Bei einer solchen Form der Emission handelt es sich um anti-Stokes-Banden (Abbildung 4-6). Gemessen wird die intensivere Stokes-Bande. Eine Schwingung ist nach den Auswahlregeln nur dann Raman-aktiv, wenn sich beim Schwingungsvorgang die Polarisierbarkeit ändert. Hierdurch sind viele IR-inaktive Schwingungen mit der Raman-Spektroskopie detektierbar, so dass diese Methode eine sinnvolle Ergänzung zur IR-Spektroskopie darstellt. Für die Messungen stand ein *FT*-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker zur Verfügung. Die Probe wird in einem zugeschmolzenen Schmelzpunktbestimmungsröhrchen direkt in den monochromatischen Strahl eines Neodym-YAG-Lasers ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) gebracht. Neben der entstehenden RAYLEIGH-Streuung erfolgte die Messung der Streustrahlung (Raman-Streuung) durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor. Die Streustrahlung wird in senkrechter Richtung zum Primärstrahl gemessen.



**Abbildung 4-6.** Entstehung von Raman-Banden.

#### 4.4.2 $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektroskopie

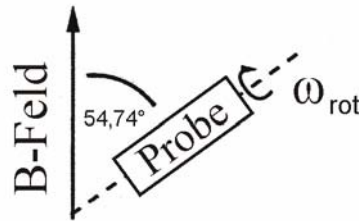
Für eine bestimmte Kernsorte (z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) sind durch NMR-spektroskopische Untersuchungen im flüssigen Zustand Parameter wie „chemische Verschiebung“ und „Kopplungskonstante“ leicht zugänglich und lassen sich so oft bequem und direkt in chemische Information umsetzen. Wegen des anisotropen Verhaltens von einkristallinen Festkörpern sind nicht nur Resonanzen zu erwarten, die einer unterschiedlichen chemischen Umgebung entsprechen, sondern auch solche Resonanzen, die aus der unterschiedlichen Orientierung der Teilchen relativ zu einem äußeren Magnetfeld  $B_0$  resultieren (zur Anisotropie der chemischen Verschiebung). In der Festkörper-NMR-Spektroskopie [156, 157, 158] wird eine zu untersuchende Probe an dieses äußere Magnetfeld angelegt. Nach der LENZ'SCHEN Regel induziert bewegte Ladung in einem Magnetfeld ein weiteres Magnetfeld, welches dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Dies hat zur Folge, dass am Kernort ein anderes Magnetfeld wirkt als außerhalb des Atoms. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche chemische Verschiebung für gleiche Kerne mit unterschiedlicher chemischer Umgebung. Bei der chemischen Verschiebung wird zwischen isotroper und anisotroper chemischer Verschiebung unterschieden. Die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso}$  ist im Gegensatz zur anisotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{aniso}$  unabhängig von der Orientierung der Molekülachsen zum Magnetfeld. Während das Phänomen der Anisotropie ausschließlich in der Festkörper-NMR-Spektroskopie beobachtet wird, misst man bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung lediglich isotrope chemische Verschiebungen, da die Moleküle durch die BROWN'SCHE Molekularbewegung so stark rotieren, dass alle richtungsabhängigen Wechselwirkungen gemittelt werden. Dies führt für Kerne mit  $I = \frac{1}{2}$  (d.h. mit symmetrischer Ladungsverteilung im Kern) im allgemeinen zu NMR-Spektren mit sehr hoher Auflösung. Die Linienbreite der Resonanzsignale eines NMR-Experiments in

Lösung ist dann sehr gering ( $\Delta\nu_{1/2} \leq 0,1$  Hz). Dagegen können die Linien von Festkörpern bis zu mehreren Kilohertz (kHz) breit sein und resultieren neben der Anisotropie der chemischen Verschiebung auch aus einem Beitrag direkter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Kernspins. Das magnetische Moment der Kerne erzeugt ein lokales Magnetfeld welches im Gegensatz zu Lösungen in Festkörpern nicht zu Null gemittelt wird. Zur Umgehung dieser Probleme bedient man sich bei der Festkörper NMR-Spektroskopie einer Methode, bei der durch eine schnelle makroskopische Rotation um einen sogenannten magischen Winkel  $\theta$  (mit  $\theta = 54,74^\circ$ ) die Linienbreite der magnetischen Resonanzen reduziert und eine hohe spektrale Auflösung erreicht werden kann. Dieses Verfahren wird **Magic Angle Spinning (MAS)** [156] genannt. Der Winkel  $\theta$  ergibt sich für den Beitrag der chemischen Verschiebung zum HAMILTON-Operator  $\hat{H}_{CV}$  (Gleichung 4.47):

$$\hat{H}_{CV} = \delta_{iso} \cdot \gamma B_0 \hat{I}_z + (1-3\cos^2\theta) \cdot \delta_{aniso} \quad \text{Gleichung 4.47}$$

$\gamma$  gyromagnetisches Verhältnis eines Kerns  
 $B_0$  angelegtes, äußeres Magnetfeld  
 $\hat{I}_z$  z-Anteil des Kernspin-Operators

Beim MAS-NMR Experiment macht man sich zunutze, dass der Term  $(1-3\cos^2\theta)$ , der die Richtungsabhängigkeit sowohl der Dipol-Dipol-Wechselwirkung als auch der Anisotropie der chemischen Verschiebung beschreibt, bei dem magischen Winkel ( $\theta = 54,74^\circ$ ) einen Wert  $\theta = 0$  annimmt. In der Praxis lässt man die Probe um diesen Winkel zum angelegten Feld rotieren (Abbildung 4-7). Von entscheidender Bedeutung hierbei ist eine möglichst hohe Rotation (*spinning*) der Probe. Um ausschließlich die isotrope chemische Verschiebung zu erhalten, muss die Rotationsgeschwindigkeiten  $\omega_{Rot}$  hoch genug sein, um die Anisotropie vollständig rauszumitteln. Bei langsamerer Rotation kommt es zu einer Linienverbreiterung und beträchtlichen Verlusten an Signalintensität, die sich in den sogenannten Rotationsseitenbanden („*spinning side bands*“) um die Resonanz der isotropen chemischen Verschiebung im Abstand von ganzzahligen Vielfachen der Rotationsfrequenz wiederfinden kann. Eine detaillierte Analyse der Seitenbanden und ihrer Intensität, welche durch die langsamere Probenrotation entstanden sind, ist notwendig, um Informationen über die anisotropen chemischen Verschiebungen enthalten. Für die Aufnahme von MAS-NMR-Spektren sind daher Rotationsgeschwindigkeiten der Probe von  $\omega_{rot} \geq 6$  kHz erforderlich.



**Abbildung 4-7.** Probenrotation um den magischen Winkel.

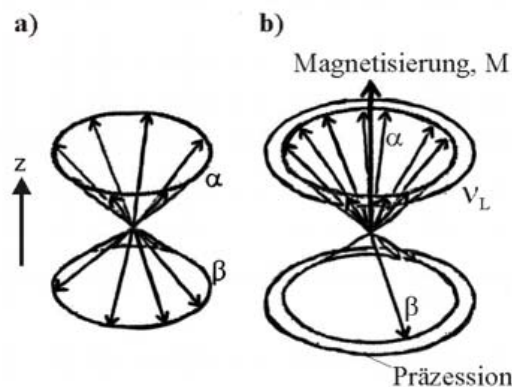
Besteht eine Probe aus identischen Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen, so kann der Drehimpuls mit der Quantenzahl  $I = \frac{1}{2}$  durch einen Vektor der Länge  $(I(I + \frac{1}{2}))^{\frac{1}{2}}$  und der  $z$ -Komponente dargestellt werden. Da das Unschärfeprinzip eine exaktere Bestimmung der  $x$ - und  $y$ -Komponente verbietet, befindet sich der Vektor auf einem Kegelmantel um die  $z$ -Achse. Dabei können die Vektoren entweder in der  $+z$ -Richtung ( $\alpha$ -Zustand) oder  $-z$ -Richtung ( $\beta$ -Zustand) orientiert sein. Liegt kein Magnetfeld an der Probe an, sind beide Zustände gleichwertig und es kommt zu einer Gleichverteilung (Abbildung 4-8a). Die Magnetisierung  $M$  beschreibt das resultierende magnetische Moment, welches für diesen Fall  $M = 0$  beträgt. Sobald ein Magnetfeld an die Probe angelegt wird, unterscheiden sich die Energien der Spinzustände. Es kommt zu einer Herabsetzung der Energie der  $\alpha$ -Spins und zu einer energetischen Anhebung der  $\beta$ -Spins. In Anwesenheit eines Magnetfeldes präzessieren die Spins um die Feldrichtung, so dass die Anzahl an  $\alpha$ -Spins gegenüber der an  $\beta$ -Spins überwiegt (Abbildung 4-8b). Die Folge ist eine resultierende Magnetisierung in  $z$ -Richtung. Nach BOLTZMANN folgt für die Änderung der Besetzungszahlen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustands durch das Magnetfeld:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = \exp\left(\frac{-h\nu_L}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\gamma\hbar B_0}{2\pi kT}\right) \approx 1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{2\pi kT} \quad \text{Gleichung 4.48}$$

$N_{\alpha}, N_{\beta}$	Besetzungszahlen der Spinzustände
$\Delta E$	Energiedifferenz zwischen den Spinzuständen /J
$\nu_L$	Larmorfrequenz
$h$	PLANCK'SCHES Wirkungsquantum /J·s
$B_0$	äußeres Magnetfeld /T
$k$	BOLTZMANN-Konstante / $1,380 \cdot 10^{-23}$ J·K <sup>-1</sup>
$T$	Temperatur /K

Unter der Annahme einer geringen Energiedifferenz  $\Delta E$  herrscht im Gleichgewichtszustand nur ein geringer Überschuss an Kernen im unteren Niveau vor (für ein Feld von  $B_0 = 1,2$ T beträgt bei Raumtemperatur  $\Delta E = 0,02$ J). Diese Differenz in den Besetzungszahlen ist jedoch

ausreichend groß, um eine resultierende Magnetisierung der Probe in  $z$ -Richtung zu beobachten.



**Abbildung 4-8.** Magnetisierung einer Probe aus Spin-  $\frac{1}{2}$  -Kernen in Abwesenheit (a) und Anwesenheit (b) eines Magnetfeldes [159].

An der Probe wird ein Radiofrequenzfeld mit der Feldstärke  $BI$  angelegt, welches in der  $xy$ -Ebene zirkular polarisiert ist und eine Frequenz aufweist, die mit der Larmorfrequenz der Spins in der Probe übereinstimmt. Dabei beginnen die Spins um  $BI$  zu präzessionieren, deren Präzessionsgeschwindigkeit hängt dabei von der Stärke des  $BI$ -Feldes ab. Klappt die Magnetisierung der Probe durch das Radiofrequenzfeld in die  $xy$ -Ebene um, so spricht man von einem  $90^\circ$ -Puls. Der Vektor der Magnetisierung rotiert mit der Larmorfrequenz der Probe in der  $xy$ -Ebene. Dieses Signal wird verstärkt und weiterverarbeitet. Unterschiedliche Präzessionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Spinzustände führen jedoch dazu, dass der Betrag der transversalen Magnetisierung exponentiell abnimmt und von der Empfängerspule ein schwächeres Signal gemessen wird. Das beobachtete Signal oszilliert und wird auch als freie abklingende Induktion (*free induction decay*, FID) bezeichnet [156, 159].

Pulssequenzen, die ausschließlich aus  $90^\circ$ -Pulsen bestehen, werden im Saturation-Recovery Experiment [158, 159] eingesetzt. Ziel dieses Experiments ist die Bestimmung der longitudinalen Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  eines Systems. Die Halbwertszeit  $T_1$  gibt Auskunft über die Wiederherstellungsdauer der BOLTZMANN-Verteilung der betroffenen Energiezustände eines Kerns. Bei diesem Prozess wird mit der Umgebung des Kerns Energie ausgetauscht. Die Halbwertszeit  $T_2$  (transversale Spin-Spin-Relaxationszeit) kennzeichnet das Abklingen der Intensität der induzierten Magnetisierung und ist ein entropischer Prozess. Damit bestimmt die Konstante  $T_2$  die Linienbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  der Resonanzsignale, während  $T_1$  die Wiederholungsrate des NMR-Experiments determiniert [158, 159].

Die chemische Verschiebung eines Moleküls mit beliebiger Orientierung zum Magnetfeld lässt sich im Allgemeinen mit sechs Parametern beschreiben, den drei Hauptachsen  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$ ,  $\delta_{33}$  (Tensorhauptwerte) und den drei Winkeln  $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ , welche die Orientierung relativ



zur Magnetfeldachse beschreiben. Die drei Hauptachsen können sehr unterschiedliche Werte annehmen, was zur Folge hat, dass die beobachtete chemische Verschiebung des gemessenen NMR-Signals von der Orientierung des Moleküls relativ zum angelegten Magnetfeld abhängt. In der Festkörper-NMR-Spektroskopie spielen im Gegensatz zur Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie alle sechs Komponenten eine wichtige Rolle und lassen sich für Korrelationen mit der Struktur verwenden. Sowohl die Orientierung wie auch die Tensorhauptwerte nehmen baugruppenspezifische Werte an und eignen sich deshalb für die Strukturaufklärung anorganischer Proben. Da bei der Messung pulverförmiger Proben die Orientierung der chemischen Verschiebung bezüglich der  $z$ -Achse statistisch verteilt ist, geht die Orientierungsabhängigkeit in Form der Winkel  $\Theta = \{\alpha, \beta, \gamma\}$  verloren und es lassen sich nur die drei Tensorhauptwerte  $\delta_{11}$ ,  $\delta_{22}$ ,  $\delta_{33}$  bestimmen. Für Strukturkorrelationen hat sich die Darstellung der drei Hauptwerte in eine andere Form als günstig erwiesen. Man transformiert von  $\{\delta_{11}, \delta_{22}, \delta_{33}\}$  nach  $\{\delta_{iso}, \delta_{aniso}, \eta\}$ , so dass beide Darstellungen nach wie vor den gleichen Gehalt besitzen. Die Darstellung mit isotroper chemischer Verschiebung  $\delta_{iso}$ , Anisotropie  $\delta_{aniso}$  und Asymmetrieparameter  $\eta$  lässt sich jedoch leichter in einen chemischen Zusammenhang bringen, als die der Tensorhauptwerte. Die chemische Verschiebung  $\delta$  ist gemäß Gleichung 4.49 definiert:

$$\delta = \frac{(v - v_{ref})}{v_{ref}} \quad \text{Gleichung 4.49}$$

$\delta$  chemische Verschiebung /ppm  
 $v$  Resonanzfrequenz der Probe /Hz  
 $v_{ref}$  Resonanzfrequenz eines willkürlich gewählten Standards mit der chemischen Verschiebung  $\delta = 0$  /Hz

Man sortiert die Hauptachsenwerte der chemischen Verschiebung nach ihren Frequenzen (Gleichung 4.50):

$$\delta_{11} \geq \delta_{22} \geq \delta_{33} \quad \text{Gleichung 4.50}$$

Die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso}$  ist definiert als:

$$\delta_{iso} = \frac{(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33})}{3} \quad \text{Gleichung 4.51}$$

Man sortiert bezüglich der Differenz zum isotropen Wert:

$$|\delta_{cc} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{bb} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{aa} - \delta_{iso}| \quad \text{Gleichung 4.52}$$

Somit lassen sich die Anisotropie  $\delta_{aniso}$  und der Asymmetrieparameter  $\eta$  berechnen:

$$\delta_{aniso} = \delta_{cc} - \delta_{iso} \text{ und } \eta = \frac{\delta_{bb} - \delta_{aa}}{\delta_{aniso}} \eta \in [0, 1] \quad \text{Gleichung 4.53}$$

Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektroskopie eignet sich dazu, in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung des Phosphor-Kerns in Phosphatgruppen Larmorfrequenzen und somit auch chemische Verschiebungparameter  $\delta_{iso}$  bzw.  $\delta_{aniso}$  zu bestimmen. Phosphor mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern (100% natürliche Häufigkeit,  $I = 1/2$ ) ist für NMR-Messungen ein besonders attraktives Element. Die große Anzahl an bereits vorhandenen Strukturinformationen von Phosphaten, ermöglicht häufig eine Korrelation der NMR-Parameter mit den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen. Die aus NMR-Messungen gewonnenen Erkenntnisse erlauben daher oft einen tieferen Einblick in die Natur der chemischen Bindung. Die nachstehend aufgeführten Tabellen 4-2, 4-3 und 4-4 geben die Werte der isotropen und anisotropen chemischen Verschiebungen von  $Q_0$ -,  $Q_1$ - und  $Q_2$ -Einheiten in den Phosphaten einiger diamagnetischer Kationen wieder. Die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektren in dieser Arbeit wurden bei Resonanzfrequenzen von 200 MHz (11,75 Tesla Magnet), 400 MHz (23,2 Tesla) und 500 MHz (29,0 Tesla) mit Rotationsgeschwindigkeiten  $6,3 \leq \omega_{rot} \leq 25,0$  kHz mit einem Varian Infinity Plus NMR-Spektrometer ( $\text{AuPO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{CaPd}_2(\text{PO}_4)_2$ ) bzw. einem Bruker Avance DSX Spektrometer ( $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ ) unter Magic-Angle-Spinning-Bedingungen (MAS) gemessen. Dafür wurde ein MAS-Doppelresonanzprobenkopf für Rotoren mit einem Durchmesser von 2,5 mm benutzt. Die Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer Glove-Box in die Rotoren gefüllt. Als externer Standard diente 85%-ige Phosphorsäure ( $\delta = 0$ ). Spektren-Anpassungen wurden mit dem PC-Programm SIMPSON [160] ausgeführt.

**Tabelle 4-2.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsparameter von Orthophosphaten ( $Q_0$ ).

Orthophosphat	$\delta_{iso}$ / ppm	$\delta_{aniso}$ / ppm	$\eta$	Lit.
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	10,8	--	--	[161]
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	14,0	--	--	[161]
$\text{K}_3\text{PO}_4$	10,8	--	--	[161]
$\text{Rb}_3\text{PO}_4$	0,5, -0,2, -0,9	--	0	[161]
$\text{Cs}_3\text{PO}_4$	-3,1, -5,1, -6,4, -7,1	--	0	[161]
$\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$	-9,2	--	--	[165]
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,6	--	--	[165]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,0	--	--	[165]
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	7,9, 10,6, 12,0, 19,5, 21,5, 22,0	--	0,72, 0,93, 0,92 1,00, 0,88, 0,85	[162]
$\text{BPO}_4$	-29,5	--	--	[165]
$\text{AlPO}_4$	-24,5	--	--	[165]
$\text{GaPO}_4$	-9,8	--	--	[165]
$\text{YPO}_4$	-0,9	--	--	[165]
$\text{InPO}_4$	-4,4	--	--	[165]
$\text{FePO}_4$	-22,2	--	--	[165]

**Tabelle 4-3.**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungsparameter von Diphosphaten ( $Q_1$ ).

Diphosphat	$\delta_{iso}$ / ppm	$\delta_{aniso}$ / ppm	$\eta$	Lit.
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2,9, 1,3	129, 119	0,25, 0,25	[163]
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-1,3	83,3	0,0	[164]
$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	7,6	--	--	[165]
$\text{Hg}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-0,4	--	--	[165]
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-5,9	79,9	0,63	[164]
$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-20,2, -13,8	84,0, 71,0	0,30, 0,20	[166]
$\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-19,2	79,0	0,30	[166]
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-8,9	84,9	0,48	[164]
$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-11,0, -8,1	103, 96	0,3, 0,5	[167]
$\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-9,8, -7,5	94,0, 87,0	0,30, 0,30	[168]
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-8,4, -8,9, -11,3, -12,0	82,0, 80,0, 79,0, 80,0	0,25, 0,25, 0,55, 0,55	[169]
$\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-21,2, -19,1, -15,9	80,7, 71,4, 70,9	0,0, 0,36, 0,38	[165]
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-2,0, -0,5	71,5, 78,3	0,35, 0,60	[165]
$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	28,3	110	0,86	[17]
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	-28,2	--	--	[165]

**Tabelle 4-4.**  $^{31}\text{P}$ -NMR Verschiebungsparameter von Metaphosphaten ( $Q_2$ ).

<b>Metaphosphat</b>	$\delta_{iso}$ / ppm	$\delta_{aniso}$ / ppm	$\eta$	<b>Lit.</b>
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	-17,7	-151,3	0,32	[164]
$\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$	-37,3, -34,9	-210, -195	0,33, 0,43	[166]
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	-32,8, -31,0, -29,8	-206, -197, -190	0,36, 0,60, 0,53	[167]
	-27,7, -24,1, -19,1	-184, -206, -162	0,64, 0,64, 0,48	
$\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$	-31,9, -30,7, -28,6	-191, -185, -180	0,58, 0,68, 0,62	[168]
$\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$	-14,7	-125	0,53	[17]
$\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$	-17,8, -22,0	--	--	[165]
$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	-27,8, -28,7, -30,5	-117, -115, -128	0,55, 0,54, 0,50	[169]
	-31,5	-122	0,55	
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	-34,4, -43,7	-85,6, -142,3	0,44, 0,44	[170]
$\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	-13,6, -29,5	--	--	[165]
$\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	-51	-124	0,48	[170]

**SPEZIELLER TEIL****5 Ausgangsverbindungen****5.1 Käufliche Chemikalien**

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Um einer Verunreinigung mit Sauerstoff und Wasser vorzubeugen, wurden hygroskopische oder oxidationsempfindliche Substanzen ( $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) im Exsikkator über Silicagel aufbewahrt. Argon wurde bei der Herstellung von Quarzglasampullen als Schutzgas benutzt und mit der multifunktionellen Apparatur von Feuchtigkeitsspuren befreit.

**Tabelle 5-1.** Käufliche Chemikalien.

<b>Substanz</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheit</b>
Aceton	Merck, Darmstadt	99%
$\text{AgNO}_3$	AppliChem, Darmstadt	p. A.
Argon	Air Products, Hattingen	99,996%
$\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	Merck, Darmstadt	p. A.
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haën, Seelze	reinst
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Acros, Geel, Belgien	k. A.
$\text{CdO}$	Merck, Darmstadt	reinst
$\text{CsNO}_3$	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,99%
Flusssäure	Merck, Darmstadt	38-40%; reinst
$\text{HgO}$	Merck, Darmstadt	p. A.
Gold		Feingold, 24-Karat
Iridium	Merck, Darmstadt	> 99,9%, Pulver
$\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_2$	Umicore, Hanau	85,30% Ir
$\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Degussa, Frankfurt a. M.	53,55% Ir
$\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Chempur, Karlsruhe	52,80% Ir
$\text{H}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Umicore, Hanau	38,50% Ir
$\text{KNO}_3$	AppliChem, Darmstadt	p. A.
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	Sigma-Aldrich, Steinheim	> 99,0%
$\text{NaNO}_3$	Merck, Darmstadt	p. A.
Orthophosphorsäure	Merck, Darmstadt	85-88%, reinst
Palladium	Umicore, Hanau	> 99,0%
$\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Merck, Darmstadt	reinst
Platin	Merck, Darmstadt	>99,9%, Pulver
Kieselglas	GVB, Aachen	

Fortsetzung von Tabelle 5-1.

RbNO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,99%
Salpetersäure	Merck, Darmstadt	65%, reinst
Salzsäure	Riedel de Haën, Seelze	37% p.A.
Sauerstoff	Air Products, Hattingen	99,9%
Sr(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,995%
Tiefquarz	Merck, Darmstadt	p. A.
TiNO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich, Steinheim	99,99%
Wasserstoff	Air Products, Hattingen	99,9%
ZnO	Riedel de Haën, Seelze	p. A.

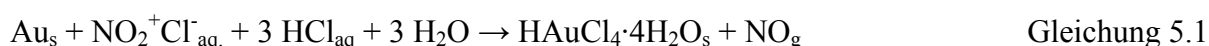
## 5.2 Darstellung wichtiger Edukte

### 5.2.1 Gold(III)-oxidhydroxid, „AuO(OH)“

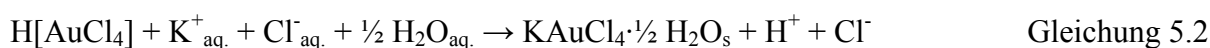
Die Synthese von frisch gefälltem, reaktivem Gold(III)-oxidhydrat erfolgte nach BRAUER [171] ausgehend von Goldfolie (bzw. Goldbarren) und führte über die beiden Zwischenstufen Tetrachlorogold(III)-säure und Kaliumtetrachloroaurat(IV)-hemihydrat zum gewünschten braun-glänzenden, amorphen und säurelöslichen „AuO(OH)“. Bei dieser Verbindung kann es sich, statt der in der Literatur [171] oftmals angegebenen Summenformel Au(OH)<sub>3</sub> auch um ein Gold(III)-oxidhydroxid, AuO(OH) bzw. ein wasserhaltiges Goldoxid Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O handeln. Mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) konnte vor kurzem die Zusammensetzung bestimmt werden [54]. Die Analyse lässt auf eine im Vergleich zu Au(OH)<sub>3</sub> goldreichere Verbindung schließen, etwa „AuO(OH)“.

*Tetrachlorogold(III)-säure.* In einem repräsentativen Experiment zur Darstellung von HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O wurden 1,750g (8,88 mmol) Goldfolie in einer Mischung aus konz. HCl und konz. HNO<sub>3</sub> (3:1 Volumenteile, Königswasser) bei Wasserbadtemperatur vollständig gelöst (siehe Gleichung 5.1). Dabei wurde eine tief-orange Lösung erhalten und das Lösungsmittel anschließend im Wasserstrahlvakuum entfernt. Zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure wurde zweimal mit jeweils 15 ml konzentrierter Salzsäure abgeraucht, die überschüssige Salzsäure durch Absaugen entfernt und die resultierende Schmelze in eine Schale gegossen, wo sie zu einer Kristallmasse erstarrte. Vorhandene Mutterlauge wurde abgegossen und die Kristalle zerdrückt, damit sie im Trockenschrank (100°C) schnell getrocknet werden konnten. Mehrmaliges feines Verreiben der Masse während des Trocknens führte dazu, dass die Probe vollständig von Wasser und HCl befreit werden

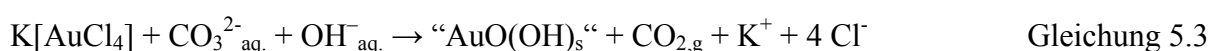
konnte. Da die erhaltenen, hellgelben Kristallnadeln von  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  an der Luft rasch zerfließen, war die Aufnahme eines Beugungsdiffraktogramms nicht möglich.

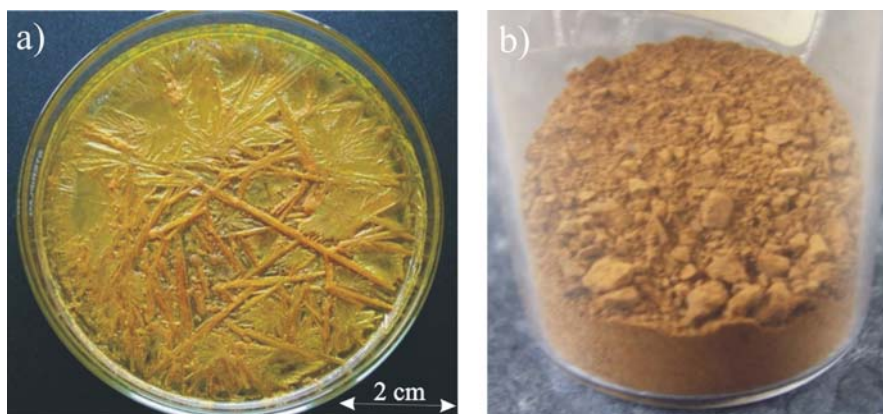


*Kaliumtetrachloroaurat(III)*. Eine salzsaure Lösung von 1,640g (4,823 mmol)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde in einer Petrischale mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 0,359g (4,823 mmol) Kaliumchlorid versetzt (Gleichung 5.2). Die Mischung wurde daraufhin bei gelinder Wärme (50°C) vorsichtig eingedampft, wobei sich aus der zunehmend gesättigten Lösung mehrere Zentimeter lange, hellgelbe, an der Luft beständige Nadeln ausbildeten (siehe Abbildung 5-1a). *IP*-Guinieraufnahmen der verriebenen Kristalle bestätigten die Reinheit des Produkts. Die Ausbeuten an  $\text{KAuCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  beliefen sich bezogen auf die vorgelegte Menge an Gold auf ca. 85%



*Gold(III)-oxidhydroxid*. 1,840g (4,754 mmol)  $\text{KAuCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wurden vollständig in Wasser gelöst und in einem Becherglas mit einem Überschuss von 0,757 g (7,131 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Wasserbadtemperatur etwa eine Stunde lang erhitzt (Gleichung 5.3). Der entstandene, braune Niederschlag wurde abfiltriert und chloridfrei gewaschen, darauf mit warmer verdünnter Schwefelsäure digeriert und schließlich auf einem Glasfiltertiegel sorgfältig mit Wasser behandelt, bis das Filtrat schwefelsäurefrei war. Das erhaltene braune Pulver (Abbildung 5-1b) wurde anschließend im Exsikkator 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Ausweis von Guinieraufnahmen ist das Produkt röntgenamorph. Als eine besonders günstige Eigenschaft von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ im Hinblick auf die Darstellung eines Goldphosphats durch Fällung aus phosphorsaurer Lösung hat sich dessen leichte Löslichkeit in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  unter Bildung einer gelbgrünen Lösung der Tetranitratogold(III)-säure  $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Au}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [54] erwiesen. Der beim vorsichtigen Trocknen der salpetersauren „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “-Lösung erhaltene, gelbgrüne Rückstand wurde röntgenographisch charakterisiert und zeigte ausschließlich Reflexe von  $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Au}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



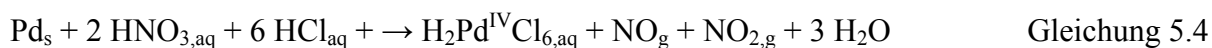


**Abbildung 5-1.** Aus einer salzsauren Lösung abgeschiedene Nadeln von  $\text{KAuCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (a) und röntgenamorphes „ $\text{AuO(OH)}$ “ (b).

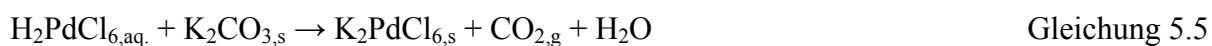
Zur thermogravimetrischen Analyse von „ $\text{AuO(OH)}$ “ wurden 65,3mg des amorphen, braunen Reaktionsprodukts 24 Stunden lang bei  $500^\circ\text{C}$  in einem Goldtiegel getempert. Das anschließend zurückgewogene Temperprodukt (Gold) zeigte einen Massenverlust von 10,1mg. Damit ergibt sich der Gehalt von Gold in der Probe zu 84,50 Gew.%. Der erhaltene Wert stimmt gut mit dem theoretischen Goldgehalt von 85,65 Gew.% in  $\text{AuO(OH)}$  überein und deckt sich mit atomabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen (AAS) an dieser Verbindung [54]. Der Goldgehalt für die Zusammensetzung  $\text{Au(OH)}_3$  beträgt 79,43 Gew.%. Bei allen Ansätzen zur Darstellung von „ $\text{AuO(OH)}$ “ wurden, bezogen auf die eingesetzte Menge an Gold, Ausbeuten zwischen 70 und 74% erzielt. Höhere Ausbeuten wurden unter diesen Präparationsbedingungen nicht erzielt.

### 5.2.2 Palladiummohr

Auf einigen Chargen von käuflich erworbenem Palladium bildeten sich passivierende Oxidschichten aus, so dass die oxidierende Wirkung reiner, konzentrierter Salpetersäure nicht ausreichte, um das inerte Metall darin zu lösen. In Königswasser hingegen löste sich das Pulver beim Erwärmen auf  $150^\circ\text{C}$  unter Bildung einer intensiv roten Lösung der Hexachloropalladium(IV)-Säure (Gleichung 5.4) rasch auf.



Im Folgeschritt wurde die Lösung mit einem Überschuss an festem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt und bis zur Trockene eingengt. Zur Charakterisierung des erhaltenen Feststoffes wurden Guinier-*IP*-Aufnahmen angefertigt, welche die Entstehung von  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  [172] belegten (Gleichung 5.5).

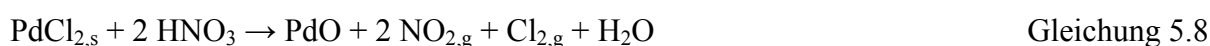




Die anschließende Reduktion von Palladium(IV) zum Metall erfolgte unter Zugabe eines Überschusses an festem Hydrazin-Dihydrochlorid zu einer wässrigen Lösung von  $K_2PdCl_6$ . (Gleichung 5.6). Dabei fiel ein voluminöser schwarzer Feststoff aus und die Lösung entfärbte sich infolgedessen vollständig. Der Feststoff wurde abfiltriert und solange mit demineralisiertem Wasser chloridfrei gewaschen, bis der Nachweis auf Chlorid-Ionen mit einer Silbernitrat-Lösung im Waschwasser negativ verlief. Trocknen dieses Rückstands bei  $200^\circ C$  (48h) lieferte schwarzes, reaktives Palladiummetall, das sich bereits in kalter, halbkonzentrierter Salpetersäure vollständig löste. Auf diese Weise konnten mehrere Chargen (Ansätze von jeweils ca. 5g) des inerten Metalls in reaktives Palladiumpulver überführt und so nasschemische Reaktionen ermöglicht werden.



Ausgehend von reaktivem Palladiumpulver erfolgte mit  $PdCl_2$  [173] und  $PdO$  [174, 175] die nasschemische Darstellung zweier weiterer Edukte. Rotbraunes Palladium(II)-chlorid wurde durch Umsetzung von Palladium mit konzentrierter Salzsäure an Luft und anschließendem Eindampfen der Lösung bis zur Trockenen dargestellt (Gleichung 5.7). Die Darstellung von Palladium(II)-oxid erfolgte über das vollständige Abrauchen des Chlorids im  $PdCl_2$  mit konzentrierter  $HNO_3$  (Gleichung 5.8). Die phasenreine Darstellung stellte sich jedoch infolge von nicht umgesetztem  $PdCl_2$  in einigen Fällen als problematisch heraus. Alternativ gelang die Umsetzung von  $PdO$  ausgehend von  $Pd$ -Pulver und konzentrierter  $HNO_3$  mit anschließendem Eindampfen der salpetersauren  $Pd(NO_3)_2$ -Lösung. Bei allen Synthesen zeigte das mikrokristalline  $PdO$  stark verbreiterte Beugungsreflexe, was auf schlechte Kristallinität schließen lässt.  $PdO$  wurde als Ausgangsstoff bei Versuchen zur Darstellung polynärer Palladium(II)-phosphate in chemischen Transportexperimenten wie auch bei isothermen Temperversuchen eingesetzt. Durch den Zusatz von  $PdCl_2$  in chemischen Transportreaktionen, welches sich bei Temperaturen oberhalb von  $500^\circ C$  thermisch in Palladiummetall und Chlor zersetzt, konnte das Transportmittel Chlor *in situ* dargestellt werden.



### 5.2.3 Platin(II)-oxidhydrat, PtO·3H<sub>2</sub>O

Die Darstellung von frisch gefälltem, reaktivem Platin(II)-oxidhydrat erfolgte nach *Brauer* [171] ausgehend von Platinpulver (bzw. Platinfolie) und führte über die Zwischenstufen Hexachloroplatin(IV)-säure, Kaliumhexachloroplatinat(IV) und Kaliumtetrachloroplatinat(II) zum gewünschten tiefschwarzen, amorphen, wasser- und säureunlöslichen PtO·3H<sub>2</sub>O.

*Hexachloroplatin(IV)-säure.* Setzt man Platinpulver (bzw. Platinfolie) im Wasserstrahlpumpenvakuum bei etwa 150°C in einem Ölbad mit Königswasser um, so färbt sich die Lösung infolge der Anwesenheit von [Pt<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen und Stickoxiden gelb-braun (Gleichung 5.9). Hat sich das gesamte Platin vollständig gelöst, wird die entstandene klare Lösung mehrfach bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und mehrmals mit HCl aufgenommen, damit gebildetes PtCl<sub>4</sub>·NOCl zerstört wird [171]. Erst wenn bei der Wiederaufnahme keine Stickoxide mehr entweichen, wird die Lösung weiterverarbeitet. Die konzentrierte Lösung wird entweder bis zur gewünschten Konzentration eingedampft und dann in eine Abdampfschale gegossen, wo sie zu einer gelben Kristallmasse erstarrt oder direkt für weitere Umsetzungen verwendet.

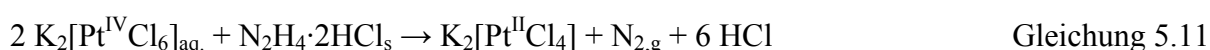


*Kaliumhexachloroplatinat(IV)* [176, 177]. Die salzsaure Lösung von H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O wird mit KCl im Überschuss (auf ein Gewichtsteil Pt mindestens 3 Gewichtsteile KCl) versetzt (Gleichung 5.10) und auf dem Wasserbad langsam zur Trockene eingedampft. Die mit dem gefällten Niederschlag vermengten Salzkrusten werden mit einem Glasspatel zerdrückt und unter Umrühren so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die lockere Salzmasse nicht mehr nach HCl riecht. Der trockene Salzurückstand wird anschließend mit wenig destilliertem Wasser angefeuchtet, mit kaltgesättigter KCl-Lösung aufgenommen und abfiltriert. Das Auswaschen erfolgt zunächst mit KCl-Lösung und schließlich mit Ethanol. Die Mutterlauge sollte nach dem Abfiltrierten farblos sein und bestenfalls Spuren von Platin(IV) enthalten. Ein eleganter Nachweis auf Platin-Ionen in der Lösung erfolgte über die Zugabe einer SnCl<sub>2</sub>-Lösung zu einem Teil der Mutterlauge. Bei Anwesenheit von Platin(IV) in der Lösung, fällt infolge einer Redoxreaktion zwischen Platin(IV) und Zinn(II) elementares, schwarzes Platin aus [171]. Unter Zugabe von heißer Natronlauge konnte aus dem Hexachloroplatinat(IV)- ein Hexahydroxoplatinat(IV)-Komplex der Zusammensetzung Na<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>6</sub>] [178] dargestellt werden. Die aus einer salzsauren Lösung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> abgeschiedenen gelben Kristalle sind in Abbildung 5-2 dargestellt.



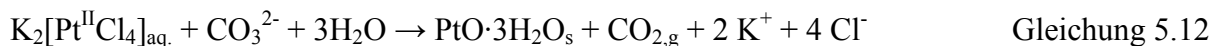
**Abbildung 5-2.** Aus salzsaurer Lösung abgeschiedene Kristalle von  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

*Kaliumtetrachloroplatinat(II)* [179, 180]. Zur Darstellung von  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  suspendiert man  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$  durch lebhaftes Rühren in der 10-fachen Gewichtsmenge Wasser. In kleinen Anteilen wird daraufhin die genaue stöchiometrisch erforderliche Menge  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  [181] hinzu gegeben, während die Temperatur innerhalb von 15 Minuten auf etwa  $50^\circ\text{C}$  erhöht wird. Unter aufschäumender  $\text{N}_2$ -Entwicklung wird alles  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  in dem nach wie vor gut gerührten Ansatz gelöst, wobei sich die Lösung durch das gebildete  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Anion tiefrot färbt (Gleichung 5.11). Nach beendeter Reaktion kocht man die Lösung auf und lässt erkalten. Hat sich bereits braunrotes  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  abgeschieden, wird dieses durch Zugabe von Wasser gelöst. Falls nach der Zugabe von Hydrazin-dihydrochlorid ausreduziertes schwarzes Platin oder nicht reduziertes, gelbes  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$  vorliegt, so wird dieses abfiltriert. Ein Überschuss an  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  reduziert bis zur Bildung von elementarem Platin, ein Unterschuss hinterlässt als Bodenkörper  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ . Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anions ist es angebracht, die erhaltene Lösung entweder unter Schutzgas aufzubewahren oder sie für weitere Umsetzungen direkt zur Reaktion zu bringen.



*Platin(II)-oxidhydrat.* Durch Kochen der wässrigen  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ -Lösung bei Wasserbadtemperatur auf einer Heizplatte mit tropfenweise zugesetzter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung erhält man eine augenblicklich einsetzende schwarze Fällung von  $\text{PtO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Gleichung 5.12). Das entstandene Produkt wird im Glasfildertiegel filtriert, kurz mit verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -

Lösung gewaschen und anschließend im Exsikkator bei 105°C (48h) getrocknet [171]. Nach Ausweis von Guinieraufnahmen handelt es sich bei PtO·3H<sub>2</sub>O um ein röntgenamorphes Oxid.



Aufgrund der bereits erwähnten Schwerlöslichkeit von PtO·3H<sub>2</sub>O in Säuren, musste auf nasschemische Methoden zur Darstellung von Platin(II)-phosphaten aus phosphorsaurer Lösung verzichtet werden. Stattdessen kam das PtO·3H<sub>2</sub>O in chemischen Transportexperimenten sowie isothermen Temperversuchen zum Einsatz. Da in der Literatur [171] keine konkreten Angaben zum Wassergehalt des Produktes vorliegen (PtO·xH<sub>2</sub>O, x ≈ 2), wurde zum Zwecke gezielter Einwaagen dessen Zusammensetzung mittels thermischer Analyse ermittelt. Der gravimetrisch bestimmte Platiningehalt beträgt 72,2 Gew.% und deckt sich mit dem theoretisch ermittelten Wert von 73,57 Gew.% für die Zusammensetzung PtO·3H<sub>2</sub>O.

#### 5.2.4 Platin(II)-chlorid, PtCl<sub>2</sub>

Neben PdCl<sub>2</sub> wurde PtCl<sub>2</sub> [182] sowohl als Mineralisator bei isothermen Temperexperimenten wie auch zur *in situ* Darstellung von Chlorgas als Transportmittel bei chemischen Transportreaktionen eingesetzt. Die Darstellung von PtCl<sub>2</sub> kann auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen kann PtCl<sub>2</sub> durch schonendes Eindampfen einer salzsauren Lösung von H<sub>2</sub>[Pt<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>] erhalten werden. H<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] ist nur in Lösung beständig und lässt sich durch Reduktion von H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O (s. Abschnitt 5.2.3) mit der äquivalenten Menge N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·2HCl darstellen (Gleichung 5.13). Dabei wird das Hydrazin-Hydrochlorid in jeweils kleinen Portionen zu der wässrigen Lösung der Hexachloroplatin(IV)-säure hinzugegeben, wobei N<sub>2</sub> unter Aufbrausen der Lösung freigesetzt wird. Nachdem die gesamte Einwaage an N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·2HCl zugegeben wurde, wird auf dem Wasserbad noch so lange erwärmt, bis die Glasentwicklung beendet ist. Eventuell müssen kleine Mengen an abgeschiedenem schwarzem Platin abfiltriert werden [171].



Der durch Eindampfen der Lösung von H<sub>2</sub>[Pt<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>] erhaltene Feststoff wird 12 Stunden bei 110°C getrocknet, dann fein zerrieben und zur Vertreibung der Salzsäure nochmals vier Stunden lang bei 150°C getrocknet. Schließlich wird das Produkt mehrfach mit heissem

Wasser behandelt, um Reste von  $\text{H}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  auszuwaschen. Das abschließende Trocknen erfolgt bei  $110^\circ\text{C}$  (2h) [171].

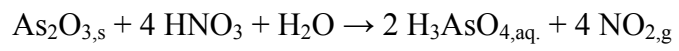
Die zweite Möglichkeit zur Darstellung von  $\text{PtCl}_2$  erfolgt über die thermische Zersetzung der Hexachloroplatin(IV)-säure  $\text{H}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei  $150^\circ\text{C}$ . Sobald kein Wasserdampf mehr entweicht, wird der Trockenrückstand im Verlauf von zwei Stunden auf bis zu  $300^\circ\text{C}$  erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen auf  $150^\circ\text{C}$  wird das Produkt rasch in einer Reibschale zerrieben und erneut 30 Minuten lang auf  $280^\circ\text{C}$  erhitzt. Das dabei erhaltene  $\text{PtCl}_4$  [183] wird noch heiss in ein dicht verschließbares Aufbewahrungsgefäß abgefüllt oder für eine direkte Umsetzung zu  $\text{PtCl}_2$  im Luftstrom auf  $360^\circ\text{C}$  erhitzt und 48 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten [171]. Man pulverisiert den Rückstand und erhitzt ihn erneut im Luftstrom (96 h) konstant auf  $380^\circ\text{C}$ . Das erhaltene, in Wasser unlösliche braungrünstichige  $\text{PtCl}_2$  ist phasenrein und kristallisiert in einer trigonal-rhomboedrischen  $\beta$ -Modifikation [182].

### 5.2.5 Arsensäure, $\text{H}_3\text{AsO}_4$

Zur Darstellung von Arsensäure wurden in einem Schliffkolben 10g Arsen(III)-oxid mit 20 ml konz.  $\text{HNO}_3$ , die man aus einem Tropftrichter langsam zutropfen ließ, im Wasserstrahlvakuum bei Wasserbadtemperatur erhitzt (Gleichung 5.14). Wichtig dabei war die Zugabe von etwa 5 bis 10 ml Wasser, da ansonsten die Oxidation von  $\text{As}_2\text{O}_3$  [184, 185] sehr langwierig (über 24h) und unvollständig ist. Die bei der Reaktion entstandenen Stickoxide wurden zur Disproportionierung in Wasser geleitet. Nach beendeter Bildung der Stickoxide filtrierte man von (geringen Mengen) nicht umgesetztem  $\text{As}_2\text{O}_3$  ab und dampfte die Lösung bis zur Trockene ein. Der weißgelbe Rückstand wurde mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen, gegebenenfalls durch eine Glasfritte filtriert und die Lösung wiederum eingengt, bis ein in der Flüssigkeit befindliches Thermometer  $130^\circ$  anzeigte [171]. Die Arsensäure-Lösung, welche im kalten Zustand Honigkonsistenz besaß, wurde zum Auskristallisieren im Eisschrank aufbewahrt. Eine Kristallisation zu  $\text{H}_3\text{AsO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  [186] wurde dabei jedoch nicht beobachtet.

Neben Fällungsreaktionen aus arsensaurer Lösung wurden in dieser Arbeit zur Darstellung von Arsenaten auch Festkörperreaktionen ausgehend von Arsen(V)-oxid durchgeführt. Dazu wurde die  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Lösung zunächst bei  $100^\circ\text{C}$  (48h) erwärmt. Nach Ausweis von Pulverdiffraktogrammen bildete sich bei dieser Temperatur ein Phasengemenge, welches sich neben dem Arsensäure-Hydrat hauptsächlich aus der Triarsensäure  $\text{H}_5\text{As}^{\text{V}}_3\text{O}_{10}$  [187]

zusammensetzte. Fortgesetztes isothermes Tempern des Gemisches bei 250°C an Luft lieferte einphasiges (Guinieraufnahmen), weißes As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [188].



Gleichung 5.14

## 6 Gold(III)-phosphat $\text{AuPO}_4$ und Gold(III)-arsenat $\text{AuAsO}_4$

### 6.1 Einleitung

Mit  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  wurde in dieser Arbeit das erste Phosphat und Arsenat des Golds erhalten. Die beiden Verbindungen zeigen Isotypie zum *M*-Typ von  $\text{PdSO}_4$  [34]. Von besonderem Interesse waren die Experimente zur Darstellung beider Verbindungen hinsichtlich des Aufbaus von Netzwerkstrukturen bestehend aus einer für Gold(III) typischen, quadratisch-planaren Koordination mit  $[\text{XO}_4]$ -Tetraedern ( $X = \text{P}, \text{As}$ ). Vierfachkoordination von Metallkationen durch Phosphat oder Arsenat ist bislang nur in den seit langem bekannten Strukturen von  $\text{BPO}_4$  [189, 190, 191],  $\text{AlPO}_4$  [192, 193, 194, 195, 196, 197, 198],  $\text{FePO}_4$  [199, 200, 201],  $\text{AlAsO}_4$  [202, 203],  $\text{GaAsO}_4$  [204, 205] sowie  $\text{FeAsO}_4$  [206, 207] mit ausschließlich tetraedrischen Baueinheiten bekannt.  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  weisen somit ein neues Bauprinzip auf. Darüber hinaus sollten nasschemische, templatgesteuerte Experimente zu modifizierten, zeolithanalogen Strukturen von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  führen, wie sie bereits in den oben aufgeführten Phosphaten und Arsenaten der dreiwertigen Metalle beobachtet werden. Eine besondere Herausforderung an die experimentellen Bedingungen stellte die thermische Labilität von Gold(III)-oxoverbindungen dar, weshalb klassische Hochtemperatursynthesen keine Anwendung fanden und ein Zugang zu diesen Verbindungen nur über Fällungsreaktionen aus phosphor- bzw. arsensaurem Lösung bei milden Temperaturen möglich war. Da unter diesen Bedingungen  $\text{AuPO}_4$  wie auch  $\text{AuAsO}_4$  nur als mikrokristalline Pulver zugänglich waren, erfolgte die Verfeinerung von deren Kristallstrukturen aus Röntgen- und Neutronenpulverdaten.

### 6.2 Darstellung von $\text{AuPO}_4$ und $\text{AuAsO}_4$

Als Ausgangsstoff für die Darstellung von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  wurde amorphes, reaktives, frisch hergestelltes Gold(III)-oxidhydroxid „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ [171] eingesetzt. Details zu dessen Synthese sowie dessen gravimetrisch bestimmtem Goldgehalt wurden in Abschnitt 5.2.1 beschrieben.

**Gold(III)-orthophosphat** wurde durch Reaktion von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ mit konzentrierter Phosphorsäure in einem Teflonbecher bei  $150^\circ\text{C}$  (30 Minuten) erhalten. Dabei konnte sowohl eine äquivalente Menge an konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wie auch ein Überschuss eingesetzt werden. Die Zugabe eines Überschusses an Phosphorsäure zu „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ führte stets zu

einphasigem, mikrokristallinem  $\text{AuPO}_4$  (Abbildung 6-1a). Röntgenographische Untersuchungen am erhaltenen mikrokristallinen Festkörper gaben keine Hinweise auf die Bildung eines weiteren Goldphosphats.

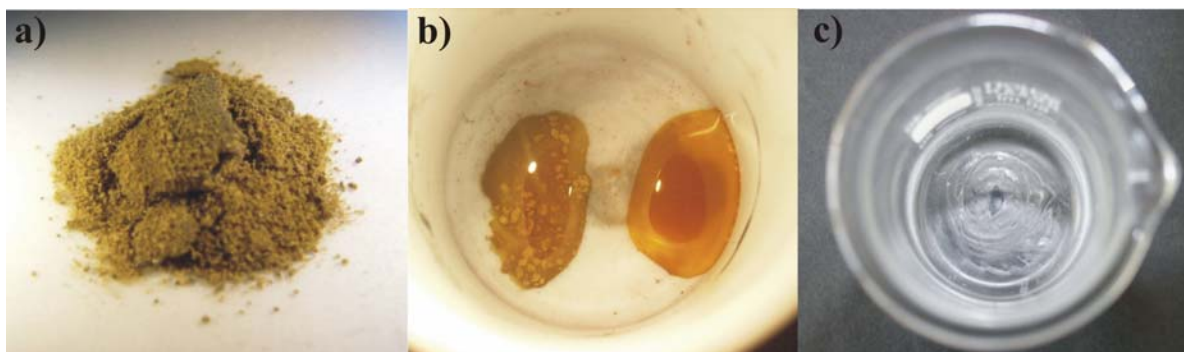
Der Reaktionsmechanismus zur Bildung von  $\text{AuPO}_4$  ist ungeklärt. Es wird jedoch angenommen, dass die konzentrierte Phosphorsäure zunächst das „ $\text{AuO(OH)}$ “ unter Bildung eines intensiv gelben „Phosphatoaurat“-Komplexes löst, aus dem sich mit fortschreitender Reaktionsdauer bei  $150^\circ\text{C}$  nach und nach  $\text{AuPO}_4$  abscheidet (siehe Abbildung 6-1b). Die Lösung lässt sich bei Raumtemperatur an Luft unbegrenzt lagern. Nach der Fällung von  $\text{AuPO}_4$  aus der konzentriert phosphorsauren Lösung wurde das blass-gelbe Pulver mit Wasser gewaschen, mit Aceton nachbehandelt und anschließend bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank etwa zwei Stunden lang aufbewahrt. Das Trocknen des Niederschlags hatte aufgrund der Bildung von kolloidalem Gold als Verunreinigung häufig einen Farbwechsel von blass-gelb nach purpurfarben zufolge. Die Ausbeuten an  $\text{AuPO}_4$  ausgehend von Gold-Folie beliefen sich hauptsächlich aufgrund von Verlusten bei der Aufarbeitung des ausgefallenen  $\text{AuPO}_4$  bei allen durchgeführten Experimenten auf etwa 80%.

$\text{AuPO}_4$ , welches frei von Verunreinigungen durch elementares Gold ist, lässt sich durch Auflösen von „ $\text{AuO(OH)}$ “ in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  bei  $150^\circ\text{C}$  (blass grügelbe Lösung) unter Zusatz stöchiometrischer Mengen an  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und anschließendem Einengen der Lösung bis zur Trockenen (bei  $150^\circ\text{C}$ ) darstellen. Im Gegensatz dazu - und somit weniger geeignet für die Darstellung von Goldphosphat - führten Festkörperreaktionen ausgehend von „ $\text{AuO(OH)}$ “ und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  selbst bei Temperaturen um  $180^\circ\text{C}$  (5h) zu signifikanten Mengen an elementarem Gold neben  $\text{AuPO}_4$ . Noch schlechtere Ausbeuten wurden bei der Verwendung der Ammoniumphosphate  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  anstelle von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  als Phosphatquelle erzielt. Offenbar ist der beim Temperprozess freigesetzte Ammoniak in der Lage, Gold(III) quantitativ zum Metall zu reduzieren. Experimente zur Kristallisation von  $\text{AuPO}_4$  unter milden solvothermalen Bedingungen ( $150^\circ\text{C}$ , 7d, Aufheizrate  $5^\circ/\text{h}$ , Abkühlrate  $1^\circ/\text{h}$ ) unter Zusatz von „ $\text{AuO(OH)}$ “ und unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,1mol/l, 1mol/l, 14,8mol/l) (experimentelle Bedingungen s. Kap. 3.7) führten zur ausschließlichen Bildung von elementarem Gold. Untersuchungen zur thermischen Stabilität von  $\text{AuPO}_4$  durch isotherme Temperversuche an verschiedenen Proben bei variablen Temperaturen (24h) zeigten eine einsetzende thermische Zersetzung in  $\text{Au}_s$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10,g}$  und  $\text{O}_{2,g}$  bei  $400^\circ\text{C}$ .

Experimente  $\text{AuPO}_4$  in Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder Basen ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , Triethylamin) in Lösung zu bringen schlugen fehl. Orientierende Darstellungs-versuche von



$\text{AuPO}_4$  unter Verwendung von konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Phosphatquelle, die in Borosilikat-Bechergläsern ausgetragen wurden, lieferten neben  $\text{AuPO}_4$  signifikante Mengen an  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  [24] und  $\text{BPO}_4$  [189]. Den Angriff eines solchen Becherglases durch konzentrierte Phosphorsäure zeigt Abbildung 6-1c. Details zu Darstellung und thermogravimetrischen Untersuchungen an  $\text{AuPO}_4$  siehe [35].



**Abbildung 6-1.** Mikrokristallines  $\text{AuPO}_4$  (a), Reaktionsverlauf bei der Bildung von  $\text{AuPO}_4$  in einem Teflonbecher (b), Angriff eines Borosilikat-Becherglases durch konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (c).

Die Darstellung von **Gold(III)-arsenat**, welche jener von  $\text{AuPO}_4$  ähnelt, gelingt durch Umsetzung von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ mit konzentrierter Arsensäure in einem Teflonbecher bei  $150^\circ\text{C}$  (30 Minuten). Die Darstellung von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  wurde in Abschnitt 5.2.4 beschrieben. Pulverförmiges, mikrokristallines, grünlich-gelbes  $\text{AuAsO}_4$  wurde nach seiner Fällung aus einer arsensauren Lösung mit Wasser und Aceton behandelt und anschließend bei  $100^\circ\text{C}$  eine Stunde lang getrocknet. Längeres Tempern oder Temperaturen oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  führten stets zu einem thermischen Zerfall von  $\text{AuAsO}_4$  in  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Identifizierung durch Guinier-Diffraktogramme), elementares Gold und Sauerstoff. Wie bereits für  $\text{AuPO}_4$  beobachtet wurde, führte ein kurzzeitiges Aufbewahren der Probe bei Temperaturen von  $100^\circ\text{C}$  an Luft zu einem Farbwechsel von grünlich nach purpurfarben. Im Unterschied zu den Festkörpersynthesen und solvothermalen Darstellungsmethoden von  $\text{AuPO}_4$ , konnten bei analogen Experimenten zur Synthese von  $\text{AuAsO}_4$  ausgehend von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ und  $\text{As}_2\text{O}_5$  [188] keine Umsetzungen beobachtet werden. Schwierigkeiten bereitete ein Überschuss an konzentrierter Arsensäure, der infolge von Kondensationsreaktionen stets zu Kontaminationen des Produkts mit gelbem, festem  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  [187] führte. Die Ausbeuten an  $\text{AuAsO}_4$  belaufen sich in Abhängigkeit vom Grad der Verunreinigung durch  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  und der damit einhergehenden, zusätzlichen Aufreinigungsschritte auf 65% bis 75%. Wie  $\text{AuPO}_4$  ist auch  $\text{AuAsO}_4$  in den oben aufgeführten Säuren und Basen unlöslich.

Über energiedispersive Mikroanalyse (EDX, Details siehe Kapitel 4.1.6) ließen sich die prozentualen Atomverhältnisse für die in den Proben  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  enthaltenen

Nichtsauerstoff-Atome bestimmen. Die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Zusammensetzungen.

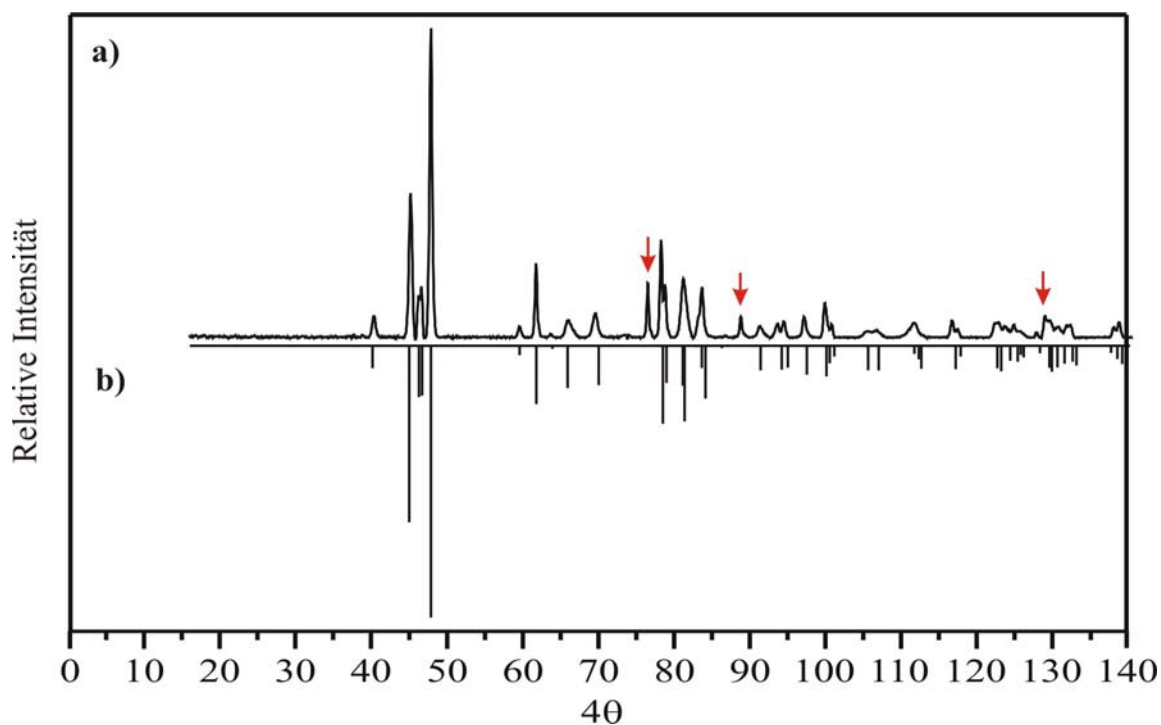
**Tabelle 6-1.** EDX-Untersuchungen an mikrokristallinen Pulvern von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$ .

Probe	Gold / at. %	Phosphor / Arsen / at. %
$\text{AuPO}_4$		
Probe 1	18,21	15,69
Probe 2	17,05	14,97
Probe 3	18,38	15,31
Mittelwert	17,88	15,32
Theorie	16,67	16,67
$\text{AuAsO}_4$		
Probe 1	18,56	15,09
Probe 2	18,78	14,84
Probe 3	18,03	16,36
Mittelwert	18,46	15,43
Theorie	16,67	16,67

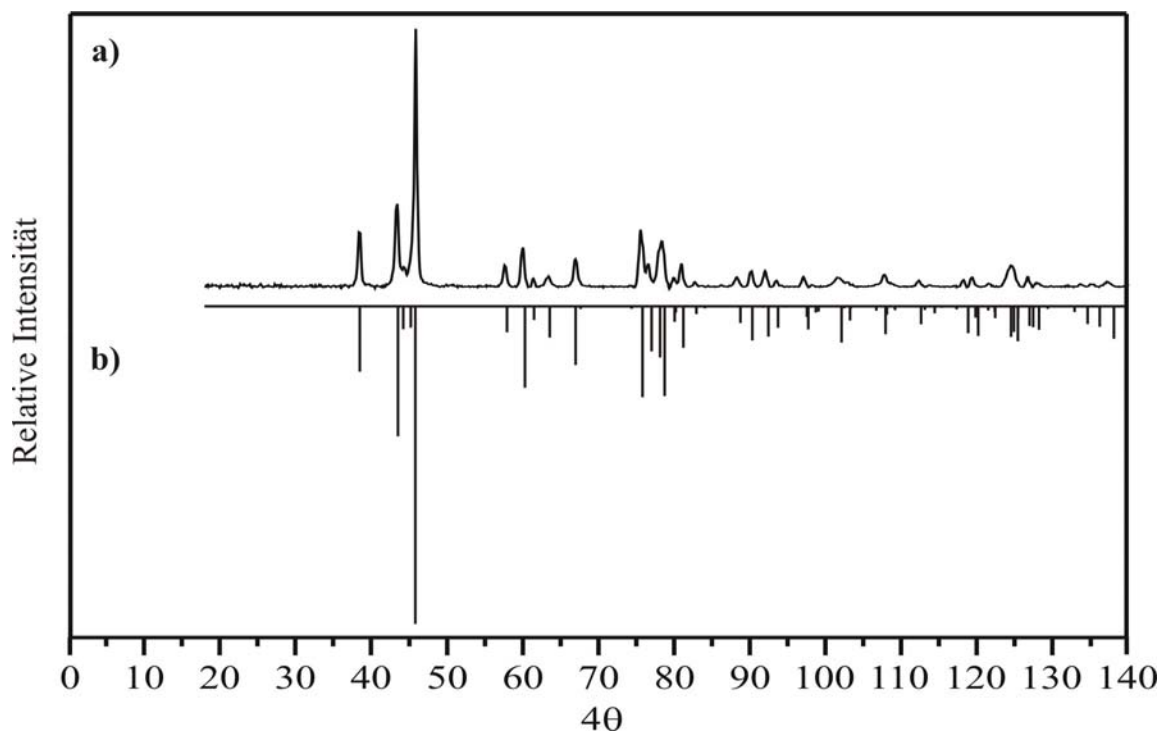
### 6.3 Röntgenographische Untersuchungen

Als Grundlage für die Indizierung der Reflexe von  $\text{AuPO}_4$  bzw.  $\text{AuAsO}_4$  dienten die in Abbildung 6-2a bzw. 6-3a aus *IP*-Guinier-Aufnahmen angefertigten Beugungsdiagramme. Für die Bestimmung der Gitterkonstanten wurden zunächst die Reflexlagen der jeweiligen Substanz wie auch jene von  $\alpha\text{-SiO}_2$  im Computerprogramm ORIGIN [95] visuell ausgelesen. Anhand der genau bekannten Reflexlagen von  $\alpha\text{-SiO}_2$  erfolgte eine Korrektur der Reflexlagen von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  (Programm SOS1 [98]). Anschließend wurden 10 Reflexen anhand bekannter Lage- und Gitterparameter der isotypen Verbindung *M*- $\text{PdSO}_4$  [34] (*hkl*)-Werte zugeordnet. Anhand dieser Zuordnung konnten mit SOS2 [98] vorläufige Gitterkonstanten bestimmt werden. Durch Indizierung weiterer Reflexe wurden die Gitterkonstanten von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  schließlich zufriedenstellend verfeinert. Für  $\text{AuPO}_4$  [ $\text{AuAsO}_4$ ] wurden 26 [25] Reflexe im Bereich  $39,73^\circ \leq 4\theta \leq 137,46^\circ$  [ $38,61^\circ \leq 4\theta \leq 144,72^\circ$ ] indiziert (siehe Tabelle 6-2 und 6-3), wodurch sich folgende Gitterkonstanten ergaben:  $a = 7,7915(8)$  [8,0488(8)]Å,  $b = 5,4583(5)$  [5,6138(9)]Å,  $c = 7,7254(6)$  [7,8753(9)]Å,  $\beta = 97,005(9)$  [95,89(1)]°. Insgesamt zeigen beide Guinier-Diffraktogramme eine sehr gute Übereinstimmung mit deren Simulationen, welche mithilfe des Programms LAZY PULVERIX [97] unter Verwendung der verfeinerten Gitterkonstanten auf Basis der

zu  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) isotypen Verbindung  $M\text{-PdSO}_4$  [34] erstellt wurden (Abbildung 6-2b und 6-3b).



**Abbildung 6-2.** Guinier-Aufnahme von  $\text{AuPO}_4$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 6-3 (b). Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe von elementarem Gold in der Probe (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung 6-3.** Guinier-Aufnahme von  $\text{AuAsO}_4$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 6-3 (b) (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).

**Tabelle 6-2.** AuPO<sub>4</sub>. Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 6-2) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{\text{obs}}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{\text{calc}}</math> / Å</b>
1	1	0	39,785	39,728	0,08	82	69	4,4657
1	1	-1	44,654	44,610	0,07	649	556	3,9822
2	0	0	45,961	45,923	0,06	189	194	3,8698
0	0	2	46,360	46,354	0,01	183	188	3,8343
1	1	1	47,512	47,537	0,04	1000	1000	3,7403
1	1	-2	59,230	59,199	0,07	35	37	3,0154
2	0	-2	61,494	61,452	0,09	214	220	2,9073
0	2	0	65,573	65,557	0,04	156	66	2,7298
3	1	-1	78,196	78,227	0,09	287	303	2,3010
1	1	-3	78,691	78,737	0,13	137	130	2,2867
0	2	2	81,077	81,067	0,03	278	236	2,2236
1	1	3	83,845	83,858	0,04	194	160	2,1528
4	0	0	93,914	93,936	0,07	88	63	1,9329
0	0	4	94,767	94,775	0,03	80	61	1,9167
3	1	-3	99,833	99,852	0,06	113	111	1,8251
2	0	-4	100,896	100,871	0,09	39	42	1,8079
1	3	1	106,738	106,744	0,02	90	27	1,7151
0	2	4	117,633	117,657	0,09	39	13	1,5684
2	2	-4	122,959	122,976	0,06	94	50	1,5068
5	1	-1	124,141	124,163	0,08	55	33	1,4938
1	1	-5	125,201	125,211	0,04	58	19	1,4825
4	0	-4	128,081	128,044	0,14	28	21	1,4531
1	1	5	131,417	131,424	0,03	66	38	1,4197
4	2	2	132,410	132,392	0,07	59	35	1,4105
2	2	4	132,923	132,891	0,13	72	31	1,4059
0	4	0	137,458	137,457	0,00	26	14	1,3646

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Alle Reflexe im untersuchten Winkelbereich mit  $I_{\text{calc}} > 5$  wurden beobachtet.

**Tabelle 6-3.** AuAsO<sub>4</sub>. Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 6-3) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{\text{obs}}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{\text{calc}}</math> / Å</b>
1	1	0	38,587	38,610	0,03	206	211	4,5938
1	1	-1	43,630	43,681	0,08	409	321	4,0659
2	0	0	44,374	44,439	0,11	72	78	3,9974
1	1	1	45,968	45,967	0,00	1000	1000	3,8662
1	1	-2	58,083	58,140	0,12	82	84	3,0691
2	0	-2	60,426	60,427	0,00	256	154	2,9555
1	1	2	61,654	61,696	0,09	43	33	2,8961
0	2	0	63,708	63,724	0,04	98	39	2,8062
2	0	2	67,172	67,101	0,17	185	108	2,6688
3	1	-1	75,988	75,986	0,00	286	223	2,3663
1	1	-3	77,208	77,256	0,13	142	91	2,3289
2	2	0	78,327	78,276	0,14	161	178	2,2997
3	1	1	80,231	80,215	0,05	49	36	2,2463
1	1	3	81,398	81,405	0,02	131	90	2,2148
4	0	0	90,532	90,544	0,04	108	61	2,0013
2	2	2	93,929	93,936	0,02	68	24	1,9329
3	1	-3	97,901	97,917	0,06	73	39	1,8589
1	3	1	103,455	103,421	0,12	45	19	1,7662
3	1	3	108,149	108,165	0,06	88	46	1,6942
4	2	-2	119,075	119,108	0,12	85	35	1,5510
5	1	-1	120,640	120,540	0,00	36	17	1,5343
1	1	-5	122,646	122,663	0,07	37	13	1,5102
5	1	1	125,124	125,127	0,01	81	98	1,4834
1	3	3	125,621	125,628	0,03	110	38	1,4781
6	0	-2	144,736	144,717	0,08	34	17	1,3048

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Alle Reflexe im untersuchten Winkelbereich mit  $I_{\text{calc}} > 5$  wurden beobachtet.

## 6.4 Rietveld-Verfeinerung

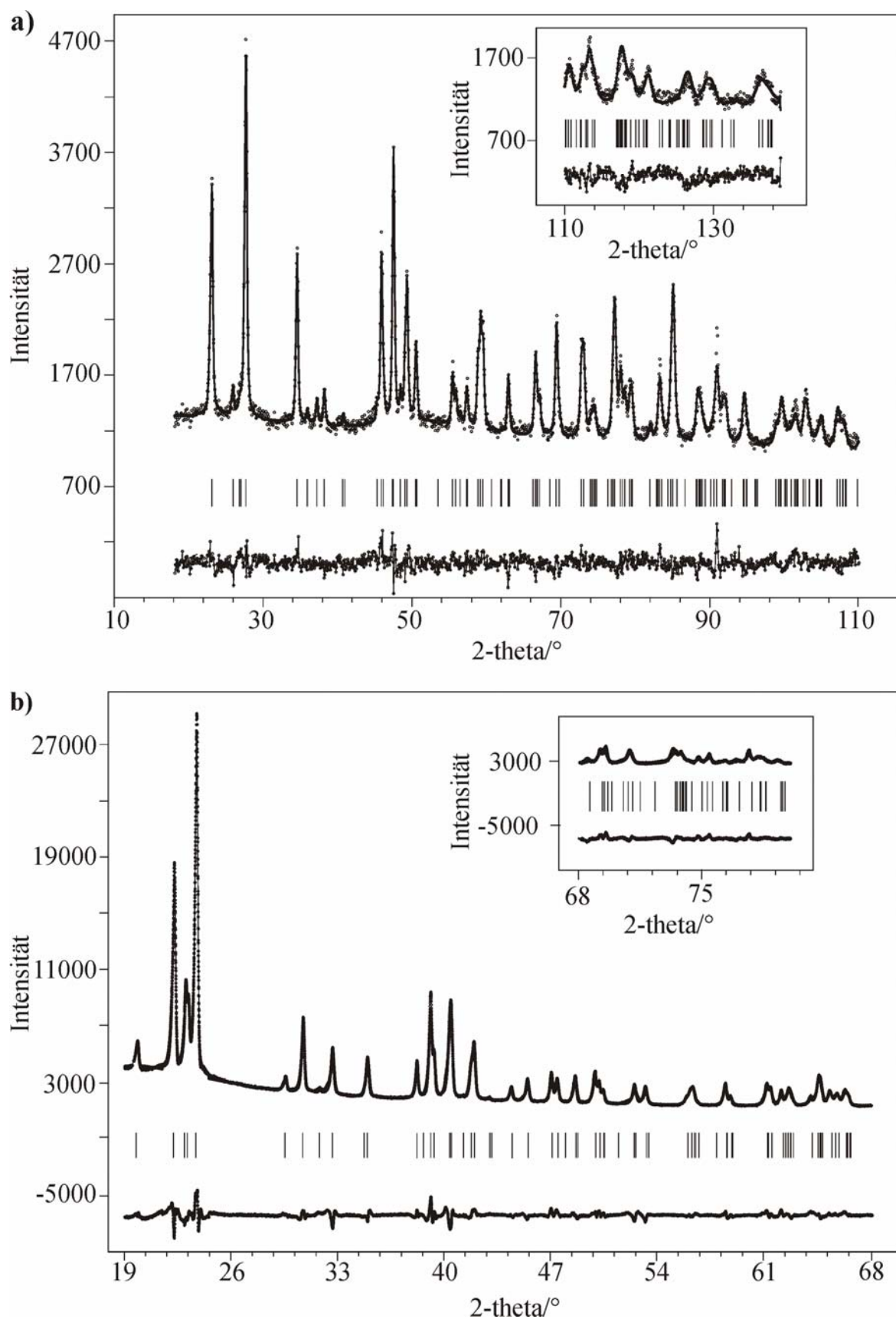
Mit der Darstellung von mikrokristallinem  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  wurden Experimente zur Kristallisation beider Verbindungen durchgeführt. Bedingt durch die thermische Labilität von Gold(III)-oxoverbindungen konnte eine Kristallisation über klassische Festkörperreaktionen (z.B. chemischer Transport) ausgeschlossen werden. Experimente unter milden, solvothermalen Reaktionsbedingungen (siehe Abschnitt 6.2) schlugen ebenso fehl wie Versuche zur kristallinen Abscheidung von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  aus ihren „Phosphato-“ bzw. „Arsenatoaurat“-Komplexen bei Temperaturen zwischen  $20^\circ$  und  $50^\circ\text{C}$ . Somit musste eine Kristallstrukturverfeinerung an beiden Proben über Pulvermethoden erfolgen. Dazu wurden unabhängig voneinander an beiden mikrokristallinen Proben sowohl Röntgenbeugungs- als auch Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Aus den daraus erhaltenen Datensätzen sollte die Kristallstruktur von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) über die Rietveld-Methode (siehe Abschnitt 4.2.2) verfeinert werden.

Gerätespezifische Details zur Messung der Neutronenpulverdiffraktogramme am Fine Resolution Powder Diffractometer (FIREPOD) wurden bereits in Abschnitt 4.2.1 aufgeführt. Für die Messung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurden die Proben in dünnwandige Glaskapillaren eingefüllt. Die Datensammlung erfolgte an einem Pulverdiffraktometer STADI P2 (Fa. STOE,  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ , Debye-Scherrer Geometrie, Messbereich  $3,0^\circ \leq 2\theta \leq 100,30^\circ$ , Schrittweite  $0,005^\circ$ ,  $T = 293\text{K}$ , Germanium(111)-Monochromator).  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] diente bei den Röntgen- und Neutronenpulvermessungen als Referenz für die Überprüfung der instrumentellen Parameter, die während der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  erhalten wurden. Die Rietveld-Verfeinerung aus Neutronen- und Röntgenpulverdaten an diesen drei Verbindungen wurde mit dem Programm Fullprof [101] im Programmpaket WinPLOTR [101] ausgeführt. Als Startparameter dienten dabei neben den Lageparametern und der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  der zu  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) isotypen Verbindung  $M\text{-PdSO}_4$  [34] auch die in Abschnitt 6.3 verfeinerten Gitterkonstanten von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$ . Entscheidend für eine stabile Verfeinerung aus (sowohl für Neutronen- als auch für Röntgenpulverdaten) war die schrittweise Erhöhung der zu verfeinernden Parameter. Zu Beginn der Verfeinerung von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) wurden Atom-, Global- (Nullpunktverschiebung, Untergrundparameter), Profil- (Halbwertsparameter sowie verschiedene, gerätespezifische Formparameter) und Gitterparameter festgehalten und nur der Skalenfaktor frei verfeinert. Diese Vorgehensweise wurde für beide Messverfahren angewendet. Während der Skalenfaktor bei den

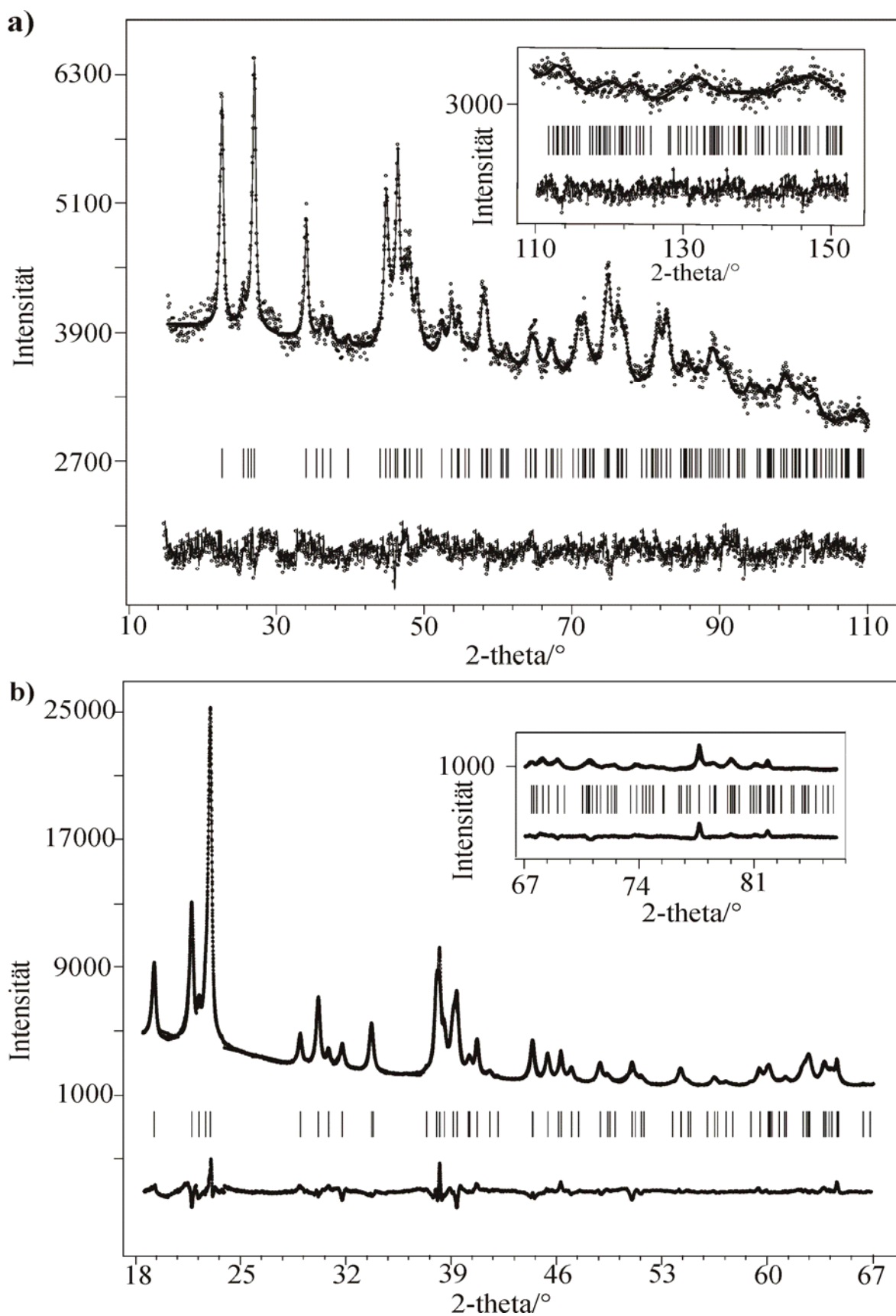
Verfeinerungen aus Neutronenpulverdaten für  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  die Werte  $S = 1,22$  bzw.  $S = 1,44$  annahm, ergaben sich aus Röntgenpulverdaten Werte von  $S = 3 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $S = 7 \cdot 10^{-4}$  (siehe Tabelle 6-4). In den folgenden Schritten wurden gemeinsam mit dem Skalenfaktor auch die Halbwertsparameter  $u$ ,  $v$ ,  $w$  und der Nullpunkt verfeinert. Für beide Arten der Datensammlung wurden für  $\text{AuXO}_4$  dieselben Halbwertsparameter als Startwerte benutzt ( $u = 0,6$ ,  $v = -0,1$ ,  $w = 0,1$ ). Im Verlauf der Verfeinerungen (aus Neutronen- und Röntgendaten) änderten sich für  $\text{AuPO}_4$  die Halbwertsparameter nicht mehr signifikant von ihrem ursprünglichen Wert. Im Gegensatz dazu wurden aus der Neutronenpulververfeinerung von  $\text{AuAsO}_4$  deutlich höhere  $u$ ,  $v$ ,  $w$  -Werte beobachtet (siehe Tabelle 6-4). Für eine stabile Verfeinerung von  $\text{AuAsO}_4$  aus Röntgenpulverdaten musste der Halbwertsparameter  $v$  festgehalten werden ( $v = -0,1$ ), da sich ansonsten chemisch und physikalisch nicht sinnvolle Werte ergaben. Im weiteren Verlauf wurde aus Neutronen- und Röntgendaten für  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) neben zehn manuell ausgewählten Untergrundpunkten, die über eine lineare Interpolation verfeinert wurden, auch der Profilformparameter  $\eta$  verfeinert. Dieser nimmt mit  $0,67 \leq \eta \leq 0,8$  Werte an, die typischerweise bei Rietveld-Verfeinerungen beobachtet werden. Die Verfeinerung des Profilformparameters aus Neutronendaten in  $\text{AuAsO}_4$  zeigte mit  $\eta = 1,2$  jedoch eine geringfügige Abweichung. In einem anschließenden Schritt wurden neben allen bislang verfeinerten Parametern zusätzlich auch die Gitterkonstanten sowie die Atomlagen verfeinert. Schließlich erfolgte für  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  die Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter  $B_{iso}$ . Während aus Röntgenpulverdaten  $B_{iso}$  für alle Atome in  $\text{AuPO}_4$  bzw.  $\text{AuAsO}_4$  zu einem gemeinsamen Wert verfeinert wurde ( $B_{iso} = 0,53 \text{ \AA}^2$  bzw.  $B_{iso} = 1,20 \text{ \AA}^2$ , siehe Tabelle 6-5), musste der aus Neutronenpulverdaten erhaltene isotrope Auslenkungsparameter im Phosphat und im Arsenat festgehalten werden ( $B_{iso} = 0,25 \text{ \AA}^2$ , Tabelle 6-5). Hielt man  $B_{iso}$  nicht fest, so führte dies zu instabilen Verfeinerungen mit physikalisch sinnlosen Halbwertsparametern  $u, v, w$ . Aufgrund der unvermeidlichen Bildung von elementarem Gold bei der Probenpräparation in  $\text{AuAsO}_4$  (vgl. Abbildung 6-2) musste ein so genanntes „*multiphase-refinement*“ durchgeführt werden. Die Verfeinerung von nur einer Phase in  $\text{AuAsO}_4$  und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] (notwendiges multiphase-refinement aufgrund von Verunreinigungen durch  $\text{PdO}$ ) resultierte in einer signifikanten Verschlechterung der Restwerte beider Verbindungen. Die Vorgehensweise bei der Verfeinerung von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit bekannter Kristallstruktur entsprach jener für  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  beschriebenen. Aus Neutronenpulverdaten (Röntgenpulverdaten) ergaben sich für  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nach der Rietveld-Verfeinerung folgende Parameter: Skalenfaktor  $S = 1,15$  (0,001), Profilformparameter  $\eta = 0,75$  (0,62), Halbwertsparameter  $u = 0,60$  (0,47),  $v = -0,09$  (-0,1),  $w = 0,15$  (0,06, s. Tab. 6-

7). Aus Röntgendaten konnten zwar alle drei Halbwertsparameter zufrieden stellend verfeinert werden, jedoch zeigten die erhaltenen interatomaren Abstände und Winkel in  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  teilweise große Abweichungen von Einkristall- sowie Neutronenpulverdaten (Tabelle 6-10). Während die isotropen Auslenkungsparameter  $B_{iso}$  aller Atome in  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) aus Röntgenpulverdaten verfeinert werden konnten, mussten diese in  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei der Verfeinerung aus Neutronen- und Röntgenpulverdaten festgehalten ( $B_{iso} = 0,8\text{\AA}^2$ ) werden (Tabelle 6-9). Abbildungen 6-4 und 6-5 zeigen die Neutronen- und Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$ . Details zu den Strukturverfeinerungen von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Die abschließend erhaltenen Lage- und thermischen Auslenkungsparameter von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) gibt Tabelle 6-5 wieder, interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 6-6 aufgelistet. Abbildung 6-6 zeigt das Neutronen- und Röntgenpulverdiffraktogramm der Referenzsubstanz  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Tabelle 6-7 gibt eine Übersicht zur Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Eine Gegenüberstellung der aus Neutronen- und Röntgendaten resultierenden Gitterkonstanten, der isotropen Auslenkungsparameter und Ortskoordinaten sowie der interatomaren Abstände und Winkel von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit jenen aus Einkristalldaten ergibt sich aus den Tabellen 6-8 bis 6-10.





**Abbildung 6-4.** AuPO<sub>4</sub>. Neutronenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche  $0^\circ$ - $18,0^\circ$ ,  $139,0^\circ$ - $160,0^\circ$ ) (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche  $3,0$ - $19,0^\circ$ ,  $80,0$ - $100,0^\circ$ ) (b); beobachtetes Profil (punktiert), berechnetes Profil und Differenzplot (unten). Senkrechte Linien zeigen die Lage der Bragg-Reflexe.



**Abbildung 6-5.** AuAsO<sub>4</sub>. Neutronenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche  $0^\circ$ - $15,0^\circ$ ,  $152,0^\circ$ - $160,0^\circ$ ) (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche  $3,0^\circ$ - $16,0^\circ$ ,  $86,0^\circ$ - $100,0^\circ$ ) (b); beobachtetes Profil (punktiert), berechnetes Profil und Differenzplot (unten). Senkrechte Linien zeigen die Lage der Bragg-Reflexe.

**Tabelle 6-4.** Rietveld-Verfeinerung der Kristallstrukturen von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  aus Neutronen- und Röntgenpulverdaten.

	$\text{AuPO}_4$		$\text{AuAsO}_4$	
Daten	Neutronenpulverdiffraktometrie	Röntgenpulverdiffraktometrie	Neutronenpulverdiffraktometrie	Röntgenpulverdiffraktometrie
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	$C2/c$ (Nr. 15)	$C2/c$ (Nr. 15)	$C2/c$ (Nr. 15)
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 4$	$Z = 4$
Gitterparameter /Å	$a = 7,7833(3)$ $b = 5,4797(2)$ $c = 7,7242(3)$ $\beta = 97,191(3)^\circ$	$a = 7,7758(2)$ $b = 5,4742(1)$ $c = 7,7166(2)$ $\beta = 97,149(1)^\circ$	$a = 8,0243(11)$ $b = 5,6328(8)$ $c = 7,8884(10)$ $\beta = 96,218(11)^\circ$	$a = 8,0247(4)$ $b = 5,6280(2)$ $c = 7,8792(4)$ $\beta = 96,154(23)^\circ$
Volumen /Å <sup>3</sup>	326,85(2)	325,91(1)	354,46(9)	353,80(3)
Wellenlänge /Å	$\lambda = 1,79764$	Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051$	$\lambda = 1,79764$	Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,54051$
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (kombiniert mit axial-divergenter Asymmetriefunktion) [144]	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt (kombiniert mit axial-divergenter Asymmetriefunktion) [144]	Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	Lineare Interpolation	Lineare Interpolation	Lineare Interpolation	Lineare Interpolation
$2\theta$ -Bereich /°	-1,849, 157,811	3,00, 100,30	-1,849, 157,811	3,00, 100,30
Nullpunkt /° $2\theta$	-0,077(3)	-0,040(2)	-0,089(8)	-0,019(3)
Halbwertsparameter	$u = 0,49(3)$ , $v = -0,25(3)$ $w = 0,10(1)$	$u = 0,14(1)$ , $v = -0,02(1)$ $w = 0,041(1)$ , $x = 0,0043(5)$	$u = 2,5(2)$ , $v = -0,7(2)$ $w = 0,18(4)$	$u = 0,50(1)$ , $v = -0,1$ $w = 0,083(1)$ , $x = 0,0061(4)$
Profilformparameter	$\eta = 0,80(3)$	$\eta = 0,67(1)$	$\eta = 1,22(4)$	$\eta = 0,72(1)$
Zusätzliche Form- und Asymmetrieparameter	Shp1 = 0,02, Shp2 = 0,071	Asym1 = 0,131(3), Asym2 = 0,0494(7)	Shp1 = 0,02, Shp2 = 0,071	Asym1 = 0,080(4), Asym2 = 0,0141(6)
Anzahl verfeinerter Parameter	Global: 11, Profil: 9, Intensitätsabhängig: 7	Global: 9, Profil: 14, Intensitätsabhängig: 8	Global: 11, Profil: 11, Intensitätsabhängig: 7	Global: 11, Profil: 13, Intensitätsabhängig: 8
Verfeinerte Phasen	1 ( $\text{AuPO}_4$ )	2 ( $\text{AuPO}_4$ , Au)	2 ( $\text{AuAsO}_4$ , Au)	2 ( $\text{AuAsO}_4$ , Au)
Anzahl der Reflexe	234	$\text{AuPO}_4$ : 178, Au: 6	$\text{AuAsO}_4$ : 259, Au: 8	$\text{AuAsO}_4$ : 189, Au: 6
Skalenfaktor	1,122(12)	$\text{AuPO}_4$ : $7,59 \cdot 10^4(3)$ Au: $8 \cdot 10^8(1)$	$\text{AuAsO}_4$ : $1,449(23)$ Au: $7,5 \cdot 10^7(5)$	$\text{AuAsO}_4$ : $3,58 \cdot 10^4(1)$ Au: $1,30 \cdot 10^7(1)$
Profil-R-Wert	$R_p = 3,14$ , $R_{exp} = 4,02$	$R_p = 4,15$ , $R_{exp} = 5,36$	$R_p = 1,75$ , $R_{exp} = 2,18$	$R_p = 3,33$ , $R_{exp} = 4,57$
Erwartungswert ohne Untergrundkorrektur	$R_{exp} = 2,73$	$R_{exp} = 2,01$	$R_{exp} = 1,66$	$R_{exp} = 1,90$
Profil-R-Wert mit Untergrundkorrektur	$R_p = 19,4$ , $R_{exp} = 18,3$ $R_{exp} = 12,4$	$R_p = 14,2$ , $R_{exp} = 13,8$	$R_p = 19,4$ , $R_{exp} = 19,5$	$R_p = 12,6$ , $R_{exp} = 13,4$
Erwartungswert mit Untergrundkorrektur	$\chi^2 = 2,23$	$R_{exp} = 5,17$	$R_{exp} = 14,7$	$R_{exp} = 5,57$
Gewichtetes $\chi^2$	$\chi^2 = 7,44$	$\chi^2 = 7,44$	$\chi^2 = 1,74$	$\chi^2 = 5,78$
Bragg-R-Wert, Strukturfaktor-R-Wert	$R_B = 6,64$ , $R_F = 4,04$	$\text{AuPO}_4$ : $R_B = 5,36$ , $R_F = 4,38$ Au: $R_B = 3,50$ , $R_F = 2,21$	$\text{AuAsO}_4$ : $R_B = 4,73$ , $R_F = 2,58$ Au: $R_B = 6,34$ , $R_F = 3,43$	$\text{AuAsO}_4$ : $R_B = 5,83$ , $R_F = 3,95$ Au: $R_B = 8,86$ , $R_F = 6,05$

**Tabelle 6-5.** Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter für AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> aus Neutronen- und Röntgenpulverdaten. Standardabweichungen in Klammern.

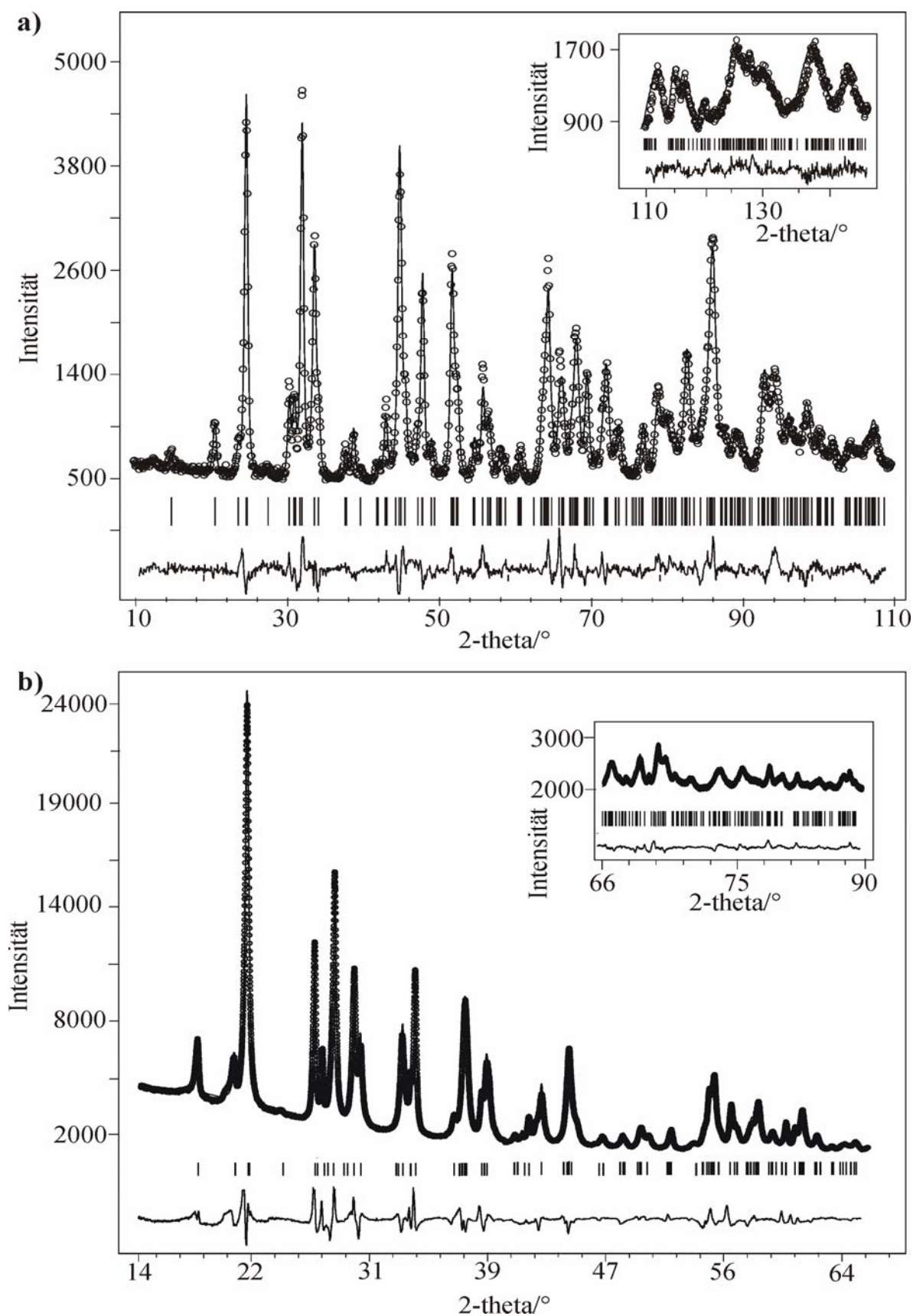
		AuPO <sub>4</sub>		AuAsO <sub>4</sub>	
		npd <sup>a)</sup>	xpd <sup>b)</sup>	npd <sup>a)</sup>	xpd <sup>b)</sup>
Au (4c)	<i>x</i>	¼	¼	¼	¼
	<i>y</i>	¼	¼	¼	¼
	<i>z</i>	0	0	0	0
	<i>B<sub>iso</sub></i>	0,25 <sup>c)</sup>	0,53(3)	0,25 <sup>c)</sup>	1,20(4)
P/As (4e)	<i>x</i>	0	0	0	0
	<i>y</i>	0,0765(14)	0,0861(8)	0,0600(22)	0,0727(4)
	<i>z</i>	¼	¼	¼	¼
	<i>B<sub>iso</sub></i>	0,25 <sup>c)</sup>	0,53(3)	0,25 <sup>c)</sup>	1,20(4)
O1 (8f)	<i>x</i>	0,4760(5)	0,4826(7)	0,4796(9)	0,4719(8)
	<i>y</i>	0,7363(8)	0,7485(21)	0,7321(14)	0,7328(16)
	<i>z</i>	0,4082(5)	0,4065(7)	0,4237(9)	0,4102(10)
	<i>B<sub>iso</sub></i>	0,25 <sup>c)</sup>	0,53(3)	0,25 <sup>c)</sup>	1,20(4)
O2 (8f)	<i>x</i>	0,6619(5)	0,6638(9)	0,6764(11)	0,6760(10)
	<i>y</i>	0,4263(8)	0,4427(13)	0,4124(17)	0,4333(15)
	<i>z</i>	0,2861(6)	0,2950(10)	0,2833(10)	0,2941(11)
	<i>B<sub>iso</sub></i>	0,25 <sup>c)</sup>	0,53(3)	0,25 <sup>c)</sup>	1,20(4)

<sup>a)</sup> npd: Neutronen-, <sup>b)</sup> xpd: Röntgenpulverdiffraktometrie <sup>c)</sup> festlegte isotrope Auslenkungsparameter.

**Tabelle 6-6.** Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° in AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> aus Neutronen- und Röntgenpulvermessungen. Standardabweichungen in Klammern.

	AuPO <sub>4</sub> npd <sup>b)</sup>	AuPO <sub>4</sub> xpd <sup>c)</sup>	AuAsO <sub>4</sub> npd <sup>b)</sup>	AuAsO <sub>4</sub> xpd <sup>c)</sup>
<i>d</i> (Au-O1)	1,979(4) (2x)	2,029(6) (2x)	2,002(8) (2x)	1,988(8) (2x)
<i>d</i> (Au-O2)	1,962(5) (2x)	1,950(8) (2x)	1,972(9) (2x)	1,960(9) (2x)
∠(O1,Au,O2)	92,9(4) (2x)	93,2(5) (2x)	92,2(6) (2x)	93,8(6) (2x)
	87,1(3) (2x)	86,8(5) (2x)	87,8(6) (2x)	86,2(6) (2x)
<i>d</i> (X-O1) <sup>a)</sup>	1,534(6) (2x)	1,521(8) (2x)	1,70(1) (2x)	1,587(9) (2x)
<i>d</i> (X-O2) <sup>a)</sup>	1,502(6) (2x)	1,499(8) (2x)	1,63(1) (2x)	1,621(8) (2x)
∠(O1,X,O1) <sup>a)</sup>	110,4(5)	108,2(7)	110,5(8)	110,8(8)
∠(O1,X,O2) <sup>a)</sup>	106,1(5)	106,2(8)	105,2(8)	104,5(8)
∠(O1,X,O2) <sup>a)</sup>	110,3(5)	109,5(8)	108,4(9)	107,4(8)
∠(O2,X,O2) <sup>a)</sup>	113,6(5)	116,9(8)	119,1(9)	122,1(8)

<sup>a)</sup> X = P, As, <sup>b)</sup> npd: Neutronen-, <sup>c)</sup> xpd: Röntgenpulverdiffraktometrie.



**Abbildung 6-6.**  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Neutronenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche  $0^\circ$ - $10,0^\circ$ ,  $146,0^\circ$ - $180,0^\circ$ ) (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche  $3,0^\circ$ - $14,0^\circ$ ,  $92,0^\circ$ - $180,0^\circ$ ) (b); beobachtetes Profil (punktiert), berechnetes Profil und Differenzplot (unten). Senkrechte Linien zeigen die Lage der Bragg-Reflexe.

**Tabelle 6-7.** Rietveld-Verfeinerung von Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aus Neutronen- und Röntgendaten.

<b>Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>npd<sup>a)</sup></b>	<b>xpd<sup>b)</sup></b>
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4	Z = 4
Wellenlänge /Å	$\lambda = 1,79764$	Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung $\lambda = 1,54051$
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (mit axial-divergenter Asymmetriefunktion) [144]	Pseudo-Voigt
Untergrundbehandlung	Lineare Interpolation	Lineare Interpolation
2 $\theta$ -Bereich /°	-1,849, 157,811	3,000, 100,300
Nullpunkt /° 2 $\theta$	-0,085(3)	-0,055(1)
Halbwertsparameter	$u = 0,606(42)$ $v = -0,095(52)$ $w = 0,150(14)$	$u = 0,474(32)$ $v = -0,104(19)$ $w = 0,069(3)$
Profilformparameter	$\eta = 0,754(21)$	$\eta = 0,615(15)$
Zusätzliche Formparameter	Shp1 = 0,02 Shp2 = 0,071	--- ---
Anzahl verfeinerter Parameter	Global: 11, Profil: 11 Intensitätsabhängig: 13	Global: 11, Profil: 13 Intensitätsabhängig: 13
Verfeinerte Phasen	2 (Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , PdO)	2 (Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , PdO)
Anzahl der Reflexe	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 392, PdO: 29	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 314, PdO: 24
Skalenfaktor	1,155(8)	$1,582 \cdot 10^{-3}$ (3)
Profil-R-Werte	$R_p = 4,45$ , $R_{wp} = 5,78$	$R_p = 4,22$ , $R_{wp} = 5,67$
Erwartungswert (ohne Untergrundkorrektur)	$R_{exp} = 2,92$	$R_{exp} = 1,91$
Profil-R-Werte	$R_p = 9,80$ , $R_{wp} = 11,50$	$R_p = 12,3$ , $R_{wp} = 13,60$
Erwartungswert (mit Untergrundkorrektur)	$R_{exp} = 5,82$	$R_{exp} = 4,59$
Gewichtetes $\chi^2$	$\chi^2 = 3,94$	$\chi^2 = 8,79$
Bragg-R-Wert, Strukturfaktor-R-Wert	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : $R_B = 4,29$ , $R_F = 2,24$ PdO: $R_B = 4,20$ , $R_F = 1,76$	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : $R_B = 4,79$ , $R_F = 2,55$ PdO: $R_B = 3,54$ , $R_F = 2,14$

<sup>a)</sup> npd: Neutronen-, <sup>b)</sup> Röntgenpulverdiffraktometrie.

**Tabelle 6-8.** Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Gitterkonstanten aus Einkristalldaten, Guinier-*IP*-Aufnahmen, Neutronen- sowie Röntgenpulverdaten. Standardabweichungen in Klammern.

Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Einkristalldaten	Guinier- <i>IP</i> -Daten	npd <sup>a)</sup>	xpd <sup>b)</sup>
Gitterparameter /Å	$a = 13,149(1)$ $b = 5,1529(4)$ $c = 8,135(1)$ $\beta = 97,38(1)$	$a = 13,151(2)$ $b = 5,172(1)$ $c = 8,139(1)$ $\beta = 97,52(1)^\circ$	$a = 13,1690(5)$ $b = 5,1701(2)$ $c = 8,1316(3)$ $\beta = 97,396(3)^\circ$	$a = 13,1606(4)$ $b = 5,1678(1)$ $c = 8,1280(3)$ $\beta = 97,392(2)$
Volumen /Å <sup>3</sup>	$V = 546,6(1)$	$V = 548,8(2)$	$V = 549,05(4)$	$V = 548,20(3)$

<sup>a)</sup> Neutronen-, <sup>b)</sup> Röntgenpulverdaten.

**Tabelle 6-9.** Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter aus Einkristall-(EK), Neutronen (npd)- und Röntgenpulverdaten (xpd).

Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	EK	npd	xpd
<b>Pd1 (4d)</b>			
$x$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
$y$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
$z$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,00616(7)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>
<b>Pd2 (4a)</b>			
$x$	0	0	0
$y$	0	0	0
$z$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,00695(7)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>
<b>P (8f)</b>			
$x$	0,60898(4)	0,6075(4)	0,6120(3)
$y$	0,8802(1)	0,8790(9)	0,8865(6)
$z$	0,76613(8)	0,7670(7)	0,7637(5)
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,0062(1)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>
<b>O1 (8f)</b>			
$x$	0,6113(1)	0,6121(3)	0,6132(3)
$y$	0,7551(4)	0,7559(9)	0,7483(13)
$z$	0,5912(2)	0,5897(6)	0,5739(10)
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,0092(3)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>
<b>O2 (4e)</b>			
$x$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$y$	0,0250(5)	0,0177(13)	0,0256(21)
$z$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,0094(4)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>
<b>O3 (8f)</b>			
$x$	0,6111(1)	0,6109(3)	0,6068(5)
$y$	0,6835(4)	0,6863(8)	0,6770(13)
$z$	0,9023(3)	0,9037(6)	0,9065(9)
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,0132(3)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>
<b>O4 (8f)</b>			
$x$	0,6894(1)	0,6893(3)	0,6940(4)
$y$	0,0858(4)	0,0846(9)	0,0744(13)
$z$	0,7881(2)	0,7871(6)	0,7982(7)
$U_{iso} / B_{iso} / \text{Å}^2$ <sup>a)</sup>	0,0102(3)	0,8 <sup>b)</sup>	0,8 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Verwendung von  $U_{iso}$  [ $B_{iso}$ ] für Einkristalldaten (EK) [Neutronen- (npd) und Röntgenpulverdaten (xpd)], <sup>b)</sup> festgelegter isotroper Auslenkungsparameter  $B_{iso}$ .

**Tabelle 6-10.** Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Interatomare Abstände /Å und Winkel /° aus Einkristall- (EK), Neutronen- (npd) und Röntgenpulverdaten (xpd). Standardabweichungen in Klammern.

Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	EK	npd	xpd
<i>d</i> (Pd1-O4) (2x)	1,992(2) (2x)	2,002(5) (2x)	1,935(6)
<i>d</i> (Pd1-O1) (2x)	2,057(2) (2x)	2,043(4) (2x)	1,970(6)
<i>d</i> (Pd2-O3) (2x)	1,994(2) (2x)	1,993(5) (2x)	1,914(8)
<i>d</i> (Pd2-O1) (2x)	2,038(2) (2x)	2,046(4) (2x)	1,999(6)
<i>d</i> (P-O4)	1,494(2)	1,507(7)	1,452(8)
<i>d</i> (P-O3)	1,502(2)	1,490(8)	1,595(8)
<i>d</i> (P-O1)	1,568(2)	1,584(8)	1,70(1)
<i>d</i> (P-O2)	1,607(1)	1,578(6)	1,532(5)
Brückenwinkel ∠(P,O2,P)	124,5(2)	126,0(6)	145,7(5)

## 6.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Für die Aufnahme von Infrarot- wie auch von Raman-Spektren wurden neben dem phasenreinen Phosphat bzw. Arsenat auch die mit kolloidalem Gold verunreinigten, purpurfarbenen Pulver gemessen (siehe Abschnitt 6.2). Verglichen mit jenen der einphasigen Proben unterschieden sich die beobachteten Schwingungsspektren des Phasengemenges nicht voneinander. Details zur Probenpräparation sind in Kapitel 4.4.1 aufgeführt. In den Schwingungsspektren von AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> (Abbildung 6-7) wird oberhalb von 1600 cm<sup>-1</sup> keine Absorption beobachtet. Im IR-Spektrum von AuPO<sub>4</sub> wird im Bereich um 1000 cm<sup>-1</sup> eine breite, wenig strukturierte Bande beobachtet, die der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Phosphatgruppen zugeordnet werden kann. Die starke Verbreiterung der Bande kann auf die Aufhebung der Dreifachentartung dieser Schwingung (Lagegruppenaufspaltung) zurückgeführt werden. Erwartungsgemäß wird im IR-Spektrum von AuAsO<sub>4</sub> eine ähnlich strukturierte Bande, die nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist (ca. 800 cm<sup>-1</sup>), und die die asymmetrischen Streckschwingungen der [AsO<sub>4</sub>]-Tetraeder beschreibt, beobachtet. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  der [XO<sub>4</sub>]-Einheiten (X = P, As) ist wegen ihrer geringen Intensität in IR-Spektren als schwache Schulter (958 cm<sup>-1</sup> in AuPO<sub>4</sub>, 782 cm<sup>-1</sup> in AuAsO<sub>4</sub>) zu beobachten. Bei den IR-Banden bei 629 cm<sup>-1</sup> und 681 cm<sup>-1</sup> in AuPO<sub>4</sub> sollte es sich um zwei der bei C<sub>2</sub>-Lagesymmetrie der Phosphatgruppen zu erwartenden asymmetrischen Deformationsschwingungen  $\nu_4$  der [PO<sub>4</sub>]-Tetraeder handeln. Analoge IR-Banden im Arsenat, welche den asymmetrischen Deformationsschwingungen  $\nu_4$  der [AsO<sub>4</sub>]-Tetraeder zugeordnet werden können, werden bei 567 cm<sup>-1</sup> und 598 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Bei den IR-Schwingungen



bei  $529\text{ cm}^{-1}$  und  $568\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{AuPO}_4$  sollte es sich um die beiden Lagegruppenkomponenten der symmetrischen Deformationsschwingungen  $\nu_2$  handeln. Diese lassen sich im IR-Spektrum von  $\text{AuAsO}_4$  wenn überhaupt, dann als sehr schwache Banden im Bereich von etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  erfassen. Bei Betrachtung der Raman-Spektren von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) fällt speziell beim Phosphat die im Vergleich zu den P-O-Streckschwingungen ( $> 900\text{ cm}^{-1}$ ) sehr hohe Intensität der langwelligeren Banden auf. Ein Erklärungsansatz beruht darauf, dass sich die Goldatome mit ihrer hohen Elektronenzahl und der großen Polarisierbarkeit an den meisten langwelligen Schwingungen, darunter den symmetrischen und asymmetrischen Deformationsschwingungen  $\nu_2$  und  $\nu_4$  der Phosphatgruppen in Form von Au-O-Schwingungen beteiligen. Die Annahme einer Beimischung von Au-O-Schwingungen zu den Deformationsschwingungen der  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder liefert zugleich eine Erklärung für die niedrigeren Wellenzahlen der  $\nu_2$ - und  $\nu_4$ -Schwingungen im Raman- ( $\nu_2(\text{PO}_4) = 493\text{ cm}^{-1}$ ,  $569\text{ cm}^{-1}$  und ( $\nu_4(\text{PO}_4) = 607\text{ cm}^{-1}$ ,  $637\text{ cm}^{-1}$ ) verglichen mit dem IR-Spektrum von  $\text{AuPO}_4$  ( $\nu_2(\text{PO}_4) = 529\text{ cm}^{-1}$  und  $568\text{ cm}^{-1}$  und ( $\nu_4(\text{PO}_4) = 629\text{ cm}^{-1}$  und  $681\text{ cm}^{-1}$ ). Trotz der großen Masse der Goldatome können im langwelligeren Bereich des Ramanspektrums bereits oberhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $412\text{ cm}^{-1}$ ) Banden mit überwiegendem Anteil an symmetrischen Streckschwingungen  $\nu(\text{Au-O})$  beobachtet werden. Hierin zeigt sich die hohe Stabilität der Au-O-Bindungen in  $\text{AuPO}_4$ . Die Streckschwingungen innerhalb der Phosphateinheiten setzen sich, wie gruppentheoretisch zu erwarten, aus einer symmetrischen Schwingung  $\nu_1(\text{P-O})$  und drei asymmetrischen Valenzschwingungen  $\nu_3(\text{P-O})$  zusammen. Wie dem Ramanspektrum zu entnehmen ist, handelt es sich bei den drei asymmetrischen Streckschwingungen erwartungsgemäß um intensitätsschwache Banden ( $1109\text{ cm}^{-1}$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$  und  $1014\text{ cm}^{-1}$ ). Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_1(\text{P-O})$  sollte die insgesamt intensivitätsstärkste Ramanbande darstellen ( $965\text{ cm}^{-1}$ ), was jedoch nicht beobachtet wird. Auch erscheint die Zuordnung der symmetrischen Streckschwingung  $\nu_1$  als stärkste Bande der vier Streckschwingungen bei  $1109\text{ cm}^{-1}$  zweifelhaft, da in  $[\text{PO}_4]$ -Einheiten grundsätzlich  $\nu_1 < \nu_3$  ist. Die Banden im Ramanspektrum von  $\text{AuAsO}_4$  zeigen eine gewisse Ähnlichkeit zu jenen im Phosphat, allerdings werden im Gegensatz zu  $\text{AuPO}_4$  nur zwei der vier zu erwartenden As-O-Streckschwingungen beobachtet ( $721\text{ cm}^{-1}$  und  $805\text{ cm}^{-1}$ ). Eine Auflistung der IR- und Raman-Frequenzen beider Verbindungen zeigt Tabelle 6-11.

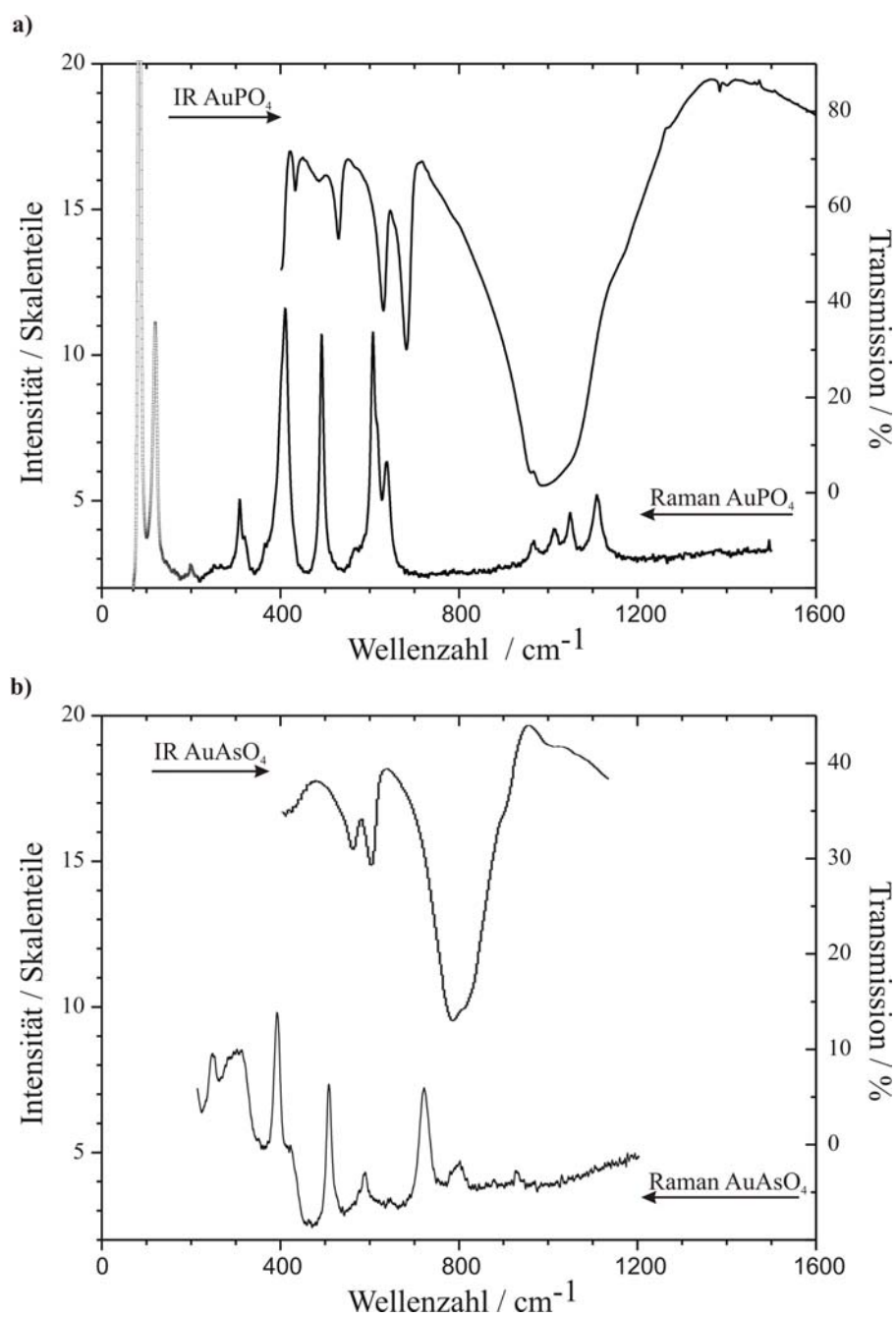


Abbildung 6-7. Schwingungsspektren von AuPO<sub>4</sub> (a) und AuAsO<sub>4</sub> (b).

**Tabelle 6-11.** AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub>. Schwingungsfrequenzen der IR- und Ramanspektren in Wellenzahlen /cm<sup>-1</sup>. Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark).

AuPO <sub>4</sub>		AuAsO <sub>4</sub>		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	
309 m		244 sw		Streckschwingung $\nu(\text{Au-O})$ [208].
320 sw		310 sw		
366 sw		383 s		
412 s				
493 s	529 m	516 s	$\approx 400$ sw	symmetrische Deformationsschwingung $\nu_2(\text{XO}_4)$ (X = P, As), (A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> ) [209].
569 sw	568 sw			
607	629 s	589 m	567	asymmetrische Deformationsschwingung $\nu_4(\text{XO}_4)$ (X = P, As), (A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> ) [209].
637	681 s		598	
968 sw	958 sw	721 m	782 sw	symmetrische Streckschwingung $\nu_1(\text{X-O})$ (X = P, As), (A <sub>1</sub> ) [209].
1014 sw	$\approx 1000$ s	805 sw	$\approx 800$ s	asymmetrische Streckschwingung $\nu_3(\text{X-O})$ (X = P, As), (A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> ), [209].
1049 sw				
1108 sw				

## 6.6 <sup>31</sup>P-MAS-NMR Untersuchungen an AuPO<sub>4</sub>

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Phosphateinheiten in AuPO<sub>4</sub> bietet die hochaufgelöste <sup>31</sup>P-MAS-NMR Spektroskopie. Die chemischen Verschiebungsparameter wurden durch Anpassung mit numerisch berechneten Spektren (Programm SIMPSON [160], Minit-Routine in SIMPSON [210]) zu  $\delta_{\text{iso}} = 30,2$ ppm,  $\delta_{\text{aniso}} = 22,4$ ppm und  $\eta = 0,29$  bestimmt (Varian Infinity Plus NMR-Spektrometer, 9,4 Tesla Magnet, 2,5 mm MAS-Doppelresonanzprobenkopf, Rotationsfrequenz 10,0 kHz, Relaxationszeit  $T_1 = 166 \pm 15$  Sek.). Die chemischen Verschiebungswerte sind relativ zur <sup>31</sup>P-Resonanz von 85%iger Phosphorsäure angegeben. In Übereinstimmung mit den Neutronen- sowie Röntgenpulverdaten zeigen die Ergebnisse der <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Messung das Vorliegen einer Phosphorlage. Um die Resonanz der isotropen chemischen Verschiebung lassen sich die charakteristischen Rotationsseitenbanden ausmachen. Für die Charakterisierung des Verknüpfungsgrades der Phosphateinheiten in der Probe hat sich der anisotrope chemische Verschiebungstensor  $\delta_{\text{aniso}}$  als geeignet erwiesen. Der ermittelte, kleine Wert von  $\delta_{\text{aniso}} = 22,4$ ppm deutet, wie aufgrund der Strukturverfeinerung auch zu erwarten ist, auf Orthophosphat-Einheiten hin. Das Ausmaß der Verzerrung von [PO<sub>4</sub>]-Gruppen ergibt sich aus dem Asymmetrieparameter  $\eta$ . Der ermittelte Wert von  $\eta = 0,29$  spricht für weitgehend unverzerrte Orthophosphat-Einheiten in der Elementarzelle von AuPO<sub>4</sub>. Die im Gegensatz zu

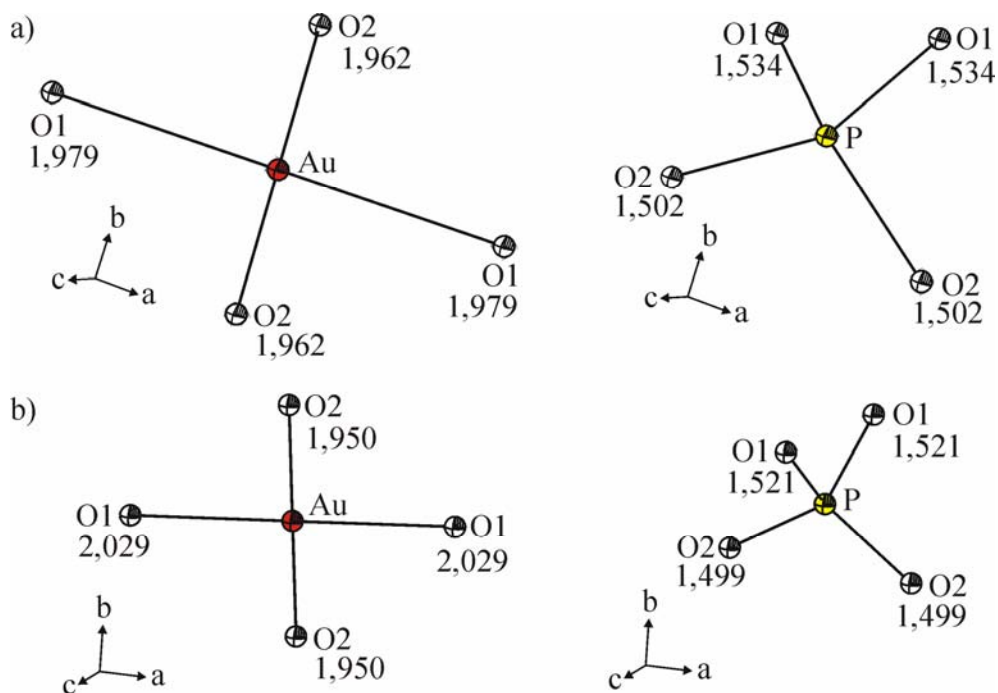
Orthophosphaten einiger Haupt- und Nebengruppenelemente [161, 162, 165] (vgl. Tabelle 4-2) hohe isotrope chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{iso}} = 30,2 \text{ ppm}$  deutet auf hohe kovalente Bindungsanteile zwischen  $\text{Au}^{3+}$  und den  $\text{PO}_4^{3-}$ -Anionen hin. Eine ähnlich hohe chemische Verschiebung wurde bereits für  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] beobachtet.

## 6.7 Diskussion der Strukturen

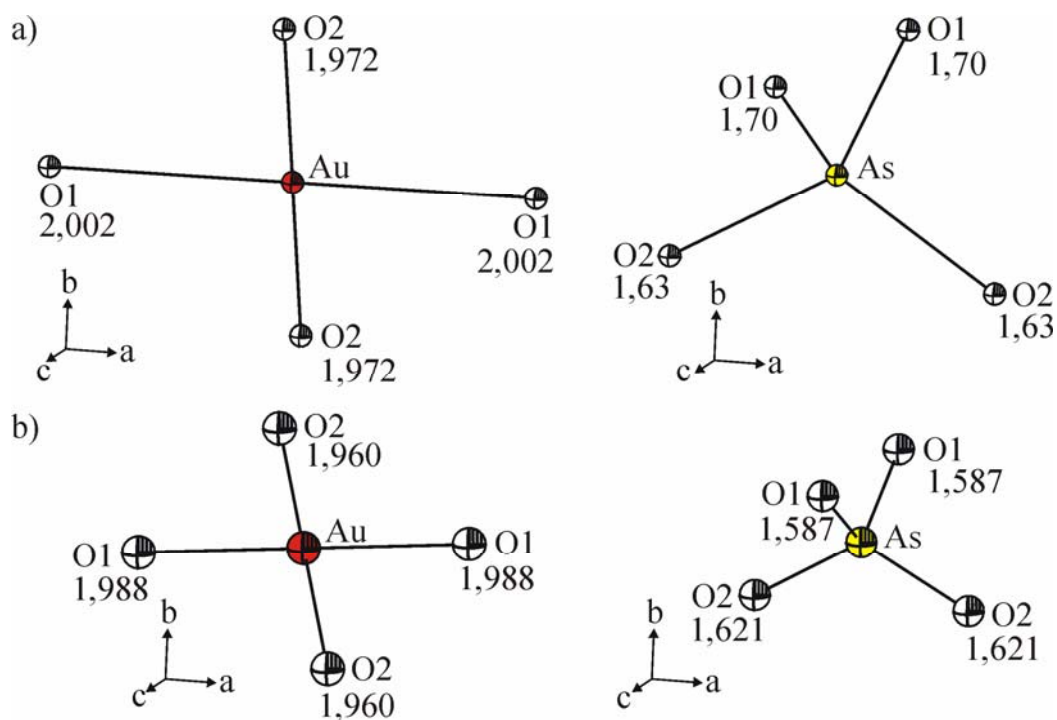
Wie aus den Global-, Profil- und Lageparametern sowie den interatomaren Abständen und Winkeln der drei untersuchten Verbindungen hervorgeht (Abschnitt 6.4), ergaben sich bei der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P, As}$ ) und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit von der Messmethode qualitative Unterschiede. Während die Verfeinerung der Referenzsubstanz  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  aus Neutronenpulverdaten typische Global- und Profilparameter und verglichen mit Einkristallstrukturdaten nahezu identische Atomparameter sowie interatomare Abstände und Winkel lieferte, ergaben sich bei der Verfeinerung aus Röntgenpulverdaten signifikante Abweichungen. Ähnlich verhält es sich bei der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AuAsO}_4$ . Während bei der Verfeinerung aus Röntgenpulverdaten einer der Halbwertsparameter festgehalten werden musste, da andernfalls physikalisch wie auch chemisch nicht sinnvolle Werte resultierten, gestatteten Neutronenpulverdaten eine zufrieden stellende Verfeinerung, obwohl die erhaltenen Halbwertsparameter  $u$  und  $v$  ungewöhnlich hohe Werte aufweisen (Tabelle 6-4). Diese sind offenbar das Ergebnis von schlecht kristallisiertem Probenmaterial, worauf die sehr stark verbreiterten Reflexe von  $\text{AuAsO}_4$  hindeuten. Lediglich die Verfeinerung von  $\text{AuPO}_4$  verlief sowohl aus Neutronen- wie auch aus Röntgenpulverdaten ohne Schwierigkeiten und führte in beiden Fällen zu physikalisch sinnvollen Parametern wie auch zu den typischerweise beobachteten interatomaren Abständen  $d(\text{P-O})$  bzw.  $d(\text{Au}^{\text{III}}\text{-O})$  und Winkeln  $\angle(\text{O,P,O})$ . Offensichtlich erschweren Absorptionseffekte, die aus Neutronenpulvermessungen weitgehend vernachlässigbar sind, bei der Röntgenpulverdiffraktometrie die Strukturverfeinerung von  $\text{AuAsO}_4$  und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  in erheblicherem Umfang als im Fall von  $\text{AuPO}_4$ . Die insgesamt zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Profil aller drei untersuchten Proben geht aus den Abbildungen 6-4 bis 6-6 hervor. Auf die aus Röntgen- und Neutronenpulverdaten erhaltenen interatomaren Abstände und Winkel von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P, As}$ ) wird im Folgenden näher eingegangen.

Die Elementarzelle (Abbildung 6-10) enthält vier Formeleinheiten  $\text{AuPO}_4$  bzw.  $\text{AuAsO}_4$  mit jeweils einer kristallographisch unabhängigen Lage für Gold. Wie in den Kristallstrukturen von  $\text{Au}_2\text{O}_3$  [211],  $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}$  [47] oder  $\text{KAu}(\text{NO}_3)_4$  [52] und zahlreichen weiteren

Oxoverbindungen, weist Gold(III) eine quadratisch-planare Koordination der Sauerstoffatome O1 und O2 mit  $\bar{d}(\text{Au-O}) = 1,970\text{\AA}$  in  $\text{AuPO}_4$  und  $\bar{d}(\text{Au-O}) = 1,990\text{\AA}$  in  $\text{AuAsO}_4$  auf (Mittelung der interatomaren Abstände  $d(\text{Au-O})$  aus Neutronenpulverdaten, Tabelle 6-6, Abbildung 6-8 und 6-9).



**Abbildung 6-8.**  $\text{AuPO}_4$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{AuO}_4]$ -Quadrate und  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder aus Neutronen- (a) und Röntgenpulverdaten (b).



**Abbildung 6-9.**  $\text{AuAsO}_4$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{AuO}_4]$ -Quadrate und  $[\text{AsO}_4]$ -Tetraeder aus Neutronen- (a) und Röntgenpulverdaten (b).

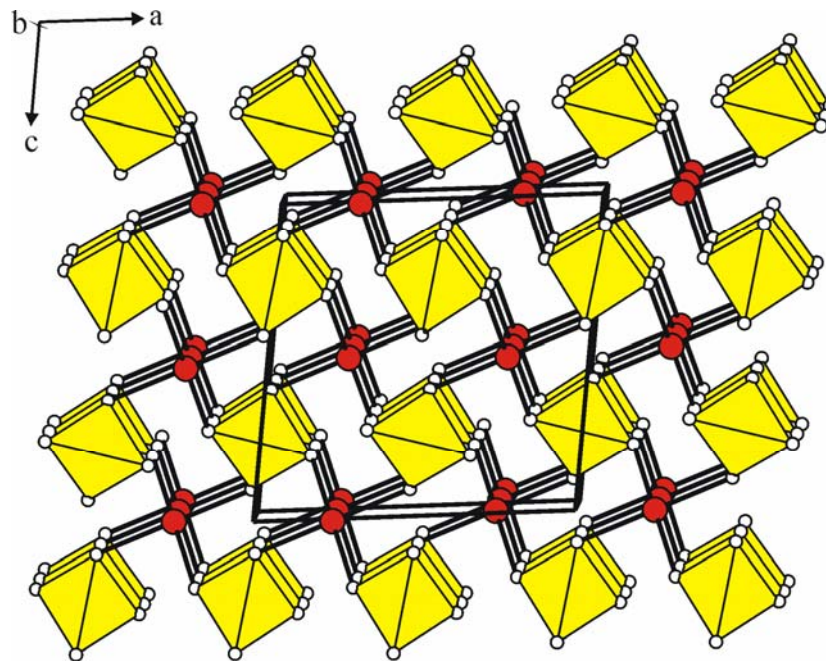
In beiden Strukturen ist jedes  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4]$ -Planquadrat über vier  $[\text{XO}_4]$ -Tetraeder ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) verknüpft. In der gleichen Weise ist jede  $[\text{XO}_4]$ -Gruppe von vier Gold-Atomen umgeben, was zum Aufbau einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur  $\text{AuO}_{4/2}\text{XO}_{4/2}$  führt. Als Folge gleicher Koordinationssphären der beiden kristallographisch unabhängigen Sauerstoffatome O1 und O2 ( $K.Z.(O1, O2) = 2, \text{Au}, \text{P}$ ) in den Kristallstrukturen von  $\text{AuXO}_4$ , sind sehr ähnliche interatomare Abstände  $\bar{d}(\text{P-O})$  bzw.  $\bar{d}(\text{Au-O})$  zu erwarten. So weist die zu  $\text{AuXO}_4$  isotype Verbindung  $M\text{-PdSO}_4$  [34] mit  $d(\text{Pd-O2}) = 2,001\text{\AA}$  (2x) bzw.  $d(\text{Pd-O1}) = 2,023\text{\AA}$  (2x) und  $d(\text{S-O2}) = 1,475\text{\AA}$  bzw.  $d(\text{S-O1}) = 1,483\text{\AA}$  erwartungsgemäß nahezu gleiche interatomare Abstände auf. Wie aus Tabelle 6-6 hervorgeht, unterscheiden sich in  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) die Abstände in den  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4]$ -Einheiten, insbesondere jedoch innerhalb der  $[\text{PO}_4]$ - und  $[\text{AsO}_4]$ -Tetraeder signifikant voneinander ( $d(\text{P-O2}) = 1,50\text{\AA}$  (2x), bzw.  $d(\text{P-O1}) = 1,53\text{\AA}$  (2x);  $d(\text{As-O2}) = 1,63\text{\AA}$  (2x) bzw.  $d(\text{As-O1}) = 1,70\text{\AA}$  (2x), Abstände aus Neutronenpulverdaten). Offensichtlich wird die Verknüpfung der  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4]$ -Planquadrate mit  $[\text{XO}_4]$ -Tetraedern in  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  von einer leichten radialen Verzerrung der Tetraeder begleitet. Die Annahme einer radialen Verzerrung wird durch die beobachteten Winkel in  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  bestätigt. Wie erwartet, führen zwei kürzere interatomare Abstände  $\bar{d}(X\text{-O})$  zu einer Aufweitung des Winkels  $\angle(\text{O}, X, \text{O})$ . Nach der Rietveld-Verfeinerung von  $\text{AuPO}_4$  aus Neutronenpulverdaten, beobachtet man einen Winkel  $\angle(\text{O1}, \text{P}, \text{O1}) = 110,4(5)^\circ$  ( $d(\text{P-O1}) = 1,534(6)\text{\AA}$  (2x)), während sich der Winkel  $\angle(\text{O2}, \text{P}, \text{O2}) = 113,6(5)^\circ$  bei einem Abstand  $d(\text{P-O2}) = 1,502(6)\text{\AA}$  erwartungsgemäß aufweitet. Ähnliche Abstände und Winkel wurden nach der Verfeinerung von  $\text{AuPO}_4$  aus Röntgenpulverdaten erhalten (Tabelle 6-6). Eine vergleichbare Korrelation zwischen interatomaren Abständen und Winkeln wird auch in  $\text{AuAsO}_4$  aus Neutronenpulverdaten beobachtet ( $\angle(\text{O1}, \text{As}, \text{O1}) = 110,5(8)^\circ$  ( $d(\text{As-O1}) = 1,701(10)\text{\AA}$  (2x)) und  $\angle(\text{O2}, \text{As}, \text{O2}) = 119,1(2)^\circ$  ( $d(\text{As-O2}) = 1,639(11)\text{\AA}$  (2x)). Die im Vergleich zum Winkel  $\angle(\text{O1}, \text{As}, \text{O1})$  starke Aufweitung von  $\angle(\text{O2}, \text{As}, \text{O2})$  geht verglichen mit  $d(\text{As-O1})$  mit einer deutlich kürzeren Bindung  $d(\text{As-O2})$  einher. Einen solchen Trend beobachtet man auch in  $M\text{-PdSO}_4$ . In entsprechender Weise werden im Sulfat die geringfügig unterschiedlichen Abstände  $d(\text{S-O1}) = 1,483\text{\AA}$  und  $d(\text{S-O2}) = 1,475\text{\AA}$  von leicht unterschiedlichen Winkeln  $\angle(\text{O2}, \text{S}, \text{O2}) = 112,4^\circ$  und  $\angle(\text{O1}, \text{S}, \text{O1}) = 110,6^\circ$  begleitet. Die interatomaren Abstände  $\bar{d}(\text{P-O})$ , welche aus Neutronen- und Röntgenpulveruntersuchungen erhalten wurden, sind stellvertretend für eine ganze Reihe von Orthophosphaten [13, 41]. Die aus Neutronenpulverdaten von  $\text{AuAsO}_4$  erhaltenen Abstände  $\bar{d}(\text{As-O})$  zeigen ebenso eine gute Übereinstimmung mit jenen von  $\text{CrAsO}_4$  [212],  $\text{GaAsO}_4$  [204] und  $\text{FeAsO}_4$  [206], wie

die aus Röntgen- und Neutronenpulverdaten beobachteten Abstände  $\bar{d}$  (Au<sup>III</sup>-O) verglichen mit Abständen  $d$ (Au<sup>III</sup>-O) beispielsweise aus Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [211], AuOCl [213], LaAuO<sub>3</sub> [214] und KAuO<sub>2</sub> [215].

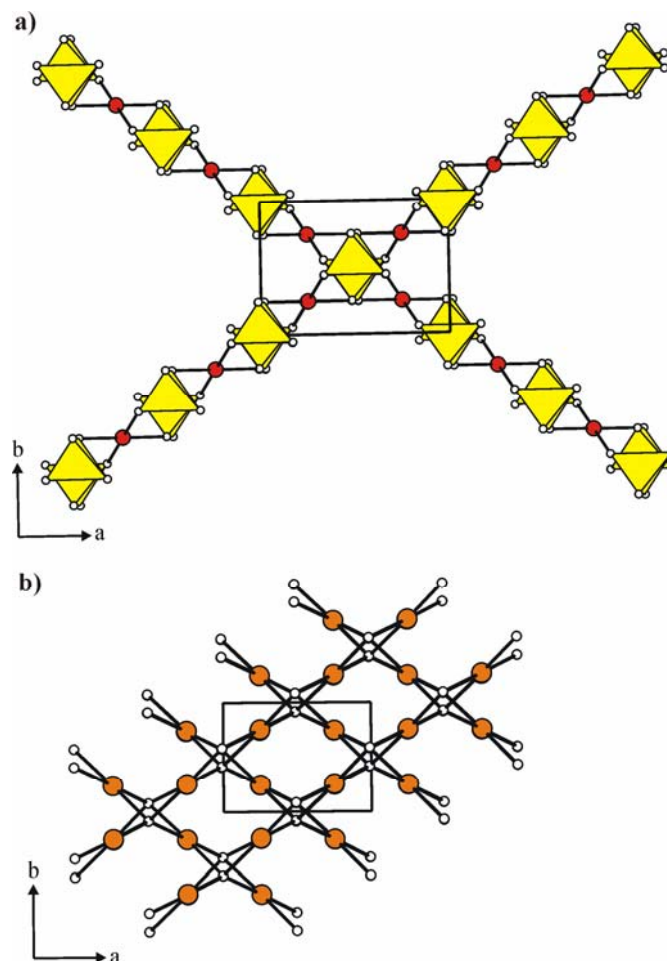
Eine interessante strukturelle Beziehung beobachtet man zwischen vielen binären Verbindungen  $MX$  und den komplexen Oxiden  $MXO_4$ . Die Kristallstruktur eines komplexen Oxids kann man sich formal ausgehend von der binären Verbindung zusammengesetzt vorstellen, indem man Elektronenpaare durch  $O^{2-}$ -Anionen substituiert (Tabelle 6-12). In diesem Sinne ergibt sich eine Verwandtschaft der Strukturen von AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> mit jener von PtS [216]. Ein binäres Goldphosphid „AuP“ zum Vergleich ist bislang nicht bekannt. In der PtS-Struktur, in der auch die zweiwertigen Edelmetalloxide und -sulfide Pt<sup>II</sup>O [217], Pd<sup>II</sup>O [174] und Pd<sup>II</sup>S [218, 219] kristallisieren, liegen planare Bänder aus trans-kantenverknüpften [PtS<sub>4</sub>]-Quadraten parallel nebeneinander. Diese sind auf beiden Seiten über gemeinsame Schwefelatome mit entsprechenden Bändern, die senkrecht zu ersteren verlaufen, verknüpft. Hiernach ist Platin planar von vier Schwefel-Atomen koordiniert, die ihrerseits tetraedrisch von Platin-Atomen umgeben sind. Vergleicht man die Strukturen von AuXO<sub>4</sub> ( $X = P, As$ ) mit jener von Cu<sup>II</sup>O [220, 221] (Tenorit), so ist die Verwandtschaft noch ausgeprägter. In CuO wie auch in AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> verlaufen die zwei Sätze von Bändern, die sich entlang [110] und [-110] erstrecken, nicht senkrecht zueinander (Abbildung 6-11). Somit lassen sich formal betrachtet AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> aus der einfachen Struktur des Kupfer(II)-oxids aufbauen.

**Tabelle 6-12.** Strukturelle Beziehungen zwischen binären Verbindungen  $MX$  und den komplexen Oxiden  $MXO_4$ .

<b>Basisstruktur</b>	<b>Ref.</b>	<b>Komplexes Oxid</b>	<b>Ref.</b>
Si, Diamant-Typ	[222]	SiO <sub>2</sub> , Cristobalit-Typ	[223]
ZnS, Zinkblende	[224]	ZnSO <sub>4</sub> , Cristobalit-Type	[225]
AlP, Zinkblende-Typ	[226]	AlPO <sub>4</sub> , Cristobalit-Typ	[227]
VP, Nickelarsenid-Typ	[228]	VPO <sub>4</sub> , CrVO <sub>4</sub> -Typ	[229]



**Abbildung 6-10.** Kristallstruktur von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P, As}$ ) mit  $[\text{XO}_4]$ -Tetraedern (gelb) und  $\text{Au}^{3+}$  (rot), Sauerstoff: weiße Kugeln (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).



**Abbildung 6-11.** Projektion der Kristallstruktur von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P, As}$ ) (a) und  $\text{CuO}$  (b) entlang  $[001]$  mit tetraedrischen  $[\text{XO}_4]$ -Einheiten ( $X = \text{P, As}$ ) (gelb),  $\text{Au}^{3+}$  (rot),  $\text{Cu}^{2+}$  (braun) und  $\text{O}^{2-}$  (weiß). Bänder erstrecken sich entlang  $[110]$  und  $[-110]$ . DIAMOND v3.1f [230].



## 6.8 Experimente zur Darstellung weiterer ternärer und polynärer Gold(III)-phosphate

Nach der Synthese von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  wurde auch die Darstellung von „ $\text{AuSbO}_4$ “ und „ $\text{AuVO}_4$ “ angestrebt. Da im Gegensatz zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  weder die Ortho-Antimonsäure  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  noch die Ortho-Vanadiumsäure  $\text{H}_3\text{VO}_4$  bekannt sind, beschränkten sich die Experimente zur Darstellung von  $\text{AuSbO}_4$  bzw.  $\text{AuVO}_4$  auf Festkörperreaktionen und Hydrothermalsynthesen. Als Edukte kamen dabei  $\text{V}_2\text{O}_5$  [231, 232] und  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [233] zum Einsatz. Zur Synthese von „ $\text{AuSbO}_4$ “ wurde ausgehend von  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  mit konz.  $\text{HNO}_3$  zunächst das Antimon(V)-oxid-hydrat  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  hergestellt (Synthese nach [171]). Dieses wurde mit der äquivalenten Menge an „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ in einer geschlossenen Ampulle für 48h bei  $250^\circ\text{C}$  getempert. Röntgenpulveraufnahmen zufolge fand eine Umsetzung in  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  [234] statt („ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ ist röntgenamorph). Höhere Temperzeiten (96h) bzw. höhere Temperaturen ( $350^\circ\text{C}$ ) führten zu einer Zersetzung von  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  wie auch von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [235], elementares Gold und Sauerstoff. Experimente unter hydrothermalen Bedingungen mit den gleichen Edukten und konz.  $\text{HNO}_3$  als Lösungsmittel ( $250^\circ\text{C}$ , 7d) lieferten ebenfalls  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  neben elementarem Gold. Nasschemische Darstellungsversuche aus salpetersaurer Lösung (analog jenen zur Darstellung von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$ ) schlugen aufgrund der Schwerlöslichkeit von  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in konz.  $\text{HNO}_3$  fehl. In orientierenden Experimenten zur Darstellung von „ $\text{AuVO}_4$ “ wurde eine wässrige Lösung von  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  [236] mit einer konz. salpetersauren Lösung von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ bei  $150^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Der beim Eindampfen der Lösung erhaltene rot-braune Rückstand wurde röntgenographisch untersucht und zeigte, vermutlich bedingt durch die reduzierende Wirkung von  $\text{NH}_4^+$ , ausschließlich Reflexe von elementarem Gold. Die Umsetzung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ in geschlossenen Kieselglasampullen (48h,  $250^\circ$ ) lieferte neben  $\text{V}_2\text{O}_5$  ebenfalls nur elementares Gold. Bei tieferen Temperaturen bzw. kürzeren Temperzeiten fand keine Umsetzung statt (nur Reflexe von  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Guinierdiagramm). Ähnliche Ansätze bei Hydrothermalsynthesen mit variierenden Temperaturen ( $100 - 300^\circ\text{C}$ ) und Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  lieferten stets  $\text{V}_2\text{O}_5$  neben Au.

Neben  $\text{AuPO}_4$  wurde auch die Synthese polynärer Goldphosphate angestrebt. Nasschemische Reaktionen zur Darstellung von  $A^I\text{Au}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) aus den Nitraten  $A\text{NO}_3$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) und „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ (in konz.  $\text{HNO}_3$  gelöst) führten unter Zusatz äquivalenter Mengen an 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (alternativ wurde auch  $A\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $A = \text{Na}, \text{K}$ ) eingesetzt) nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen zu Trockenrückständen, die sich aus  $A\text{NO}_3$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) und  $\text{AuPO}_4$  zusammensetzen (vgl. Tab. 6-13). Die Ansätze zur Darstellung von  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Au}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  bzw.

( $\text{Hg}^{\text{I}}$ ) $_2\text{Au}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , bei denen salpetersaure Lösungen von  $\text{HgO}$  [237] bzw.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  und „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ mit der äquivalenten Menge an 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zur Reaktion gebracht wurden, ergaben beim Eindampfen der Lösung einen hellgrünen bzw. gelben, pulverförmigen Trockenrückstand, der sich *IP*-Guinier-Aufnahmen zufolge aus  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Au bzw.  $\text{AuPO}_4$  zusammensetzte (vgl. Tab. 6-13). Geleitet vom Interesse Netzwerkstrukturen aus Planquadraten und Tetraedern aufzubauen, wurden auch Experimente zur Darstellung von  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Au}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  durchgeführt. Der grünlich-graue Trockenrückstand, welcher ausgehend von Pd-Pulver, „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ (beide gelöst in konz.  $\text{HNO}_3$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ) und äquivalenten Mengen an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  erhalten wurde, zeigte Röntgenpulveraufnahmen zufolge Reflexe von  $\text{AuPO}_4$  neben geringen Mengen elementarem Au. Während ein Tempern des Trockenrückstands an Luft bei Temperaturen bis  $400^\circ\text{C}$  zu keiner Veränderung führte, entstand bei  $T = 500^\circ\text{C}$  ein Gemenge aus Au und schlecht kristallisiertem  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Guinieraufnahmen). Tabelle 6-13 gibt eine Übersicht der zur Darstellung polynärer Gold(III)-phosphate durchgeführten Experimente und deren Charakterisierung mittels *IP*-Guinier-Aufnahmen.

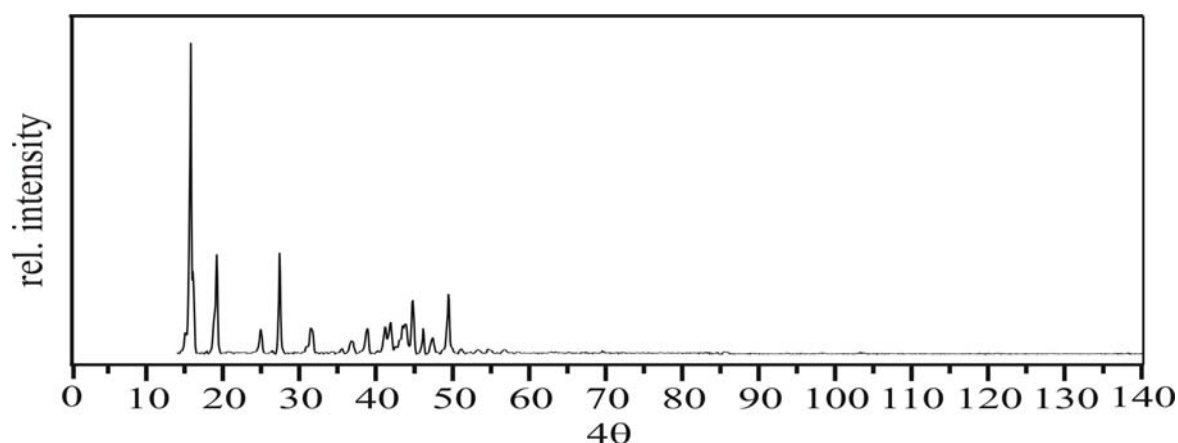
**Tabelle 6-13.** Übersicht der Experimente zur Darstellung polynärer Goldphosphate.

Zielverbindung	Ansatz	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / $^\circ\text{C}$ Temperaturdauer /h	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen
$\text{NaAuP}_2\text{O}_7$	B <sup>a)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100,0 (0,435) / 135,68 (0,87)	150, 1	$\text{NaNO}_3 + \text{AuPO}_4$
	B <sup>b)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / $\text{NaNO}_3$ / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100,0 (0,435) / 36,98 (0,435) / 8,7 (0,87)	150, 1	$\text{NaNO}_3 + \text{AuPO}_4$
	A <sup>a)</sup>	$\text{AuPO}_4$ / $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 80,0 (0,274) / 42,75 (0,274)	$\leq 400$ , 5	$\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{AuPO}_4$
$\text{KAuP}_2\text{O}_7$	B <sup>a)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 100,0 (0,435) / 118,40 (0,87)	150, 1	$\text{KNO}_3 + \text{AuPO}_4$
	A <sup>a)</sup>	$\text{AuPO}_4$ / $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 80,0 (0,274) / 37,29 (0,274)	$\leq 400$ , 5	$\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{AuPO}_4$
$\text{AgAuP}_2\text{O}_7$	B <sup>b)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / $\text{AgNO}_3$ / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100,0 (0,435) / 73,89 (0,435) / 8,7 (0,87)	150, 1	$\text{AgNO}_3 + \text{AuPO}_4$
	A <sup>a)</sup>	$\text{AuPO}_4$ / $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 80,0 (0,274) / 114,69 (0,274)	$\leq 450$ , 10	$\text{AuPO}_4 + \text{AgPO}_3 + \text{Au}$
$\text{Hg}^{\text{II}}\text{Au}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	B <sup>b)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / $\text{HgO}$ / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100,0 (0,435) / 47,22 (0,218) / 8,7 (0,87)	$\leq 450$ , 5	$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Au}$
$(\text{Hg}^{\text{I}})_2\text{Au}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	B <sup>b)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / $(\text{Hg}_2)(\text{NO}_3)_2$ / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100,0 (0,435) / 114,49 (0,218) / 8,7 (0,87)	$\leq 400$ , 5	$\text{AuPO}_4 + \text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{PdAu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	B <sup>b)</sup>	„ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ / Pd / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100,0 (0,435) / 23,20 (0,218) / 8,7 (0,87)	$\leq 400$ , 5	$\text{AuPO}_4 + \text{Au}$
			500, 5	$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Au}$

<sup>a)</sup> isothermes Tempern der Oxide bzw. Phosphate in geschlossener Kieselglasampulle; <sup>b)</sup> nasschemischer Darstellungsversuch; Lösen der Edukte in konz.  $\text{HNO}_3$ ; Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $c = 0,0980 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Hinweise auf die Bildung von Polykationen des ein- und zweiwertigen Quecksilbers mit Gold(III) der Art  $\{\text{Hg}_2\text{Au}\}^{5+}$  oder  $\{\text{Hg}_2\text{Au}\}^{3+}$ , wie sie beispielsweise in  $\text{AgHgSI}$  [238] oder  $\text{CuHgSCl}$  [239] in Form von  $\{\text{AgHg}\}^{3+}$  - bzw.  $\{\text{CuHg}\}^{3+}$  -Polykationen vorkommen, wurden bei keinem der durchgeführten Experimente erhalten.

Bei Versuchen zur Kristallisation von  $\text{AuPO}_4$  in Gegenwart von Templaten wurden salpetersaure Lösungen von „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Tetrabutylammoniumhydroxid bei verschiedenen Temperaturen ( $50^\circ\text{C} \leq T \leq 150^\circ\text{C}$ ) und unterschiedlichen pH-Werten (neutral bis leicht alkalisch) zur Reaktion gebracht. Der erhaltene, blassgelbe Trockenrückstand wurde sowohl röntgenographisch wie auch mittels energiedispersiver Mikroanalyse charakterisiert. Die *IP*-Guinier-Pulverdiffraktogramme des Rückstandes zeigten das Beugungsmuster einer bisher noch nicht näher charakterisierten Verbindung (Abbildung 6-12), die jedoch nach Ausweis von EDX-Untersuchungen kein Gold enthält. Vermutlich handelt es sich um ein Tetrabutylammoniumphosphat.



**Abbildung 6-12.** *IP*-Guinier-Aufnahme des Reaktionsprodukts aus der Umsetzung von Tetrabutylammoniumhydroxid mit phosphorsaurer „ $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ “-Lösung.

## 7 Iridiumphosphate

### 7.1 Iridium(III)-metaphosphate, $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$ und *trikl*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$

#### 7.1.1 Einleitung

Von Phosphaten der Zusammensetzung  $M^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9$  sind bislang sechs Modifikationen *A-F* bekannt ( $\text{Cr}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_9$  kristallisiert in allen sechs Modifikationen) [42, 240, 241, 242], von denen für die Formen *A-C* Einkristallstrukturanalysen vorliegen. In diesen Modifikationen liegen die Metaphosphate in unterschiedlichen Ringen bzw. Ketten vor. Die *A*-Form, wie in  $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$  [243], enthält das *cyclo*-Tetra(metaphosphat)  $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{3-}$ , die *B*-Form setzt sich, wie in  $\text{Cr}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$  [244] oder  $\text{Ru}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$  [20], aus Hexametaphosphat-Ringen  $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$  zusammen. Am weitesten verbreitet und die offenbar thermodynamisch stabilste Modifikation sind die *catena*-Metaphosphate  $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  der *C*-Form, in der eine Vielzahl von dreiwertigen Metallen ( $M = \text{Al}$  [245],  $\text{Ga}$  [246],  $\text{In}$  [247],  $\text{Rh}$  [15],  $\text{Fe}$  [248],  $\text{Ru}$  [20, 21],  $\text{Cr}$  [249, 250],  $\text{Mo}$  [251],  $\text{V}$  [252],  $\text{Ti}$  [253],  $\text{Sc}$  [254]) kristallisiert. Zusätzlich zu den sechs bislang bekannten Modifikationen der dreiwertigen Metaphosphate wurde kürzlich über die Darstellung und kristallchemische Charakterisierung einer triklinen Modifikation von  $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$  [20] berichtet. Neben nasschemischen Fällungsreaktionen aus phosphorsaurer Lösung zur Darstellung solcher Modifikationen mit dreiwertigem Iridium, sollten chemische Transportexperimente die Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem  $\text{Ir}/\text{P}/\text{O}$  aufklären. Über die Darstellung und kristallchemische Charakterisierung neuer Iridiumphosphate hinaus, wurden  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen aufgrund bislang fehlender Kenntnis über chemische Verschiebungen in Iridiumphosphaten angestrebt.

#### 7.1.2 Das Dreistoffsystem Iridium/Phosphor/Sauerstoff

##### 7.1.2.1 Einleitung

Im Zusammenhang mit der Präparation von wasserfreien Iridiumphosphaten und der thermochemischen Interpretation von deren Transportverhalten, lag eine systematische Untersuchung der Gleichgewichtsbeziehungen im Dreistoffsystem Iridium/Phosphor/Sauerstoff nahe. Bis Mitte der 90er Jahre waren abgesehen vom System  $\text{Fe}/\text{P}/\text{O}$  [255] kaum Informationen über Phasendiagramme  $M/\text{P}/\text{O}$  verfügbar. In den letzten Jahren wurden in der Arbeitsgruppe GLAUM umfangreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt. Mittlerweile ist eine Reihe von Phasendreiecken  $M/\text{P}/\text{O}$  der Übergangsmetalle  $M$  ganz oder zumindest teilweise aufgeklärt ( $\text{Ti}$  [256, 257, 258],  $\text{Zr}$  [259],  $\text{V}$  [260],  $\text{Nb}$  [13],  $\text{Cr}$  [13],  $\text{Mo}$

[261], W [262], Mn [263], Co [76], Ni [91], Cu [264], Zn [13]. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu den Gleichgewichtsbeziehungen im System Ir/P/O vorgestellt und interpretiert. Vor Beginn der Untersuchungen waren wasserfreie Iridiumphosphate unbekannt. Mit Ir<sub>2</sub>P [265], IrP<sub>2</sub> [266] und IrP<sub>3</sub> [267] sind bislang drei Iridiumphosphide bekannt. IrO<sub>2</sub> [268] ist das bislang einzige kristallchemisch charakterisierte Iridiumoxid. Iridium(III)-oxid Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in wasserfreier Form unbekannt [269]. Die Annahme einer ähnlichen Strukturchemie von Iridium(III) verglichen mit dessen leichteren Homologen Rhodium(III) und Ruthenium(III) (vgl. Kapitel 7.1.6), ließ die Untersuchungen zur Darstellung von Iridium(III)-phosphaten aussichtsreich erscheinen. Darüber hinaus erschien die Redoxchemie zwischen Iridium(III) und Iridium(IV) und die Frage nach Iridium in höheren Oxidationsstufen besonders reizvoll. Von Interesse war die Aufklärung des Dreistoffsystems Ir/P/O auch deshalb, weil Informationen zu Gleichgewichtsbeziehungen in Edelmetallphosphaten der 5d-Übergangsmetalle bislang fehlten.

#### 7.1.2.2 Durchführung und Auswertung der Temperexperimente

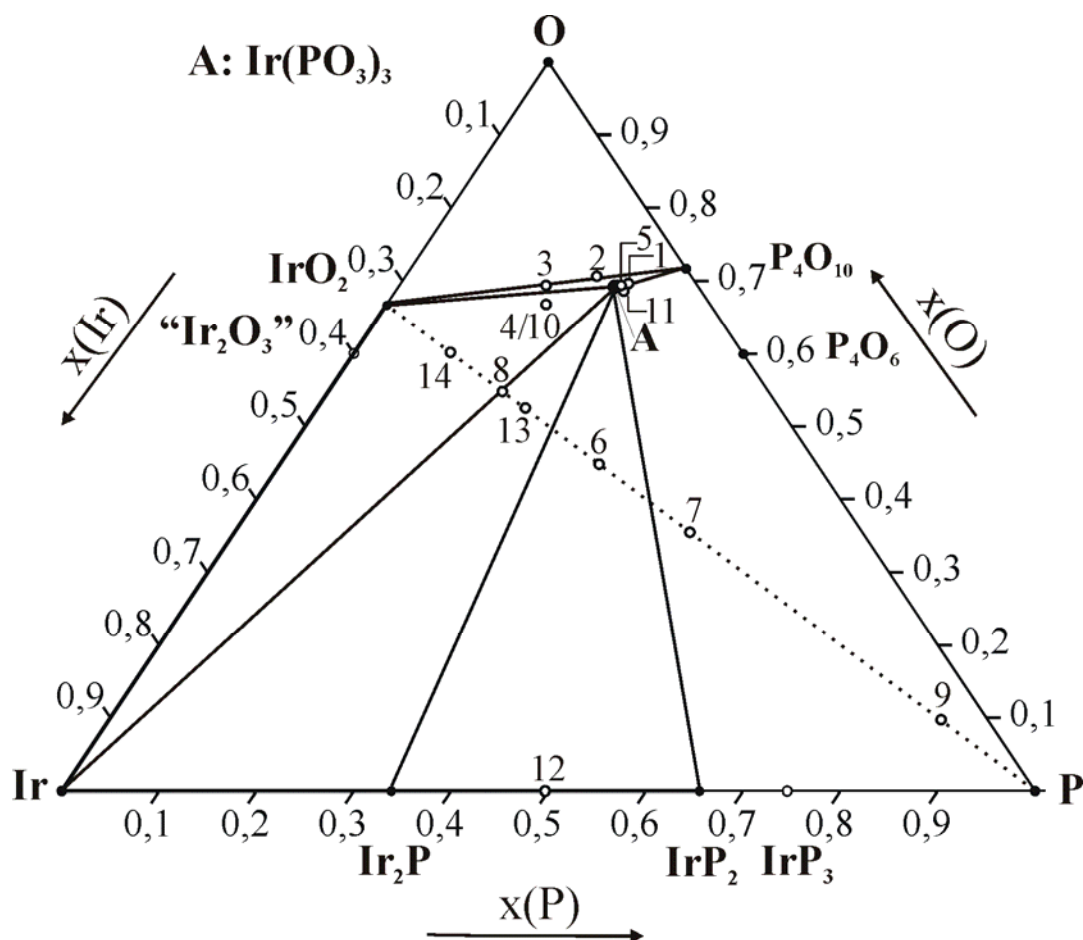
Für die Untersuchungen wurden bis auf IrP<sub>2</sub> alle Ausgangsverbindungen käuflich erworben (siehe Tabelle 5-1). Die Darstellung von phasenreinem, mikrokristallinem IrP<sub>2</sub> gelingt durch isothermes Tempern ( $T = 900^\circ\text{C}$ , 14d) von elementarem Iridium mit rotem Phosphor. Als weitere Edukte wurden IrO<sub>2</sub>, Iridium-Pulver, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> und P<sub>rot</sub> verwendet. Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu bewirken und so die Versuchsdauer zu verringern, wurde in allen Experimenten ca. 10mg Iridium(III)-chlorid IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O ( $x \approx 0,1$ ) als Mineralisator zugesetzt. Bei allen im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Temperexperimenten ist daher zu bedenken, dass sowohl durch den Zusatz des Mineralisators als auch durch die Verdampfung von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ein Teil des Bodenkörpers irreversibel in die Gasphase überführt wird. Die durch die Einwaage vorgegebenen Molenbrüche sind somit in den Gleichgewichtsbodenkörpern nicht mehr exakt vorhanden. Trotzdem stellt die Darstellung der Gleichgewichtsbeziehungen in einem Gibbs'schen Phasendreieck die übersichtlichste Form zur Veranschaulichung der experimentellen Ergebnisse dar (vgl. Kapitel 2.2). Um Ungenauigkeiten weitestgehend zu minimieren und damit die Ergebnisse der Temperexperimente besser miteinander vergleichen zu können, wurden sowohl die Menge an Mineralisator als auch das Ampullenvolumen ( $V = 20 \text{ cm}^3$ ) innerhalb der Untersuchungen möglichst konstant gehalten. Die Umsetzung erfolgte in geschlossenen Kieselglasampullen ( $l \approx 10 \text{ cm}$ ), die vor dem Befüllen im Vakuum bei ca. 800°C ausgeheizt wurden. Nach dem

Einbringen der Ausgangssubstanzen mittels eines Wägeröhrchens in die mit Argon befüllten Ampullen, wurden diese evakuiert ( $p \leq 10^{-2}$  Torr) und anschließend zugeschmolzen. Die bei den Ausgangsbodenkörpern beschickten Ampullen wurden bei  $500^{\circ}\text{C}$  vorgetempert, um so eine Vorreaktion des eingesetzten roten Phosphors mit  $\text{IrO}_2$  zu bewirken. Dadurch liegt der größte Teil des Phosphors nicht frei in der Gasphase vor und ein Aufheizen der Ampulle auf die gewünschte Temperatur ( $800^{\circ}\text{C}$ ) ist so gefahrlos möglich. Alle Experimente wurden im gleichen Temperofen durchgeführt. Nach Beendigung der Temperexperimente (Dauer  $\sim 7d$ ) wurden die Ampullen mit Wasser abgeschreckt und geöffnet, der Bodenkörper mit verd. HF abgelöst, gereinigt und getrocknet (vgl. Abschnitt 3.5). Die festen Gleichgewichtsphasen wurden röntgenographisch über *IP*-Guinier-Aufnahmen identifiziert (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Im bearbeiteten Phasendreieck treten neben elementarem Iridium die kondensierten binären Phasen  $\text{IrO}_2$  und  $\text{IrP}_2$  auf. In der Gasphase ist neben  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mit  $\text{P}_4$  und den niederen Phosphoroxiden  $\text{P}_4\text{O}_n$  ( $6 \leq n \leq 9$ ) zu rechnen. Als ternäre Verbindung liegt  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  vor. In Abbildung 7-1 sind die Temperexperimente bei  $T = 800^{\circ}\text{C}$  und die daraus abgeleiteten Gleichgewichtslinien dargestellt. Die Versuchsparameter für die einzelnen Experimente und die identifizierten Bodenkörper sind in Tabelle 7-1 zusammengestellt.

Neben der Synthese und strukturellen Charakterisierung der Iridium(III)-metaphosphate, wurden ausgehend von  $\text{IrO}_2$  und konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  Experimente zur Darstellung von  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  durchgeführt. Während nach Ausweis röntgenographischer Untersuchungen bei isothermen Temperexperimenten (in Goldtiegeln an Luft bzw. in evakuierten Kieselglasampullen) bis  $600^{\circ}\text{C}$  keine Umsetzung stattfand, wurde bei  $800^{\circ}\text{C}$  nahezu phasenreines, mikrokristallines *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  erhalten. Bei Temperaturen zwischen  $600^{\circ}\text{C}$  und  $800^{\circ}\text{C}$  lag ein Phasengemenge von *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  und nicht umgesetztem  $\text{IrO}_2$  vor. Ein unbekanntes Beugungsdiagramm, das auf „ $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ “ hindeutet, wurde bei diesen Experimenten nicht beobachtet. Die Tatsache, dass  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_2$  das bislang einzige strukturell charakterisierte Iridiumoxid darstellt, es aber keine Hinweise auf die Existenz eines Iridium(IV)phosphats gibt, spiegelt die allgemeine Beobachtung einer höheren Neutralisationswärme bei der Darstellung von Phosphaten in niedrigeren Oxidationsstufen wieder.

**Tabelle 7-1.** Isotherme Temperexperimente ( $T = 800^\circ\text{C}$ ) im Dreistoffsystem Ir/P/O mit 10 mg  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 0,1$ ) als Mineralisator (geschlossene Kieselglasampullen, Dauer ca. 7d).

Nr.	Ausgangsverbindungen / Einwaagen [mg]	$x(\text{Ir}) : x(\text{P}) : x(\text{O})$	Gleichgewichtsbodenkörper nach Guinieraufnahmen
T1	$\text{IrO}_2, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 150,0 / 142,50	0,07 : 0,23 : 0,70	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T2	$\text{IrO}_2, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 100,0 / 63,31	0,10 : 0,20 : 0,70	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T3	$\text{IrO}_2, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 150,0 / 47,50	0,15 : 0,15 : 0,70	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T4	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 250,0 / 6,90 / 63,31	0,17 : 0,17 : 0,66	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T5	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 250,0 / 6,90 / 221,67	0,08 : 0,23 : 0,69	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T6	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}$ 100,0 / 19,95	0,225 / 0,325 / 0,45	$\text{Ir}_2\text{P} + \text{IrP}_2 + \text{Ir}(\text{PO}_3)_3$
T7	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}$ 100,0 / 35,30	0,18 / 0,46 / 0,36	$\text{IrP}_2$
T8	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}$ 150,0 / 13,19	0,275 / 0,175 / 0,55	$\text{Ir} + \text{Ir}(\text{PO}_3)_3$
T9	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}$ 50,0 / 117,41	0,05 / 0,85 / 0,10	$\text{IrP}_2 (+ \text{P}_x\text{O}_y)$
T10	$\text{IrO}_2, \text{Ir}, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 150,0 / 42,87 / 63,31	0,17 : 0,17 : 0,66	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T11	$\text{IrO}_2, \text{Ir}, \text{P}_4\text{O}_{10}$ 150,0 / 42,87 / 190,0	0,08 : 0,23 : 0,69	$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3 + \text{IrO}_2$
T12	$\text{Ir}, \text{IrP}_2$ 50,0 / 66,11	0,50 : 0,50	$\text{Ir} + \text{IrP}_2$
T13	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}$ 100,0 / 11,69	0,26 / 0,22 / 0,52	$\text{Ir} + \text{Ir}_2\text{P} + \text{Ir}(\text{PO}_3)_3$
T14	$\text{IrO}_2, \text{P}_{\text{rot}}$ 100,0 / 4,60	0,30 / 0,10 / 0,60	$\text{Ir} + \text{IrO}_2 + \text{Ir}(\text{PO}_3)_3$



**Abbildung 7-1.** Gleichgewichtsbeziehungen im Phasendreieck Ir/P/O bei  $T = 800^\circ\text{C}$ . Die Kreise („O“) innerhalb des Phasendreiecks symbolisieren die Zusammensetzung (Molenbrüche  $x(\text{Ir})$ ,  $x(\text{P})$ ,  $x(\text{O})$ ) des Ausgangsbodenkörpers (vgl. Tabelle 7-1). Allen Ansätzen wurden 10,0 mg  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 0,1$ ) zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung zugesetzt.

### 7.1.3 Darstellung der Iridium(III)-metaphosphate

**C-Typ Iridium(III)-metaphosphat.** In einem repräsentativen Experiment zur Darstellung von mikrokristallinem  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  wurden 150,0 mg (0,473 mmol) Iridium(III)-chloridhydrat  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [270, 271] ( $x \approx 0,1$ , Fa. Degussa AG, 53,55% Ir, nach Ausweis von Beugungsdiagrammen röntgenamorph) in einem Teflonbecher zunächst mit destilliertem Wasser versetzt, woraus beim Erwärmen auf etwa  $40^\circ\text{C}$  eine intensiv grüne Lösung resultierte. Zur Vertreibung des Chlorids wurde die Lösung anschließend mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt und bei ca.  $150^\circ\text{C}$  mehrmals fast bis zur Trockene eingengt. Dabei fand ein Farbwechsel von grün nach intensiv blauviolett statt. Nach Zugabe eines Überschusses an konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (4,0 ml, 85%, p. A., Fa. Merck) und Erwärmen bei ca.  $200^\circ\text{C}$  über mehrere Stunden, resultierte eine zähflüssige, tiefviolette Masse (Abbildung 7-2a). Nach Ausweis röntgenographischer Untersuchungen war dieses violette Zwischenprodukt röntgenamorph. Es wurde anschließend mit wenig Wasser aufgenommen, in einen Goldtiegel überführt und



bei 750°C isotherm getempert (48h), wobei ein homogener, blassrosafarbener Feststoff entstand (Abbildung 7-2b). Bei diesem handelt es sich Röntgenpulveraufnahmen zufolge um mikrokristallines  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  (C-Typ, vgl. [245, 42]). Vergleiche mit Simulationsrechnungen des Pulverdiffraktogramms auf Basis der Einkristalldaten (vgl. Tabelle 7-5 und Tabelle 7-6) zeigten, dass die Proben gelegentlich geringfügig verunreinigt waren. Diese Fremdphase *X1* (vgl. Abbildung 7-5,  $4\theta$  ( $I_{\text{obs}}$ ): 26,34 (38), 34,96 (100), 36,32 (15), 40,08 (24), 43,34 (44), 47,02 (98), 52,14 (20), 52,96 (46), 56,12 (8), 59,44 (42), 61,04 (45), 71,44 (27), 75,40 (27)) konnte bislang nicht näher charakterisiert werden. Erhitzen des Gemenges aus Fremdphase und C- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  bei 950°C (60h) führte infolge einer Oxidation durch Luftsauerstoff zur Zersetzung in  $\text{IrO}_2$  (s) und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (g).

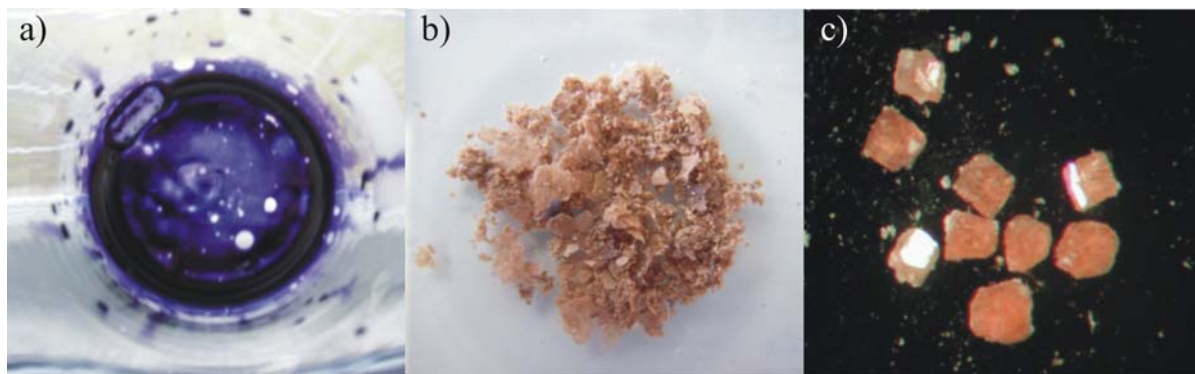
Orientierende Experimente zur Darstellung von C- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  zeigten, wie auch im Fall von C- $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$  [15], dass bei Verwendung von überschüssigem  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  anstelle von konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  statt einer Lösung von „ $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ “, stets Produkte erhalten werden, die stark mit elementarem Iridium verunreinigt sind. Offensichtlich verhindert das Nitrat beim anschließenden thermischen Abbau des Zwischenproduktes eine Reduktion von  $\text{Ir}^{3+}$  durch  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{NH}_3$ .

C- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  konnte über chemische Transportexperimente (900°C  $\rightarrow$  800°C, Zusatz von 5,0 mg Iridium(III)-chloridhydrat) in evakuierten Kieselglasampullen ( $q = 2,0 \text{ cm}^2$ ,  $l = 10,0 \text{ cm}$ ,  $V = 20 \text{ cm}^3$ ), die als Quellenbodenkörper das bereits beschriebene Gemenge aus C- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  und Fremdphase enthielten, kristallisiert werden. Es wurden blass rosafarbene, prismatische Kristalle mit Kantenlängen bis zu 0,3mm erhalten (Abbildung 7-2c). Nach Beendigung der Transportexperimente unterschied sich der Quellenbodenkörper nicht von jenem vor der Reaktion. Alternativ erfolgte die Darstellung von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  durch isothermes Tempern von Gemengen aus  $\text{IrO}_2$  (0,150g, 0,669 mmol) und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (0,142g, 0,502 mmol,  $n(\text{Ir}):n(\text{P}) = 1:0,096$ ) bei 800°C (7d) unter Zusatz von 6,0mg der Hexachloroiridium(IV)säure,  $\text{H}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Geht man bei der Darstellung von C- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  anstatt von  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  von  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [271, 272,] (Fa. Chempur, 52,80% Ir, nach Ausweis von Guinieraufnahmen röntgenamorph) oder  $\text{H}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fa. UMICORE AG, 38,50 % Ir) aus und tempert das erhaltene violette Zwischenprodukt bei 550°C (96h), so liegt in beiden Ansätzen neben der monoklinen Modifikation eine dritte, bislang nicht charakterisierte Phase *X2* vor (Abbildung 7-6,  $4\theta$  ( $I_{\text{obs}}$ ): 35,48 (12), 37,80 (25), 39,50 (8), 40,60 (12), 43,94 (100), 50,97 (23), 56,64 (9), 64,56 (34), 71,37 (12), 77,68 (12)), die bei Verwendung von  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  nicht beobachtet wurde. Langsames Erhitzen des Gemenges auf 850°C (7d) führte nach Ausweis von Röntgenpulver-

Aufnahmen zu einer teilweisen Umwandlung dieser unbekannt Phase in den *C*-Typ von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ .

***Triklines Iridium(III)-metaphosphat.*** Stellt man ausgehend von  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  bei analoger Vorgehensweise wie bei der Darstellung von *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  das amorphe, violette Zwischenprodukt her und tempert dieses vorsichtig bei  $430^\circ\text{C}$  in einem Goldtiegel (48h) mit überschüssiger Phosphorsäure, scheiden sich aus der Schmelze dünne, blass rosafarbene Nadeln ab. *IP*-Guinier-Aufnahmen zufolge handelt es sich hierbei um eine triklone Modifikation von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ , welche zu einer Modifikation von  $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$  [20] isotyp ist. Aus den röntgenographischen Pulveruntersuchungen geht außerdem hervor, dass die triklone Phase mit dem *C*-Typ verunreinigt ist (Abbildung 7-4). Trotz verschiedener Experimente gelang die Synthese von einphasigem, triklinem  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  nicht. Vergleichbare Beobachtungen wurden bei der Darstellung von  $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$  angestellt, bei der das Metaphosphat stets sowohl mit der monoklinen *C*-Form [20] wie auch mit dem *B*-Typ  $\text{Ru}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$  [20] kontaminiert ist. Tempert man das Gemenge der beiden Phasen von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  oberhalb von  $500^\circ\text{C}$ , so nimmt die triklone Phase zugunsten der monoklinen ab. Bei  $750^\circ\text{C}$  liegt nahezu einphasiges, mikrokristallines *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  vor. Dieses enthält nun jedoch dieselbe unbekannt Phase *XI*, welche bereits bei der Synthese des *C*-Typs beobachtet wurde.



**Abbildung 7-2.** *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ . Amorpher, zähflüssiger, violetter Rückstand nach Einengen einer phosphorsauren „ $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3$ “ bei  $200^\circ\text{C}$  (a), mikrokristallines *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  (b), über chemische Transportexperimente ( $850^\circ\text{C} \rightarrow 750^\circ\text{C}$ ) erhaltene Kristalle von *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  (c).

Die prozentualen Atomverhältnisse für die in den Proben des *C*-Typs und der triklonen Modifikation von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  enthaltenen Nichtsauerstoff-Atome wurden über energiedispersive Mikroanalyse (EDX, vgl. Abschnitt 4.1.6) bestimmt. Die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen sind in Tabelle 7-2 zusammengestellt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Zusammensetzungen.

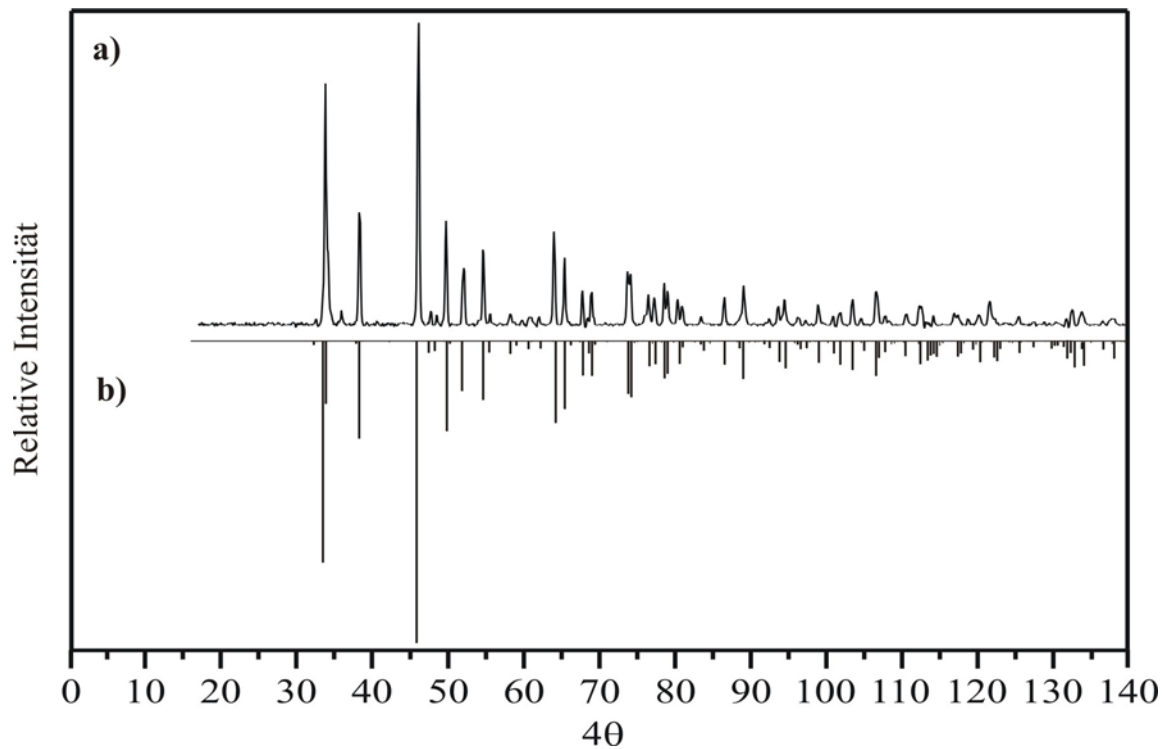
**Tabelle 7-2.** EDX-Untersuchungen an Kristallen von triklinem und C-Typ Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Probe	Iridium / at. %	Phosphor / at. %
<i>C</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
Kristall 1	8,12	21,78
Kristall 2	9,35	22,61
Kristall 3	8,42	22,09
Mittelwert	8,62	22,14
Theorie	7,69	23,08
<i>trikl.</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		
Kristall 1	10,02	24,69
Kristall 2	9,39	26,41
Kristall 3	8,08	25,07
Mittelwert	9,10	25,31
Theorie	7,69	23,08

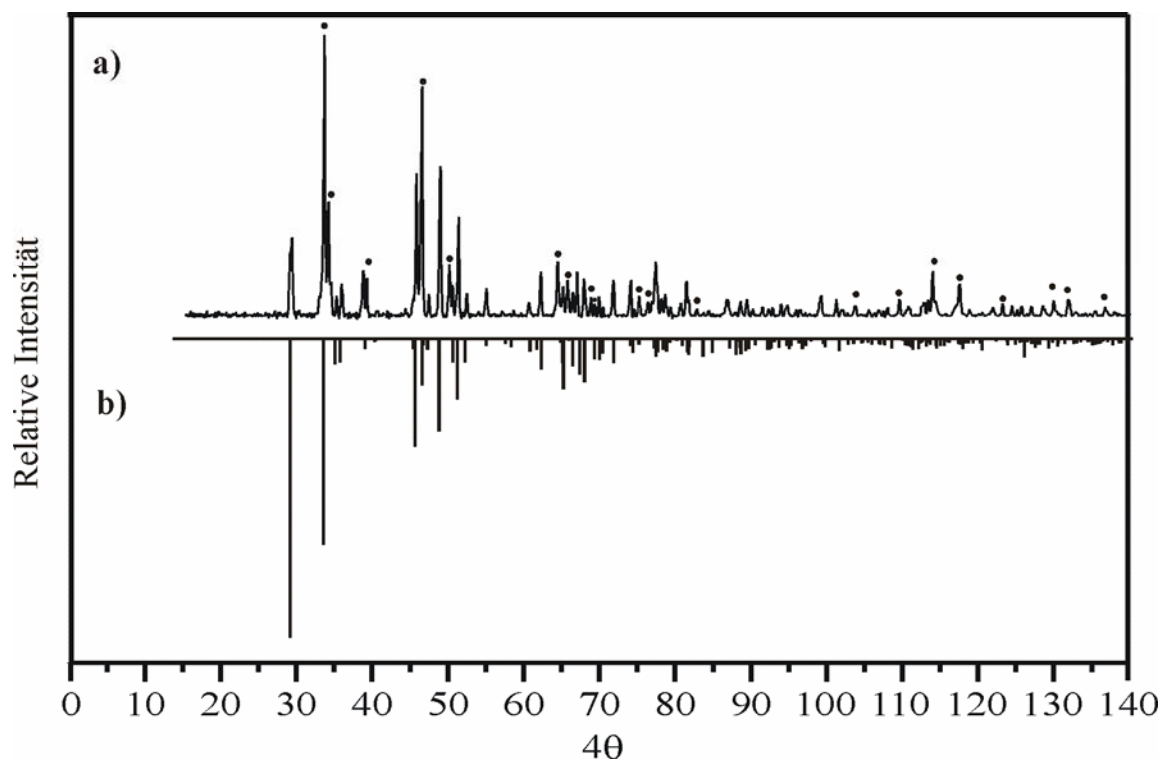
## 7.1.4 Röntgenographische Untersuchungen

### 7.1.4.1 Untersuchungen am Pulver

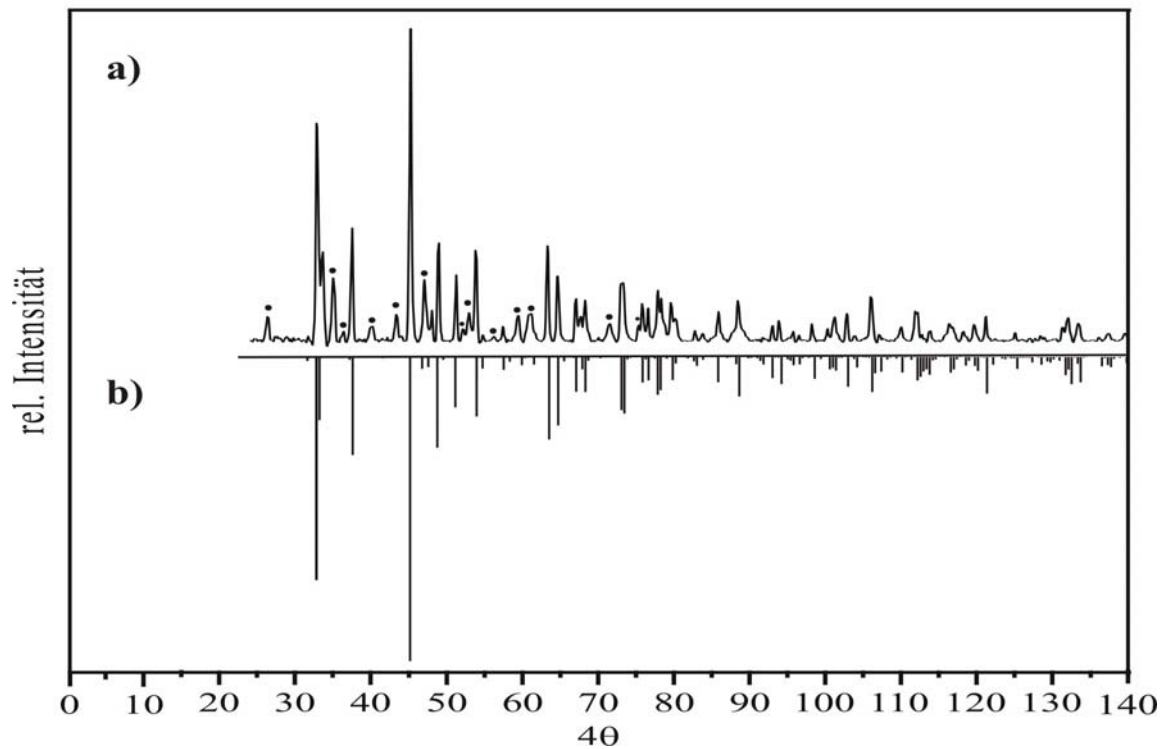
Die Vorgehensweise bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten entsprach jener bei AuPO<sub>4</sub> und AuAsO<sub>4</sub> (vgl. Abschnitt 6-3). Die Indizierung der Reflexe aus den Guinieraufnahmen von Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung 7-3a bzw. 7-4a) unter Zusatz von  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> erfolgte für beide Metaphosphate auf Basis der aus Einkristallstrukturdaten (Tabelle 7-5 bis 7-7) erhaltenen Lage- und Gitterparameter. Für *C*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [*trikl.*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] wurden 38 [33] Reflexe im Bereich  $32,39^\circ \leq 4\theta \leq 143,22^\circ$  [ $28,68^\circ \leq 4\theta \leq 129,02^\circ$ ] indiziert (siehe Tabelle 7-3 und 7-4). Die resultierenden Gitterkonstanten sind in Tabelle 7-5 aufgelistet. Wie bereits in Kapitel 7.1.3 beschrieben, konnte bei keinem der durchgeführten Experimente die triklinische Modifikation in phasenreiner Form erhalten werden, so dass beim Vergleich des beobachteten Beugungsdiagramms mit dessen Simulation Zusatzreflexe auftreten, die dem *C*-Typ zugeordnet werden können (Abbildung 7-4). Abbildung 7-3 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen phasenreinem *C*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und dessen Simulation.



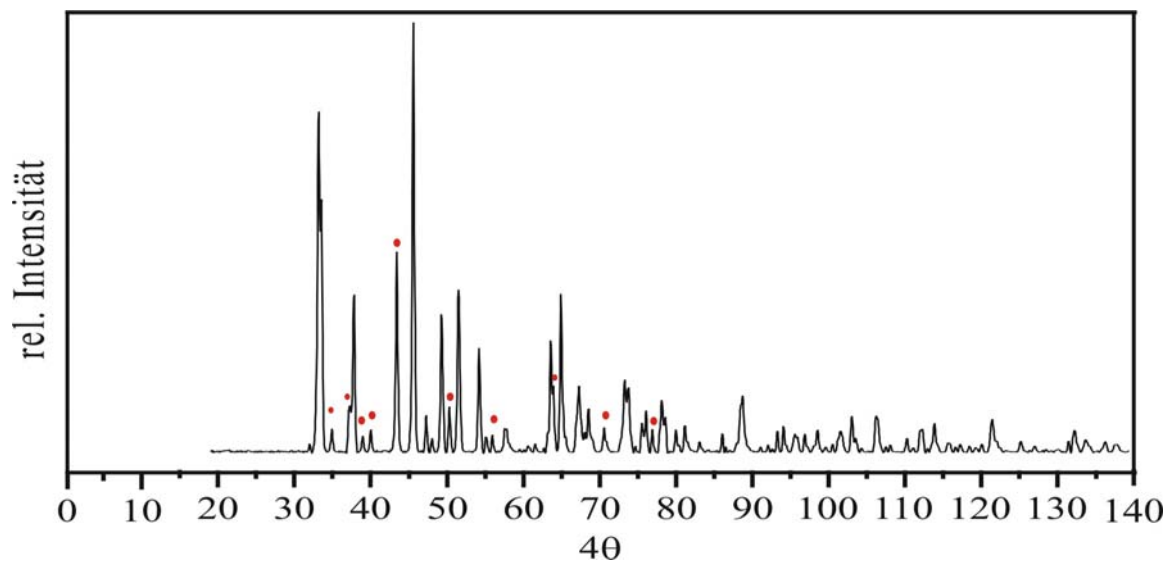
**Abbildung 7-3.** Guinier-Aufnahme von *C*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 7-3 (b) (Cu-Kα<sub>1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung 7-4.** Guinier-Aufnahme von *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 7-4 (b). Zusatzreflexe von *C*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sind punktiert dargestellt.



**Abbildung 7-5.** Guinier-*IP*-Aufnahme von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  aus  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit Reflexen der Fremdphase *XI* (punktiert) (a) und Simulation von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  auf Basis von Einkristalldaten (b).



**Abbildung 7-6.** Guinier-*IP*-Aufnahme von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$ . Rot punktierte Reflexe deuten auf die Entstehung einer zweiten Fremdphase *X2* bei Verwendung von  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  hin.

**Tabelle 7-3.** C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 7-3) mit berechneten und beobachteten 4 $\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

h	k	l	4 $\theta_{\text{calc}}$	4 $\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$	$I_{\text{calc}}$ <sup>a)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>a), b)</sup>	$d_{\text{calc}}$ / Å
1	3	0	32,484	32,390	0,11	13	23	5,4683
2	0	0	33,950	34,479	0,00	209	248	5,1393
1	1	1	37,808	37,833	0,04	9	11	4,6873
2	0	-2	38,274	38,305	0,04	324	373	4,6301
1	3	1	46,069	46,035	0,06	1000	1000	3,8606
0	0	2	47,726	47,782	0,10	39	45	3,7214
1	3	-2	48,573	48,545	0,05	33	34	3,6638
3	3	-1	49,832	49,859	0,05	299	348	3,5686
2	4	0	50,396	50,753	0,00	9	7	3,5068
3	3	-2	52,167	52,158	0,02	162	190	3,4139
4	0	-2	54,798	54,788	0,02	196	249	3,2529
0	6	0	55,761	55,771	0,02	35	42	3,1967
3	3	0	58,393	58,360	0,07	41	38	3,0577
0	6	1	60,791	60,819	0,06	12	17	2,9369
3	3	-3	64,304	64,261	0,10	265	309	2,7834
2	6	0	65,644	65,625	0,05	226	222	2,7271
2	6	-2	68,077	68,043	0,08	114	116	2,6329
1	3	-3	69,209	69,237	0,07	111	109	2,5888
2	0	2	74,282	74,323	0,11	87	169	2,4173
5	3	-3	76,918	76,921	0,01	82	102	2,3386
4	0	-4	77,671	77,643	0,08	77	91	2,3177
5	3	-1	79,374	79,378	0,01	108	115	2,2690
6	0	-2	83,892	83,881	0,03	29	32	2,1522
1	9	-1	87,060	87,070	0,03	79	90	2,0770
1	3	3	89,139	89,146	0,02	24	42	2,0310
4	6	0	89,587	89,617	0,09	106	130	2,0209
1	9	1	93,037	93,006	0,10	25	25	1,9511
2	6	2	94,144	94,149	0,02	69	65	1,9288
4	6	-4	96,961	96,956	0,01	27	24	1,8762
3	9	1	111,322	111,289	0,12	42	39	1,6503
1	3	-5	117,598	117,572	0,10	52	38	1,5694
3	3	3	118,062	118,043	0,07	40	33	1,5637
2	12	0	121,038	121,049	0,04	24	35	1,5284
8	0	-6	130,452	130,465	0,05	14	6	1,4290
4	12	0	137,624	137,636	0,05	26	13	1,3630
2	6	4	138,924	138,948	0,10	30	23	1,3518
1	3	5	141,030	141,021	0,04	18	19	1,3344
9	3	-6	143,213	143,224	0,04	12	21	1,3166

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex in untersuchtem Winkelbereich: (7 3 -1) mit  $I_{\text{calc}} = 43$ .

**Tabelle 7-4.** *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 7-3) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$	$I_{\text{calc}}$ <sup>a)</sup>	$I_{\text{obs}}$ <sup>a), b)</sup>	$d_{\text{calc}}/\text{\AA}$
1	-1	0	28,771	28,680	0,10	1000	530	6,1518
0	2	0	34,628	34,548	0,10	86	123	5,1290
0	1	-1	38,621	38,617	0,01	35	183	4,5929
1	-1	-1	45,226	45,255	0,05	360	954	3,9261
0	2	-1	48,443	48,435	0,01	308	1000	3,6719
0	2	1	50,856	50,844	0,02	202	660	3,5006
2	0	1	64,744	64,771	0,07	80	194	2,7620
1	-3	-1	66,072	66,081	0,02	92	154	2,7087
2	-2	1	68,986	68,961	0,06	67	77	2,5988
0	4	0	70,080	70,101	0,05	50	61	2,5579
0	0	2	71,528	71,501	0,07	82	239	2,5094
1	1	-2	77,128	77,129	0,00	61	362	2,3325
0	2	-2	78,397	78,399	0,01	33	141	2,2962
0	2	2	81,550	81,529	0,06	28	102	2,2115
2	-1	-2	87,783	87,798	0,05	9	18	2,0606
0	5	0	88,419	88,428	0,03	1	12	2,0467
1	2	2	88,843	88,808	0,11	3	13	2,0384
2	3	1	90,300	90,327	0,09	4	14	2,0058
2	-2	-2	92,344	92,367	0,08	31	40	1,9639
1	3	-2	92,759	92,447	0,04	10	5	1,9563
1	3	2	99,214	99,186	0,09	14	136	1,8365
3	2	1	101,232	101,256	0,08	1	14	1,8014
1	-6	0	106,577	106,585	0,03	1	13	1,7174
0	1	-3	110,356	110,355	0,00	1	13	1,6631
3	-5	0	110,874	110,865	0,03	29	64	1,6561
4	0	-1	111,090	111,075	0,05	36	52	1,6532
1	1	-3	112,958	112,985	0,10	12	84	1,6275
1	-1	3	114,700	114,465	0,00	14	102	1,6082
3	-3	-2	114,773	114,755	0,07	24	46	1,6045
0	6	1	115,748	115,775	0,10	11	23	1,5916
4	2	-1	122,124	122,124	0,00	9	54	1,5162
4	2	1	127,234	127,244	0,04	27	59	1,4612
2	6	0	129,055	129,024	0,12	13	7	1,4432

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex in untersuchtem Winkelbereich: (2 -2 0) mit  $I_{\text{calc}} = 28$ .

#### 7.1.4.2 Strukturverfeinerungen

Für die Einkristallstrukturbestimmungen wurden unter einem Polarisationsmikroskop Kristalle mit wohl definierten Flächen der monoklinen und triklinen Modifikation von Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ausgewählt und auf einem Glasfaden mit Sekundenkleber (Fa. Uhu) befestigt. Die Datensammlung erfolgte auf einem Einkristall-Röntgendiffraktometer ( $\kappa$ -CCD, Fa. Enraf-Nonius (C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) bzw. IPDS 2T, Fa. STOE (*trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Am Datensatz von *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde mit dem Computerprogramm X-RED [117] eine numerische

Absorptionskorrektur durchgeführt. Beim C-Typ erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur unter Verwendung äquivalenter Reflexe (Multiscans). Die anschließende Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit den im Paket WinGX v1.64.05 [106] enthaltenen Programmen SHELXS-97 [104] und SHELXL-97 [105] ausgeführt. Die Strukturverfeinerung konvergierte für  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  (*trikl*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ ) bei  $R_1 = 0,024$  (0,028) bzw.  $wR_2 = 0,062$  (0,061). Die Strukturverfeinerung an beiden Metaphosphaten verlief ohne Besonderheiten. Nach den letzten Verfeinerungszyklen erhaltene Auslenkungsparameter zeigten keinerlei Anomalien. Für  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$ , das in der azentrischen Raumgruppe  $Cc$  kristallisiert, wurde racemische Verzwilligung berücksichtigt. Die Volumenanteile der beiden Zwillingsindividuen ergaben  $V_1:V_2 = 0,51:0,49$ . Details zu den Messungen, Strukturbestimmungen und Einkristallstrukturverfeinerungen sind in Tabelle 7-5 zusammengefasst, Lageparameter und interatomare Abstände für beide Modifikationen geben die Tabellen 7-6 bis 7-9 wieder. Listen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang A.



**Tabelle 7-5.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von *C*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Zusammensetzung	<i>C</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>trikl</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i> (Nr. 9)	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter /Å	$a = 13,103(2)$ $b = 19,183(1)$ $c = 9,354(1)$	$a = 6,9574(6)$ , $\alpha = 92,28(1)^\circ$ $b = 10,3628(9)$ , $\beta = 92,80(1)^\circ$ $c = 5,0288(4)$ , $\gamma = 98,60(1)^\circ$
(aus <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen)	$\beta = 127,19(1)^\circ$	
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	12	2
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	22,19	19,526
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	5149,32	858,22
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	1872,2(14)	354,64(5)
Dichte <sub>röntg.</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	4,567	4,018
Farbe	rosa	rosa
Kristallform und Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	Prisma 0,25·0,10·0,10	Nadel 0,163·0,017·0,002
F(000)	2328	388
Temperatur /K	293(2)	123(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073\text{Å}$ , Graphit-Monochromator, <i>C</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : $\kappa$ -CCD-, <i>trikl</i> -Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : IPDS-2T-Diffraktometer.		
Winkelbereich /°	$3,46 \leq \theta \leq 27,49$	$2,00 \leq \theta \leq 27,49$
Absorptionskorrektur	Multiscans [116]	Numerisch [117, 118]
Gemessene Reflexe	25721	3428
Unabhängige Reflexe	4254, 3879 > 4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )	1574, 931 > 4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> )
Messbereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-24 \leq k \leq 24$ $-12 \leq l \leq 12$	$-9 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-6 \leq l \leq 6$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]	
Parameter	354	122
Gütefaktoren	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,049$ $R_I^{\text{b)}} = 0,024$ $wR_2^{\text{b)}} = 0,062$	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,043$ $R_I^{\text{b)}} = 0,028$ $wR_2^{\text{b)}} = 0,061$
Goodness of fit <sup>b)</sup>	1,043	0,826
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	A = 0,0349 B = 0,8832	A = 0,0232 B = 0,0000
Restelektronendichte /e·Å <sup>-3</sup>	max. +1,398 min. -2,019	max. +1,300 min. -1,370

<sup>a)</sup> Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, <sup>b)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 5.4.1.

**Tabelle 7-6.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$ <sup>a)</sup>
Ir1	4a	0,23630(5)	0,08060(3)	0,95164(7)	0,0124(1)
Ir2	4a	0,73885(5)	0,08743(3)	0,45555(7)	0,0136(1)
Ir3	4a	0,21656(1)	0,24440(2)	0,42140(1)	0,0120(1)
P1	4a	0,0876(4)	0,3037(1)	0,6072(5)	0,0133(7)
P2	4a	0,0843(4)	0,3623(1)	0,1068(5)	0,0149(7)
P3	4a	0,3647(4)	0,1351(2)	0,7593(6)	0,0159(8)
P4	4a	-0,3980(4)	0,4681(1)	-0,3660(5)	0,0098(6)
P5	4a	-0,0154(4)	0,1866(2)	0,7021(5)	0,0176(7)
P6	4a	-0,0396(3)	-0,1451(2)	0,6617(4)	0,0128(7)
P7	4a	-0,1196(4)	0,0265(1)	0,2872(5)	0,0130(7)
P8	4a	0,4995(3)	0,0195(1)	0,7194(5)	0,0164(6)
P9	4a	0,3610(4)	0,1966(1)	0,2531(5)	0,0163(8)
O1	4a	-0,1151(9)	0,0958(5)	0,210(1)	0,022(2)
O2	4a	0,0177(8)	0,0229(4)	0,482(1)	0,017(1)
O3	4a	-0,2855(8)	0,4491(4)	-0,361(1)	0,016(1)
O4	4a	0,6033(9)	-0,0161(4)	0,891(1)	0,020(1)
O5	4a	0,0706(9)	0,1347(4)	0,839(1)	0,026(2)
O6	4a	0,0661(8)	0,2319(4)	0,672(1)	0,019(1)
O7	4a	0,0688(9)	-0,1752(5)	0,834(1)	0,023(2)
O8	4a	0,5603(9)	0,0609(5)	0,647(1)	0,022(1)
O9	4a	-0,0550(9)	-0,2354(5)	0,301(1)	0,020(2)
O10	4a	-0,0440(8)	0,4287(5)	0,3027(1)	0,022(1)
O11	4a	0,4532(7)	0,1462(4)	0,413(1)	0,024(1)
O12	4a	0,5877(8)	0,1868(4)	0,732(1)	0,028(2)
O13	4a	0,1935(9)	0,3608(4)	0,099(1)	0,024(2)
O14	4a	0,6032(7)	0,1388(3)	0,223(1)	0,023(1)
O15	4a	0,3320(7)	0,1681(4)	0,086(1)	0,019(1)
O16	4a	0,3280(7)	0,1664(3)	0,5895(9)	0,016(1)
O17	4a	0,1913(9)	0,2905(5)	0,594(1)	0,022(2)
O18	4a	-0,3665(8)	0,4950(4)	-0,190(1)	0,019(1)
O19	4a	-0,2248(8)	0,0313(4)	0,305(1)	0,018(1)
O20	4a	-0,1292(7)	-0,0317(4)	0,179(1)	0,021(1)
O21	4a	0,8654(10)	0,1901(5)	0,013(1)	0,020(1)
O22	4a	0,2556(9)	0,1130(5)	0,760(1)	0,019(1)
O23	4a	0,2449(9)	0,2078(4)	0,243(1)	0,021(1)
O24	4a	0,3957(8)	-0,0214(4)	0,566(1)	0,025(2)
O25	4a	-0,1303(8)	0,1632(4)	0,527(1)	0,019(1)
O26	4a	0,4539(7)	0,1884(3)	0,918(1)	0,021(1)
O27	4a	-0,4930(9)	0,4052(5)	-0,423(1)	0,023(2)

<sup>a)</sup>  $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j$

**Tabelle 7-7.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Atom	Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ <sup>a)</sup>
Ir1	<i>1a</i>	0	0	0	0,0116(2)
Ir2	<i>1e</i>	½	½	0	0,0118(2)
P1	<i>2i</i>	0,6741(4)	0,3623(2)	0,5013(6)	0,0117(5)
P2	<i>2i</i>	0,9614(4)	0,1830(3)	0,5257(5)	0,0123(5)
P3	<i>2i</i>	0,6838(3)	0,7728(2)	0,7621(5)	0,0118(5)
O1	<i>2i</i>	0,118(1)	0,9266(7)	0,666(1)	0,014(1)
O2	<i>2i</i>	0,128(1)	0,6893(7)	0,544(1)	0,014(1)
O3	<i>2i</i>	0,525(1)	0,2373(7)	0,376(1)	0,012(1)
O4	<i>2i</i>	0,296(1)	0,3451(7)	0,084(1)	0,016(1)
O5	<i>2i</i>	0,666(1)	0,4789(7)	0,337(1)	0,015(1)
O6	<i>2i</i>	0,815(1)	0,7680(7)	0,511(1)	0,015(1)
O7	<i>2i</i>	0,274(1)	0,0959(7)	0,097(1)	0,016(1)
O8	<i>2i</i>	0,070(1)	0,8400(6)	0,189(1)	0,012(1)
O9	<i>2i</i>	0,346(1)	0,6220(7)	0,209(1)	0,014(1)

<sup>a)</sup>  $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$

**Tabelle 7-8.** C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Interatomare Abstände /Å in den Polyedern [IrO<sub>6</sub>] und [PO<sub>4</sub>]. Standardabweichungen in Klammern.

<b>[Ir1O<sub>6</sub>]</b>		<b>[Ir2O<sub>6</sub>]</b>		<b>[Ir3O<sub>6</sub>]</b>	
Ir-O15	2,016(7)	Ir-O4	2,024(8)	Ir-O16	2,015(7)
Ir-O3	2,019(8)	Ir-O13	2,026(9)	Ir-O21	2,022(9)
Ir-O24	2,023(8)	Ir-O25	2,027(9)	Ir-O12	2,025(7)
Ir-O18	2,026(8)	Ir-O20	2,032(8)	Ir-O23	2,036(9)
Ir-O5	2,034(10)	Ir-O19	2,036(8)	Ir-O17	2,041(10)
Ir-O22	2,049(9)	Ir-O14	2,042(7)	Ir-O7	2,066(9)
<b>[P1O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P2O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P3O<sub>4</sub>]</b>	
P-O17	1,456(11)	P-O13	1,476(10)	P-O16	1,479(7)
P-O14	1,472(8)	P-O12	1,485(8)	P-O22	1,498(10)
P-O26	1,571(8)	P-O11	1,576(8)	P-O10	1,583(9)
P-O36	1,599(8)	P-O8	1,599(9)	P-O26	1,585(7)
<b>[P4O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P5O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P6O<sub>4</sub>]</b>	
P-O3	1,493(9)	P-O25	1,471(9)	P-O21	1,457(9)
P-O18	1,519(8)	P-O5	1,472(9)	P-O7	1,479(9)
P-O2	1,560(8)	P-O6	1,529(8)	P-O27	1,588(11)
P-O27	1,576(11)	P-O9	1,611(9)	P-O1	1,624(9)
<b>[P7O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P8O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P9O<sub>4</sub>]</b>	
P-O20	1,460(8)	P-O24	1,470(9)	P-O15	1,468(8)
P-O19	1,494(9)	P-O4	1,505(8)	P-O23	1,484(10)
P-O1	1,527(10)	P-O8	1,536(8)	P-O11	1,566(8)
P-O2	1,613(9)	P-O10	1,566(8)	P-O9	1,583(10)

**Winkel**  $\angle(\text{O}_t, \text{P}, \text{O}_t) \approx 117,3 \pm 3^\circ$ ,  $\angle(\text{O}_b, \text{P}, \text{O}_b) \approx 103,9 \pm 5^\circ$

**Tabelle 7-9.** *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Interatomare Abstände /Å in den Polyedern [IrO<sub>6</sub>] und [PO<sub>4</sub>]. Standardabweichungen in Klammern.

[Ir1O <sub>6</sub> ]		[Ir2O <sub>6</sub> ]			
Ir-O7 (2x)	2,046(6)	Ir-O5 (2x)	2,043(7)		
Ir-O8 (2x)	2,046(6)	Ir-O4 (2x)	2,045(6)		
Ir-O1 (2x)	2,056(7)	Ir-O9 (2x)	2,052(6)		
[P1O <sub>4</sub> ]		[P2O <sub>4</sub> ]		[P3O <sub>4</sub> ]	
P-O9	1,465(8)	P-O8	1,477(7)	P-O7	1,481(7)
P-O5	1,488(7)	P-O1	1,478(7)	P-O4	1,485(7)
P-O2	1,572(7)	P-O2	1,582(7)	P-O3	1,573(7)
P-O3	1,613(7)	P-O6	1,585(7)	P-O6	1,590(8)

**Winkel**  $\angle(O_t, P, O_t) \approx 117,6 \pm 2^\circ$ ,  $\angle(O_b, P, O_b) \approx 100,7 \pm 2^\circ$

### 7.1.5 Der chemische Transport von *C*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird durch einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Aussagen thermodynamischer Modellrechnungen ein besseres Verständnis der bestimmenden heterogenen und homogenen Gleichgewichte bei chemischen Transportreaktionen von Iridium(III)-metaphosphat angestrebt. Grundlage für die Modellrechnungen war ein konsistenter Satz thermodynamischer Daten, die soweit vorhanden, aus den entsprechenden Tabellenwerken [273] entnommen wurden. Für die unter den experimentellen Bedingungen gasförmigen Stoffe konnten die Literaturwerte unverändert übernommen werden. Grundlage für die Abschätzung der Bildungsenthalpie von Iridium(III)-metaphosphat ist die Überlegung, dass diese ternäre Verbindung nur dann gegen Zerfall in die binären Komponenten „Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> stabil ist, wenn ihre freie Bildungsenthalpie  $\Delta_R G_T$  kleiner ist, als die Summe der freien Bildungsenthalpien  $\Delta_R G_T$  der binären Komponenten. Diese Summe entspricht also einer Mindeststabilität der Phosphate (freie Mindestbildungsenthalpie). Für Festkörperreaktionen gilt nach KOPP-NEUMANN und DULONG-PETIT [274], dass sowohl die Reaktionsentropie  $\Delta_R S_T$  wie auch  $\Delta_R C_p(T)$  gegen Null geht. Nach der vereinfachten GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (Gleichung 7-1) entspricht somit die freie Mindestbildungsenthalpie der Mindestbildungsenthalpie und näherungsweise der Reaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion der ternären Verbindung aus den binären Komponenten.

$$\Delta_R G_T \approx \Delta_R H_T \text{ (für Feststoffreaktionen)}$$

Gleichung 7.1

Darüber hinaus ergeben sich die Entropien und die Koeffizienten für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von polynären Oxiden als Summe der Daten der entsprechenden binären Oxide. Aus den binären Oxiden „Ir<sub>2</sub>O<sub>3,s</sub>“ und P<sub>4</sub>O<sub>10,s</sub> wird die Mindeststabilität des Phosphats berechnet. Die Bildungsenthalpie ergibt sich aus der Mindeststabilität und einem zusätzlichen Enthalpiewert, den man als Neutralisationswärme für die Reaktion des basischen Metalloxids mit dem sauren P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> auffassen kann. Die Unsicherheit bei der Abschätzung der Neutralisationswärme wirkt sich im Allgemeinen nur geringfügig auf die Präzision der abgeschätzten Bildungswärme des Phosphats aus. Zunächst wird formal die Bildungsenthalpie des bislang nicht bekannten Iridium(III)-oxids „Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ ausgehend von Literaturdaten zur Bildungsenthalpie von IrO<sub>2,s</sub> und Ir<sub>s</sub> (Tabelle 7-10) berechnet (Gleichung 7-2).



$$\Delta_B H_{298}^0 (\text{Ir}_2\text{O}_3) = 3/2 \cdot (-249,4) + 0 = -374 \text{ kJ/mol}$$

Mit der Festkörperreaktion für die Bildung des Metaphosphats aus den binären Oxiden „Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> ergibt sich nach Gleichung 7-3 die Mindestbildungsenthalpie  $\Delta_B H_{298}^0 (\text{Ir}(\text{PO}_3)_3) = -2437,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Für die Bestimmung der Entropie von Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, die sich aus der Summe der Entropien der binären Oxide zusammensetzt, wird zunächst  $S^0(\text{Ir}_2\text{O}_3) = 140,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ermittelt. Dem Wert liegen Literaturangaben zu  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $S_{298}^0 = 151,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) und La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $S_{298}^0 = 127,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) zugrunde. Mit der Entropie von P<sub>4</sub>O<sub>10,s</sub> ergibt sich  $S_{298}^0 (\text{Ir}(\text{PO}_3)_3) = 242,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .



$$\Delta_B H_{298}^0 (\text{Ir}(\text{PO}_3)_3) = 1/2 \cdot (-374) + 3/4 \cdot (-3000,9) + \Delta_R H_{298}^0 = -2437,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + \Delta_R H_{298}^0$$

$$S_{298}^0 (\text{Ir}(\text{PO}_3)_3) = 1/2 \cdot (140) + 3/4 \cdot (228,8) = 242,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

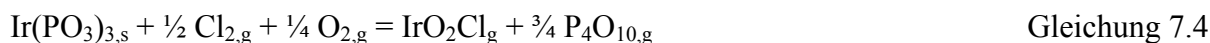
Die Koeffizienten für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von „Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ wurden von La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $A = 119,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $B = 14,23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,  $D = -1,35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}$ ) übernommen. Die Koeffizienten von  $C_p(\text{Ir}(\text{PO}_3)_3)$  setzten sich additiv aus jenen der binären Oxide „Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ und P<sub>4</sub>O<sub>10,s</sub> zusammen. Eine detaillierte Zusammenstellung der thermodynamischen Daten der an der chemischen Transportreaktion von C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> beteiligten Substanzen gibt Tabelle 7-10 wieder.

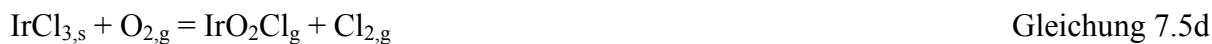
**Tabelle 7-10.** Zusammenstellung thermodynamischer Daten der am chemischen Transport von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  beteiligten Spezies ( $C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^2 \cdot 10^{-5} - D \cdot T^2 \cdot 10^6$ ).

Substanz	$\Delta_B H_{298}^0$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{298}^0$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$A^{\text{a)}}$	$B^{\text{b)}}$	$C^{\text{c)}}$	$D^{\text{d)}}$	Lit.
$\text{Cl}_{2,\text{g}}$	0	223,1	36,61	1,08	-	0,27	[273]
$\text{H}_2\text{O}_{\text{g}}$	-241,8	188,8	34,38	7,84	-	0,42	[273]
$\text{HCl}_{\text{g}}$	-92,3	186,9	26,53	4,6	-	0,11	[273]
$\text{O}_{2,\text{g}}$	0	49,005	7,16	1,00	-	-0,4	[273]
$\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$	-3000,9	228,8	149,8	324,7	-	-3,12	[273]
$\text{Ir}_{\text{s}}$	0	35,5	22,88	7,04	-	-	[273]
$\text{IrO}_{2,\text{s}}$	-249,4	51,0	61,88	20,42	-	-1,1	[273]
$\text{IrCl}_{3,\text{s}}$	-256,8	116,9	84,94	18,83	-	-0,42	[273]
$\text{IrCl}_{3,\text{g}}$	102,58	36,67	82,23	1,76	4,19	-	[275]
„ $\text{Ir}_2\text{O}_3$ “ <sup>f)</sup>	-374,0	140	119,7	14,23	-	-1,35	---
$\text{IrO}_{3,\text{g}}$	13,4	288,8	76,5	-	-	-	[275]
$\text{IrO}_2\text{Cl}_{\text{g}}$ <sup>e)</sup>	-8,0	176,5	-	-	-	-	[275]
$\text{Ir}(\text{PO}_3)_{3,\text{s}}$ <sup>g)</sup>	-2437,0	242,0	172,2	250,64	-	-3,015	d. Arbeit

a) / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , b) / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , c) / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , d) / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$ , e) thermodynamische Daten bei 1500°C, f) Abschätzung der Reaktionsentropie aus Vergleich mit Literaturwerten von  $\text{La}_2\text{O}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit von  $C_p(\text{Ir}_2\text{O}_3)$  wurden von den in  $\text{La}_2\text{O}_3$  experimentell bestimmten Koeffizienten übernommen, g) Daten wurden anhand der thermodynamischen Daten von „ $\text{Ir}_2\text{O}_3$ “ und Literaturdaten von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ermittelt.

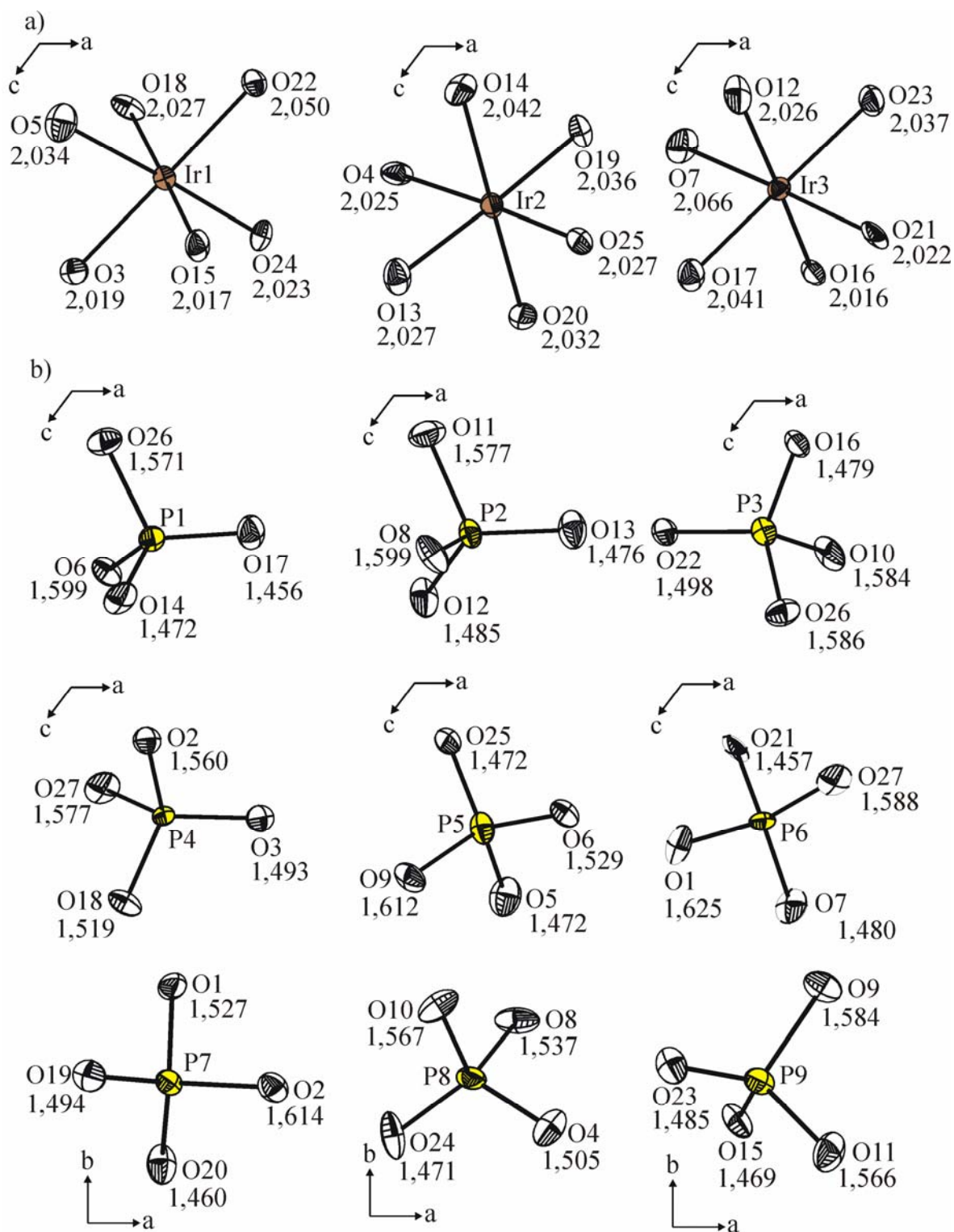
In chemischen Transportexperimenten im Temperaturgefälle  $850^\circ\text{C} \rightarrow 750^\circ\text{C}$  unter Zusatz von  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurde die Abscheidung von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  aufgrund endothermer Reaktion im Bereich der niedrigeren Temperatur beobachtet ( $TR \sim 0,2$  mg/h). Die Verflüchtigung von  $\text{IrO}_{2,\text{s}}$  in einer Chlor und Sauerstoff enthaltenden Gasphase erfolgt über  $\text{IrO}_2\text{Cl}_{\text{g}}$ ,  $\text{IrO}_{3,\text{g}}$  und  $\text{IrCl}_{3,\text{g}}$  [275, 276]. Die thermische Zersetzung von  $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0,1$ ) bei  $900^\circ\text{C}$  liefert nach Aussage von thermodynamischen Modellrechnungen (Computerprogramm CVTRANS [277, 278]), unter Verwendung von Daten aus der Literatur [275, 276], Iridiummetall,  $\text{Cl}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{HCl}_{\text{g}}$ ,  $\text{O}_{2,\text{g}}$ , und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{g}}$  sowie geringe Mengen an  $\text{IrO}_2\text{Cl}_{\text{g}}$ ,  $\text{IrCl}_{3,\text{g}}$  und  $\text{IrO}_{3,\text{g}}$  (Gleichung 7-5a-e). In dieser Atmosphäre ist ein chemischer Transport von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  über  $\text{IrO}_2\text{Cl}_{\text{g}}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  möglich (Gleichung 7-4). Die beobachteten, niedrigen Transportraten stehen in Einklang mit orientierenden thermodynamischen Abschätzungen zur Flüchtigkeit von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ .





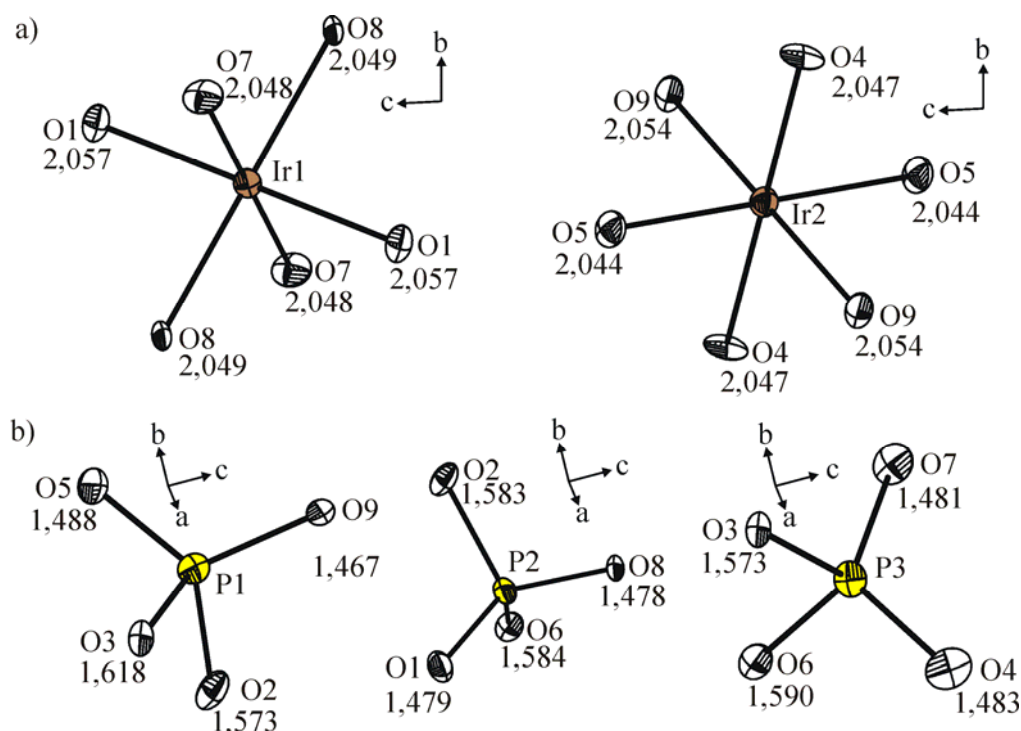
### 7.1.6 Beschreibung der Kristallstrukturen

**C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.** Während zahlreiche Oxoiridate(IV) und (V) über Kristallstrukturanalysen charakterisiert werden konnten [96, 279, 280], lagen vor Beginn unserer Untersuchungen mit dem Alaun Cs<sup>I</sup>Ir<sup>III</sup>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O [281] und Ba<sub>3</sub>Sm<sup>III</sup>Ir<sup>III</sup>Ru<sup>VI</sup>O<sub>9</sub> [282] nur zwei strukturell charakterisierte Oxoverbindungen des dreiwertigen Iridiums vor, in denen Iridium eine oktaedrische Koordination aufweist. In den Nitritokomplexen A<sup>I</sup><sub>3</sub>[Ir<sup>III</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (A = NH<sub>4</sub> [283], K [283], Rb [283], Cs [283], Tl [283], Na [284]) und Ba<sub>3</sub>[Ir<sup>III</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [283] hingegen wird Iridium von 12 Sauerstoffatomen in Form eines Kuboktaeders koordiniert. Die Elementarzelle von C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Abbildung 7-9) enthält 12 Formeleinheiten mit drei kristallographisch unabhängigen Lagen für Iridium. In C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> liegen die Ir<sup>3+</sup>-Ionen in kaum verzerrter, oktaedrischer Koordination vor ( $2,01\text{Å} \leq d(\text{Ir}^{\text{III}}-\text{O}) \leq 2,06\text{Å}$ , Tabelle 7-8 bzw. 7.9; Abbildungen 7-7a bzw. 7-8a). Diese Abstände stimmen gut mit jenen in CsIr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O [281] und Ba<sub>3</sub>SmIrRuO<sub>9</sub> [282] überein. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass sich die Abstände  $d(\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O})$  und  $d(\text{Ir}^{\text{V}}-\text{O})$  in zahlreichen ternären sowie polynären Oxoverbindungen des vier- und fünfwertigen Iridiums (z.B. Ca<sub>2</sub>Ir<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>,  $d(\text{Ir}^{\text{IV}}-\text{O}) = 2,01\text{Å}$  [285], Sm<sub>3</sub>Ir<sup>V</sup>O<sub>7</sub>,  $d(\text{Ir}^{\text{V}}-\text{O}) = 2,00\text{Å}$  [286]), nicht signifikant von denen des dreiwertigen Iridiums unterscheiden. Für beide Modifikationen von Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> werden die für Metaphosphate typischen interatomaren Abstände  $d(\text{P}-\text{O})$  beobachtet (vgl. Tabelle 7-8, 7-9 und Abbildung 7-7b bzw. 7-8b). Alle Sauerstoffatome in den beiden Metaphosphaten sind zweifach koordiniert. Dabei erfolgt die Koordination entweder durch zwei Phosphoratome (Brückensauerstoffatome innerhalb der Metaphosphatketten,  $d(\text{P}-\text{O}_b) \approx 1,58\text{Å}$ ) oder durch ein Iridium- und ein Phosphoratom ( $d(\text{P}-\text{O}_t) \approx 1,48\text{Å}$ ). Einhergehend mit den unterschiedlichen interatomaren Abständen  $d(\text{P}-\text{O}_b)$  und  $d(\text{P}-\text{O}_t)$  ergeben sich unterschiedliche Winkel in den Metaphosphateinheiten (C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:  $\angle(\text{O}_t, \text{P}, \text{O}_t) \approx 117,3^\circ$ ,  $\angle(\text{O}_b, \text{P}, \text{O}_b) \approx 103,4^\circ$ , trikline Modifikation:  $\angle(\text{O}_t, \text{P}, \text{O}_t) \approx 117,6^\circ$ ,  $\angle(\text{O}_b, \text{P}, \text{O}_b) \approx 100,7^\circ$ ). Die beobachteten Abstände und Winkel sind typisch für viele Metaphosphate wie z.B. Rh(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [15], Ru<sub>2</sub>(P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) [20] oder Sc<sub>4</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>3</sub> [243].



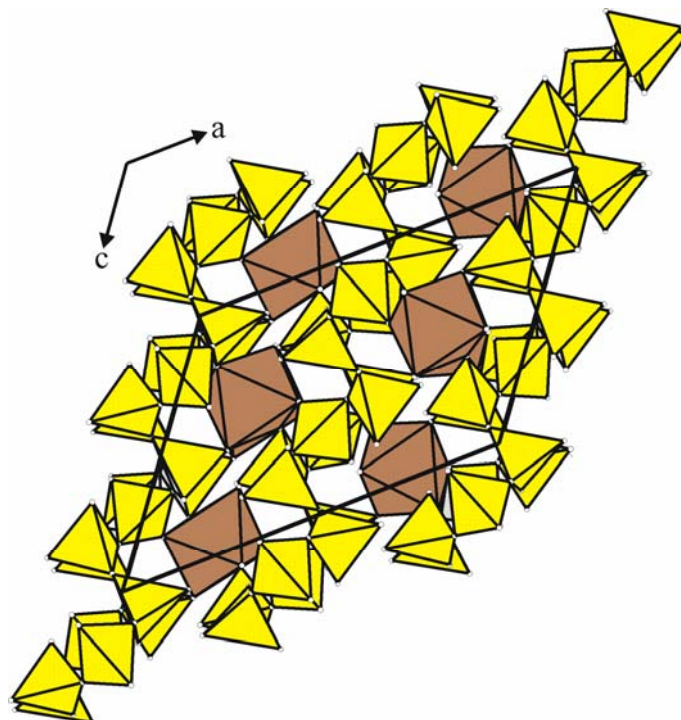
**Abbildung 7-7.**  $C\text{-Ir(PO}_3)_3$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{IrO}_6]$ -Oktaeder (a) und der  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (b) (Abstände in Å). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).





**Abbildung 7-8.** *trikl*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{IrO}_6]$ -Oktaeder (a) und der  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (b) (Abstände in Å). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).

In der Kristallstruktur von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  liegen zwei unterschiedliche, sich helixartig in  $[001]$ -Richtung erstreckende Metaphosphatketten  ${}^1(\text{PO}_3)^-$  vor, welche drei (P6, P4, P7) bzw. sechs (P9, P5, P1, P3, P8, P2) kristallographisch unabhängige Phosphoratome enthalten (Abbildung 7-13a, 7-13b).  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  ist isotyp zur monoklinen Modifikation („*C*-Typ“) der schon länger bekannten Trimetaphosphate  $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  ( $M = \text{Al}$  [245],  $\text{Ga}$  [246],  $\text{In}$  [247],  $\text{Sc}$  [254],  $\text{Ti}$  [253],  $\text{V}$  [252],  $\text{Cr}$  [249, 250],  $\text{Mo}$  [251],  $\text{Fe}$  [240, 241, 242, 248],  $\text{Rh}$  [15]). Dabei handelt es sich um eine von sechs polymorphen Formen *A-F* (Benennung der Modifikationen nach RÉMY und BOULLÉ [42]). Bemerkenswert ist, dass für Chrom(III)-trimetaphosphat alle sechs Modifikationen bekannt sind [42]. Allerdings liegen bislang nur für das Chrom(III)-*catena*(metaphosphat) („*C*-Typ“) [249, 250] und das Chrom(III)-*cyclo*(hexametaphosphat) („*B*-Typ“) [244] Einkristallstrukturverfeinerungen vor. Gemeinsames Strukturmerkmal aller oben aufgeführten Metaphosphate  $C\text{-}M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  ist eine Überstruktur mit einer Verdreifachung der monoklinen *b*-Achse. Bei gleicher Subzelle wie für die anderen Metaphosphate  $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ , werden für  $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$  eine inkommensurabel und eine kommensurabel modulierte Struktur berichtet [21].

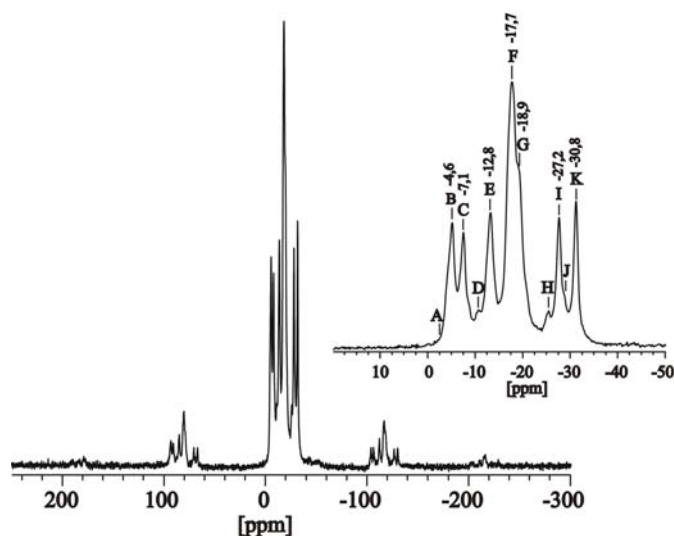


**Abbildung 7-9.** Darstellung der Kristallstruktur von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  mit Projektion entlang  $[010]$  mit Koordinationspolyedern  $[\text{IrO}_6]$  braun und  $[\text{PO}_4]$  gelb, Sauerstoffatome weiße Kugeln (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).

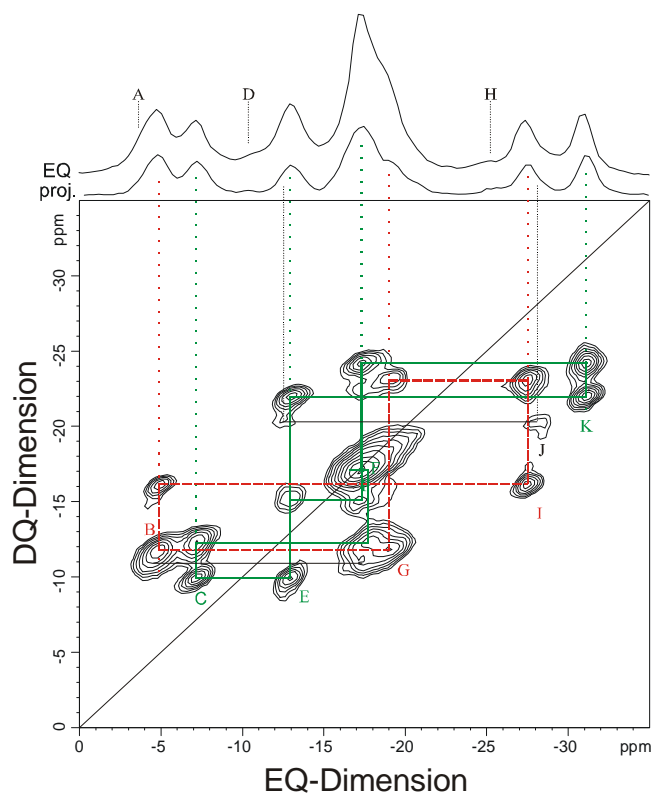
Ein wichtiger Aspekt bei der kristallchemischen Charakterisierung von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  war die Korrelation der Kristallstruktur mit  $^{31}\text{P}\text{-MAS-NMR}$  spektroskopischen Untersuchungen. Dabei sollte überprüft werden, inwiefern die aus Einkristallstrukturdaten hervorgegangenen neun kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen (siehe Tabelle 7-6) über  $^{31}\text{P}\text{-MAS-NMR}$ -Spektroskopie zugeordnet werden können. Darüber hinaus ergab sich die Fragestellung nach einer möglichen Korrelation zwischen Bindungsparametern und chemischen Verschiebungen im  $C$ -Typ von Iridium(III)-metaphosphat. Die  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-MAS-NMR Experimente an dieser Verbindung wurden an einem Avance DSX Spektrometer der Firma BRUKER durchgeführt, der mit einem kommerziellen 2,5mm Doppelresonanzprobenkopf (Zirkonium-Rotor) ausgestattet war. Die Spektren wurden bei Resonanzfrequenzen  $\nu_{\text{Res}} = 200$  MHz (11,75 Tesla Magnet) bzw.  $\nu_{\text{Res}} = 500$  MHz (29,0 Tesla Magnet) mit einer jeweiligen Rotationsgeschwindigkeit  $\nu_{\text{MAS}} = 25$  kHz gemessen. Die ermittelten chemischen Verschiebungswerte sind relativ zur  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von 85%iger Phosphorsäure angegeben. Die Anwesenheit von neun kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen wird durch das quantitative  $^{31}\text{P}\text{-MAS-NMR}$  Spektrum in Abbildung 7-10 bestätigt ( $\nu_{\text{MAS}} = 25$  kHz,  $\nu_{\text{Res}} = 200$  MHz). Die fünf Signale B, C, E, I und K mit den isotropen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{iso}} = -4,8, -7,2, -13,0, -27,3$  und  $-30,9$ ppm entsprechen jeweils einer P-Lage. Eine Entfaltung des Spektrums in elf Gauss/Lorentzkurven

zeigt für diese Signale ein relatives Intensitätsverhältnis von 0,99:1,05:1,03:0,89:1,00 (Normierung auf K) in den Integrationsbereichen [3,79, -5,97], [-5,97, -9,60], [-9,60, -14,76] [-23,15, -29,52] und [-29,52, -40,33] ppm), die nur geringfügig mit anderen Banden überlagert sind. Die überlagerten Banden zwischen -15 und -20ppm müssen demnach vier P-Lagen enthalten. Signal F mit einem Maximum bei -17,3ppm und einer Schulter G bei -18,9ppm besitzen relative Intensitäten von 3,44 bzw. 1,04. Somit repräsentiert Signal F =  $F_1+F_2+F_3$  drei P-Lagen mit sehr ähnlicher chemischer Verschiebung. Die recht große Abweichung zum erwarteten Intensitätswert von 3,0 kann auf die eingangs erwähnte Fremdphase *XI* zurückgeführt werden, welche auch die Signale A, D, H und J erklärt. Die Signallagen von *XI* lassen  $Q^2$ -Phosphate als Baueinheiten vermuten. Auf Basis dieser Zuordnung wird für Phosphor ein Fremdphasenanteil von 13% berechnet ( $\{I(A)+I(D)+I(H)+I(J)+0.44\}/I_{\text{Total}}$ ). Das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektrum von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  wurde ein weiteres Mal bei einer Resonanzfrequenz von 500MHz gemessen. Die dabei resultierenden Signallagen und Signalintensitäten unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von jenen aus der ersten Messung. Eine weitere Bestätigung für die Zuordnung findet sich im  $^{31}\text{P}$ -PC7-DQ-2D-Spektrum ( $\nu_{\text{Res}} = 200\text{MHz}$ ,  $\nu_{\text{MAS}} = 10\text{kHz}$ , 2,5mm Rotor, Abbildung 7-11). Dabei sollten ausgehend von der Anzahl der Korrelationspeaks die miteinander koppelnden Kerne ermittelt und so die zwei unterschiedlichen Metaphosphat-Ketten in  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  identifiziert werden. In diesem Spektrum erscheinen Kreuzsignale zwischen räumlich nahen, in der Regel O-verbrückten P-Atomen bei derselben Verschiebung in der DQ-Dimension. Die eingezeichneten Hilfslinien lassen in Übereinstimmung mit Einkristallstrukturuntersuchungen zwei kristallographisch unterschiedlichen Metaphosphatketten erkennen, Kette  $[-\text{C-E-K-F}_1\text{-F}_2\text{-F}_3\text{-}]$ - und Kette  $[-\text{B-G-I-}]$ -, die mit den beiden in Abbildung 7-13a und 7.13b gezeigten Metaphosphatketten  $[-\text{P}_9\text{-P}_5\text{-P}_1\text{-P}_3\text{-P}_8\text{-P}_2\text{-}]$ - und  $[-\text{P}_7\text{-P}_6\text{-P}_4\text{-}]$ - korrespondieren. Das in der elektronischen Zusatzinformation gezeigte INADEQUATE-DQ-2D Spektrum ähnelt dem PC7-DQ-2D Spektrum weitgehend, doch fehlen die Kreuzsignale zwischen E und F bei -15,1ppm in der DQ-Dimension. Dies legt nahe, dass E und F nicht über eine O-Brücke miteinander verbunden sind. Die Beziehung zwischen chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten und Bindungsparametern ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Es ist derzeit noch unklar, weshalb an den Phosphoratomern in  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  Verschiebungen beobachtet werden, die sich bei sehr ähnlicher chemischer Umgebung (vgl. Tabelle 7-8) des Phosphors in den Metaphosphatketten über einen weiten Bereich von -4,6 bis -30,8ppm erstrecken. Zum Vergleich beobachtet man in  $\alpha\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$  [287] in Übereinstimmung mit Kristallstrukturdaten insgesamt acht isotrope chemische

Verschiebungen, die sich über einen viel kleineren Bereich (-30,7 bis -34,8ppm) erstrecken. Untersuchungen zur Interpretation der chemischen Verschiebungen in  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  dauern derzeit noch an.

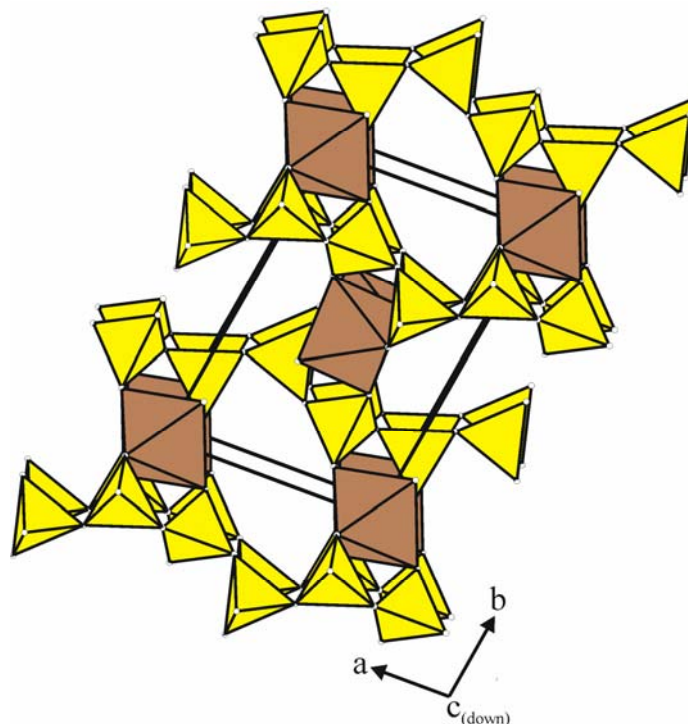


**Abbildung 7-10.** Quantitatives  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $\text{C-Ir}(\text{PO}_3)_3$  ( $\nu_{\text{MAS}} = 25$  kHz) mit chemischen Verschiebungsparametern relativ zur  $^{31}\text{P}$ -Resonanz von 85%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Signale B, C, E, F, G, I, K gehören zu  $\text{C-Ir}(\text{PO}_3)_3$ , Signale A, D, H und J zur Fremdphase *XI*.



**Abbildung 7-11.** Doppelquantengefiltertes  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Korrelationspektrum von  $\text{C-Ir}(\text{PO}_3)_3$  (PC7-DQ-2D;  $\nu_{\text{MAS}} = 10$  kHz; Frequenzen der DQ Dimension sind mit dem Faktor  $\frac{1}{2}$  skaliert; Kurven oberhalb des Konturplots vergleichen das Einfachquantenspektrum (EQ) mit der Reihenprojektion des DQ-2D). Die Kreuzsignale erscheinen zwischen räumlich nahestehenden magnetisch-dipolar gekoppelten P-Lagen und bestätigen die Kettenstruktur des Phosphats. Die durchgezogene grüne Linie zeigt die Kette  $[-\text{C-E-K-F1-F2-F3}-]$  an, die gestrichelte rote Linie die Kette  $[-\text{B-G-I}-]$ .

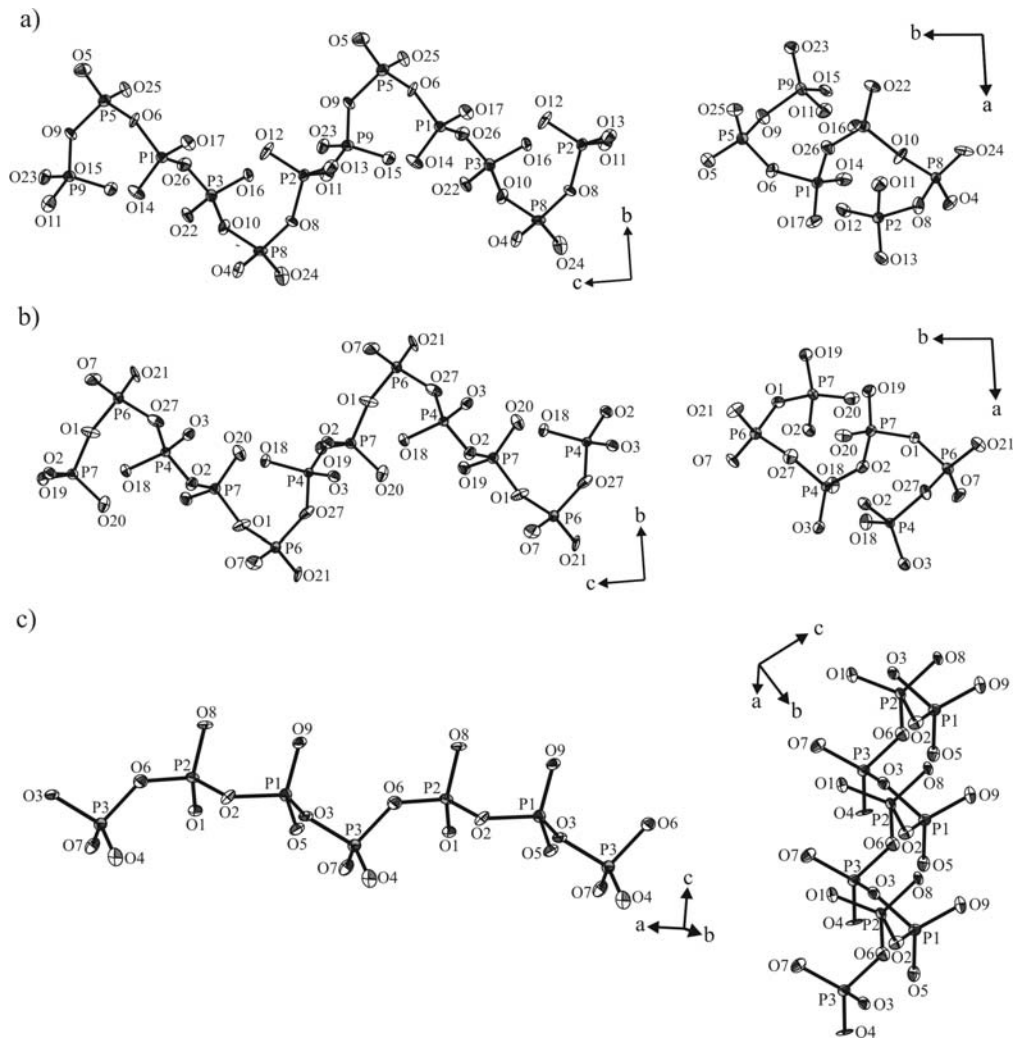
**Triklines Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.** Während zu der monoklinen Modifikation von C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eine Vielzahl isotyper Verbindungen vorliegt (siehe oben), gibt es mit Ru(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bislang nur ein zur triklinen Modifikation von Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> isotypes Metaphosphat. Dessen Kristallstruktur (Abbildung 7-12) setzt sich aus oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordinierten Ir<sup>3+</sup>-Ionen sowie aus Metaphosphatketten  $\infty^1(PO_3^-)$  zusammen (Abbildung 7-13c).



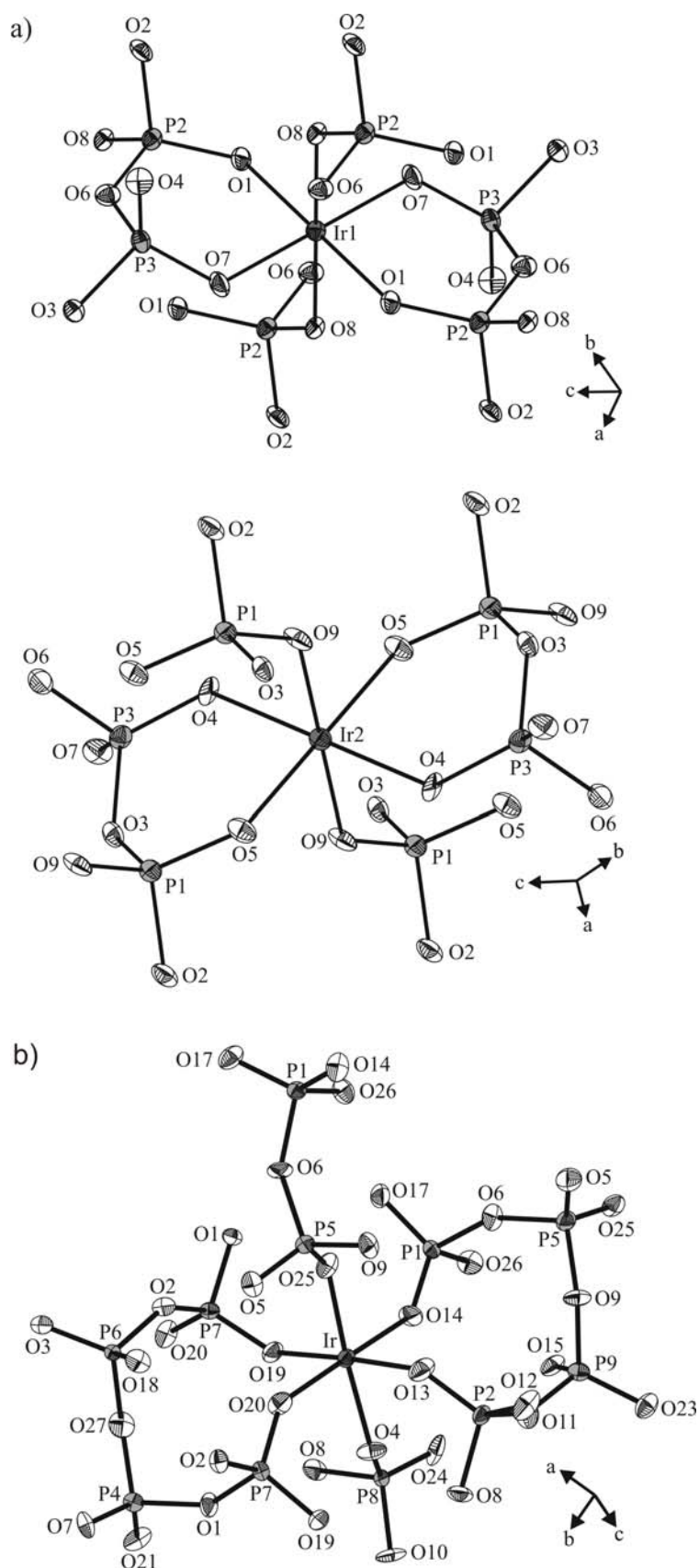
**Abbildung 7-12.** triklone Modifikation von Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Kristallstruktur mit Koordinationspolyedern [IrO<sub>6</sub>] braun und [PO<sub>4</sub>] gelb, Sauerstoffatome weiße Kugeln.

Mit interatomaren Abständen  $2,043\text{\AA} \leq d(\text{Ir}^{\text{III}}-\text{O}) \leq 2,056\text{\AA}$  sind die [Ir<sup>III</sup>O<sub>6</sub>]-Oktaeder ähnlich wie im C-Typ nahezu unverzerrt. Im Unterschied zur Struktur des C-Typs liegt in der triklinen Modifikation ein anderes Koordinationsverhalten der Metaphosphatketten an die [Ir<sup>III</sup>O<sub>6</sub>]-Oktaeder vor. In beiden Modifikationen wird ein [Ir<sup>III</sup>O<sub>6</sub>]-Oktaeder derart von vier Phosphatketten koordiniert, dass zwei Ketten an die beiden axialen Positionen des [Ir<sup>III</sup>O<sub>6</sub>]-Oktaeders jeweils einzähnig gebunden sind, während die beiden anderen Metaphosphatketten chelatartig an die äquatorialen Oktaederpositionen koordinieren. Während in der triklinen Modifikation die chelatartige Koordination der Phosphatkette an die [IrO<sub>6</sub>]-Einheit über direkt benachbarte [PO<sub>4</sub>]-Tetraeder erfolgt, sind die chelatisierenden Phosphatgruppen in C-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über zwei [PO<sub>4</sub>]-Gruppen voneinander getrennt. (Abbildung 7-14). Daraus ergibt sich für die beiden Modifikationen eine unterschiedliche Konformation der Metaphosphat-Anionen. Der Blick entlang der P-P-Vektoren in den Phosphatketten der triklinen Form zeigt eine ekliptische Konformation der [PO<sub>4</sub>]-Tetraeder mit einer nahezu linearen Kette. In der

monoklinen Form weist die Kette eine nahezu gestaffelte Konformation der Phosphatgruppen mit einem helixartigen Verlauf auf (Abbildung 13a-c). Ein weiterer signifikanter Unterschied zwischen beiden Modifikationen von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  ergibt sich bei deren Dichten ( $D_{r\ddot{o}}$  (C-Typ) =  $4,567 \text{ g/cm}^3$ ,  $D_{r\ddot{o}}$  (trikl. Form) =  $4,018 \text{ g/cm}^3$ ). Dieser sehr deutliche Unterschied, das thermische Verhalten von *trikl*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  und die Beobachtung, dass in chemischen Transportexperimenten unter gleichgewichtsnahen Bedingungen C-Typ Phosphate  $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  ( $M^{\text{III}} = \text{Ga, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Rh}$ ) erhalten werden, sprechen für die höhere thermodynamische Stabilität des C-Typs. Im Einklang mit der OSTWALD-VOLMER-Regel [288] entsteht bei Kristallisation aus übersättigter Lösung bzw. bei niedrigeren Temperaturen zuerst die metastabile Form. Eine Begründung für die kinetische Begünstigung der um 14% weniger dichten triklinen Phase, könnte im Koordinationsmodus der Metaphosphatketten am Iridium liegen. Die chelatartige Koordination der  $\text{Ir}^{3+}$ -Ionen an Sauerstoffatome zweier benachbarter Phosphatgruppen einer Metaphosphatkette erscheint in Metaphosphorsäureschmelzen sehr viel wahrscheinlicher als die Koordination nach dem Muster im C-Typ (vgl. Abbildung 7-14).



**Abbildung 7-13.** Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. ORTEP-Darstellung zweier unterschiedlicher Metaphosphatketten im C-Typ jeweils entlang [100] und [001] (a und b) und in der triclinen Modifikation (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).



**Abbildung 7-14.** ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um Ir1 und Ir2 in der triklinen Modifikation (a) und in C-Typ von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).



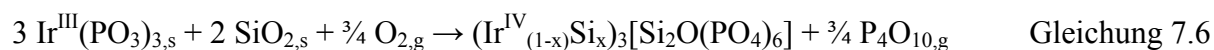
## 7.2 Iridium(IV)-silicophosphat ( $\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

### 7.2.1 Einleitung

Eine Vielzahl an quaternären Silicophosphaten mit Kationen in den Oxidationsstufen +1 bis +5 sind mittlerweile strukturell charakterisiert; vgl. Zusammenstellung in [289]. In diesen Verbindungen sind im Gegensatz zu den Silicat-Phosphaten  $M_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  ( $M = \text{Ca}$  [290],  $\text{Cd}$  [291]), die Kationen nur durch Sauerstoffatome der Phosphatgruppen koordiniert. Die anionischen Teilstrukturen der Silicophosphate zeigen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des jeweiligen Kations unterschiedliche Struktur motive. So ergeben sich bei  $\text{Rb}_2^1[\text{SiP}_4\text{O}_{13}]$  Schichten  $[\text{SiP}_4\text{O}_{13}]^{2-}$  mit  $[\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Einheiten und Tetraphosphatanionen [292]. In  $M^{\text{II}}_2[\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$  ( $M = \text{Mn}$  [293],  $\text{Fe}$  [76],  $\text{Co}$  [294],  $\text{Ni}$  [76],  $\text{Cu}$  [76],  $\text{Cd}$  [295]) liegen Bänder  $[\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$  mit tetraedrischen  $[\text{SiO}_4]$ -Einheiten und Disphosphatanionen vor. Von besonderer Stabilität, und daher dominierendes Strukturmerkmal vieler Silicophosphate drei- und vierwertiger Kationen mit den Zusammensetzungen  $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $M = \text{Ti}$  [258],  $\text{V}$  [13, 256],  $\text{Mo}$  [296],  $\text{In}$  [26] und  $M^{\text{IV}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $M = \text{Si}$  [24],  $\text{Ge}$  [297],  $\text{Re}$  [16]) sind voneinander isolierte Heteropolyanionen  $[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ . Diese Strukturen können auf dichteste Packungen von Phosphatgruppen zurückgeführt werden, in denen die Oktaederlücken, die aus sechs Phosphateinheiten ausgebildet werden, mit Kationen  $M^{\text{III}}$ ,  $M^{\text{IV}}$  oder  $[\text{Si}_2\text{O}]$ -Einheiten gefüllt sind. Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Dreistoffsystems Ir/P/O ergab sich die Fragestellung nach der Synthese und kristallchemischen Charakterisierung eines zu  $M^{\text{III}}_4[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  bzw.  $M^{\text{IV}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  isotypen Silicophosphats mit einer Besetzung der Oktaederlücken durch drei- bzw. vierwertige Iridium-Ionen. Unter den experimentellen Bedingungen (Experimente in Kieselglasampullen, vgl. Kapitel 7.2.2) erschien die Darstellung eines zu  $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  [24] isotypen Iridium(IV)-silicophosphats besonders aussichtsreich. Einkristallstrukturuntersuchungen sollten zudem Aufschluss darüber geben, ob Iridium(IV) die Oktaederplätze von Silicium(IV) vollständig isomorph ersetzt oder ob es zu einer Mischbesetzung auf den Oktaederlücken kommt. Tatsächlich gelang im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Synthese und Kristallstrukturanalyse eines Iridium(IV)-silicophosphats. Über die entsprechenden Untersuchungen wird im folgenden Abschnitt berichtet.

### 7.2.2 Darstellung von $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

Orangefarbene Kristalle des neuen Iridium(IV)-silicium-silicophosphats  $(\text{Ir}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{Si}^{\text{IV}}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ) wurden bei Experimenten zum chemischen Gasphasentransport von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  erhalten. Durch Zusatz von  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 0,1$ ) wird nach Aussagen thermodynamischer Modellrechnungen (siehe Abschnitt 7.1.5) aus dessen thermischer *in situ* Zersetzung bei  $900^\circ\text{C}$  neben  $\text{Cl}_{2,\text{g}}$  und  $\text{H}_2\text{O}_{\text{g}}$  auch  $\text{O}_{2,\text{g}}$  erzeugt. Der Sauerstoffpartialdruck in der Kieselglasampulle ist offenbar ausreichend groß, um einen Teil des dreiwertigen Iridiums im Metaphosphat zu Iridium(IV) zu oxidieren. Darüber hinaus werden Bedingungen geschaffen, bei denen das  $\text{SiO}_2$  aus der Ampullenwand als  $\text{SiCl}_4$  in die Gasphase überführt wird. Das Silicophosphat wird dann als stabiler Bodenkörper aus der Gasphase abgeschieden (Gleichung 7-6). Die Kristallisation von  $(\text{Ir}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ) gelang auch mittels isothermem Tempern von  $\text{IrO}_2$  mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bei  $850^\circ\text{C}$  (7d) unter Zusatz der Hexachloroiridium(IV)-säure,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als Mineralisator. Auch unter diesen Bedingungen ist mit der Bildung von  $\text{SiCl}_{4,\text{g}}$  aus dem  $\text{SiO}_2$  in der Kieselglasampulle zu rechnen (Gleichung 7-7).



Versuche, das Silicophosphat bei Temperaturen unterhalb  $800^\circ\text{C}$  zu kristallisieren, führten zu keinem Einbau von Silicium. Stattdessen wurde  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  erhalten. Offenbar sorgen die höheren Temperaturen bei Anwesenheit von  $\text{Cl}_{2,\text{g}}$  für eine nennenswerte Anreicherung von  $\text{SiCl}_4$  in der Gasphase und somit für die Abscheidung des Iridium(IV)-Silicophosphats. Neben den Versuchen zur Einkristallzüchtung von  $(\text{Ir}^{\text{IV}}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  wurden Experimente zur mikrokristallinen Darstellung des Silicophosphats durchgeführt. Dazu wurde bei Temperaturen  $700 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$  in geschlossenen Ampullen wie auch in Goldtiegeln an Luft (7 - 14d)  $\text{IrO}_2$  mit  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  [298],  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  [24] oder reaktivem Kieselgel ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  zur Reaktion gebracht. Bei keinem der Experimente wurde die Umsetzung zum gewünschten Silicophosphat oder einer anderen Verbindung beobachtet. Orientierende Untersuchungen zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Iridium und Silicium in  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ) erfolgten über energiedispersive Mikroanalyse. Dabei wurden jene Kristalle auf ihre Zusammensetzung untersucht, an denen vorher Einkristalldaten gesammelt wurden. Die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen sind in Tabelle 7-11 zusammengestellt und spiegeln im Rahmen der Fehlergrenzen die aus Einkristalldaten erhaltenene Zusammensetzung gut wieder.

**Tabelle 7-11.** EDX-Untersuchungen am Pulver von  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ .

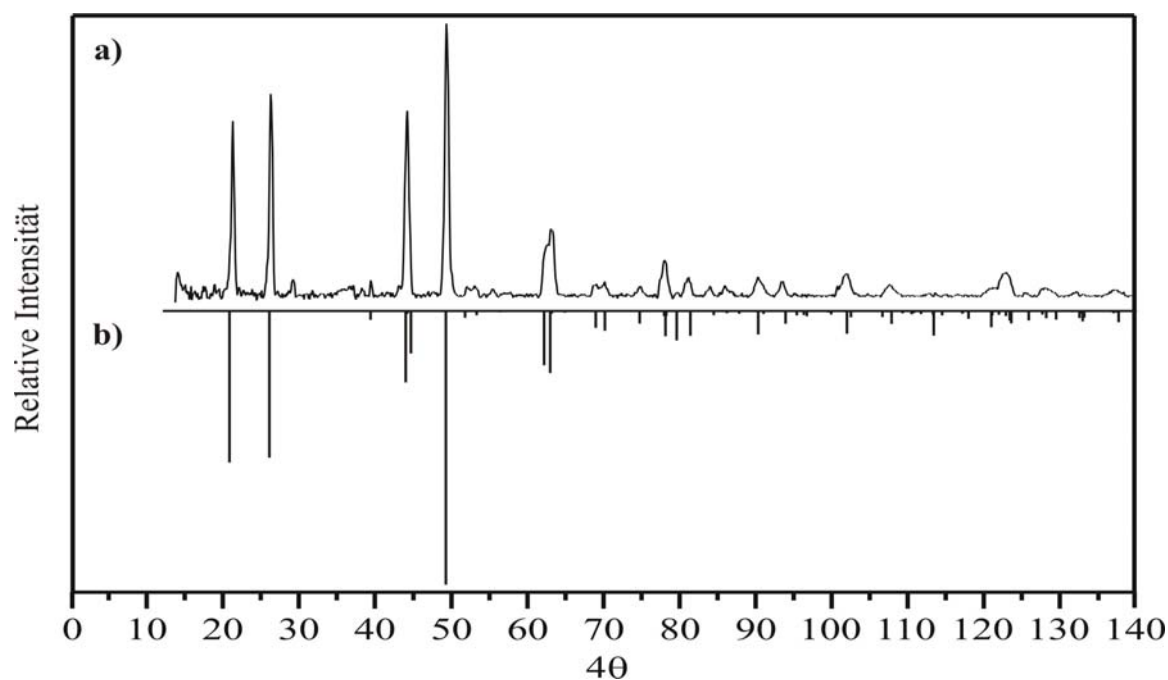
Pulverprobe	Ir / at. %	P / at. %	Si / at. %
Probe 1	4,04	18,05	8,93
Probe 2	4,84	19,21	9,12
Probe 3	4,36	17,52	10,23
Mittelwert	4,41	18,26	9,43
$(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ( $x = 0,54$ ) <sup>a)</sup>	3,83	16,67	10,06

<sup>a)</sup> Wert aus Einkristallstrukturverfeinerung.

## 7.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

### 7.2.3.1 Untersuchungen am Pulver

Die Indizierung der Reflexe von  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  erfolgte aus *IP*-Guinier-Aufnahmen (s. Abbildung 7-16) unter Zusatz von  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  mit dem Programm SOS [98] auf Basis der aus Einkristallstrukturdaten erhaltenen Lage- und Gitterparameter (Tabelle 7-13 und 7-14). Insgesamt wurden 23 Reflexe im Bereich  $21,66^\circ \leq 4\theta \leq 143,58^\circ$  indiziert (siehe Tabelle 7-12). Die durch die Indizierung resultierenden Gitterkonstanten sind in Tabelle 7-13 aufgelistet. Simulationsrechnungen unter der Annahme unterschiedlicher Verhältnisse Ir : Si (Grenzzusammensetzungen Ir:Si = 3:2 in  $\text{Ir}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  bzw. Ir:Si = 0:5 in  $\text{Si}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  [24]) zeigten signifikante Unterschiede in den Reflexintensitäten, insbesondere bei den Reflexe (0 0 3), (1 0 1), (0 0 6), (0, 1 5) und (1 1 -3). Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und aus Simulationsrechnungen erhaltenen Reflexintensitäten (siehe Abbildung 7-16) sprechen dafür, dass die Zusammensetzung  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ) nicht nur für den gemessenen Einkristall gilt, sondern offenbar im Mittel repräsentativ für die Gesamtheit der neben dem C-Typ von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  entstandenen Kristalle ist.



**Abbildung 7-15.** Guinier-Aufnahme von  $\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ) (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 7-12 (b) ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).

**Tabelle 7-12.**  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ). Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 7-16) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{calc}} - \sin^2 \theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
0	0	3	21,669	21,662	0,01	732	644	8,1615
1	0	1	26,910	26,837	0,07	709	743	6,5929
0	1	2	29,695	29,759	0,07	2	7	5,9486
1	1	-3	50,144	50,168	0,04	998	1000	3,5470
2	0	5	63,877	63,926	0,11	300	246	2,7976
1	2	2	71,060	71,162	0,26	4	3	2,5210
2	1	4	75,621	75,648	0,07	59	39	2,3765
2	0	8	79,045	78,945	0,28	122	133	2,2809
0	3	3	82,302	82,332	0,08	7	5	2,1909
0	3	6	91,227	91,251	0,08	68	73	1,9866
1	2	8	91,950	91,970	0,06	1	1	1,9719
2	2	3	94,847	94,885	0,12	4	3	1,9147
1	1	12	100,657	100,676	0,06	6	4	1,8111
2	1	10	102,831	102,872	0,14	4	2	1,7750
3	1	8	114,337	114,319	0,07	1	1	1,6101
4	0	7	120,597	120,574	0,08	3	2	1,5339
1	3	10	123,819	123,776	0,16	25	79	1,4980
1	0	16	124,258	124,325	0,26	2	1	1,4920
0	4	8	124,479	124,494	0,06	11	5	1,4902
1	2	14	128,617	128,673	0,22	18	22	1,4467
1	4	6	133,605	133,579	0,10	5	3	1,3994
0	2	16	133,956	133,868	0,35	51	7	1,3968
3	3	0	143,591	143,578	0,05	53	45	1,3138

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex in untersuchtem Winkelbereich:  $(4\ 0\ 1)$  mit  $I_{\text{calc}} = 29$ .

### 7.2.3.2 Strukturverfeinerung von $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden unter einem Polarisationsmikroskop Kristalle mit wohl definierten Flächen ausgesucht und auf einem Glasfaden mit Sekundenkleber befestigt. Die Datensammlung erfolgte an einem  $\kappa$ -CCD der Firma Enraf-Nonius. Für  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  erfolgte die Messung im Winkelbereich  $2,49 \leq \theta \leq 33,26^\circ$  (5471 davon 1086 symmetrieunabhängige Reflexe). Die empirische Absorptionskorrektur über Multiscans im Programm WinGX [106] wurde durch Indizierung der Kristallflächen durchgeführt. Aufgrund der aus Guinier-Aufnahmen abgeleiteten Isotypie von  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  zu  $[\text{M}^{\text{IV}}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $M = \text{Si}$  [24],  $\text{Ge}$  [299]) wurde die trigonale Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148) in der hexagonalen Achsenaufstellung angenommen. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* mit dem Programm SHELXS-97 [104] im Programmpaket WinGX [106] konnten zunächst die Iridiumpositionen ermittelt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 [105] wurden die Phosphor-, Silicium- und Sauerstofflagen sukzessive über  $\Delta$ -Fouriersynthesen lokalisiert. Die in jenem Stadium der Verfeinerung erhaltenen interatomaren Abstände  $d(\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O})$  ließen vermuten, dass bei mindestens einer von insgesamt zwei kristallographisch unabhängigen Iridiumlagen eine Mischbesetzung mit Silicium(IV) vorliegt. Die freie Verfeinerung unter Annahme von zwei mischbesetzten Wyckhoff-Lagen  $6c$  und  $3a$  von Iridium lieferte die Besetzungsfaktoren s.o.f.(Ir1) = 0,651(3), s.o.f.(Si1A) = 0,348(3), s.o.f.(Ir2) = 0,076(7) und s.o.f.(Si2A) = 0,923(7). Über den SHELX-Befehl EXYZ wurden die beiden Atome der jeweiligen mischbesetzten Lage auf gleiche Positionen gesetzt und gekoppelt mit einem isotropen Auslenkungsparameter von  $U_{iso} = 0,0171(2)$  verfeinert. Die restlichen Atome der asymmetrischen Einheit wurden anisotrop verfeinert. Die so erhaltenen Auslenkungsparameter zeigten keinerlei Anomalien. Die Berücksichtigung einer pseudo-meroedrischen Verzwillingung nach  $[0\ 0\ 0\ 1]$  (Verzwillingung nach dem Dauphiné-Gesetz), die bei trigonalen Raumgruppen der Lauegruppe  $\bar{3}$  auftreten kann, führte zwar nur zu einem Volumenanteil von ca. 2,0% des einen Zwillingsindividuums, verbesserte aber den  $R_I$ -Wert um 1,5%. Die Strukturverfeinerung endete bei  $R_I = 0,061$  bzw.  $wR_2 = 0,190$ . Es wurde eine vergleichsweise hohe Restelektronendichte  $\rho(0, 0, 0, 1622) = 6,6 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  an Ir1/Si1 beobachtet. Alle sonstigen Indikatoren (anisotrope Auslenkungsparameter, Standardabweichungen der Variablen, kristallchemische Schlüssigkeit) sprechen jedoch für eine korrekte Strukturbeschreibung. Vermutlich ist dieser „Restelektronenpeak“ mit qualitativen Mängeln des Datensatzes zu erklären. Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, der Messung, und der Einkristallstrukturverfeinerung sind in Tabelle 7-13 zusammengestellt, Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände von  $(\text{Ir}_{(1-x)}$

$x$ )Si $_x$ ) $_3$ [Si $_2$ O(PO $_4$ ) $_6$ ] geben die Tabellen 7-14 und 7-15 wieder. Listen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang A.

**Tabelle 7-13.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von (Ir $_{(1-x)}$ Si $_x$ ) $_3$ [Si $_2$ O(PO $_4$ ) $_6$ ].

Zusammensetzung	(Ir $_{0,46}$ Si $_{0,54}$ ) $_3$ [Si $_2$ O(PO $_4$ ) $_6$ ]
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterparameter (aus <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen)	
$a$ /Å	7,8819(8)
$c$ /Å	24,476(4)
$Z$	3
Absorptionskoeffizient /mm $^{-1}$	11,407
Molmasse /g·mol $^{-1}$	2857,70
Zellvolumen /Å $^3$	1316,8(3)
Dichte $_{\text{röntg.}}$ /g·cm $^{-3}$	3,604
Farbe	orangerot
Kristallform und Kristallgröße /mm $^3$	Bruchstück 0,104·0,060·0,047
F(000)	1340
Temperatur /K	293(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator, $\kappa$ -CCD Diffraktometer	
Winkelbereich /°	$2,50 \leq \theta \leq 33,26$
Absorptionskorrektur	Multiscans [116]
Gemessene Reflexe	5471
Unabhängige Reflexe	1086, 1025 > 4 $\sigma$ (F $_o$ )
Messbereich	$-11 \leq h \leq 12$ $-9 \leq k \leq 12$ $-37 \leq l \leq 35$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]
Parameter	56
Gütefaktoren	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,077$ $R_I^{\text{b)}} = 0,061$ $wR_2^{\text{b)}} = 0,190$
Goodness-of-fit $^{\text{b)}}$	1,163
Wichtungsschema $^{\text{b)}}$	A = 0,0955, B = 83,97
Restelektronendichte /e·Å $^{-3}$	max. + 6,694 min. - 4,383

<sup>a)</sup> Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, <sup>b)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 5.4.1.

**Tabelle 7-14.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ).

Atom	Position	x	y	z	s.o.f.	$U_{eq}/\text{\AA}^2$ <sup>a)</sup>
Ir1	6c	2/3	1/3	0,15238(3)	0,651(3)	0,0171(2)
Si1A	6c	2/3	1/3	0,15238(3)	0,348(3)	0,0171(2)
Ir2	3a	0	0	0	0,076(7)	0,0171(2)
Si2A	3a	0	0	0	0,923(7)	0,0171(2)
P	18f	0,2835(3)	0,2744(3)	0,0912(1)	1	0,0183(5)
Si	6c	1/3	2/3	0,1024(1)	1	0,0192(8)
O1	18f	0,504(1)	-0,131(1)	0,0787(3)	1	0,024(1)
O2	18f	-0,165(1)	0,032(1)	0,0397(2)	1	0,029(1)
O3	18f	0,448(1)	0,242(1)	0,1061(3)	1	0,028(1)
O4	18f	0,530(1)	0,106(1)	0,1967(2)	1	0,023(1)
O5	3b	1/3	2/3	1/6	1	0,022(3)

$$^a) U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

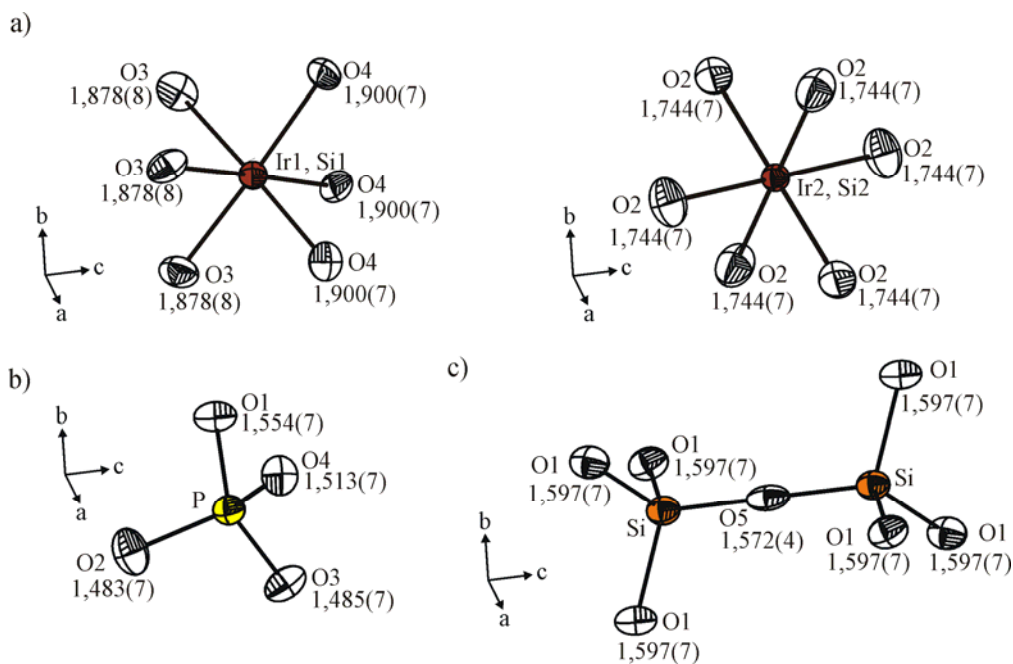
**Tabelle 7-15.**  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ). Interatomare Abstände / $\text{\AA}$  in den Polyedern  $[\text{MO}_6]$  ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ ),  $[\text{SiO}_4]$  und  $[\text{PO}_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

$[\text{M1O}_6]$ ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ )	$[\text{M2O}_6]$ ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ )	$[\text{SiO}_4]$	$[\text{PO}_4]$
M-O3 (3x)	1,878(8)	M-O2 (6x)	1,744(7)
M-O4 (3x)	1,900(7)	Si-O5(3x)	1,572(4)
		Si-O1(3x)	1,597(7)
		P-O2	1,483(7)
		P-O3	1,485(7)
		P-O4	1,513(7)
		P-O1	1,554(7)

#### 7.2.4 Diskussion und Strukturbeschreibung von $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$

Untersuchungen im Dreistoffsystem Ir/P/O führten bei chemischen Transportexperimenten neben der Darstellung von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  auch zur rhomboedrischen Phase  $(\text{Ir}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Si}^{\text{IV}}_x)_3[\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x \sim 0,54$ ), in der  $\text{Ir}^{4+}$ -Ionen vorliegen. Die Strukturverfeinerung dieser Verbindung anhand von Einkristalldaten belegt deren Isotypie zu  $\text{Si}^{\text{IV}}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  [24],  $\text{Ge}^{\text{IV}}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  [299] und  $\text{Re}^{\text{IV}}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$  [16]. Die von den Iridium(III)-metaphosphaten deutlich abweichende, blass-orange Farbe des Silicophosphats spricht ebenfalls für das Vorliegen von Iridium(IV). Die Elementarzelle von  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ , Abbildung 7-18) enthält drei Formeleinheiten mit zwei kristallographisch unabhängigen Lagen für Iridium. In dieser Struktur wird Iridium(IV) ähnlich wie in  $\text{IrO}_2$  [268] bzw. zahlreichen Oxoiridaten ( $M^{\text{II}}\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_3$  ( $M = \text{Ca}$  [300],  $\text{Sr}$  [301],  $\text{Ba}$  [302];  $\text{Ba}_4\text{Ir}^{\text{IV}}_3\text{O}_{10}$  [303]) oder wie Iridium(III) in  $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Während die oktaedrische Sauerstoffkoordination für Iridium(IV) nicht ungewöhnlich ist, wird sie für Siliciumatome unter Normaldruck nur selten beobachtet (vgl.:  $\text{Si}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  [298],  $\text{Rb}_2[\text{Si}^{\text{IV}}(\text{P}_4\text{O}_{13})]$  [292],  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Si}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (s. Kapitel 11) und  $\text{Si}^{\text{IV}}_3[\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  [24]). Im Einklang mit den EDX-Analysen enthält das Silicophosphat erheblich mehr Silicium, als bei

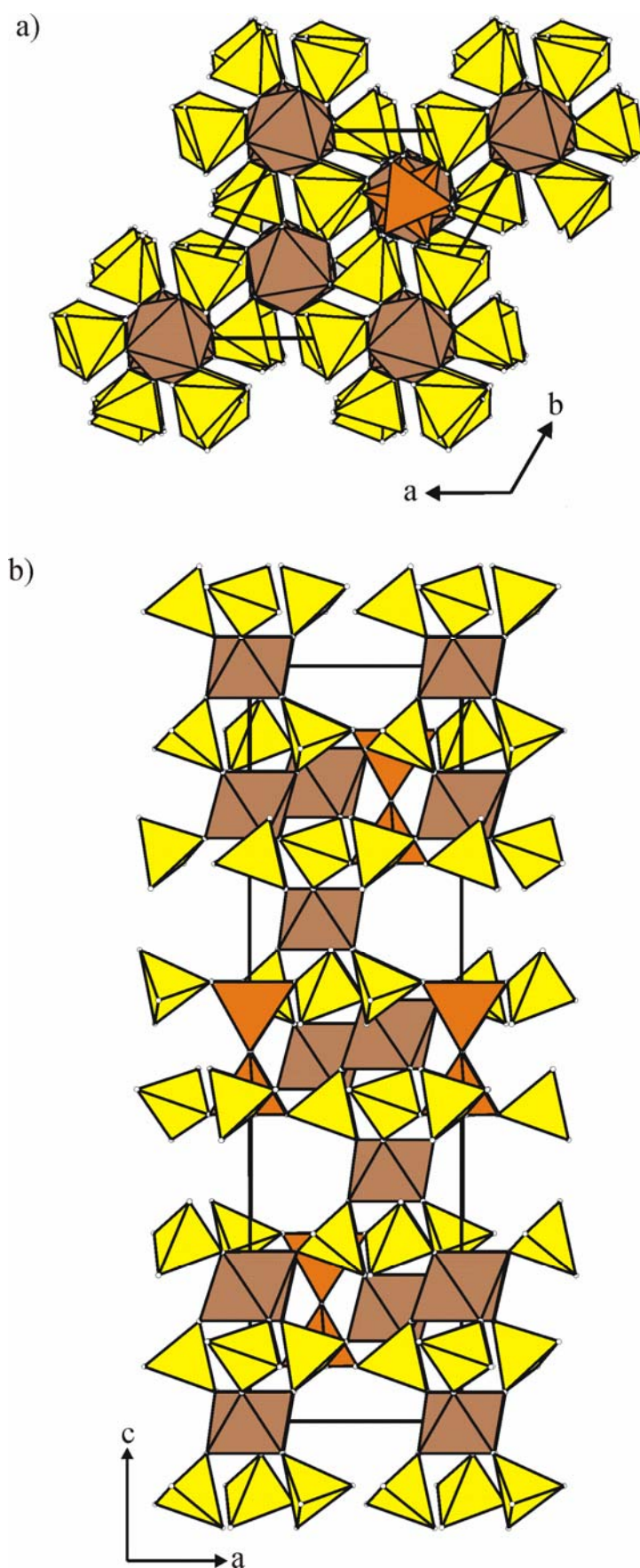
einer ausschliesslichen Besetzung der Tetraederlücken zu erwarten wäre. Wie aus der Strukturverfeinerung hervorgeht, liegt auf den Oktaederplätzen eine Mischbesetzung durch Silicium(IV) und Iridium vor (s. Abb. 7-17 bzw. Tabelle 7-14). Während die Wyckhoff-Lage  $6c$  mit ca. 65% Iridium besetzt wird (35% Silicium), beträgt der Anteil an Iridium auf der Wyckhoff-Lage  $3a$  nur etwa 8% (92% Silicium). Mit dieser Besetzung einhergehend, werden für die beiden mischbesetzten Lagen erwartungsgemäß signifikant unterschiedliche interatomare Abstände  $1,74\text{\AA} \leq d(\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}) \leq 1,89\text{\AA}$  beobachtet (vgl. Tab. 7-15 bzw. Abb. 7-17a). Zieht man zum Vergleich Abstände  $d(\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O})$  in  $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_2$  oder in Oxoiridaten(IV) heran, so sind diese mit  $d(\text{Ir}^{\text{IV}}\text{-O}) \approx 2,00\text{\AA}$  erwartungsgemäß länger als jene auf den mischbesetzten Lagen im Silicophosphat, da bei oktaedrischer Sauerstoffkoordination die Abstände  $d(\text{Si}^{\text{IV}}\text{-O})$  deutlich kleiner sind ( $\sim 1,75\text{\AA}$  in  $\text{Si}^{\text{IV}}_3\text{okt}[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  bzw.  $1,76\text{\AA}$  in  $\text{Si}^{\text{IV}}\text{okt}\text{P}_2\text{O}_7$ ). Für die Phosphatgruppen ergeben sich nahezu dieselben interatomaren Abstände  $d(\text{P-O})$ , die bereits in den isotypen Verbindungen  $M_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}$ ) beobachtet werden (vgl. Abb. 7-17b). Ein langer Abstand  $d(\text{P-O1}) = 1,55\text{\AA}$  resultiert aus der Koordination des betreffenden Sauerstoffatoms an ein Siliciumatom aus der Disilicat-Einheit, die restlichen drei sehr kurzen Abstände mit  $1,48 \leq d(\text{P-O}) \leq 1,51$  ergeben sich aus der Koordination der Sauerstoffatome O2, O3 und O4 an jeweils ein Atom aus der mischbesetzten Wyckhoff-Lage  $6c$  bzw.  $3a$ . Auch die interatomaren Abstände  $d(\text{Si-O})$  aus den  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Einheiten ( $1,57\text{\AA} \leq d(\text{Si-O}) \leq 1,60\text{\AA}$ ) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit jenen im reinen Siliciumoxidphosphat  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  ( $1,59\text{\AA} \leq d(\text{Si-O}) \leq 1,61\text{\AA}$ ).



**Abbildung 7-16.**  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ . ORTEP-Darstellung der  $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ ) mit isotropen Auslenkungsparametern für Ir, Si (a), der  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (b) und der  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Einheiten (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Abstände in  $\text{\AA}$ ).



In  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  besetzen die Silicium- und Iridiumatome ausschließlich spezielle Punktlagen auf den dreizähligen Inversionsachsen, so dass sich in dieser Richtung insgesamt eine sich wiederholende Abfolge von drei voneinander isolierten  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Gruppen ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ ) und einer  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Einheit ergibt. Die Verknüpfung dieser Anordnung durch  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder führt zum Aufbau einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur (Abbildung 7-18). Dabei verbinden die Phosphatgruppen jeweils zwei auf einer dreizähligen Inversionsachse direkt übereinanderliegende  $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ ) mit einem weiteren  $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder sowie einem  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, die beide jeweils auf benachbarten dreizähligen Inversionsachsen liegen. Die Verbindung kann demnach als Iridium(IV)-Silicium(IV)-silicophosphat  ${}^3_{\infty}(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[{}^{16}[\text{Si}_2{}^{14}\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  bezeichnet werden [304]. Eine kristallchemische Besonderheit stellt die  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ -Einheit in der anionischen Teilstruktur, dem Heteropolyanion  $[\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$  dar. Diese Gruppe weist einen symmetriebedingten Bindungswinkel  $\angle(\text{Si}-\text{O}_5-\text{Si}) = 180^\circ$  auf (Abbildung 7-18b), während die meisten in Silicaten sowie in Modifikationen von  $\text{SiO}_2$  auftretenden Bindungswinkel  $128^\circ \leq \angle(\text{Si}-\text{O}-\text{Si}) \leq 166^\circ$  betragen. Aus der Strukturverfeinerung gibt es keine Anzeichen für ein Abweichen des verbrückenden Sauerstoffatoms  $\text{O}_5$  aus der speziellen Punktlage  $3b$ . Außer in den zu  $(\text{Ir}_{(1-x)}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  isotypen Verbindungen  $M_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $M = \text{Si}, \text{Re}$ ) wird ein solcher linearer Bindungswinkel  $\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$  auch in der Thortveitit-Struktur,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  [305, 306] beobachtet. Die Kristallstruktur des Silicophosphats kann alternativ auch als hexagonal-dichte Packung von Phosphatgruppen beschrieben werden, in welcher die Hälfte der Oktaederlücken durch  $\text{Ir}^{4+}/\text{Si}^{4+}$ -Ionen und 1/6 durch  $(\text{Si}_2\text{O})$ -Einheiten besetzt sind (vgl. [289, 307]). Letztere Besetzung führt zur Ausbildung der Heteropolyanionen  $[\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]^{12-}$ . Die aus der Verwandtschaft zur hexagonal-dichten Kugelpackung folgende, hohe Pseudosymmetrie führt bei wasserfreien Phosphaten (z.B. NASICON-Typ) und Silicophosphaten dieser Strukturfamilie häufig zu komplexen Verzwilligungen und Stapelfehlern. Hierdurch werden Verfeinerungen der Kristallstrukturen in den meisten Fällen stark behindert [289, 307]. In  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  führt die zusätzliche Mischbesetzung durch Iridium(IV) und Silicium(IV) auf den Oktaederplätzen zu weiteren Einschränkungen in der Genauigkeit der abgeleiteten Strukturparameter. Die Mängel der vorliegenden Verfeinerung kommen bei den vergleichsweise schlechten Restwerten, wie auch bei erhöhten Restelextronendichten (Tab. 7-13) zum Ausdruck. Trotzdem sind die erhaltenen interatomaren Abstände (vgl. Tab. 7-15) kristallchemisch plausibel.



**Abbildung 7-17.** Kristallstruktur von  $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x = 0,54$ ). Projektion entlang  $[001]$  (a) und  $[010]$  (b) mit Koordinationspolyedern  $[\text{MO}_6]$  ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ ) braun,  $[\text{SiO}_4]$  orange und  $[\text{PO}_4]$  gelb.

## 8 Platinphosphate

### 8.1 Kalium-*tetrakis*(Hydrogenphosphato)-*diplatinat*(III)-dihydrat, $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

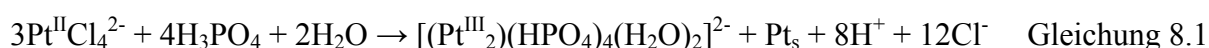
#### 8.1.1 Einleitung

Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit Bindungsordnungen von eins bis vier wurden seit Anfang der siebziger Jahre eingehend untersucht [308]. So wurde in Chrom(II)-tetraacetat-dihydrat  $\text{Cr}^{\text{II}}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  [309] wie auch in zahlreichen zweikernigen Komplexen des dreiwertigen Rheniums (z.B.  $\text{Na}_2[(\text{Re}^{\text{III}})_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8]$  [310],  $(\text{NH}_4)_2[(\text{Re}^{\text{III}})_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [311],  $\text{K}_2[(\text{Re}^{\text{III}})_2\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]$  [312] mit Hilfe magnetischer Messungen eine Metall-Metall-Vierfachbindung nachgewiesen. Die Elektronenkonfiguration für die  $(\text{Re}^{\text{III}})_2$ -Einheit ist mit  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  zu beschreiben. Auffüllen der antibindenden Molekülorbitale führt zu einer schrittweisen Schwächung der Metall-Metall-Bindung. Der Zusatz von sechs Elektronen, der zur Konfiguration  $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$  führt, lässt aufgrund drei besetzter antibindender Molekülorbitale eine Bindungsordnung  $BO = 1$  erwarten. Für zweikernige Übergangsmetallkomplexe  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2^{4+}$ ,  $(\text{Ir}^{\text{II}})_2^{4+}$ ,  $(\text{Pd}^{\text{III}})_2^{6+}$  wie auch  $(\text{Pt}^{\text{III}})_2^{6+}$  ist eine derartige Besetzung der Molekülorbitale zu erwarten. Tatsächlich liegen strukturell charakterisierte Verbindungen bislang nur von  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2^{4+}$  und  $(\text{Pt}^{\text{III}})_2^{6+}$  vor. Während von  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2^{4+}$  zahlreiche zweikernige Komplexe wie beispielsweise  $[\text{Rh}^{\text{II}}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [69] oder  $\text{Na}_4[(\text{Rh}^{\text{II}})_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [313] bekannt sind [308], waren zweikernige Komplexe des dreiwertigen Platins bis vor wenigen Jahren nur unzureichend charakterisiert [308, 314]. Ausgehend von  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [62, 63, 63], der ersten Verbindung mit hantelförmigen  $(\text{Pt}^{\text{III}})_2^{6+}$ -Einheiten, konnte in der Arbeitsgruppe WICKLEDER eine Vielzahl weiterer Sulfate wie  $\text{Pt}^{\text{III}}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  [66],  $\text{Cs}[\text{Pt}^{\text{III}}_2(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)_3]$  [65],  $\text{K}_4[\text{Pt}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_5]$  [65] sowie das kürzlich publizierte  $\text{K}_3[\text{Pt}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_4\text{H}(\text{HSO}_4)_2]$  [64] dargestellt und strukturell charakterisiert werden [315]. Das gelegentlich als Laternenstruktur bezeichnete Motiv der anionischen Komplexeinheit wurde in der Folgezeit vielfältig variiert, beispielsweise durch den Ersatz der terminalen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle durch andere Donoren [316, 317, 318, 319]. Angetrieben von diesen Ergebnissen, wurde in der vorliegenden Arbeit das Ziel verfolgt, einen Austausch der  $[\text{SO}_4]$ -Gruppen durch isoelektronische  $[\text{HPO}_4]$ -Einheiten vorzunehmen. Nachdem MURAVEISKAYA im Jahr 1980 erste Hinweise zur Existenz des Komplexanions  $[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  lieferte [320], gelang COTTON die Darstellung und kristallchemische Charakterisierung von  $\text{Na}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [70] und der bereits bekannten Verbindung

$\text{Cs}_2[(\text{Mo}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [67]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese eines sauren Platinphosphats der Zusammensetzung  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Zusätzlich zur Darstellung und kristallchemischer Charakterisierung sollte das gemessene Raman-Spektrum dieser Verbindung das Vorliegen von zweikernigen ( $\text{Pt}_2$ )-Einheiten bestätigen.

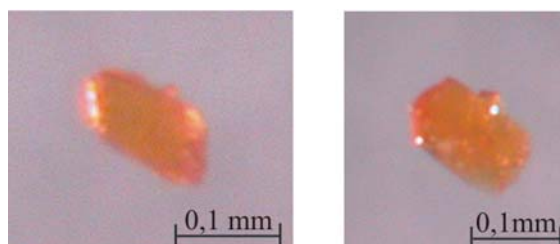
### 8.1.2 Darstellung von $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

Zur Darstellung von  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  wurden 150,0mg (0,361 mmol) mikrokristallines Kalium-tetrachloroplatinat(II)  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  eingesetzt, welches auf einer Petrischale mit ca. 5,0ml konzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  versetzt und bei Raumtemperatur im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mehrere Wochen aufbewahrt wurde. Neben rechteckigen, orangeroten Kristallen, die sich aus dieser phosphorsauren Lösung abgeschieden hatten, kam es zur Bildung von elementarem Platin (EDX-Analyse). Der Befund legt nahe, dass bei der Umsetzung von  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eine Disproportionierung in Platin(III) und elementares Platin erfolgt (Gleichung 8.1). Details zur Synthese von  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  finden sich in Abschnitt 5.2.3. Bei der Darstellung des sauren Platinphosphats hat es sich als vorteilhaft erwiesen, anstatt des Feststoffs, die bei der Reduktion des Kalium-Hexachloroplatinats(IV) (Abschnitt 5.2.3) erhaltene, wässrige Lösung von  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  zur Reaktion zu bringen. Ein vorsichtiges Einengen einer Lösung von Tetrachloroplatinat(II) bei Temperaturen unter  $100^\circ\text{C}$  führte stets zu Verunreinigungen des resultierenden Bodenkörpers durch  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ . Offenbar kommt es dabei zur Oxidation des  $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ -Anions durch Luftsauerstoff. Versuche,  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  als mikrokristallines Pulver darzustellen schlugen bislang ebenso fehl, wie reproduzierende Kristallisationsexperimente an dieser Verbindung.



Nach der Darstellung des Kaliumsalzes  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  wurde ausgehend von  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  die Synthese eines sauren Platin(III)-phosphats angestrebt, das keine weiteren Gegenkationen enthält. Dazu wurde durch Umsetzung von  $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [321] mit konz. HCl zunächst eine Lösung der Hexachloroplatin(IV)-säure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Diese wurde mit Hydrazin-Dihydrochlorid reduziert (vgl. Abschnitt 5.2.3). Aus der so erhaltenen  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ -Lösung kristallisierten in einem evakuierten Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  trotz Zusatz von konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nach fünf Tagen nur gelbe, würfelförmige Kristalle der bereits bekannten Verbindung  $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$  [322] aus. Offensichtlich kam es nur zu einer unvollständigen Reduktion von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Experimente, das angestrebte saure Platin(III)-phosphat über eine Komproportionierungsreaktion ausgehend von wässrigen Lösungen von  $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  und  $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in einem evakuierten

Eksikkator bei Raumtemperatur über  $P_4O_{10}$  darzustellen (14d), führten bei keinem der Ansätze zu einer Kristallisation. Stattdessen setzten sich geringe Mengen ( $\sim 10$  mg) eines schwarzen Rückstands ab, bei dem es sich Röntgenpulveraufnahmen zufolge um  $Pt^{IV}O_2$  [323] handelte. Dieser unerwartete Befund legt nahe, dass durch die Verwendung von  $N_2H_4 \cdot 2HCl$  zur Darstellung von  $H_2PtCl_4$  der pH-Wert der Lösung allenfalls neutral war. Unter sauren Präparationsbedingungen ist mit keinem Ligandenaustausch an  $[PtCl_4]^{2-}$  bzw.  $[PtCl_6]^{2-}$  zu rechnen.



**Abbildung 8-1.** Aus einer phosphorsauren Lösung von  $K_2PtCl_4$  abgeschiedene Kristalle von  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ .

Die prozentualen Atomverhältnisse für die in  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  enthaltenen Schweratome wurden über energiedispersive Mikroanalyse (EDX, vgl. Abschnitt 4.1.6) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8-1 zusammengestellt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung.

**Tabelle 8-1.** EDX-Untersuchungen an Kristallen von  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ .

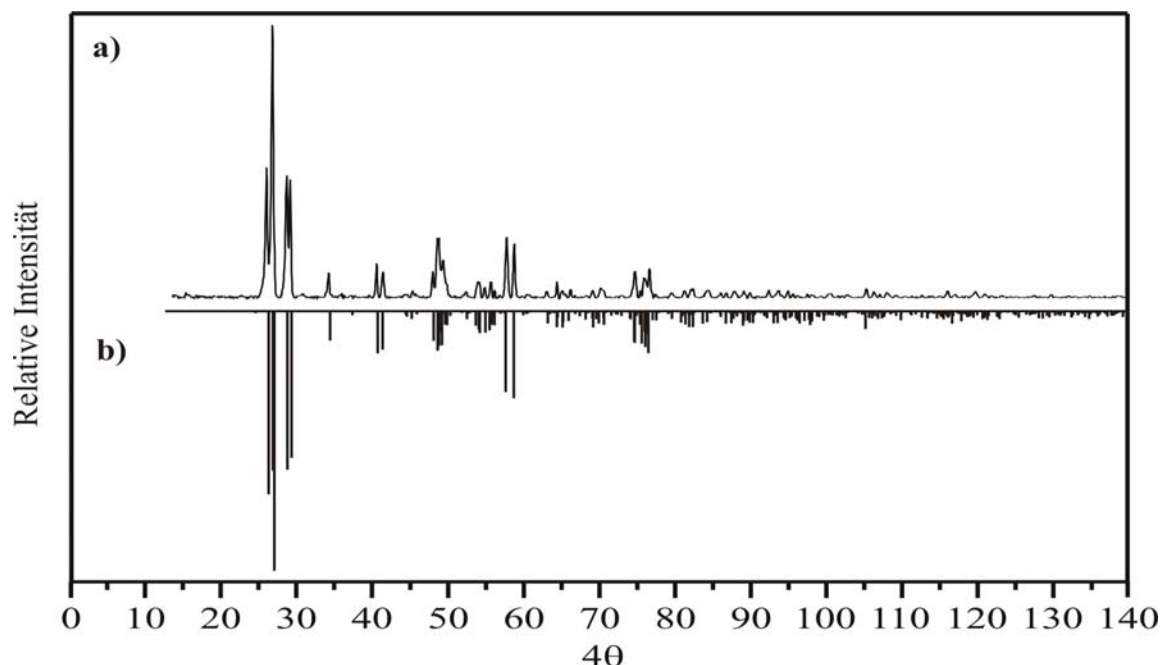
Probe	K / at. %	Pt / at. %	P / at. %
Kristall 1	8,91	10,35	17,65
Kristall 2	9,84	10,02	18,21
Kristall 3	8,76	9,66	18,89
Mittelwert	9,17	10,01	18,25
Theorie	7,69	7,69	15,38

### 8.1.3 Röntgenographische Untersuchungen

#### 8.1.3.1 Untersuchungen am Pulver

Die Indizierung der Reflexe von  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  erfolgte aus *IP*-Guinier-Aufnahmen (s. Abbildung 8-2) unter Zusatz von  $\alpha$ - $SiO_2$  und auf Basis der aus der Einkristallstrukturanalyse (Tabelle 8-3 und 8-4) erhaltenen Lage- und Gitterparameter. Details zur Vorgehensweise bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurden in Abschnitt 6.3 erläutert. Für  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  wurden insgesamt 63 Reflexe im

Bereich  $25,79^\circ \leq 4\theta \leq 121,06^\circ$  indiziert (siehe Tabelle 8-2). Die Indizierung ergab die Gitterkonstanten  $a = 7,928(1)\text{\AA}$ ,  $b = 8,052(1)\text{\AA}$ ,  $c = 13,847(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 82,16(1)^\circ$ ,  $\beta = 81,64(1)^\circ$ ,  $\gamma = 65,64(1)^\circ$ . Abbildung 8-2 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen phasenreinem  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  und dessen Simulation.



**Abbildung 8-2.** Guinier-Aufnahme von  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 8-2 (b) (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{\AA}$ ).

**Tabelle 8-2.**  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Indizierung eines Guinier-Diagramms mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
0	0	2	25,918	25,790	0,12	1000	477	6,8256
1	0	1	26,664	26,510	0,15	738	1000	6,6355
0	1	-1	28,418	28,420	0,00	866	449	6,2278
1	0	-1	28,940	28,880	0,07	801	435	6,1160
1	1	2	34,022	33,958	0,08	161	91	5,2078
1	0	-2	37,550	37,467	0,12	2	8	4,7223
1	1	-2	40,351	40,307	0,07	231	127	4,3976
1	-1	0	40,982	40,947	0,05	210	94	4,3305
0	1	3	44,199	44,206	0,01	31	12	4,0188
2	1	0	45,529	45,476	0,09	18	15	3,9029
0	1	-3	47,748	47,755	0,01	162	96	3,7240
1	0	-3	48,275	48,345	0,13	216	219	3,6839
1	2	-1	48,548	48,565	0,03	113	219	3,6636
0	2	0	48,668	48,685	0,03	52	160	3,6546
2	0	0	49,505	49,535	0,06	77	49	3,5938
2	0	1	49,939	50,005	0,12	26	12	3,5630
0	0	4	52,175	52,154	0,04	44	22	3,4128

Fortsetzung von Tabelle 8-2.

2	0	2	53,698	53,684	0,03	102	61	3,3177
2	2	0	53,835	53,854	0,04	120	60	3,3094
1	1	4	54,593	54,654	0,12	117	39	3,2643
1	2	3	55,170	55,204	0,07	105	18	3,2308
2	1	3	55,457	55,464	0,01	75	58	3,2144
2	1	-2	55,973	55,964	0,02	1	26	3,1854
1	-1	3	56,587	56,603	0,03	15	10	3,1516
2	2	-1	57,557	57,573	0,03	2	1	3,0995
0	1	-4	59,581	59,563	0,04	23	8	2,9965
1	1	-4	62,827	62,862	0,08	67	24	2,8453
1	-2	0	63,140	63,082	0,13	16	7	2,8315
1	-2	-1	64,166	64,222	0,13	34	60	2,7874
1	-2	1	64,872	64,902	0,07	60	29	2,7579
0	2	-3	65,348	65,362	0,03	3	14	2,7383
1	-1	4	66,491	66,552	0,15	16	11	2,6926
1	3	0	67,511	67,481	0,07	1	5	2,6530
0	1	5	68,072	68,071	0,00	9	9	2,6318
1	-2	2	69,179	69,131	0,12	3	13	2,5910
2	-1	-2	70,081	70,021	0,15	1	3	2,5586
3	2	1	70,265	70,321	0,14	75	30	2,5521
1	3	-1	70,505	70,531	0,07	10	18	2,5437
0	1	-5	72,095	72,091	0,01	20	6	2,4894
3	1	3	74,582	74,550	0,08	27	97	2,4092
2	3	3	75,264	75,270	0,01	177	27	2,3882
1	-2	3	75,674	75,690	0,04	113	73	2,3757
3	1	-2	77,197	77,220	0,06	51	12	2,3306
3	1	4	81,069	81,069	0,08	74	26	2,2243
3	0	-2	82,211	82,209	0,01	12	35	2,1940
2	1	-5	86,398	86,398	0,00	69	19	2,0924
2	3	5	89,252	89,278	0,08	52	10	2,0288
4	2	0	92,991	93,007	0,05	24	10	1,9515
1	-2	5	93,593	93,597	0,01	9	25	1,9396
1	0	7	94,041	94,017	0,08	35	12	1,9309
2	-1	-5	94,817	94,827	0,03	23	27	1,9160
4	1	3	97,394	97,367	0,09	46	15	1,8683
1	4	-2	99,268	99,267	0,00	17	8	1,8352
1	1	8	106,171	106,206	0,12	28	24	1,7237
1	0	8	107,883	107,856	0,10	1	18	1,6983
1	4	5	108,097	108,076	0,07	12	15	1,6952
3	-1	-5	115,733	115,735	0,01	6	12	1,5921
0	3	7	115,930	115,905	0,09	26	25	1,5897
4	4	-2	119,212	119,205	0,03	9	11	1,5498
3	5	3	119,492	119,455	0,14	5	20	1,5464
1	5	-1	120,871	120,855	0,06	26	14	1,5304
1	5	3	121,013	121,065	0,20	3	9	1,5288

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) es werden alle Reflexe im untersuchten Winkelbereich mit  $I_{calc} > 5$  auch beobachtet.

### 8.1.3.2 Kristallstrukturanalyse

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden unter einem Polarisationsmikroskop Kristalle mit wohl definierten Flächen ausgesucht und auf einem Glasfaden befestigt. Die Datensammlung erfolgte auf einem IPDS-2T Einkristall-Röntgendiffraktometer der Firma STOE. Für  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  erfolgte die Messung im Winkelbereich  $1,49 \leq \theta \leq 32,50^\circ$  (18915 davon 5589 symmetrieunabhängige Reflexe). Die Intensitätsdaten wurden über eine semiempirische Absorptionskorrektur anhand von Multiscans [116] korrigiert. Durch die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* mit dem Programm SHELXS-97 [104] im Programmpaket WinGX [106] konnten zunächst die Platinpositionen ermittelt werden. In der anschließenden Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 [105] wurden dann die Kalium-, Phosphor- und Sauerstofflagen sukzessive über  $\Delta$ -Fouriersynthesen lokalisiert. Die Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren geometrisch positioniert (SHELX-Befehl *HTAB*). Dazu wurden die O-H-Abstände auf  $0,84\text{\AA}$  und die H-H-Abstände auf  $1,32\text{\AA}$  festgelegt, so dass daraus ein idealer Winkel  $\angle(\text{H},\text{O},\text{H}) = 104,5^\circ$  resultiert. Alle Nichtwasserstoffatome in der asymmetrischen Einheit wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wobei die erhaltenen Auslenkungsparameter keinerlei Anomalien zeigten. Die Strukturverfeinerung endete bei Restwerten von  $R_1 = 0,033$  bzw.  $wR_2 = 0,085$ . Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, der Messung, und der Einkristallstrukturverfeinerung sind in Tabelle 8-3 zusammengestellt, Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  geben die Tabellen 8-4 und 8-5 wieder. Listen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang A.



**Tabelle 8-3.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ .

Zusammensetzung	$K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterparameter (aus Einkristalldaten)	
$a / \text{Å}, \alpha / ^\circ$	7,8852(2), 82,358(1)
$b / \text{Å}, \beta / ^\circ$	7,9657(2), 81,509(1)
$c / \text{Å}, \gamma / ^\circ$	13,7739(4), 65,528(1)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	2
Absorptionskoeffizient $/\text{mm}^{-1}$	19,046
Molmasse $/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1776,65
Zellvolumen $/\text{Å}^3$	776,32(4)
Dichte <sub>röntg.</sub> $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; $F(000)$	3,800; 812
Farbe	orange
Kristallform und Kristallgröße $/\text{mm}^3$	tafelig 0,24·0,14·0,08
Temperatur $/\text{K}$	123(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{Å}$ , Graphit-Monochromator, IPDS-2T Diffraktometer	
Winkelbereich $/^\circ$	$1,49 \leq \theta \leq 32,50$
Absorptionskorrektur	Multiscans [116]
Gemessene Reflexe	18915
Unabhängige Reflexe	5589, $4077 > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-19 \leq l \leq 20$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]
Parameter	259
Gütefaktoren	
	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,064$
	$R_I^{\text{b)}} = 0,033$
	$wR_2^{\text{b)}} = 0,085$
Goodness-of-fit <sup>b)</sup>	0,980
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	$A = 0,0417, B = 0,000$
Restelektronendichte $/e\cdot\text{Å}^{-3}$	max. + 3,460 min. - 2,870

<sup>a)</sup> Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, <sup>b)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 5.4.1.

**Tabelle 8-4.**  $K_2[(Pt_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ . Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ <sup>a)</sup>
K1	2i	0,1241(4)	-0,3657(4)	0,6325(2)	0,0790(8)
K2	2i	0,3845(3)	-0,1884(3)	0,9085(1)	0,0472(4)
Pt1	2i	0,54549(3)	0,09217(3)	0,54947(2)	0,01966(7)
Pt2	2i	0,09528(3)	0,53533(3)	0,05220(2)	0,01543(6)
P1	2i	0,6381(2)	-0,3051(2)	0,6381(1)	0,0220(3)
P2	2i	0,8592(2)	-0,1187(2)	0,3948(1)	0,0214(3)
P3	2i	-0,3082(2)	0,6280(2)	0,1438(1)	0,0179(3)
P4	2i	-0,1055(2)	0,8585(2)	-0,0974(1)	0,0186(3)
O1 <sup>b)</sup>	2i	0,6393(7)	0,2464(7)	0,6285(3)	0,028(1)
O10 <sup>b)</sup>	2i	0,2525(6)	0,5992(7)	0,1437(3)	0,024(1)
O11 <sup>c)</sup>	2i	0,8028(6)	-0,4741(6)	0,6678(3)	0,025(1)
O12	2i	0,6784(6)	-0,1303(6)	0,6372(3)	0,024(1)
O13	2i	0,5849(6)	-0,3215(6)	0,5370(3)	0,0238(9)
O14	2i	0,4659(7)	-0,2760(7)	0,7169(3)	0,030(1)
O21	2i	0,9903(6)	-0,0893(7)	0,3117(3)	0,029(1)
O22	2i	0,7832(6)	0,0411(6)	0,4627(3)	0,024(1)
O23	2i	0,6936(6)	-0,1446(6)	0,3607(3)	0,027(1)
O24	2i	0,9753(6)	-0,3002(7)	0,4568(3)	0,027(1)
O31	2i	-0,4037(6)	0,5674(6)	0,2361(3)	0,0230(9)
O32	2i	-0,1067(6)	0,5907(6)	0,1622(3)	0,0211(9)
O33	2i	-0,3103(5)	0,5225(6)	0,0566(3)	0,0199(9)
O34	2i	-0,4077(6)	0,8408(7)	0,1167(3)	0,028(1)
O41	2i	-0,2455(6)	0,0558(6)	-0,0995(3)	0,0233(9)
O42	2i	0,0529(7)	0,8329(7)	-0,1816(3)	0,031(1)
O43 <sup>d)</sup>	2i	-0,2058(6)	0,7306(6)	-0,1067(3)	0,0210(9)
O44	2i	-0,0109(6)	0,8018(6)	0,0001(3)	0,0235(9)
H1A	2i	0,565(8)	0,29(1)	0,675(3)	0,043
H1B	2i	0,733(6)	0,174(9)	0,656(4)	0,043
H10A	2i	0,20(1)	0,718(2)	0,140(4)	0,037
H10B	2i	0,22(1)	0,581(8)	0,205(1)	0,037
H14	2i	0,48(1)	-0,387(4)	0,717(6)	0,045
H24	2i	0,044(9)	-0,372(9)	0,414(4)	0,041
H34	2i	-0,519(4)	0,89(1)	0,107(6)	0,042
H42	2i	0,04(1)	0,929(7)	-0,161(6)	0,046

<sup>a)</sup>  $U_{eq} = (1/3)\sum_i\sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ , <sup>b)</sup> O1, O10 an H<sub>2</sub>O-Moleküle gebunden, <sup>c)</sup> OX1 an PX gebunden mit kürzestem Abstand  $d(PX-O)$ , <sup>d)</sup> OX4 an PX gebunden mit längstem Abstand  $d(PX-O)$ .

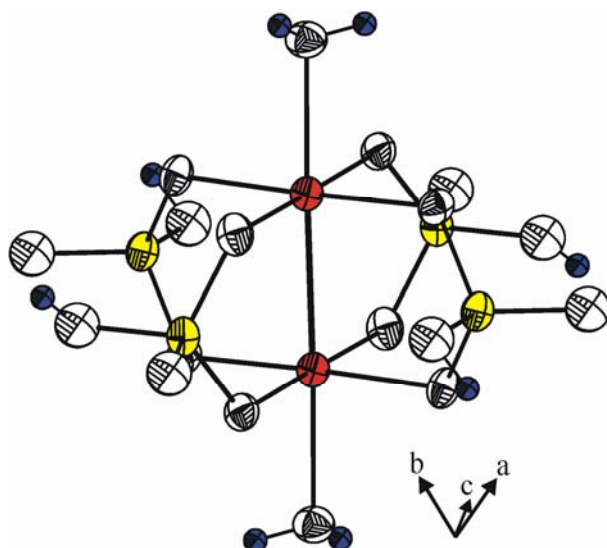
**Tabelle 8-5.** Interatomare Abstände /Å in den zweikernigen Komplexen  $[(Pt1)_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$  und  $[(Pt2)_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>[Pt1O<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)Pt1]</b>		<b>[Pt2O<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)Pt2]</b>		<b>[P1O<sub>4</sub>]</b>	
Pt1-O22	1,985(4)	Pt2-O32	1,977(4)	P1-O11	1,493(4)
Pt1-O12	1,991(4)	Pt2-O44	2,005(4)	P1-O12	1,548(5)
Pt1-O13	2,010(4)	Pt2-O43	2,013(4)	P1-O13	1,549(5)
Pt1-O23	2,013(4)	Pt2-O33	2,030(4)	P1-O14	1,563(5)
Pt1-O1	2,142(5)	Pt2-O10	2,131(4)		
Pt1-Pt1	2,494 (5)	Pt2-Pt2	2,489(5)		
<b>[P2O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P3O<sub>4</sub>]</b>		<b>[P4O<sub>4</sub>]</b>	
P2-O21	1,488(4)	P3-O31	1,507(4)	P4-O41	1,499(4)
P2-O22	1,541(5)	P3-O32	1,543(4)	P4-O42	1,540(5)
P2-O23	1,548(5)	P3-O33	1,560(4)	P4-O43	1,553(4)
P2-O24	1,569(5)	P3-O34	1,563(5)	P4-O44	1,555(4)
<b>[D-H...A]</b>					
O1-H1A...O31	0,83(2) / 1,73(2)	O34-H34...O41	0,83(2) / 1,74(3)		
O1-H1B...O21	0,84(2) / 2,09(4)	O10-H10A...O41	0,86(2) / 1,94(4)		
O14-H14...O31	0,83(2) / 1,82(5)	O10-H10B...O11	0,86(2) / 1,86(2)		
O24-H24...O11	0,84(2) / 1,73(2)				

#### 8.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Während die bei der Darstellung zahlreicher Sulfate mit zweikernigen Komplexen von  $(Pt^{III})_2$  ablaufenden Reaktionen eingehend untersucht wurden [315], ist der Reaktionsverlauf bei der Synthese von  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht gesichert. Auch wenn unsere Beobachtungen für eine Disproportionierung des eingesetzten Platin(II) (aus  $K_2Pt^{II}Cl_4$  [179, 180]) in Platin(III) sowie elementares Platin sprechen (EDX-Analysen bestätigen die Entstehung von  $Pt^0$ ), schlugen bislang alle Versuche fehl, die Verbindung erneut herzustellen. Analog kommentiert COTTON die Kristallisation der zu  $K_2[(Pt^{III})_2(HPO_4)_4(H_2O)_2]$  isotypen Natriumverbindung als ein Zufallsprodukt bei der Präparation und Kristallzucht anderer Zielverbindungen, auf die nicht näher eingegangen wurde [70].

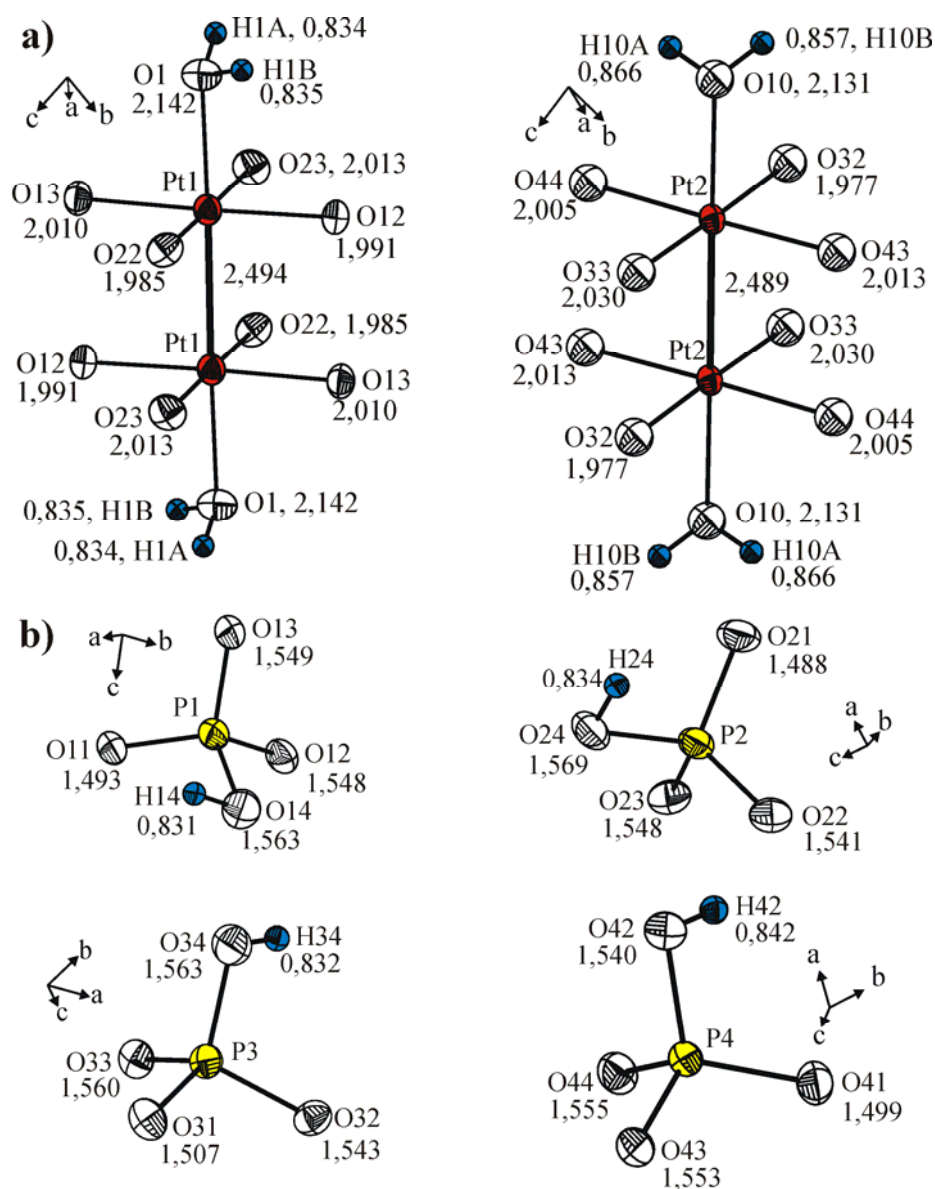
Die doppelte Summenformel soll die zentrale Baugruppe dieser Verbindung, die hantelförmige  $Pt_2^{6+}$ -Einheit hervorheben, welche aus der Verknüpfung zweier  $Pt^{3+}$ -Ionen ( $d^7$ -Konfiguration) aufgebaut wird. Die trikline Elementarzelle weist zwei Formeleinheiten auf. Die  $Pt_2^{6+}$ -Hantel, die erstmalig in der Kristallstruktur von  $K_2[(Pt^{III})_2(SO_4)_4(H_2O)_2]$  [62, 63] beobachtet wurde, wird von vier chelatartig angreifenden Hydrogenphosphat-Gruppen und zwei einzähnigen  $H_2O$ -Liganden koordiniert (Abbildung 8-4).



**Abbildung 8-3.** Binukleare Komplexeinheit  $[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  mit anisotropen Auslenkungsparametern (50% Wahrscheinlichkeit). Pt: rot, P: gelb, H: blau, O: weiß, Progr. DIAMOND v. 3.1f [230].

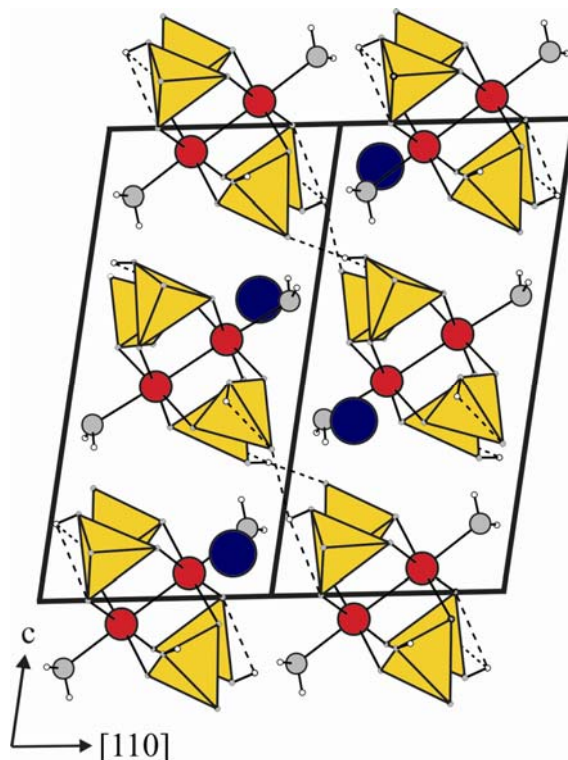
Gemeinsames Merkmal aller bislang bekannten Strukturen, in denen  $\text{Pt}_2^{6+}$ -Einheiten auftreten, sind anionische Komplexe, die über Kationen stabilisiert werden müssen. In  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  weist die anionische Komplexeinheit dieselben strukturellen Eigenschaften auf, die bereits für Platin(III)-sulfate beobachtet wurden. Die beiden kristallographisch äquivalenten Platinatome zeigen einen kurzen Bindungsabstand mit  $\bar{d}(\text{Pt-Pt}) = 2,492\text{\AA}$ . In der isotypen Verbindung  $\text{Na}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  [70] ergibt sich ein mit  $d(\text{Pt-Pt}) = 2,486\text{\AA}$  nahezu identischer mittlerer Abstand zwischen den beiden Platinatomen. Die Abstände  $d(\text{Pt-Pt})$  in den Platin(III)-sulfaten wie auch in  $\text{Rh}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$  [69] sind nur unwesentlich kürzer. Wie bereits beschrieben, ist das  $\text{Pt}_2^{6+}$ -Ion von vier  $[\text{HPO}_4]$ -Gruppen umgeben. Dabei ordnen sich die Sauerstoffatome aus den Hydrogenphosphat-Einheiten quadratisch-planar um jedes der beiden Platinatome an (Abbildung 8-3 und 8-4). Die interatomaren Abstände  $d(\text{Pt-O})$  liegen zwischen  $1,98\text{\AA} \leq d(\text{Pt-O}) \leq 2,03\text{\AA}$  und stimmen mit jenen in  $\text{Na}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\bar{d}(\text{Pt-O}) = 2,01\text{\AA}$ ) und  $\text{K}_3[(\text{Pt}_2)(\text{SO}_4)_4\text{H}(\text{HSO}_4)_2]$  [64] ( $\bar{d}(\text{Pt-O}) = 2,00\text{\AA}$ ) sehr gut überein. Die Winkel  $\angle(\text{O,Pt,O})$  innerhalb der äquatorialen Ebene weichen mit  $90^\circ \pm 0,5^\circ$  nur geringfügig von dem idealen Wert ab, wodurch sich für die  $[\text{Pt}_2\text{O}_8]$ -Einheit annähernd  $C_{4h}$ -Symmetrie ergibt. Die axialen Abstände  $d(\text{Pt-O})$  sind erwartungsgemäß mit  $d(\text{Pt1-OH}_2) = 2,14\text{\AA}$  bzw.  $d(\text{Pt2-OH}_2) = 2,13\text{\AA}$  elongiert (Abbildung 8-4a). Jedem Platinatom kommt auf diese Weise eine verzerrt oktaedrische Koordination von fünf Sauerstoff- und einem weiteren Platinatom zu. Die Winkel  $\angle(\text{O1}(\text{H}_2\text{O}),\text{Pt1},\text{Pt1}) = 176,5^\circ$  bzw.  $\angle(\text{O10}(\text{H}_2\text{O}),\text{Pt2},\text{Pt2}) = 178,6^\circ$  weichen ähnlich wie jene in

$\text{Na}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\angle(\text{O}(\text{H}_2\text{O}),\text{Pt},\text{Pt}) \approx 177,9^\circ$  oder in  $\text{K}_3[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{SO}_4)_4\text{H}(\text{HSO}_4)_2]$ ,  $\angle(\text{O}(\text{H}_2\text{O}),\text{Pt},\text{Pt}) \approx 177,7^\circ$ , nur geringfügig von der Linearität ab. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindung, ergeben sich für die Sauerstoffatome der  $[\text{HPO}_4]$ -Einheiten signifikant unterschiedliche interatomare Abstände  $d(\text{P}-\text{O})$  (Abbildung 8-4b). So weisen die an Platin gebundenen Atome einen mittleren Abstand  $\bar{d}(\text{P}-\text{O}) \approx 1,55\text{\AA}$  auf. Für Sauerstoffatome, die ausschließlich an Kalium-Ionen koordinieren, wird erwartungsgemäß ein kleinerer mittlerer Abstand  $\bar{d}(\text{P}-\text{O}) \approx 1,495\text{\AA}$  beobachtet. Die längsten Abstände  $d(\text{P}-\text{O}) \approx 1,565\text{\AA}$  werden für die Bindung von Phosphor an die OH-Gruppe innerhalb des  $[\text{HPO}_4]$ -Tetraeders beobachtet.



**Abbildung 8-4.**  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ORTEP-Darstellung der zweikernigen  $[(\text{Pt}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheiten (a) und der  $[\text{HPO}_4]$ -Tetraeder (b) (Abstände in Å). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).

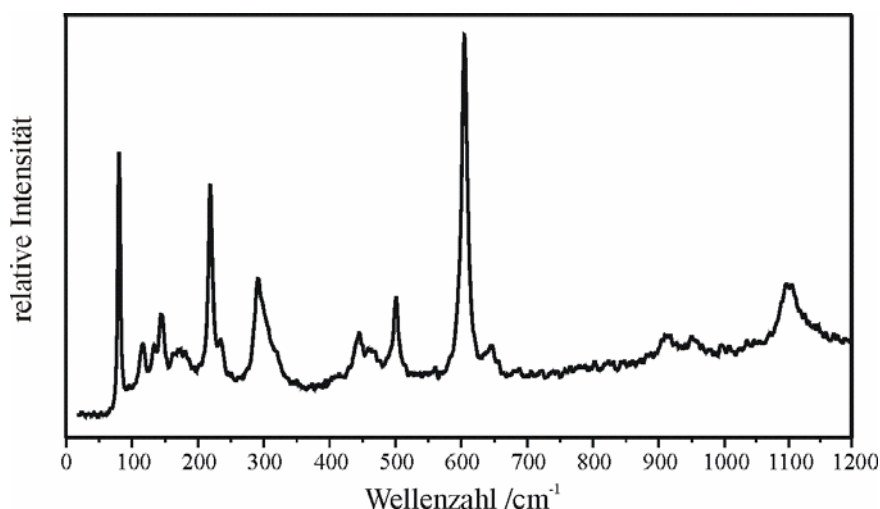
Die Wasserstoffatome H14, H24, H34 und H42 (Nummerierung entspricht jener der Sauerstoffatome, welche die Wasserstoffatome binden) der  $[\text{HPO}_4]$ -Einheiten und der Wassermoleküle (H1A, H1B, H10A, H10B) beteiligen sich mit den Sauerstoffatomen benachbarter  $[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Einheiten an Wasserstoffbrückenbindungen. Die interatomaren Abstände  $d(\text{OH}\cdots\text{OP})$ , welche sich von 1,73Å bis 2,27Å erstrecken, stimmen gut mit jenen Abständen überein, die für starke Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden [324]. Die  $\text{K}^+$ -Ionen, welche die zweikernigen, anionischen Komplexe zusammenhalten, weisen analog zu  $\text{Na}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  eine siebenfache Sauerstoffkoordination mit interatomaren Abständen  $2,75\text{Å} \leq d(\text{K}-\text{O}) \leq 3,15\text{Å}$  auf. Kristallchemisch vergleichbar ist der anionische Strukturteil  $[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  mit zweikernigen Übergangsmetallkomplexen der Zusammensetzung  $[\text{M}_2(\text{HPO}_4)_4\text{L}_2]$  oder  $[\text{M}_2(\text{SO}_4)_4\text{L}_2]$  [70].



**Abbildung 8-5.** Projektion der Kristallstruktur von  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  entlang  $[110]$ . Gestrichelte Linien zeigen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (gelb),  $\text{Pt}_2^{6+}$  (rot),  $\text{K}^+$  (blau),  $\text{H}^+$  (weiß),  $\text{O}^{2-}$  (grau) (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).

Zur näheren Charakterisierung der Pt-Pt-Bindung wurde das Raman-Spektrum  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  aufgenommen (Abbildung 8-6). Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden (vgl. Tab. 8-6) ist derzeit nicht möglich. Ein Vergleich mit den Raman-Spektren der  $\text{In}_2^{4+}$ -Einheit in den Orthophosphaten  $\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$  [325] und  $\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)$  [325]

spricht für eine (Pt-Pt)-Valenzschwingung bei  $\nu = 222 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung von  $\nu(\text{Pt-Pt})$  zum Signal bei  $83 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 8-6) erscheint beim Vergleich mit Valenzschwingungen  $\nu(\text{Pt-Pt})$  aus Komplexen der Zusammensetzung  $[(\text{Pt}^{\text{III}})_2\text{L}_4\text{L}'_2]^{n+}$  [326] nicht sinnvoll. Für die höhere Schwingungsfrequenz von  $\nu(\text{Pt-Pt})$  spricht auch der kurze Abstand  $d(\text{Pt-Pt}) = 2,51 \text{ \AA}$  in  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Dieser liegt an der unteren Grenze des Bereichs von  $2,47 \text{ \AA} \leq d(\text{Pt-Pt}) \leq 2,695 \text{ \AA}$  für eine Reihe zweikerniger Platin(III)-Komplexe [326, 327]. Eine Zuordnung der weiteren Raman-Banden erfolgt in Kapitel 8.3.



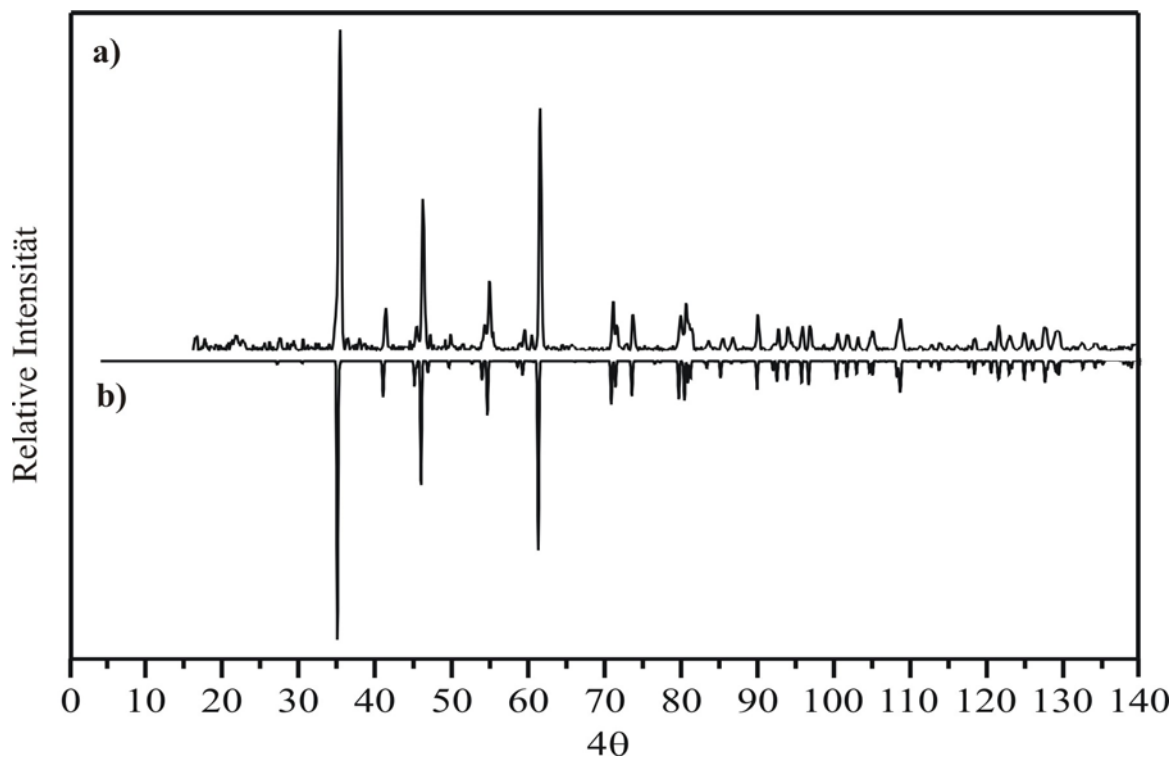
**Abbildung 8-6.** Raman-Spektrum von  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

**Tabelle 8-6.**  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Schwingungsfrequenzen des Ramanspektrums in Wellenzahlen  $/\text{cm}^{-1}$ . Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark).

Raman	Zuordnung
83 s, 118 m, 147 m, 177 sw, 222 s	Valenzschwingung $\nu(\text{Pt-Pt})$ (genaue Zuordnung derzeit nicht möglich)
295 s, 323 sw, 329 sw	Streckschwingung $\nu(\text{Pt-O})$ [208].
448 m, 467 sw, 505 s	symmetrische Deformationsschwingung $\nu_2(\text{PO}_4)$ , $(A_1 + A_2)$ [209].
609 s, 650 sw	asymmetrische Deformationsschwingung $\nu_4(\text{PO}_4)$ , $(A_1 + B_1 + B_2)$ [209].
917 sw	symmetrische Streckschwingung $\nu_1(\text{P-O})$ , $(A_1)$ [209].
966 sw, 1100 sw, 1110 sw	asymmetrische Streckschwingung $\nu_3(\text{P-O})$ , $(A_1 + B_1 + B_2)$ , [209].

## 8.2 Versuche zur Darstellung ternärer Platinphosphate

Mit  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  [22] liegt das bislang einzige strukturell charakterisierte ternäre Platinphosphat vor. Dieses kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ ,  $a = 7,095(2)\text{\AA}$ ,  $b = 7,883(2)\text{\AA}$ ,  $c = 9,302\text{\AA}$ ,  $\beta = 111,37(3)^\circ$ ) und leitet sich von der kubischen  $\text{Zr}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ -Struktur [328, 329, 330, 331] ab. Die Synthese von  $\text{PtP}_2\text{O}_7$ , die aus elementarem Platin und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Dampf in einem trockenen Sauerstoffstrom bei Temperaturen oberhalb von  $580^\circ\text{C}$  erfolgte [22], konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Reaktion von 200,0mg röntgenamorphem  $\text{PtO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (gravimetrisch bestimmter Platinanteil 72,2%,  $x \sim 3$ , Details siehe Abschnitt 5.2.3) mit einem Überschuss an konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei  $T = 200^\circ\text{C}$  für 96h an Luft in einem Goldtiegel optimiert werden. Dabei entstand einphasig gelbgrünes, mikrokristallines  $\text{PtP}_2\text{O}_7$ . Untersuchungen zur thermischen Stabilität des mikrokristallinen  $\text{PtP}_2\text{O}_7$  zeigten an Luft einen Zerfall in elementares Platin und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  erst bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$ .  $\text{PtP}_2\text{O}_7$  ist offenbar wesentlich stabiler als  $\text{PtO}_2$  [323], dessen Zersetzung bei  $T = 600^\circ\text{C}$  erfolgt. Wie aus Abbildung 8-7 hervorgeht, zeigt die Guinieraufnahme des erhaltenen mikrokristallinen  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  eine sehr gute Übereinstimmung mit deren Simulationsrechnung.



**Abbildung 8-7.** Guinier-Aufnahme von  $\text{PtP}_2\text{O}_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung publizierter Daten aus [22] (b) ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{\AA}$ ).

Mit der Darstellung und strukturellen Charakterisierung von  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$  [17] ergab sich die Frage nach der Existenz des analogen Platinphosphats. Entsprechende Darstellungsversuche

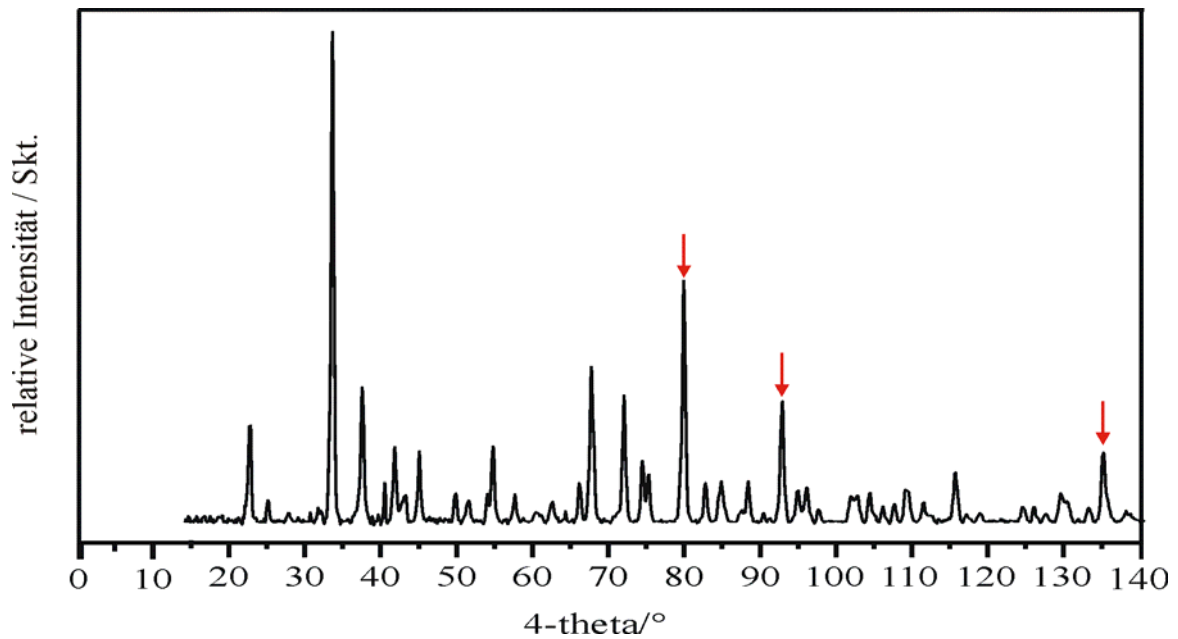


für „Pt<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ erfolgten durch Umsetzung von PtO·3H<sub>2</sub>O mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> in evakuierten Kieselglasampullen bei 500°C. Die Synthese des Platin(II)-oxid-hydrats wurde in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. Aus der Reaktion von PtO·3H<sub>2</sub>O mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> wurde ein orangefarbenes, mikrokristallines Pulver erhalten, dessen Röntgenpulverdiagramm keine Ähnlichkeit zu jenem von Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zeigt (Abbildung 8-8). Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, sprechen verschiedene Untersuchungsmethoden an der dargestellten Verbindung für die Zusammensetzung „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ anstatt von „Pt<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“. Längeres Tempern der Probe bei  $T \geq 550^\circ\text{C}$  in geschlossenen Kieselglasampullen führte zur Zersetzung in elementares Platin und vermutlich P<sub>4</sub>O<sub>10,g</sub> und O<sub>2,g</sub>. Eine energiedispersive Mikroanalyse spricht für ein Atomverhältnis Pt:P = 1:1 (Tabelle 8-6). Die neben Pt und P beobachteten, geringen Mengen an Kalium und Chlor resultieren aus der präparativ bedingten Verunreinigung des Produktes durch diese Elemente (s. Abschnitt 5.2.3).

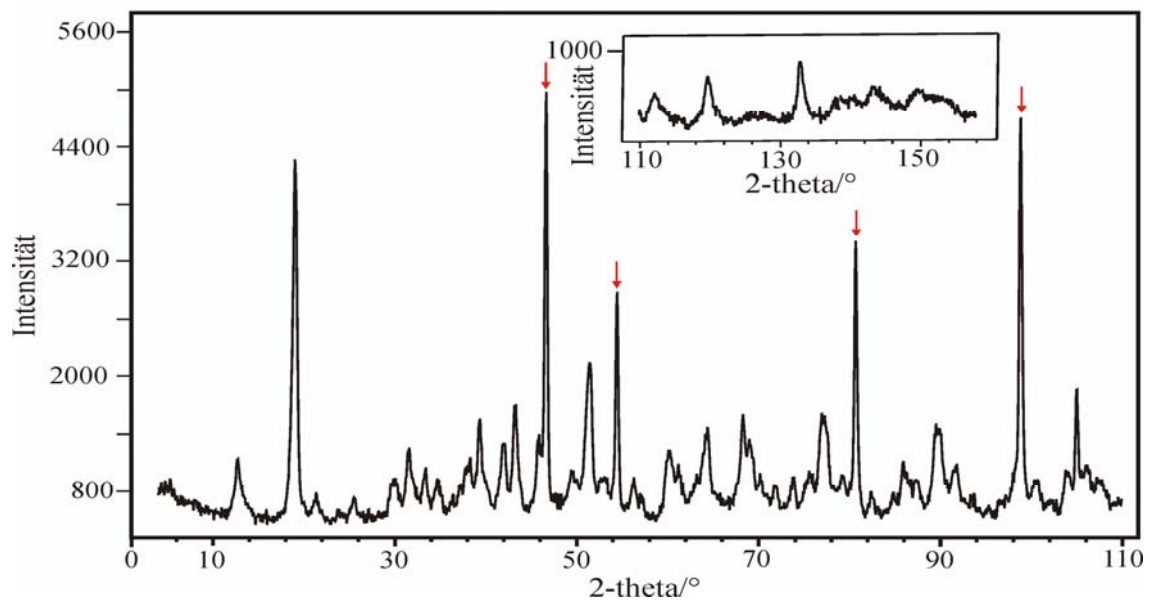
**Tabelle 8-7.** EDX-Untersuchungen am Pulver des Platinphosphats.

Pulverprobe	Pt / at. %	K / at. %	P / at. %	Cl / at. %
Probe 1	21,37	2,89	21,01	4,21
Probe 2	20,89	3,93	20,54	3,97
Probe 3	19,25	4,15	21,42	3,56
Mittelwert	20,50	3,66	21,00	3,91
Theorie	18,18	-	18,18	-

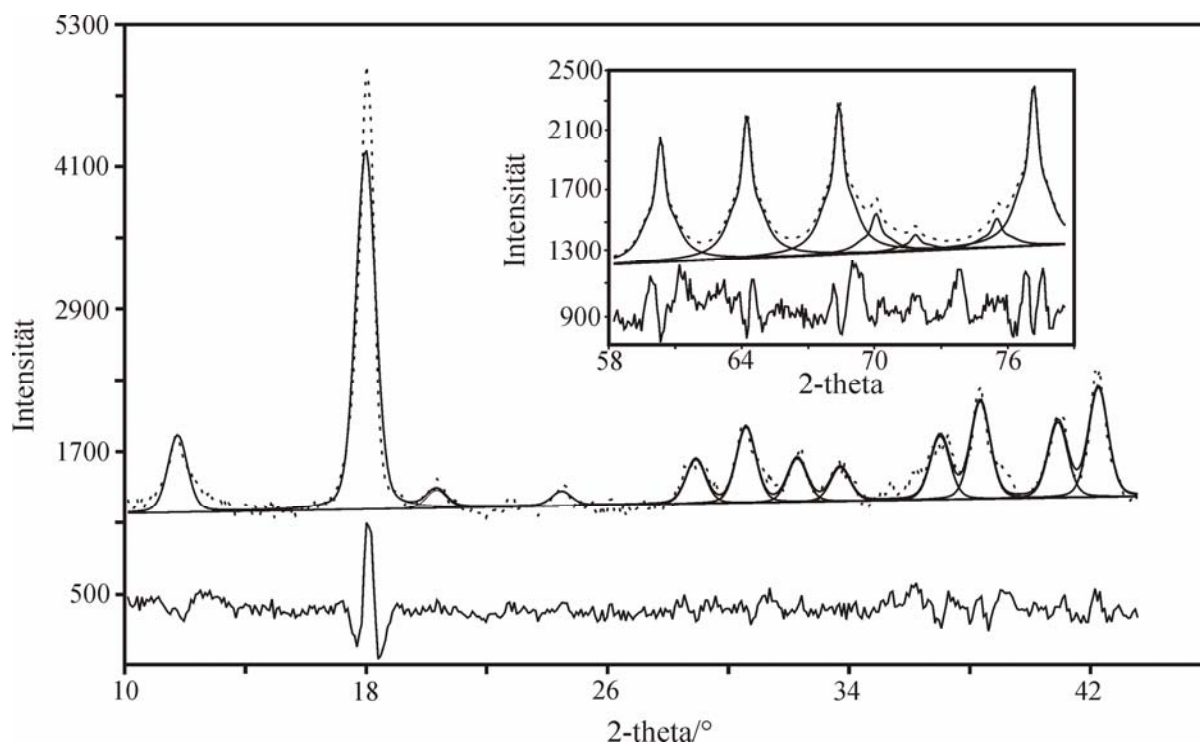
Weder chemische Transportexperimente (600 → 500°C, Zusatz von PtCl<sub>2</sub>, 7d) noch Solvothermalsynthesen (0,1 mol/l ≤ c (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ≤ 14,8 mol/l, 200°C ≤ T ≤ 400°C) erlaubten die Kristallisation von „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“. Dessen Neutronenpulverdiffraktogramm wurde gemessen (Abbildung 8-9) [Fine Resolution Powder Diffractometer (FIREPOD) [130, 131], Berlin Neutron Scattering Center (BENSC) vgl. Abschnitt 4.2]. Versuche zur Indizierung von *IP*-Guinier-Aufnahmen und Neutronenpulverdiffraktogramm blieben erfolglos. Wie aus Abbildung 8-10 hervorgeht, sind die beobachteten Reflexe in „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ aufgrund schlechter Kristallinität der Probe stark verbreitert. Hierin kann ein Grund für das Scheitern der Indizierungsversuche liegen.



**Abbildung 8-8.** *IP*-Guinier-Aufnahme von „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“. Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe von elementarem Pt (Cu-Kα<sub>1</sub>, λ = 1,54051Å).



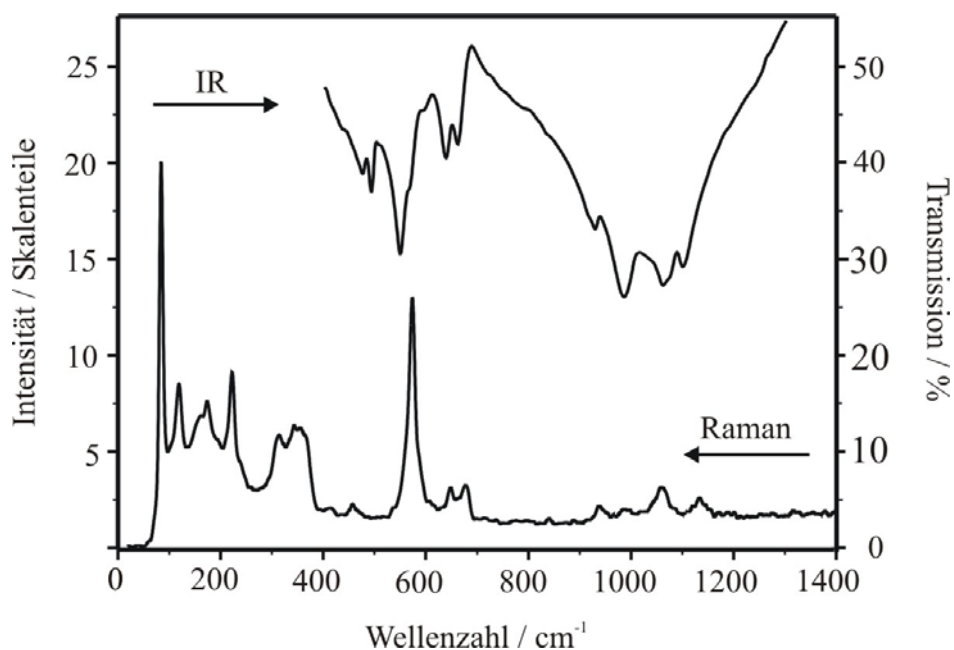
**Abbildung 8-9.** Neutronendiffraktogramm (λ = 1,79764Å) von „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“. Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe von elementarem Platin.



**Abbildung 8-10.** Neutronenpulverdiffraktogramm von „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“. ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ ,  $T = 293\text{K}$ ). Angelegte Profil-Fit-Funktion (Pseudo-Voigt-Funktion, durchgezogene Linie) über manuell ausgewählte Reflexe (punktiert) zur Präzisionsbestimmung der  $2\theta$ -Werte. Differenzplot unterhalb der Basislinie zeigt die Abweichung der beobachteten Reflexe zum Profilfit.

Zur weiteren Charakterisierung von (Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In den IR- und Ramanspektren (Abbildung 8-11) wird oberhalb von 1400 cm<sup>-1</sup> keine Absorption beobachtet. Ähnlich wie in AuPO<sub>4</sub> setzen sich die Streckschwingungen innerhalb der Phosphateinheiten aus einer Streckschwingung  $\nu_1(\text{P-O})$  und drei Streckschwingungen  $\nu_3(\text{P-O})$  zusammen. Im IR-Spektrum des Platinphosphats liegt im Bereich um 1000 cm<sup>-1</sup> eine breite, wenig strukturierte Bande vor, die der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_3$  der Phosphatgruppen zugeordnet werden kann ( $\nu_3(\text{P-O}) = 984\text{ cm}^{-1}$ , 1061 cm<sup>-1</sup>, 1099 cm<sup>-1</sup>, Tabelle 8-8). Wie dem Ramanspektrum zu entnehmen ist, handelt es sich bei den drei asymmetrischen Streckschwingungen um intensitätsschwache Banden (987 cm<sup>-1</sup>, 1060 cm<sup>-1</sup>, 1136 cm<sup>-1</sup>). Die beobachtete symmetrische Streckschwingung  $\nu_1$  der [PO<sub>4</sub>]-Einheiten geht aufgrund ihrer geringen Intensität in IR-Spektren erwartungsgemäß als schwache Schulter bei 928 cm<sup>-1</sup> hervor. Im Unterschied dazu sollte die ramanaktive Streckschwingung  $\nu_1$  (938 cm<sup>-1</sup>) die intensitätsstärkste Bande im Spektrum darstellen, was jedoch, ähnlich wie bei AuPO<sub>4</sub> (siehe Abschnitt 6-5), nicht beobachtet wird. Die IR-Banden bei 636 cm<sup>-1</sup> und 660 cm<sup>-1</sup> sollten den zwei zu erwartenden asymmetrischen Deformationsschwingungen  $\nu_4$  der [PO<sub>4</sub>]-Tetraeder zugeordnet werden. Die IR-Banden bei 473, 492, 548 und 567 cm<sup>-1</sup> können den symmetrischen Deformationsschwingungen  $\nu_2$  der

Phosphateinheiten zugeordnet werden. Vergleicht man die Wellenzahlen der Deformationsschwingungen  $\nu_2$  und  $\nu_4$  aus dem IR- mit jenen aus dem Ramanspektrum von  $(\text{Pt}_2)(\text{PO}_4)_2$  ( $\nu_2 = 457, 474, 573 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 647, 678 \text{ cm}^{-1}$ ), so ergeben sich nahezu gleiche Werte. Trotz der großen Masse der Platinatome können im langwelligeren Bereich des Ramanspektrums bereits oberhalb von  $350 \text{ cm}^{-1}$  Banden mit überwiegendem Anteil an Streckschwingungen  $\nu(\text{Pt-O})$  beobachtet werden. Die Tatsache, dass die für Diphosphate charakteristische IR-Bande bei ca.  $750 \text{ cm}^{-1}$ , die der Brückenschwingung  $\nu(\text{P,O,P})$  zuzuordnen ist, nicht beobachtet wird, und die signifikante Ähnlichkeit des Ramanspektrums zu jenem von  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})]$  (siehe Abschnitt 8.1.4) deuten darauf hin, dass anstatt des zunächst angenommenen Diphosphats „ $\text{Pt}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ vermutlich ein Orthophosphat der Zusammensetzung „ $(\text{Pt}_2)(\text{PO}_4)_2$ “ mit einer Platin-Platin-Bindung vorliegt. Demnach könnte es sich in Analogie zu  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})]$  zwischen  $83 \text{ cm}^{-1}$  und  $222 \text{ cm}^{-1}$  um die ramanaktive Valenzschwingung  $\nu(\text{Pt-Pt})$  handeln. Eine genaue Zuordnung ist wie im Fall von  $\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})]$  derzeit nicht möglich. Eine Auflistung der IR- und Raman-Frequenzen dieser Verbindung zeigt Tabelle 8-7.



**Abbildung 8-11.** Raman- und IR-Spektrum von „ $\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_2$ “.

**Tabelle 8-8.** „Pt<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“. Schwingungsfrequenzen des IR- und Ramanspektrums in Wellenzahlen /cm<sup>-1</sup>. Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark).

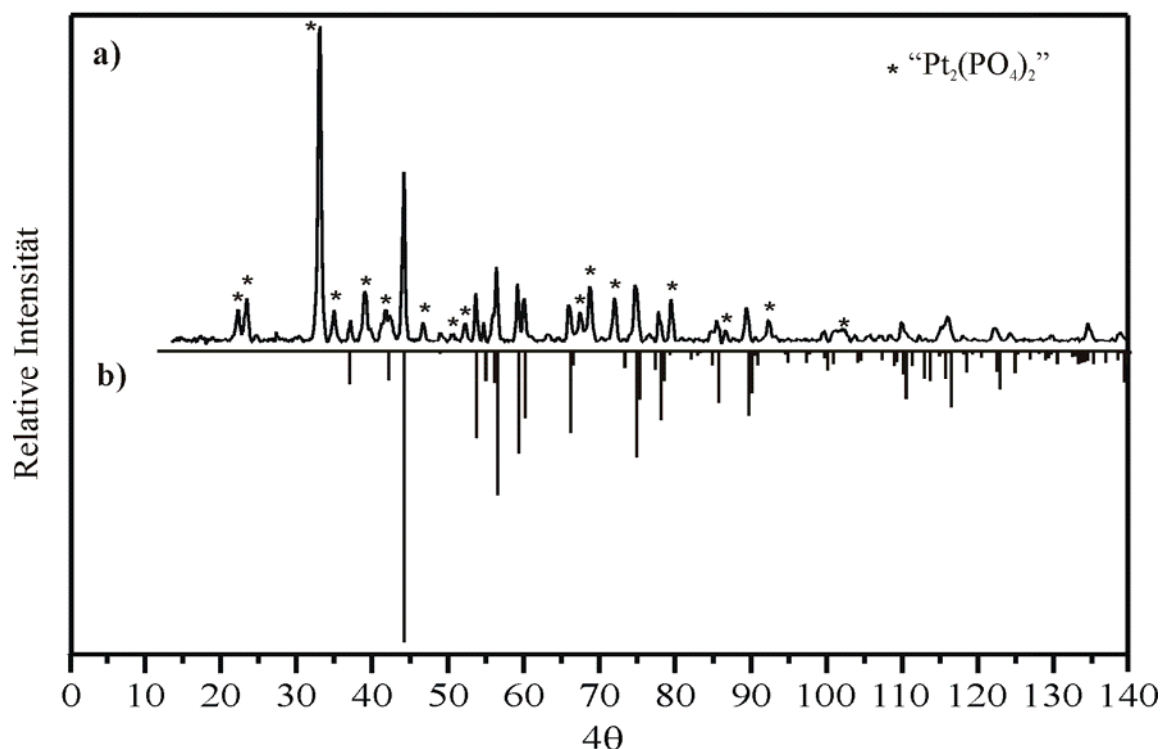
Raman	IR	Zuordnung
83 s, 118 m, 174 m, 222 m		Streckschwingung $\nu$ (Pt-Pt) (genaue Zuordnung derzeit nicht möglich)
313 m, 344 m, 354 m		Streckschwingung $\nu$ (Pt-O) [208].
457 sw, 474 sw, 573 s	473 sw, 492 m, 548 s, 567 m	symmetrische Deformationsschwingung $\nu_2$ (PO <sub>4</sub> ), (A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> ) [209].
647 sw, 678 sw	636 s, 660 s	asymmetrische Deformationsschwingung $\nu_4$ (PO <sub>4</sub> ), (A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> ) [209].
938 sw	928 sw	symmetrische Streckschwingung $\nu_1$ (P-O), (A <sub>1</sub> ) [209].
987 sw, 1060 sw, 1136 sw	984 m, 1061 sw 1099 sw	asymmetrische Streckschwingung $\nu_3$ (P-O), (A <sub>1</sub> + B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub> ), [209].

<sup>31</sup>P-MAS-NMR Messungen (Varian Infinity Plus,  $\nu_{MAS} = 11,0$  kHz,  $\nu_{Res} = 400$  MHz, 9,4 Tesla Magnet) liefern nur ein Signal mit der isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{iso} = 44,5$ ppm. Diese ist im Vergleich zu  $\delta_{iso}$  der Diphosphate Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\delta_{iso} = 28,3$ ppm) [17] bzw. Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $\delta_{iso} = 7,7$ ppm) [31] tieffeldverschoben und weist größere Ähnlichkeit zu Orthophosphaten wie AuPO<sub>4</sub> [35] ( $\delta_{iso} = +30,2$ ppm) oder CaPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ( $\delta_{iso} = +32,1$ ppm, s. Kap. 11.5) auf. Somit sprechen sowohl schwingungs- wie auch <sup>31</sup>P-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen am Platinphosphat für das Vorliegen von [PO<sub>4</sub>]-Einheiten. Gemeinsam mit den elementanalytischen Befunden bezüglich des Atomverhältnisses Pt:P = 1:1 ist anstatt eines Platin(II)-diphosphats „Pt<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ eher von der Zusammensetzung „Pt<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ mit Platin(III) auszugehen. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen von Platin(III) in diesem Phosphat ist dessen Farbigkeit, die sich nicht von orangem, kristallinem K<sub>2</sub>[(Pt<sub>2</sub>)(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] unterscheidet.

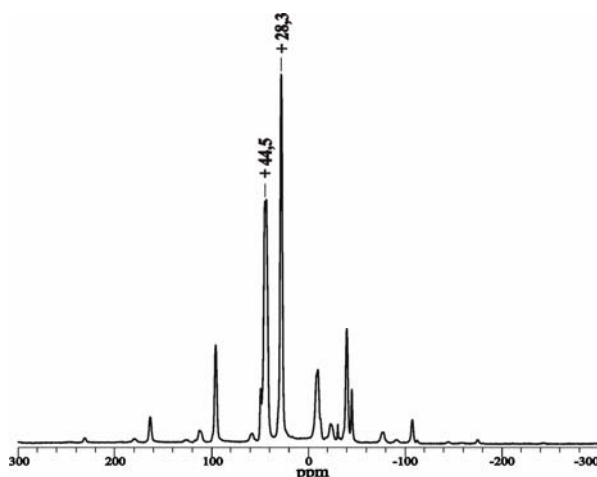
### 8.3 Versuche zur Darstellung polynärer Platinphosphate

Mit der Charakterisierung von Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [17] und den Experimenten zu „(Pt<sub>2</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ erschien es reizvoll, ein polynäres Platinphosphat der Zusammensetzung PtPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> darzustellen, in dem quadratisch-planare [Pd<sup>II</sup>O<sub>4</sub>]- und [Pt<sup>II</sup>O<sub>4</sub>]-Gruppen nebeneinander vorliegen. Dazu wurden in einem repräsentativen Experiment 100,0mg (0,817 mmol) PdO in einer geschlossenen Kieselglasampulle bei  $T = 500^\circ\text{C}$  (24h) mit 216,55mg (0,817 mmol) PtO·3H<sub>2</sub>O (Details zur Synthese siehe Abschnitt 5.2.3) und 115,99mg (0,409 mmol) P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

zur Reaktion gebracht. Erhalten wurde ein rötlich-braunes Pulver, welches sich nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen aus „ $(\text{Pt}_2)(\text{PO}_4)_2$ “ (vgl. Abb. 8-8) und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  zusammensetzte (Abbildung 8-12).  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Untersuchungen ( $\nu_{\text{MAS}} = 11,0$  kHz,  $\nu_{\text{Res}} = 200$  MHz, 9,4 Tesla Magnet) an der Zielverbindung „ $\text{PtPdP}_2\text{O}_7$ “ (Abbildung 8-13) bestätigten die Bildung von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  neben dem Platinphosphat. Die beobachteten isotropen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{iso}} = 44,5$  ppm, sowie  $\delta_{\text{iso}} = 28,3$  ppm entsprechen den Verschiebungswerten der reinen Verbindungen (s. Kap. 8.2). Zusätzliche Signale bei -12 ppm, -22 ppm, -27 ppm und -45 ppm wurden bereits im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Platinphosphats beobachtet und stammen vermutlich aus Verunreinigungen.



**Abbildung 8-12.** *IP*-Guinier-Aufnahme eines Gemenges aus „ $\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_2$ “ (zugehörige Reflexe sind mit \* versehen) und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bei Experimenten zur Darstellung von  $\text{PtPdP}_2\text{O}_7$  (a) und Simulation von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (b) (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 8-13.** Quantitatives  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektrum von „PtPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“. Isotrope chemische Verschiebungswerte  $\delta_{iso} = +44,5\text{ppm}$  und  $\delta_{iso} = +28,3\text{ppm}$  entsprechen jenen des Platinphosphats und Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Die optimierte Darstellung von reaktivem, schwerlöslichem PtO·3H<sub>2</sub>O eröffnete auch neue Wege zur Synthese von bislang unbekanntem polynären Platin(II)-phosphaten. Insbesondere wurde das Ziel verfolgt, analog zu den von Palladium(II) bereits dargestellten und strukturell charakterisierten polynären Phosphaten (siehe Abschnitt 10) die entsprechenden Platin(II)-phosphate zu synthetisieren. Experimente zur Darstellung von Platin(II)-phosphaten der Zusammensetzungen  $A^I_2\text{Pt}^{II}\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $A^I_2\text{Pt}^{II}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  und  $A^I_4\text{Pt}^{II}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  aus ANO<sub>3</sub> ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) mit PtO·3H<sub>2</sub>O und der äquivalenten Menge an P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> erfolgten durch Anfertigen von Presslingen, die in evakuierten Kieselglasampullen bei  $T = 500^\circ\text{C}$  getempert wurden (7d). Wie bereits bei der Darstellung von „Pt<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ beobachtet, führten orientierende Experimente bei Temperaturen oberhalb von 550°C zu einer einsetzenden thermischen Zersetzung unter Bildung von elementarem Platin. Die bei 500°C erhaltenen, orangefarbenen Reaktionsprodukte waren entweder röntgenamorph (Guinieraufnahmen) oder deren Beugungsdiagramme konnten bislang noch nicht näher charakterisiert werden. Eine Ähnlichkeit zu den analogen Palladium(II)-phosphaten kann ausgeschlossen werden. Der Ansatz „Ag<sub>4</sub>Pt<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>“ lieferte nach Ausweis von IP-Guinier-Aufnahmen mikrokristallines „Pt<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ als Reaktionsprodukt. Eine Übersicht der Experimente zur Darstellung polynärer Platin(II)-phosphate gibt Tabelle 8-9.

Experimente zur Züchtung von Kristallen ausreichender Qualität für Einkristallstrukturanalysen zur näheren Charakterisierung der polynären Platinphosphate erfolgten über chemischen Gasphasentransport. Während ein Temperaturgradient 600 → 500°C (Zusatz von PtCl<sub>2</sub>) zu keiner Kristallisation führte, setzte bei höheren Gradienten (700 → 600°C) eine Zersetzung der Platinphosphate infolge der Bildung von elementarem Platin ein.

**Tabelle 8-9.** Isotherme Temperexperimente zur Darstellung polynärer Platin(II)-phosphate der Zusammensetzungen  $A_2PtP_2O_7$ ,  $A_2Pt_3(P_2O_7)_2$  und  $A_4Pt_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Na, K, Ag$ ) bei  $T = 500^\circ C$ .

Zielverbindung	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	IP-Guinier-Aufnahmen
„ $Na_2PtP_2O_7$ “	$NaNO_3 / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 38,47 (0,452) / 60 (0,226) / 32,12 (0,113)	bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $K_2PtP_2O_7$ “	$KNO_3 / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 45,76 (0,452) / 60 (0,226) / 32,12 (0,113)	bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $Ag_2PtP_2O_7$ “	$Ag_2O / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 52,44 (0,226) / 60 (0,226) / 32,12 (0,113)	bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $Na_2Pt_3(P_2O_7)_2$ “	$NaNO_3 / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 12,82 (0,151) / 60 (0,226) / 21,42 (0,075)	bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $K_2Pt_3(P_2O_7)_2$ “	$KNO_3 / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 15,25 (0,151) / 60 (0,226) / 21,42 (0,075)	bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $Ag_2Pt_3(P_2O_7)_2$ “	$Ag_2O / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 17,48 (0,075) / 60 (0,226) / 21,42 (0,075)	Ähnlichkeit zu „ $Ag_2PtP_2O_7$ “ bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $Na_4Pt_4(P_2O_7)_3$ “	$NaNO_3 / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 19,24 (0,226) / 60 (0,226) / 24,09 (0,085)	röntgenamorph
„ $K_4Pt_4(P_2O_7)_3$ “	$KNO_3 / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 22,88 (0,226) / 60 (0,226) / 24,09 (0,085)	bislang nicht charakterisiert <sup>a)</sup>
„ $Ag_4Pt_4(P_2O_7)_3$ “	$Ag_2O / PtO \cdot 3H_2O / P_4O_{10}$ 26,22 (0,113) / 60 (0,226) / 24,09 (0,085)	„ $Pt_2(PO_4)_2$ “

<sup>a)</sup> Guinieraufnahme siehe Anhang C (Abschnitt 13.3).



## 9 Palladium(II)-metaarsenat Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

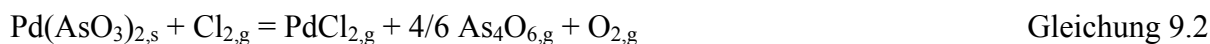
### 9.1 Einleitung

Nach der Darstellung und kristallchemischen Charakterisierung von Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [17], wurde analog zum isomorphen Ersatz von P<sup>V</sup> durch As<sup>V</sup> in AuPO<sub>4</sub> (siehe Kapitel 6) die Darstellung von Pd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> angestrebt. Nach röntgenographischer Charakterisierung handelte es sich bei dem erhaltenen Produkt um mikrokristallines Palladium(II)-metaarsenat, welches bereits im Jahr 2006 von JANSEN dargestellt und anhand von Röntgenpulverdaten nach der Rietveld-Methode strukturell charakterisiert werden konnte [343]. Zur Überprüfung der Kristallstruktur mit der für Palladium(II) ungewöhnlichen oktaedrischen Koordination sowie aufgrund unzureichender Charakterisierung des gesamten Strukturtyps anhand von Einkristallstrukturuntersuchungen, erfolgten chemische Transportexperimente zur Kristallisation von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

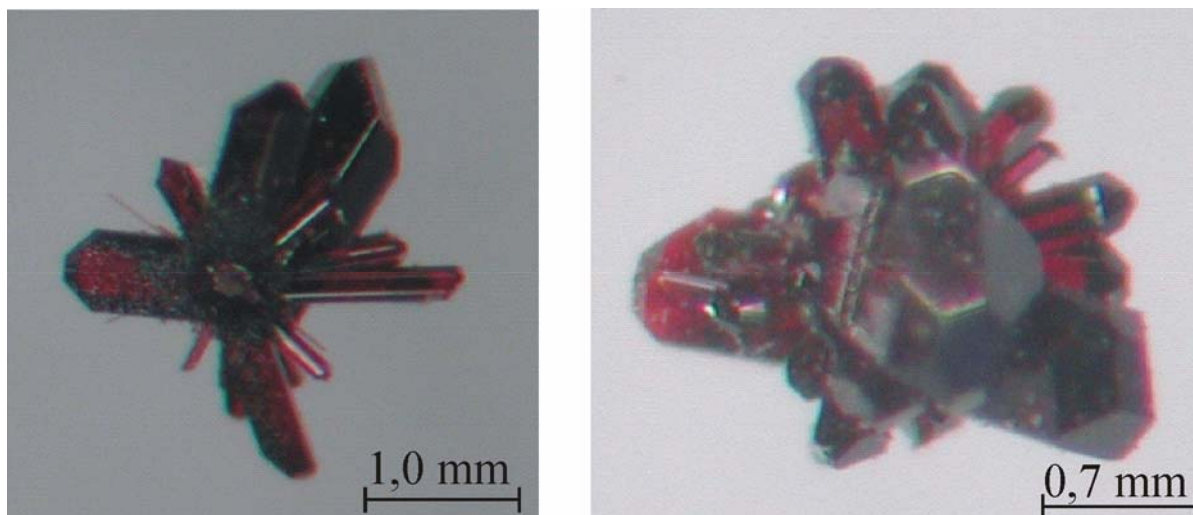
Mit den ersten Kristallstrukturuntersuchungen an komplexen Oxoverbindungen der Zusammensetzung  $A(BO_3)_2$  ( $A$  = zweiwertiges Übergangsmetallion,  $B$  = fünfwertiges, diamagnetisches Metallkation, z.B. Ta<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>) durch MAGNÉLI im Jahr 1941 [332], ergab sich im Hinblick auf die Korrelation zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften ein reges Interesse an dieser Verbindungsklasse [333, 334]. Die bislang strukturell charakterisierten Oxoverbindungen  $A(BO_3)_2$  kristallisieren in zwei Strukturtypen. Während die meisten der Übergangsmetall(II)-metatantalate sowie der -antimonate mit Ausnahme von Cu(TaO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [335], Mn(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [336] und Pb(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [332] im Trirutilgitter kristallisieren, gehören die Übergangsmetallmetaarsenate der Zusammensetzung  $A^{II}(AsO_3)_2$  ( $A$  = Ca, Pb, Ni, Mn, Co, Cd, Hg) zur Strukturfamilie des Bleimetaantimonats Pb(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [332]. Wie gezeigt werden konnte, hängt die Stabilität für Metaarsenate, die in der Pb(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Struktur kristallisieren, vom Radienverhältnis der zweiwertigen Übergangsmetallionen zu den fünfwertigen Kationen ab. Das Existenzgebiet des Strukturtyps liegt im Bereich  $1,5 \leq r_A/r_B \leq 2,6$  [337]. Zweiwertiges Palladium zeigt eine ausgeprägte Präferenz für eine quadratisch-planare Koordination mit einem diamagnetischen Grundzustand. Ausnahmen sind bisher nur in der Fluorchemie von Palladium, und zwar in Form der Normaldruck- [338, 339], und der Hochdruckmodifikation [340] von PdF<sub>2</sub>, sowie den davon abgeleiteten Fluoropalladaten(II) [341] bekannt. In diesen Verbindungen liegt Palladium(II) sechsfach koordiniert vor und weist Paramagnetismus auf. Für zweiwertiges Palladium in oktaedrischer Sauerstoffumgebung wird in der Literatur mit Ca<sub>2</sub>PdWO<sub>6</sub> [342] nur ein Beispiel erwähnt.

## 9.2 Darstellung und Kristallisation von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

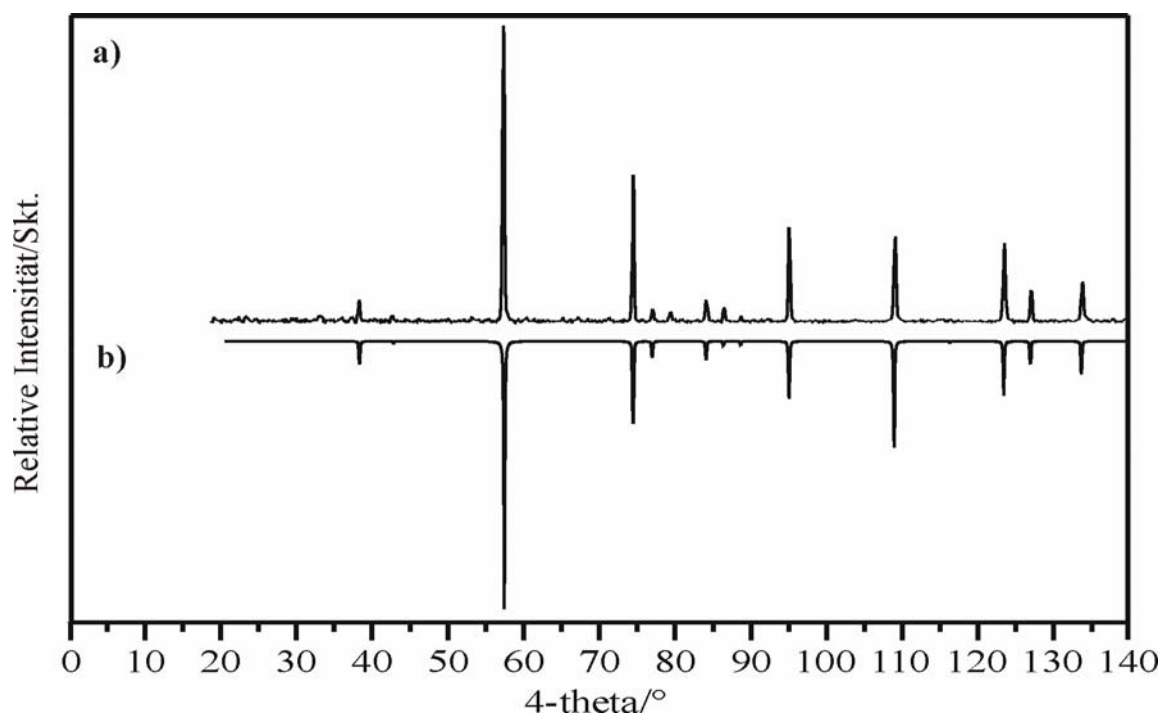
Versuche zur Darstellung von mikrokristallinem Pd<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erfolgten über eine Festkörperreaktion von PdO (hergestellt durch Auflösen von Palladium-Pulver in konz. HNO<sub>3</sub> bei 200°C und Einengen der „Pd<sup>II</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>“-Lösung bis zur Trockene) mit As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im molaren Verhältnis  $n(\text{PdO}) / n(\text{As}_2\text{O}_5) = 2:1$  (zur Synthese von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vgl. Abschnitt 5.2.4). Die Edukte wurden innig miteinander vermischt, anschließend zu Presslingen verarbeitet und bei 500°C in evakuierten Kieselglasampullen für 48h zur Reaktion gebracht. Das dabei resultierende mikrokristalline, violettstichige Produkt war feuchtigkeits- und luftunempfindlich und zeigte nach von Guinier-Aufnahmen Reflexe von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [343] neben PdO. Da das Metaarsenat bislang nur in mikrokristalliner Form erhalten werden konnte, erfolgten chemische Transportexperimente zur Kristallisation dieser Verbindung. Die Experimente haben gezeigt, dass der chemische Transport von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unter Zusatz von PdCl<sub>2</sub> aufgrund endothermer Reaktion mit Transportraten von ca. 0,5 mg/h in einem Temperaturgradienten 700 → 600°C erfolgt (72h; vgl. Kristalle in Abb. 9-1). Dabei liefert die thermische Zersetzung des Dichlorids das eigentliche Transportmittel Chlor (Gleichung 9.1). Beobachtungen zum chemischen Transport von Arsenaten [344] sprechen bei der Transportreaktion von Palladium(II)-metaarsenat (Gleichung 9.2) für einen nennenswerten Partialdruck von As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> in der Gasphase. Modellrechnungen zum Transportverhalten von Palladium(II)-oxoverbindungen (z.B. PdO [345], Pd(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [346], Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [17]) mit dem Transportmittel Chlor unter Verwendung von Literaturwerten bzw. von abgeschätzten thermodynamischer Daten belegen die Einstellung transportwirksamer Partialdrücke an PdCl<sub>2,g</sub> und O<sub>2,g</sub>.



Einer Guinieraufnahme von den transportierten Kristallen ist in Abbildung 9-2 eine Simulation gegenübergestellt. Wie aus Tabelle 9-1 hervorgeht, geben EDX-Untersuchungen an Kristallen von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> die Zusammensetzung der Arsenats sehr gut wieder.



**Abbildung 9-1.** Kristalle von  $\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$  aus chemischen Transportexperimenten.



**Abbildung 9-2.** Guinier-Aufnahme von  $\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung publizierter Strukturdaten [343] (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).

**Tabelle 9-1.** EDX-Untersuchungen an Kristallen von  $\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$ .

Probe	Kristall 1	Kristall 2	Kristall 3	Mittelwert	Theorie
Pd	9,76	10,15	10,88	10,26	11,1
As	19,46	20,78	21,94	20,73	22,2

### 9.3 Kristallstruktur von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Zur Einkristallstrukturverfeinerung wurde von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ein geeigneter Kristall unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und auf einen Glasfaden aufgeklebt. Die Messung wurde an einem Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Flächendetektor ( $\kappa$ -CCD, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Details zur Messung, Strukturbestimmung und Einkristallstrukturverfeinerung sind in Tabelle 9-2 zusammengefasst, Lageparameter und interatomare Abstände geben die Tabellen 9-3 und 9-4 wieder. Eine Liste der anisotropen Auslenkungsparameter findet sich im Anhang A.

Mit der Strukturverfeinerung von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus Einkristalldaten konnte die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Strukturfamilie des Blei(II)-metaantimonats Pb(SbO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [332] bestätigt werden. Die (AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Teilstruktur setzt sich aus kantenverknüpften [AsO<sub>6</sub>]-Oktaedern zusammen, die in Analogie zu den  ${}^2_{\infty}[AlCl_{6/2}]$ -Schichten in AlCl<sub>3</sub> Honigwabenschichten ausbilden (Abbildung 9-3a). Die aus den Einkristalldaten ermittelten interatomaren Abstände  $d(\text{As-O}) = 1,823\text{\AA}$  decken sich mit jenen, die aus der Rietveld-Verfeinerung hervorgegangen sind [343] ( $d(\text{As-O}) = 1,807\text{\AA}$ ), und sind gut vereinbar mit dem mittleren Abstand  $d(\text{As-O}) = 1,82\text{\AA}$  in As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (siehe Tabelle 9-4). Das signifikante Abweichen der Winkel  $\angle(\text{O,As,O})$  von denjenigen in einem regulären Oktaeder führt zu einer Stauchung der [AsO<sub>6</sub>]-Oktaeder entlang [001] (parallel zu einer dreizähligen Achse der Oktaeder, Tabelle 9-4). Die (AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Schichtpakete (2/3 der Oktaederlücken mit As<sup>5+</sup> besetzt) sind in Richtung der kristallographischen *c*-Achse in einer Weise gestapelt, dass die unbesetzten Oktaederlücken übereinander zu liegen kommen und sich für die Sauerstoffatome eine hexagonal-dichteste Kugelpackung ergibt (Abbildung 9-3b). Von den in den Zwischenschichten resultierenden Oktaederlücken sind genau diejenigen mit Palladiumatomen besetzt, die sich oberhalb bzw. unterhalb einer unbesetzten Lücke der (AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Schichten befinden. Die [PdO<sub>6</sub>]-Einheiten weisen eine nahezu ideal oktaedrische Koordination mit interatomaren Abständen  $d(\text{Pd-O}) = 2,220\text{\AA}$  auf (zum Vergleich Abstände  $d(\text{Pd-O}) = 2,244\text{\AA}$  aus Pulverdaten [343]). Der bei einer quadratisch-planaren Sauerstoffkoordination mit  $d(\text{Pd-O}) = 2,00\pm 0,04\text{\AA}$  (vgl. PdO [174], Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [17] sowie Kap. 10 und Kap. 11), üblicherweise beobachtete Abstand ist erwartungsgemäß signifikant kürzer.

**Tabelle 9-2.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Zusammensetzung	Pd(AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$\bar{P}31m$ (Nr. 162)
Gitterparameter (aus Einkristalldaten)	
$a / \text{\AA}$	4,8122(8)
$c / \text{\AA}$	4,6508(7)
Zahl der Formeleinheiten $Z$	1
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	22,51
Molmasse /g·mol	352,24
Zellvolumen / $\text{\AA}^3$	93,27(3)
Dichte <sub>röntg.</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	6,271
Farbe	violett
Kristallform und Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	Prisma 0,1·0,06·0,12
F(000)	160,0
Temperatur /K	293(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{\AA}$ , Graphit-Monochromator, $\kappa$ -CCD-Diffraktometer (Firma Enraf-Nonius).	
Winkelbereich /°	$4,38 \leq \theta \leq 34,55$
Absorptionskorrektur	Numerisch [117]
Gemessene Reflexe	616
Unabhängige Reflexe	154
Messbereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-3 \leq k \leq 7$ $-7 \leq l \leq 6$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]
Parameter	12
Gütefaktoren	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,077$ $R_I^{\text{b)}} = 0,044$ $wR_2^{\text{b)}} = 0,133$
Goodness-of-fit <sup>b)</sup>	1,267
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	A = 0,0823; B = 0,000
Restelektronendichte /e· $\text{\AA}^{-3}$	max: + 3,703 (0,75 $\text{\AA}$ von Pd) min: - 2,733 (0,55 $\text{\AA}$ von Pd)

<sup>a)</sup> Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, <sup>b)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 5.4.1.

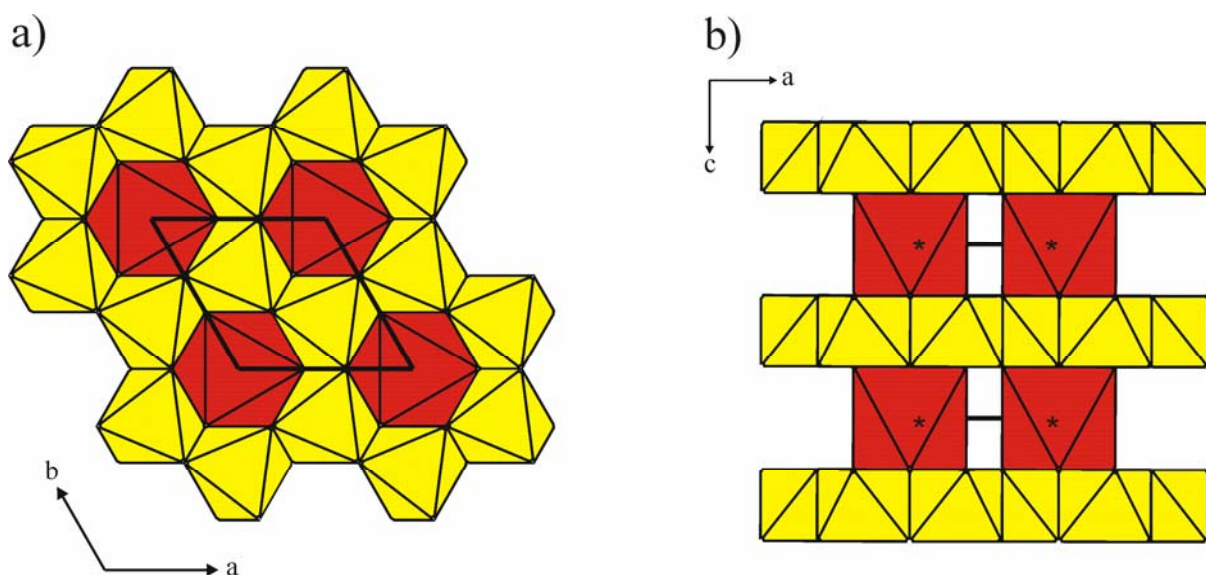
**Tabelle 9-3.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} [\text{\AA}^2]^a)$
Pd	1a	0	0	0	0,0035(5)
As	2d	2/3	1/3	1/2	0,0033(5)
O	6k	0,371(1)	0	0,2836(8)	0,006(1)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

**Tabelle 9-4.** Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern [PdO<sub>6</sub>] und [AsO<sub>6</sub>]. Standardabweichungen in Klammern.

[PdO <sub>6</sub> ]		[AsO <sub>6</sub> ]	
Pd-O (6x)	2,220(4)	As-O (6x)	1,823(2)
∠(O,Pd,O)	180,0 (3x)	∠(O,As,O)	170,07 (3x)
	91,68 (6x)		92,48 (3x)
	88,32 (6x)		95,08 (6x)

**Abbildung 9-3.** Kristallstruktur von Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Blick entlang [001] (a) und [010] (b) mit voneinander isolierten [PdO<sub>6</sub>]-Oktaedern (rot) und Schichten aus oktaedrischen [AsO<sub>6</sub>]-Einheiten (gelb) (Programm DIAMOND v. 3.1f [230]).

## 10 Polynäre Palladium(II)-diphosphate in den quasi-binären Systemen $A^I_4P_2O_7 / Pd_2P_2O_7$

### 10.1 Einleitung

Die kristallchemischen Kenntnisse zu wasserfreien Phosphaten der Edelmetalle konnten anhand der Darstellung und Kristallstrukturverfeinerung von Gold(III)-orthophosphat  $Au^{III}PO_4$  [35] (Kap. 6) und der beiden Modifikationen von  $Ir^{III}(PO_3)_3$  [347] (Kap. 7) erweitert werden. Eingehende Untersuchungen im Dreistoffsystem Pd/P/O lieferten neben den schon bekannten Phosphaten  $Pd(PO_3)_2$  [27] und  $Pd_2P_2O_7$  [17] keine Hinweise auf weitere ternäre, thermodynamisch stabile Palladiumphosphate. Mit den Diphosphaten  $A^I_2PdP_2O_7$  ( $A = Li$  [56],  $Na$  [57],  $K$  [58]),  $K_{3.5}Pd_{2.25}(P_2O_7)_2$  [58] und  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  [59] lagen zu Beginn der vorliegenden Arbeit nur vier kristallchemisch charakterisierte polynäre Palladium-phosphate vor. Die Kristallstrukturen von  $K_2PdP_2O_7$  bzw.  $K_{3.5}Pd_{2.25}(P_2O_7)_2$  sowie  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  setzen sich aus Schichten  ${}^2_\infty[Pd(P_2O_7)]^{2-}$  bzw. einer dreidimensionalen Anordnung von  $[PdO_4]$ -Planquadraten und Phosphatgruppen zusammen, die zur Ausbildung von Tunneln in einer kristallographischen Richtung führt. In allen anderen bislang charakterisierten Palladiumphosphaten liegen als gemeinsames, dominierendes Strukturmotiv eindimensional fortschreitende Diphosphato-palladat(II)-Bänder  ${}^1_\infty[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^{2-}$  vor, zwischen denen die  $A^+$ -Kationen eingelagert sind. Tabelle 10-1 gibt eine Übersicht zu den Untersuchungen in den quasi-binären Systemen  $A^I_4P_2O_7 - Pd_2P_2O_7$ . Experimente zur Synthese und strukturellen Charakterisierung von polynären Palladium(II)-phosphaten sollten Aufklärung darüber geben, inwiefern solche Phosphate auch mit weichen Kationen wie  $Ag^+$  und  $Tl^+$  gebildet werden können. Die im Nachfolgenden vorgestellten Untersuchungen in Vierstoffsystemen  $A/Pd/P/O$  ( $A = Alkalimetall, Ag, Tl$ ) haben gezeigt, dass sich die vorstehend genannten Zusammensetzungen mit weiteren Alkalimetallkationen sowie auch mit einwertigem Thallium und Silber realisieren lassen. Außerdem konnten die bisher bekannten polynären Palladium(II)-diphosphate um die Zusammensetzung  $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = K$ ) erweitert werden. Neben den Versuchen zur Darstellung polynärer Palladium(II)-diphosphate, wurden in Analogie zu  $Na^I Hg^{II} PO_4$  [348] oder der Serie  $A^I Cu^{II} PO_4$  ( $A = Na$  [349],  $K$  [350],  $Rb$  [351],  $Ag$  [352],  $Tl$  [353]) Experimente zur Synthese von bislang unbekanntem Palladium(II)-orthophosphaten der Zusammensetzung  $A^I Pd^{II} PO_4$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) durchgeführt. Aufgrund von bislang fehlender Kenntnis über

chemische Verschiebungen, stellten  $^{31}P$ -MAS NMR Untersuchungen eine zusätzliche Motivation für die Synthese polynärer Palladium(II)-phosphate dar.

**Tabelle 10-1.** Diphosphate in den quasi-binären Systemen  $A_4P_2O_7 / Pd_2P_2O_7$  ( $A = Li - Cs, Ag, Tl$ )

Zusammensetzung	$A_4P_2O_7/Pd_2P_2O_7$	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl	Ag
$„A_6Pd(P_2O_7)_2“$	3 : 1	-- <sup>a)</sup>	-- <sup>b)</sup>	-- <sup>c)</sup>	-- <sup>d)</sup>	-- <sup>d)</sup>	-- <sup>d)</sup>	-- <sup>d)</sup>
$A_2PdP_2O_7$	1 : 1	eigener Strukturtyp [56]	eigener Strukturtyp [57]	eigener Strukturtyp [58]	-- <sup>h)</sup>	-- <sup>h)</sup>	-- <sup>h)</sup>	isotyp zu $Na_2PdP_2O_7$ [57] <sup>l)</sup>
$A_{3,5}Pd_{2,25}(P_2O_7)_2$ ( $A_{14}Pd_9(P_2O_7)_8$ )	7 : 9	-- <sup>e)</sup>	-- <sup>f)</sup>	eigener Strukturtyp [58]	-- <sup>d)</sup>	-- <sup>d)</sup>	-- <sup>d)</sup>	-- <sup>j)</sup>
$A_4Pd_4(P_2O_7)_3$	1 : 2	-- <sup>e)</sup>	-- <sup>f)</sup>	eigener Strukturtyp <sup>l)</sup>	-- <sup>h)</sup>	-- <sup>h)</sup>	-- <sup>i)</sup>	-- <sup>j)</sup>
$A_2Pd_3(P_2O_7)_2$	1 : 3	-- <sup>e)</sup>	eigener Strukturtyp <sup>l)</sup>	-- <sup>g)</sup>	isotyp zu $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>m)</sup>	dimorph <sup>k)</sup>	eigener Strukturtyp <sup>l)</sup>	isotyp zu $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>m)</sup>

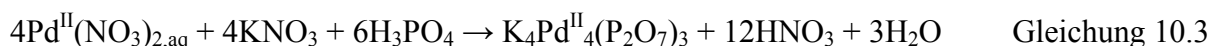
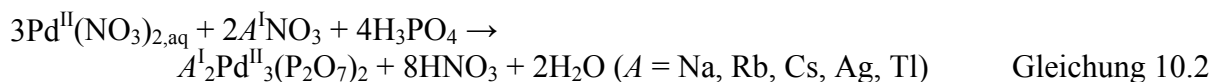
<sup>a)</sup> Bildung von  $Li_2PdP_2O_7$  und  $Li_4P_2O_7$  (s. Tab. 10.3), <sup>b)</sup> Bildung von  $Na_2PdP_2O_7$  und  $Na_4P_2O_7$  (s. Tab. 10.3), <sup>c)</sup> Bildung von  $K_2PdP_2O_7$  und  $K_4P_2O_7$  (s. Tab. 10.3), <sup>d)</sup> keine Experimente, <sup>e)</sup> Bildung von  $Li_2PdP_2O_7$  und  $Pd_3P_2O_7$  (s. Tab. 10.3), <sup>f)</sup> Bildung von  $Na_2PdP_2O_7$  und  $Na_2Pd_3P_2O_7$ , (s. Tab. 10.3), <sup>g)</sup> Bildung von  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  und  $Pd_2P_2O_7$  (s. Tab. 10.3), <sup>h)</sup> bislang nur in mikrokristalliner Form zugänglich; nicht näher charakterisierte Produkte (s. Tab. 10.3), <sup>i)</sup> Bildung von  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und Beugungsmuster von „ $Tl_2PdP_2O_7$ “ (s. Tab. 10.3), <sup>j)</sup> Bildung von  $Ag_2PdP_2O_7$  und  $Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (s. Tab. 10.3), <sup>k)</sup> kristallisiert in zwei orthorhombische Modifikationen ( $Cmc2_1$  [59], und  $Imam$ , s. Tab. 10.2) (isotyp zu  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ , <sup>l)</sup> Details s. Tab. 10.2, Kap. 10.3, <sup>m)</sup> s. Tab. 10.2.

## 10.2 Darstellung mikrokristalliner Pulver

Versuche zur Synthese mikrokristalliner, polynärer Palladium(II)-phosphate mit einwertigen Kationen führten zu den neuen Verbindungen  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $A^I Pd_3(P_2O_7)_3$  ( $A = Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) sowie  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ . Deren Darstellung erfolgte ausgehend von Palladium-Pulver (100%, Fa. Umicore AG, Hanau), welches zunächst in konzentrierter  $HNO_3$  bei  $150^\circ C$  vollständig in Lösung gebracht wurde. Die dabei resultierende  $Pd^{II}(NO_3)_2$ -Lösung wurde für die jeweiligen Zusammensetzungen mit äquimolaren Mengen an  $A^I NO_3$  ( $A = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) sowie  $H_3PO_4$  versetzt (Gleichungen 10.1 bis 10.3). Für die nasschemische Synthese der Diphosphate wurde Phosphorsäure der Konzentration  $c = 0,09975 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  verwendet. Die phosphorsauren Lösungen wurden zunächst bis zur Trockene eingengt und zur Vertreibung nitroser Gase bei  $450^\circ C$  in offenen Kieselglasampullen isotherm getempert (24h). Zur besseren Kristallinität der Proben wurden die Temperaturen schließlich auf bis zu  $800^\circ C$  erhöht (48 - 96h). Die so erhaltenen, phasenreinen Pulver (Guinier-Aufnahmen) von  $Ag_2PdP_2O_7$  bzw.  $A^I Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Rb, Cs, Tl$ ) waren gelb, jene von  $A^I Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na,$



Ag) gelbgrün bzw. braun für  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ . Eine detaillierte Übersicht der experimentellen Bedingungen gibt Tabelle 10-2.



**Tabelle 10-2.** Experimentelle Bedingungen zur nasschemischen Darstellung polynärer Palladium(II)-disphosphate  $A^I_4P_2O_7 / Pd^{II}_2P_2O_7$  ( $A = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ).

Zusammensetzung	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C , Temperdauer / h
$Ag^I_2Pd^{II}_2P_2O_7$ <sup>a)</sup>	$AgNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 319,2 (1,879) / 100 (0,939) / 18,84 (1,879)	600, 72
$Na_2Pd^{II}_3(P_2O_7)_2$ <sup>a)</sup>	$NaNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 53,24 (0,626) / 100 (0,939) / 12,55 (1,252)	800, 72
$Ag^I_2Pd^{II}_3(P_2O_7)_2$ <sup>c)</sup>	$AgNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 105,16 (0,626) / 100 (0,939) / 12,55 (1,252)	600, 96
$Tl_2Pd^{II}_3(P_2O_7)_2$ <sup>a)</sup>	$TlNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 166,88 (0,626) / 100 (0,939) / 12,55 (1,252)	500, 48
$Rb_2Pd^{II}_3(P_2O_7)_2$ <sup>c)</sup>	$RbNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 92,38 (0,626) / 100 (0,939) / 12,55 (1,252)	800, 72
$Cs_2Pd^{II}_3(P_2O_7)_2$ <sup>c)</sup>	$CsNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 122,10 (0,626) / 100 (0,939) / 12,55 (1,252)	800, 72
$K_4Pd^{II}_4(P_2O_7)_3$ <sup>a)</sup>	$KNO_3 / Pd\text{-Pulver} / H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 95,00 (0,939) / 100 (0,939) / 14,13 (1,409)	800, 72

<sup>a)</sup> *IP*-Guinier-Aufnahmen siehe Abschnitt 10.4, <sup>b)</sup> Auflösen der Pulver in konz.  $HNO_3$ ; Zusatz von  $H_3PO_4$  mit  $c = 0,09975$  mol/l, <sup>c)</sup> *IP*-Guinier-Aufnahmen siehe Anhang B.

Versuche zur Darstellung der Diphosphate  $A^I_2PdP_2O_7$  ( $A = Rb, Cs, Tl$ ) (siehe Tabelle 10-3) ergaben Beugungsdiagramme (Abbildung 10-1a bis 10-1c), die beim Vergleich mit Diagrammen der Nachbarphasen und anderer bereits bekannter Metall(I)-palladium(II)-diphosphate keine Ähnlichkeit aufwiesen. Experimente, die Diphosphate  $A^I_2PdP_2O_7$  ( $A = Rb, Cs, Tl$ ) über chemischen Gasphasentransport ( $850 \rightarrow 750^\circ C$  (Rb, Cs) bzw.  $600 \rightarrow 500^\circ C$  (Tl)) zu kristallisieren, schlugen fehl.

Nasschemische Synthesen wie auch isotherme Temperexperimente, bei denen die Serien der Diphosphate  $A^I_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$ ) um die Vertreter  $A = Li, K$  ( $A = Li$ ) erweitert werden sollten, führten zu Phasengemengen aus  $Pd_2P_2O_7$  [17] und  $Li_2PdP_2O_7$  bzw.  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ . Bei Versuchen die Diphosphate  $A_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Na, Ag, Tl$ ) darzustellen,

wurden Gemenge aus  $A_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na, Ag, Tl$ ) und  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Na, Ag$ ) bzw. das nicht näher charakterisierte „ $Tl_2PdP_2O_7$ “ erhalten. Die zur Darstellung von Diphosphaten  $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Rb, Cs$ ) erhaltenen Beugungsdiagramme konnten aufgrund schlechter Kristallinität der Proben nicht näher charakterisiert werden. Experimente, bei denen die polynären Palladiumphosphate um die metallreiche Zusammensetzung „ $A_6Pd(P_2O_7)_2$ “ erweitert werden sollten, führten nach röntgenographischer Charakterisierung für  $A = Li, Na, K$  zu Gemengen aus  $A_4P_2O_7$  und  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li, Na, K$ ). Tabelle 10-3 fasst die experimentellen Befunde bei der Darstellung der polynären Palladium(II)-disphosphate  $A^I_2PdP_2O_7$ ,  $A^I_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) zusammen.

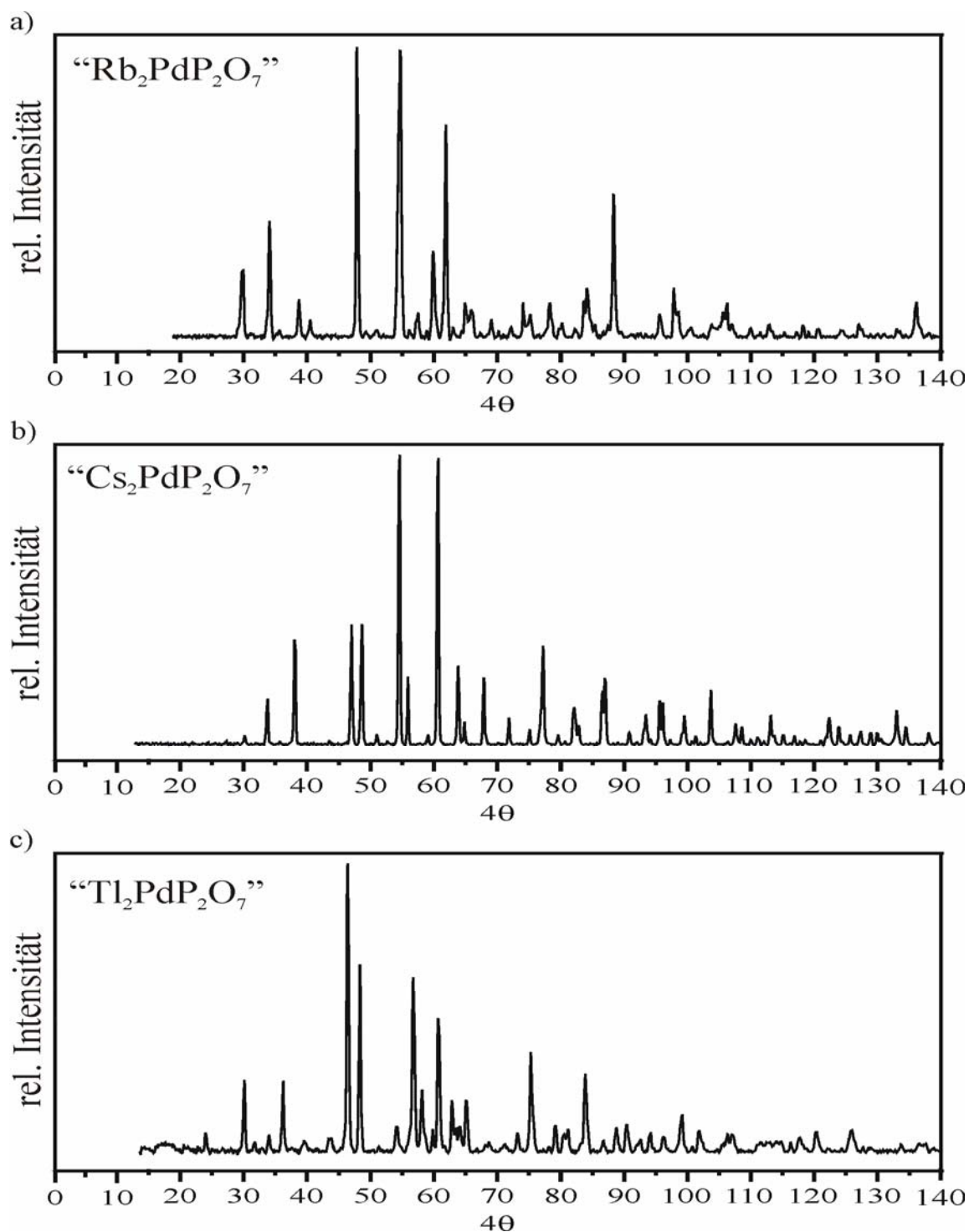
**Tabelle 10-3.** Experimente zur Darstellung weiterer polynärer Palladium(II)-diphosphate.

Zielverbindung	Ansatz	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C, Temperaturdauer / h	IP-Guinier- Aufnahmen <sup>e)</sup>
„ $Li_6Pd(P_2O_7)_2$ “	A <sup>a)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 194,37 (2,82) / 50 (0,47) / 18,85 (1,88)	800, 96	Li <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 168,97 (2,45) / 50 (0,41) / 115,95 (0,41)	800, 120	
„ $Na_6Pd(P_2O_7)_2$ “	A <sup>a)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 239,62 (2,82) / 50 (0,47) / 18,85 (1,88)	800, 96	Na <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 208,3 (2,45) / 50 (0,41) / 115,95 (0,41)	800, 120	
„ $K_6Pd(P_2O_7)_2$ “	A <sup>a)</sup>	KNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 285,00 (2,82) / 50 (0,47) / 18,85 (1,88)	800, 96	K <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	KNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 247,75 (2,45) / 50 (0,41) / 115,95 (0,41)	800, 120	
„ $M_6Pd(P_2O_7)_2$ “ ( $M = Rb, Cs, Tl, Ag$ )	---	keine Experimente	---	---
„ $Rb_2PdP_2O_7$ “	A <sup>a)</sup>	RbNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 138,6 (0,94) / 50 (0,47) / 9,4 (0,94)	800, 96	bislang nicht charakterisiert <sup>d)</sup>
	B <sup>a)</sup>	RbNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 120,5 (0,82) / 50 (0,41) / 58 (0,20)	800, 120	
„ $Cs_2PdP_2O_7$ “	A <sup>a)</sup>	CsNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 183,2 (0,94) / 50 (0,47) / 9,4 (0,94)	800, 96	bislang nicht charakterisiert <sup>e)</sup>
	B <sup>b)</sup>	CsNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 159,2 (0,82) / 50 (0,41) / 58 (0,20)	800, 120	
„ $Tl_2PdP_2O_7$ “	A <sup>a)</sup>	TlNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 250,3 (0,94) / 50 (0,47) / 9,4 (0,94)	500, 72	bislang nicht charakterisiert <sup>f)</sup>
	B <sup>b)</sup>	TlNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 217,6 (0,82) / 50 (0,41) / 58 (0,20)	500, 48	
„ $Li_{3,5}Pd_{2,25}(P_2O_7)_2$ “	A <sup>a)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 50,39 (0,731) / 50 (0,47) / 8,38 (0,836)	800, 96	Li <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 43,81 (0,635) / 50 (0,41) / 51,53 (0,18)	800, 120	
„ $Na_{3,5}Pd_{2,25}(P_2O_7)_2$ “	A <sup>a)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 62,12 (0,731) / 50 (0,47) / 8,38 (0,836)	800, 96	Na <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Na <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 54,00 (0,635) / 50 (0,41) / 51,53 (0,181)	800, 120	

Fortsetzung von Tabelle 10.3

„ $M_{3,5}Pd_{2,25}(P_2O_7)_2$ ” ( $M = Rb, Cs, Tl$ )	---	keine Experimente	---	---
„ $Ag_{3,5}Pd_{2,25}(P_2O_7)_2$ ”	A <sup>a)</sup>	AgNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 124,15 (0,731) / 50 (0,47) / 8,38 (0,836)	500, 96	Ag <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
	B <sup>b)</sup>	AgNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 107,92 (0,635) / 50 (0,41) / 51,53	500, 120	
„Li <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	A <sup>a)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 51,8 (0,75) / 80 (0,75) / 11,3 (1,13)	800, 72	Li <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 45,0 (0,65) / 80 (0,65) / 69,6 (0,25)	800, 120	
„Na <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	A <sup>a)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 63,9 (0,75) / 80 (0,75) / 11,3 (1,13)	800, 72	Na <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Na <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
	B <sup>b)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 55,5 (0,65) / 80 (0,65) / 69,6 (0,25)	800, 120	
„Rb <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	A <sup>a)</sup>	RbNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 111 (0,75) / 80 (0,75) / 11,3 (1,13)	800, 72	schlechte Kristallinität
	B <sup>b)</sup>	RbNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 96,4 (0,65) / 80 (0,65) / 69,6 (0,25)	800, 120	
„Cs <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	A <sup>a)</sup>	CsNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 147 (0,75) / 80 (0,75) / 11,3 (1,13)	800, 72	schlechte Kristallinität
	B <sup>b)</sup>	CsNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 127 (0,65) / 80 (0,65) / 69,6 (0,25)	800, 120	
„Tl <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	A <sup>a)</sup>	TlNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 200 (0,75) / 80 (0,75) / 11,3 (1,13)	500, 48	Tl <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> + “Tl <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ”
	B <sup>b)</sup>	TlNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 174 (0,65) / 80 (0,65) / 69,6 (0,25)	500, 48	
„Ag <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> “	A <sup>a)</sup>	AgNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 128 (0,75) / 80 (0,75) / 11,3 (1,13)	600, 72	Ag <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> + Ag <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	Ag <sub>2</sub> O / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 75,7 (0,33) / 80 (0,65) / 69,6 (0,25)	550, 96	
„Li <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> “	A <sup>a)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 34,5 (0,50) / 80 (0,75) / 10,0 (1,00)	800, 72	Li <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 30,0 (0,44) / 80 (0,65) / 61,9 (0,22)	800, 120	
„K <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> “	A <sup>a)</sup>	KNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 50,7 (0,50) / 80 (0,75) / 10,0 (1,00)	800, 72	K <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>b)</sup>	KNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 44,0 (0,44) / 80 (0,65) / 61,9 (0,22)	800, 120	

<sup>a)</sup> nasschemische Synthese; Auflösen der Pulver in konz. HNO<sub>3</sub>; Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit  $c = 0,09975 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , <sup>b)</sup> isotherme Temperexperimente in evakuierten Kieselglasampullen, <sup>c)</sup> Ansatz A und B führt zu gleichem *IP*-Guinier-Diagramm, <sup>d)</sup> Abbildung 10-1a, <sup>e)</sup> 10-1b, <sup>f)</sup> 10.1c.



**Abbildung 10-1.** *IP*-Guinier-Aufnahmen der Produkte aus der nasschemischen Synthese (s. Tab. 10-3) von „ $Rb_2PdP_2O_7$ “ (a), „ $Cs_2PdP_2O_7$ “ (b) und „ $Tl_2PdP_2O_7$ “ (c).

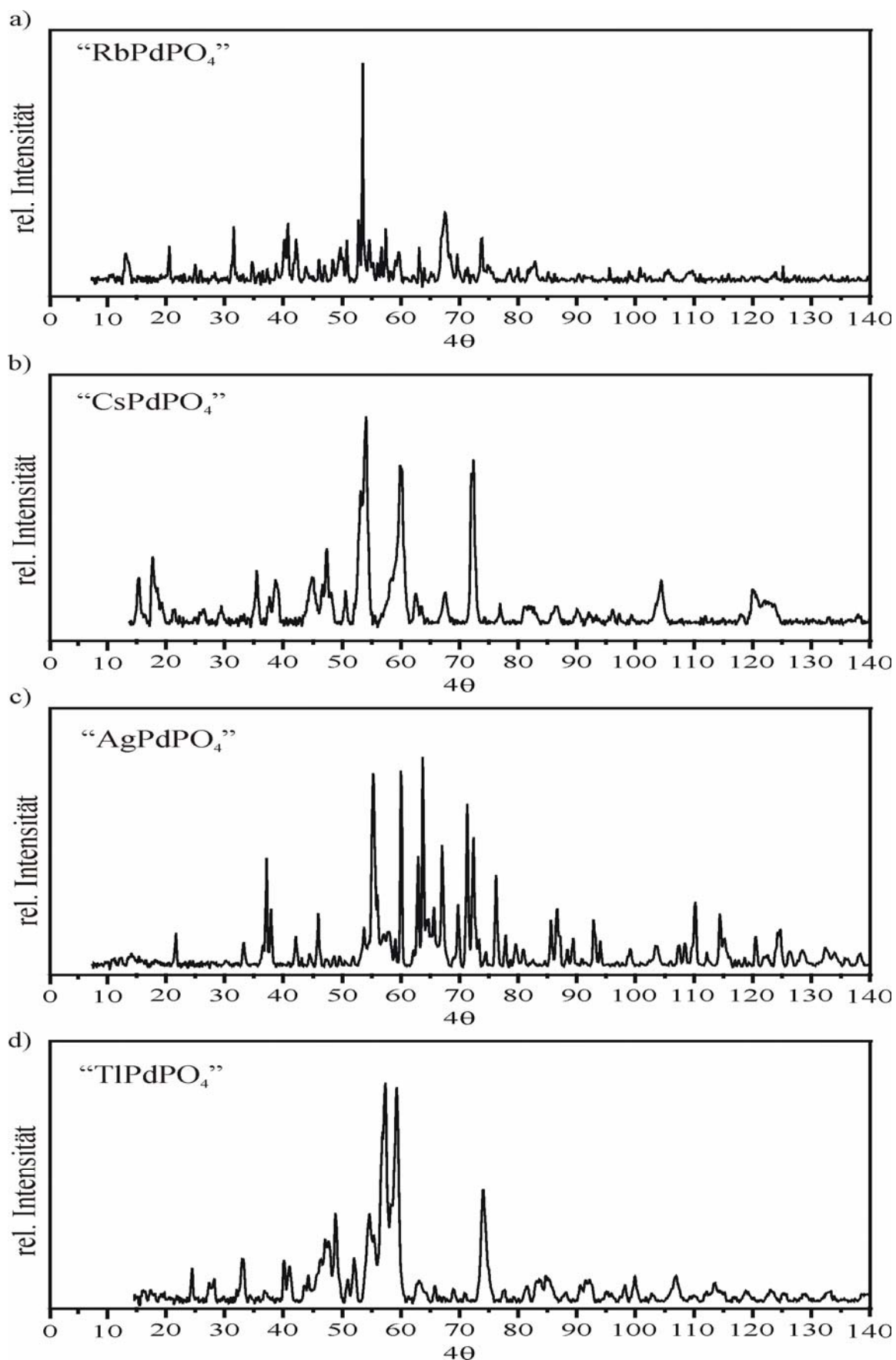
Versuche zur Synthese von Palladium(II)-orthophosphaten der Zusammensetzung  $A^I PdPO_4$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) erfolgten analog zur Darstellung der Diphosphate durch isotherme Temperexperimente, welche ausgehend von den Metall(I)-nitrat mit äquivalenten Mengen an  $PdO$  und  $P_4O_{10}$  in geschlossenen Kieselglasampullen zur Reaktion gebracht wurden. Ebenso wurden nasschemische Darstellungsversuche durch Fällung aus

verdünnter, phosphorsaurer Lösung durchgeführt. Die Versuche zur Darstellung von Orthophosphaten  $APdPO_4$  ( $A = Li, Na, K$ ) führten stets zur Bildung der Diphosphate  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li$  [56],  $Na$  [57],  $K$  [58]) neben  $PdO$  (vgl. Tab. 10-4). Experimente zur Synthese der Orthophosphate  $APdPO_4$  ( $A = Rb, Cs, Ag, Tl$ ) führte zu Beugungsdiagrammen (Abb. 10-2a bis 10-2d), die weder literaturbekannten ternären Orthophosphaten noch polynären Palladium(II)-diphosphaten zugeordnet werden können (s. Tab. 10-4).

**Tabelle 10-4.** Experimente zur Darstellung polynärer Metall(I)-palladium(II)-orthophosphate.

Zielverbindung	Ansatz	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C, Temperaturdauer / h	IP-Guinier- Aufnahmen
„LiPdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 51,8 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	800, 96	Li <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + PdO
	B <sup>b)</sup>	LiNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 45,0 (0,65) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	800, 120	
„NaPdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 63,9 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	800, 96	Na <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + PdO
	B <sup>b)</sup>	NaNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 55,5 (0,65) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	800, 120	
„KpdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	KNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 76,0 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	800, 96	K <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + PdO
	B <sup>b)</sup>	KNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 66,1 (0,65) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	800, 120	
„RbPdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	RbNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 111 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	800, 72	bislang nicht charakterisiert <sup>c)</sup>
	B <sup>b)</sup>	RbNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 96,4 (0,65) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	800, 120	
„CsPdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	CsNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 147 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	800, 72	bislang nicht charakterisiert <sup>c)</sup>
	B <sup>b)</sup>	CsNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 127 (0,65) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	800, 120	
„AgPdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	AgNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 128 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	550, 96	bislang nicht charakterisiert <sup>c)</sup>
	B <sup>b)</sup>	Ag <sub>2</sub> O / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 75,7 (0,33) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	550, 96	
„TlPdPO <sub>4</sub> “	A <sup>a)</sup>	TlNO <sub>3</sub> / Pd-Pulver / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 200 (0,75) / 80 (0,75) / 7,5 (0,75)	500, 48	bislang nicht charakterisiert <sup>c)</sup>
	B <sup>b)</sup>	TlNO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 174 (0,65) / 80 (0,65) / 46,4 (0,16)	500, 48	

<sup>a)</sup> nasschemische Synthese; Auflösen der Pulver in konz. HNO<sub>3</sub>; Zugabe von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit  $c = 0,09975 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , <sup>b)</sup> isotherme Temperexperimente in evakuierten Kieselglasampullen, <sup>c)</sup> IP-Guinier-Aufnahmen siehe Abbildung 10-2.

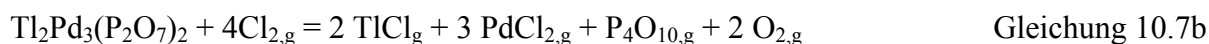
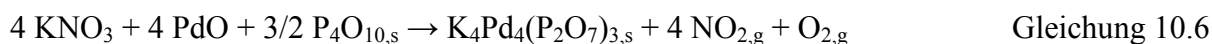
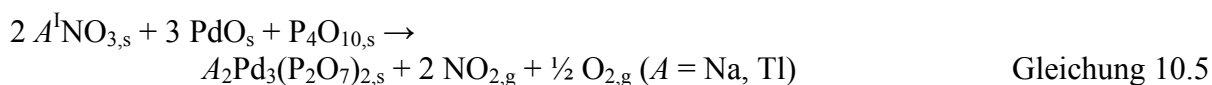


**Abbildung 10-2.** *IP*-Guinier-Aufnahmen der bei der nasschemischen Synthese von „RbPdPO<sub>4</sub>“ (a), „CsPdPO<sub>4</sub>“ (b), „AgPdPO<sub>4</sub>“ (c) und „TIPdPO<sub>4</sub>“ (d) erhaltenen Trockenrückstände (s. Tab. 10-4).

### 10.3 Kristallisation

Nach der Darstellung der Pulverproben von  $Ag_2PdP_2O_7$ , der Diphosphate  $A_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  (siehe Abschnitt 10.2) erfolgten isotherme Temperexperimente in Kieselglasampullen zur Kristallisation der Diphosphate. Dabei wurden die Metall(I)-nitrate ( $M = Na, K, Rb, Cs, Tl$ ) bzw.  $Ag_2O$  mit den äquivalenten Mengen an  $PdO$  und  $P_4O_{10}$  unter Zusatz von  $PdCl_{2,s}$  als Mineralisator in evakuierten Kieselglasampullen bei  $T = 500^\circ C$  zur Reaktion gebracht (72h). Auf diese Weise konnten die Verbindungen  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ,  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  sowie  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  kristallin erhalten werden (Gleichung 10.4 bis 10.6, Abb. 10-3).  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  konnte alternativ auch über chemische Transportreaktionen ( $600 \rightarrow 500^\circ C$ , Zusatz von  $PdCl_2$ ,  $7d$ ,  $TR \sim 0,5$  mg/h, Gleichung 10.7b) kristallisiert werden. Durch die thermische Zersetzung von  $PdCl_2$  wurde das eigentliche Transportmittel,  $Cl_{2,g}$ , freigesetzt (Gleichung 10.7a).

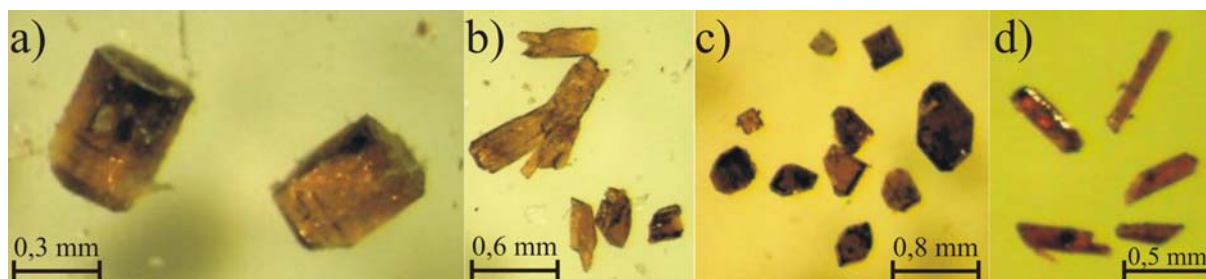
Die unter den isothermen Temperbedingungen erhaltenen Bodenkörper waren phasenrein und entsprachen der jeweiligen Zusammensetzung der abgeschiedenen Kristalle. Eine Kristallisation von  $Rb_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  bei Temperaturen zwischen  $500$  und  $800^\circ C$  und längerer Temperdauer (120h) wurde nicht beobachtet. Isotherme Temperexperimente zur Kristallisation von  $Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $500 \leq T \leq 650^\circ C$ , 72-120h) führten nach Ausweis röntgenographischer Untersuchungen zur Bildung von Kristallen der Zusammensetzung  $Ag_2PdP_2O_7$ . Der Bodenkörper wies mikrokristallines  $Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$  neben geringen Mengen an  $Pd_2P_2O_7$  auf. Tabelle 10-5 gibt eine Übersicht zu den Kristallisationsexperimenten.



**Tabelle 10-5.** Isotherme Temperexperimente zur Kristallisation polynärer Palladium(II)-disphosphate der Zusammensetzungen  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $A^I_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ .

Zusammensetzung	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C, Temperdauer / h	IP-Guinier- Aufnahmen <sup>d)</sup>
$Ag_2PdP_2O_7$ <sup>a)</sup>	$Ag_2O / PdO / P_4O_{10}$ 151 (0,65) / 80 (0,65) / 93 (0,33)	500, 120	$Ag_2PdP_2O_7$
$Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>b)</sup>	$Ag_2O / PdO / P_4O_{10}$ 50 (0,22) / 80 (0,65) / 62 (0,22)	$500 \leq T \leq 650$ , 120	$Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$ + $Ag_2PdP_2O_7$ <sup>e)</sup> + $Pd_2P_2O_7$
$Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>a)</sup>	$NaNO_3 / PdO / P_4O_{10}$ 37,0 (0,44) / 80 (0,65) / 62 (0,22)	550, 120	$Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$
$Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>a,c)</sup>	$TlNO_3 / PdO / P_4O_{10}$ 116 (0,44) / 80 (0,65) / 62 (0,22)	500, 120	$Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$
$Rb_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>b)</sup>	$RbNO_3 / PdO / P_4O_{10}$ 64,2 (0,44) / 80 (0,65) / 62 (0,22)	$500 \leq T \leq 800$ , 120	$Rb_2Pd_3(P_2O_7)_2$
$Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$ <sup>b)</sup>	$CsNO_3 / PdO / P_4O_{10}$ 84,9 (0,44) / 80 (0,65) / 62 (0,22)	$500 \leq T \leq 800$ , 120	$Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$
$K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ <sup>a)</sup>	$KNO_3 / PdO / P_4O_{10}$ 66,1 (0,65) / 80 (0,65) / 70 (0,25)	550, 120	$K_4Pd_4(P_2O_7)_3$

<sup>a)</sup> Diphosphat konnte über isotherme Temperexperimente kristallisiert werden <sup>b)</sup> Disphosphat liegt in mikrokristalliner Form vor, <sup>c)</sup> Kristallisation erfolgte über chemischen Gasphasentransport, <sup>d)</sup> IP-Guinier-Aufnahmen des Bodenkörpers (siehe Abschnitt 10.4) stimmen mit jenen aus nasschemischer Synthese (Kap. 10.2) überein, <sup>e)</sup> Kristallisation von  $Ag_2PdP_2O_7$  bei  $500 \leq T \leq 650^\circ C$ , Bodenkörper enthielt  $Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$  sowie  $Pd_2P_2O_7$ .



**Abbildung 10-3.** Kristalle von  $Ag_2PdP_2O_7$  (a),  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (c) und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  (d) aus isothermen Temperexperimenten. Kristalle von  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (b) aus chemischen Transportexperimenten.

Die prozentualen Atomverhältnisse für die in den Palladium(II)-disphosphaten enthaltenen Nichtsauerstoff-Atome wurden über energiedispersive Mikroanalyse (EDX, vgl. Abschnitt 4.1.6) bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 10-5 zusammengestellt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Zusammensetzungen.



**Tabelle 10-6.** EDX-Untersuchungen an Kristallen von  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ,  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ .

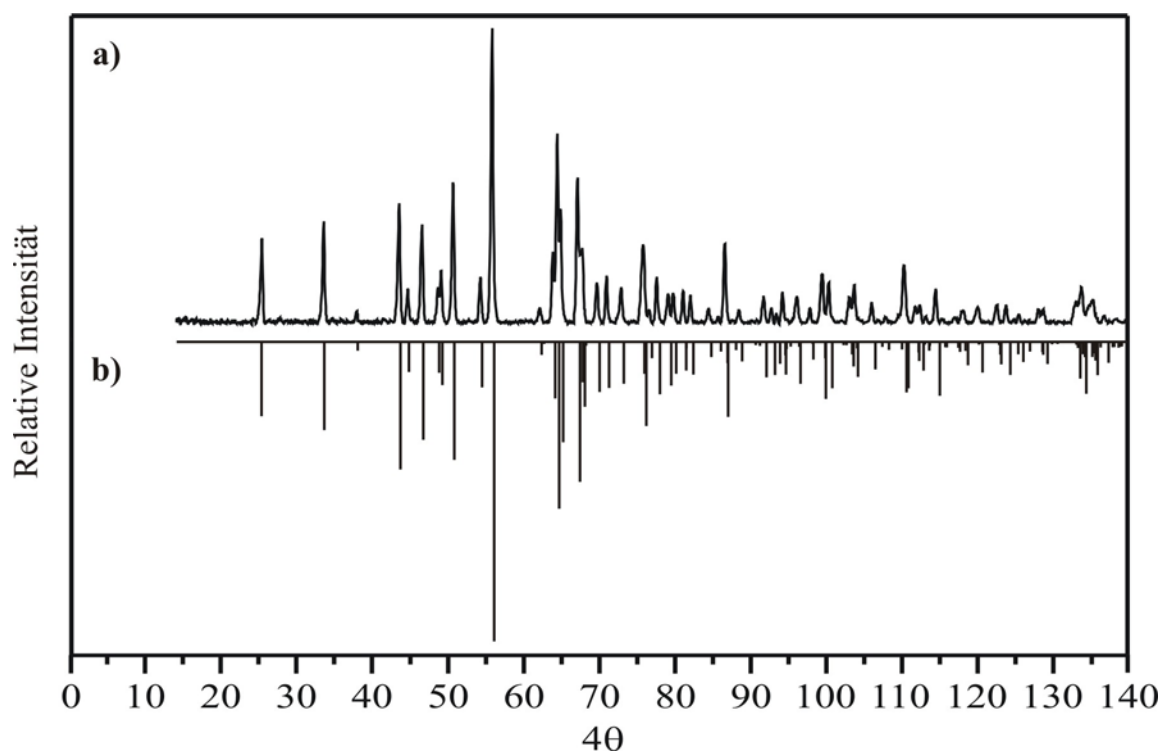
Probe	Metall(I) / at. %	Palladium / at. %	Phosphor / at. %
$Ag_2PdP_2O_7$			
Kristall 1	16,21	6,45	18,29
Kristall 2	15,78	7,69	20,22
Kristall 3	15,55	7,21	20,39
Mittelwert	15,85	7,12	19,63
Theorie	16,67	8,33	16,67
$Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$			
Kristall 1	6,71	10,82	21,45
Kristall 2	7,01	11,01	21,89
Kristall 3	7,22	12,10	19,12
Mittelwert	6,98	11,31	20,85
Theorie	8,70	13,04	17,39
$Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$			
Kristall 1	8,12	9,89	19,95
Kristall 2	9,32	11,41	20,41
Kristall 3	10,21	11,92	21,88
Mittelwert	9,22	11,07	20,75
Theorie	8,70	13,04	17,39
$K_4Pd_4(P_2O_7)_3$			
Kristall 1	8,77	8,56	21,27
Kristall 2	9,23	10,03	21,46
Kristall 3	9,89	12,45	22,31
Mittelwert	9,30	10,35	21,68
Theorie	11,43	11,43	17,14

## 10.4 Röntgenographische Untersuchungen

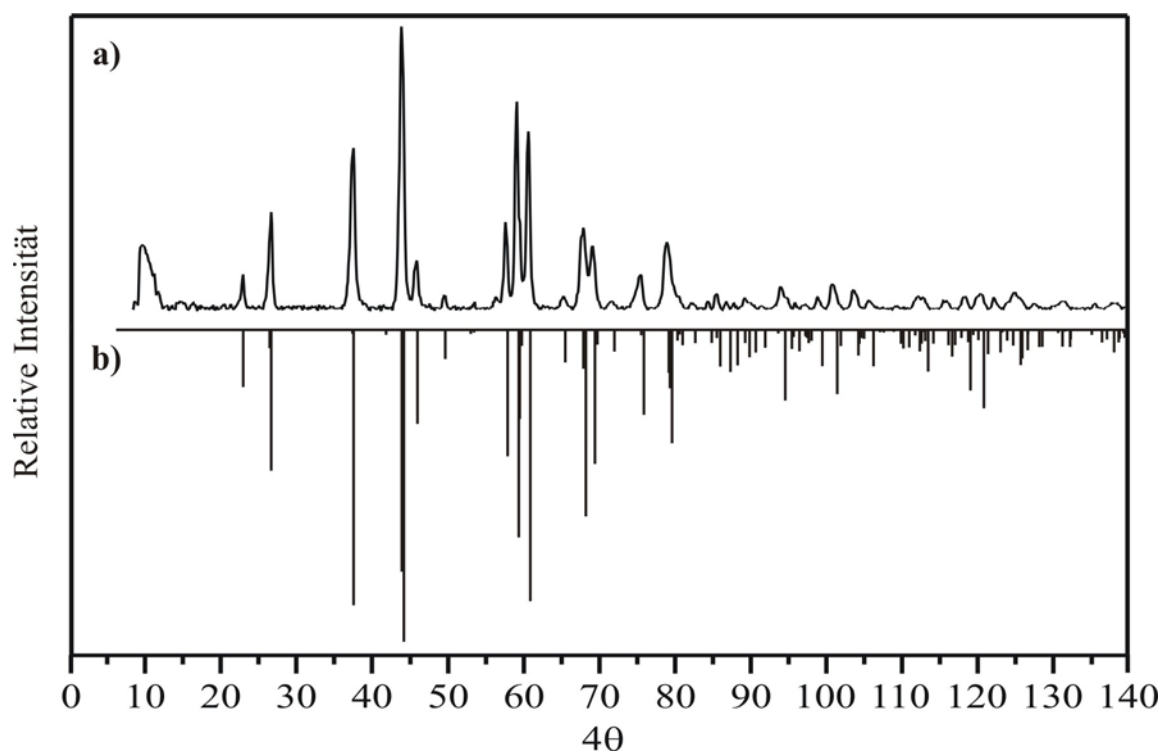
### 10.4.1 Untersuchungen der Pulver

Nach der Kristallisation und Strukturverfeinerung von  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ,  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  (s. Kap. 10.4.2) wurden die auf Basis von Einkristallstrukturdaten simulierten Beugungsdiagramme (Progr. SOS [98]) mit den *IP*-Guinier-Aufnahmen der mikrokristallinen Pulver von  $A^I_2PdP_2O_7$ ,  $A^I_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) verglichen (siehe Tabelle 10-2 und 10-3). Dabei konnte Isotypie von  $Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$  zu  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  wie auch von  $Rb^I_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  zu  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  festgestellt werden. Simulationsrechnungen an  $Ag_2PdP_2O_7$  zeigten Isotypie zur bereits bekannten Struktur von  $Na_2PdP_2O_7$  [57]. Die mikrokristallinen Pulver von  $A^I_2PdP_2O_7$  ( $A = Rb, Cs, Tl$ , s. Tab. 10-3, Abb. 10-1) zeigen

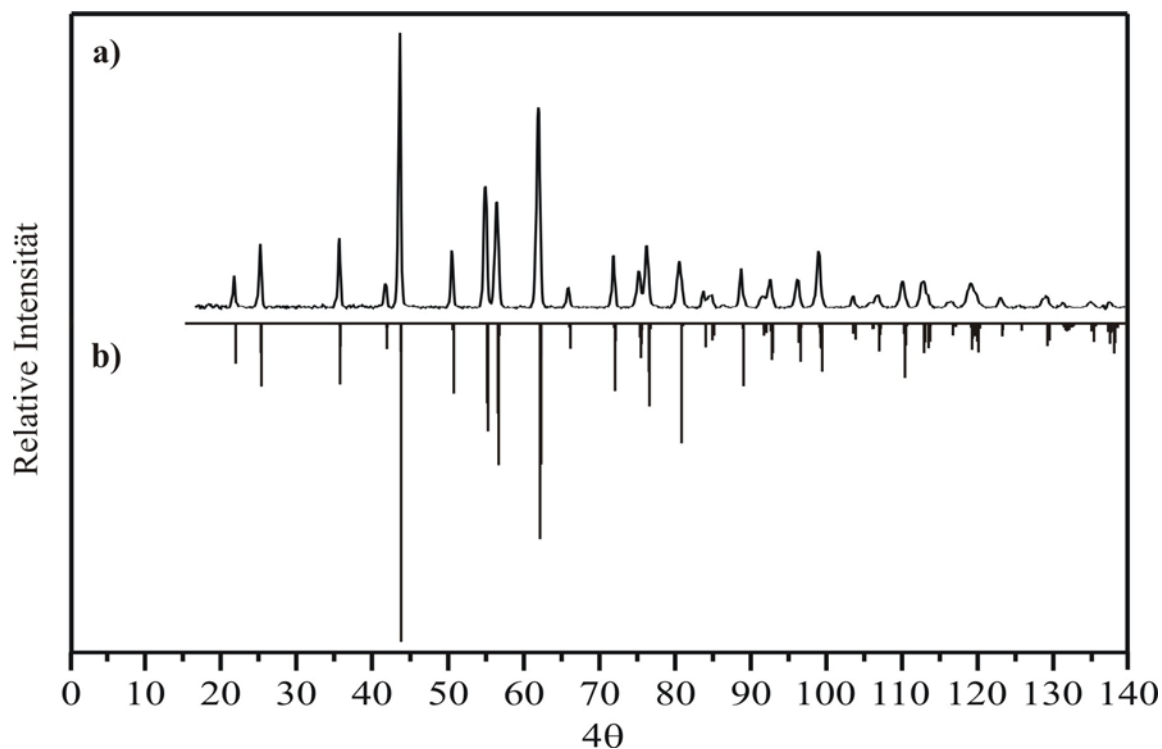
keine Ähnlichkeit zu den Beugungsmustern von Diphosphaten  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li$  [56],  $K$  [58],  $Ag$ ). Wie aus Tabelle 10-3 hervorgeht, konnte nach Ausweis röntgenographischer Untersuchungen für die mikrokristallinen Pulverproben von  $A_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Li, Na, Rb, Cs, Tl, Ag$ ) keine Isotypie zu  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  beobachtet werden. Die Indizierung der Reflexe von  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $A_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na, Tl$ ) und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  erfolgte aus *IP*-Guinier-Aufnahmen (Abbildung 10-4a bis 10-7a) unter Zusatz von  $\alpha$ - $SiO_2$  und auf Basis der aus Einkristallstrukturdaten (Tabelle 10-11 und 10-12) erhaltenen Lage- und Gitterparameter. Die Indizierungstabellen und Beugungsdiagramme der zu  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  bzw.  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  isotypen Verbindungen  $A_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Ag, Rb, Cs$ ) finden sich in Anhang B. Details zur Vorgehensweise bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurden in Abschnitt 6.3 erläutert. Eine Übersicht der aus den Indizierungen (Tab. 10-7 bis 10-10 und Tab. B1-B3, Anhang B) resultierenden Gitterparameter von  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $A_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  gibt Tabelle 10-11 wieder. Abbildungen 10-4 bis 10-7 sowie B-1 bis B-3 (Anhang B) zeigen die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten Diagrammen und deren Simulationen.



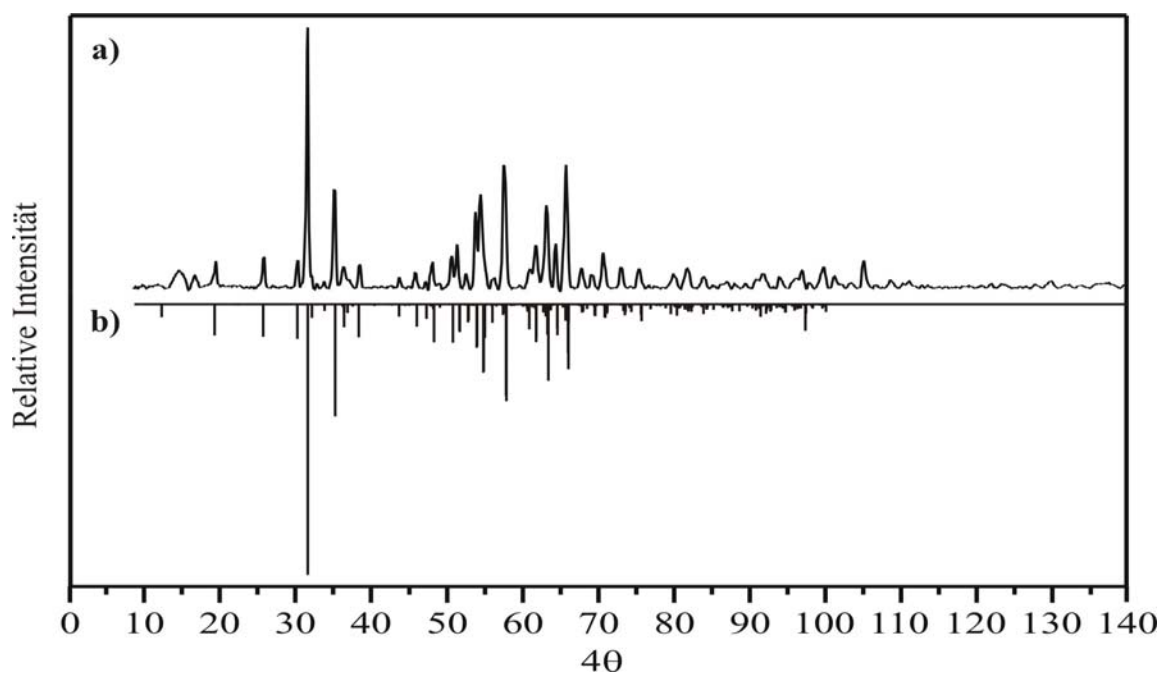
**Abbildung 10-4.** Guinier-Aufnahme von  $Ag_2PdP_2O_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-7 (b) ( $Cu$ - $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung 10-5.** Guinier-Aufnahme von  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-8 (b) (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung 10-6.** Guinier-Aufnahme von  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-9 (b) (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung 10-7.** Guinier-Aufnahme von  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-10 (b) (Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).

**Tabelle 10-7.**  $Ag_2PdP_2O_7$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-4) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}$	$d_{\text{calc}}/\text{\AA}$
2	0	0	25,172	25,207	0,03	248	286	7,0172
1	1	0	33,450	33,482	0,04	295	343	5,2912
1	1	-1	37,867	37,904	0,05	30	42	4,6785
2	0	-2	43,515	43,500	0,02	426	405	4,0827
1	1	1	44,634	44,693	0,10	101	116	3,9750
3	1	-1	46,546	46,517	0,05	327	334	3,8211
3	1	0	49,090	49,104	0,03	144	176	3,6227
4	0	0	50,655	50,628	0,05	394	476	3,5153
1	1	-2	54,331	54,286	0,09	152	156	3,2824
3	1	-2	55,932	55,890	0,09	1000	1000	3,1900
3	1	1	62,207	62,214	0,02	44	50	2,8726
1	1	2	63,990	63,998	0,02	189	244	2,7945
2	0	2	64,534	64,509	0,06	557	643	2,7730
5	1	-1	65,018	64,970	0,11	335	387	2,7538
0	2	1	67,263	67,265	0,00	468	491	2,6624
6	0	-2	69,889	69,850	0,10	168	137	2,5668
5	1	0	71,119	71,123	0,01	154	159	2,5223
6	0	0	76,795	76,763	0,08	47	45	2,3658
4	2	-1	77,828	77,785	0,12	175	157	2,3136
5	1	-3	79,348	79,308	0,11	146	98	2,2709
0	2	2	80,005	79,989	0,05	106	98	2,2524
4	2	0	81,301	81,261	0,11	96	106	2,2186
5	1	1	84,654	84,697	0,13	51	50	2,1325
4	0	2	85,911	85,929	0,05	33	23	2,1033

Fortsetzung von Tabelle 10-7.

7	1	-2	86,877	86,860	0,05	251	268	2,0818
4	0	-4	88,706	88,683	0,07	65	44	2,0411
6	2	-1	94,510	94,531	0,07	110	104	1,9214
5	1	-4	96,439	96,434	0,02	140	89	1,8857
0	2	3	98,159	98,176	0,06	59	48	1,8543
1	1	-4	99,807	99,788	0,06	191	165	1,8262
6	2	0	100,634	100,639	0,02	155	136	1,8118
8	0	0	104,022	104,023	0,00	117	127	1,7567
1	3	-2	106,357	106,356	0,00	92	70	1,7209
9	1	-3	112,158	112,202	0,16	62	56	1,6380
6	2	1	112,724	112,752	0,10	96	64	1,6306
8	2	-2	113,553	113,563	0,04	13	23	1,6200
5	3	-2	114,859	114,874	0,05	180	115	1,6030
9	1	-4	120,498	120,509	0,04	103	55	1,5346
1	1	-5	125,913	125,932	0,08	67	31	1,4749
8	2	1	137,193	137,157	0,15	70	28	1,3672

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (8 2 -4) mit  $I_{calc} = 32$ .**Tabelle 10-8.**  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-5) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ .

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta$	$I_{calc}$ <sup>a)</sup>	$I_{obs}$ <sup>a), b)</sup>	$d_{calc}/\text{\AA}$
1	0	1	22,777	22,752	0,02	184	121	7,7717
0	0	2	26,459	26,455	0,00	452	343	6,6877
1	1	2	37,349	37,327	0,03	883	569	4,7502
1	0	3	43,985	43,995	0,02	1000	1000	
2	0	2	45,782	45,722	0,10	302	170	3,8866
3	0	1	57,702	57,667	0,07	406	305	3,0937
3	1	0	59,208	59,174	0,07	666	731	3,0166
3	1	1	60,730	60,682	0,11	870	628	2,9434
2	0	4	65,375	65,375	0,00	105	46	2,7372
2	1	4	68,094	68,029	0,16	598	289	2,6334
3	0	3	69,268	69,205	0,16	430	226	2,5900
3	1	3	71,857	71,909	0,13	70	29	2,4957
2	2	4	75,738	75,780	0,11	272	124	2,3725
2	1	5	79,496	79,450	0,13	363	235	2,2670
4	1	2	82,552	82,507	0,13	43	25	2,1865
4	2	1	85,844	85,866	0,07	118	52	2,1048
3	2	4	87,205	87,174	0,09	135	29	2,0747
2	0	6	89,703	89,678	0,08	88	44	2,0196
4	2	3	94,437	94,447	0,03	227	81	1,9231
3	1	6	101,809	101,793	0,06	52	90	1,7926
5	1	3	106,134	106,141	0,02	117	30	1,7241
0	0	8	109,746	109,764	0,06	45	15	1,6714
4	4	2	112,478	112,462	0,06	44	46	1,6345
1	1	8	113,365	113,389	0,09	134	42	1,6222
6	1	3	125,576	125,624	0,19	113	46	1,4781

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex, b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 2 5) mit  $I_{calc} = 60$ .

**Tabelle 10-9.**  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-6) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{calc}</math></b>	<b><math>4\theta_{obs}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{calc}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{obs}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{calc}</math> / Å</b>
0	0	2	25,098	25,031	0,06	198	231	7,0666
2	0	0	35,480	35,528	0,06	192	254	4,9887
2	1	1	41,664	41,637	0,04	81	90	4,2632
2	0	2	43,577	43,526	0,08	1000	1000	4,0802
0	3	1	54,907	54,914	0,01	251	442	3,2456
1	3	0	56,360	56,393	0,07	283	384	3,1621
1	3	2	61,908	61,892	0,04	677	729	2,8872
4	0	0	71,848	71,841	0,02	213	192	2,4980
1	4	1	75,151	75,180	0,08	44	134	2,3907
3	3	0	76,306	76,280	0,07	152	227	2,3575
3	3	2	80,634	80,599	0,10	357	171	2,2360
4	1	3	83,820	83,819	0,00	17	64	2,1538
4	0	4	88,838	88,808	0,09	197	144	2,0384
4	1	5	99,122	99,097	0,08	80	207	1,8381
0	0	8	103,693	103,716	0,08	51	44	1,7616
4	0	6	107,004	107,016	0,04	17	49	1,7111
5	3	2	110,182	110,186	0,01	129	99	1,6655
3	2	7	112,990	112,985	0,00	60	98	1,6275
2	4	6	113,560	113,575	0,06	10	46	1,6198
4	4	4	116,711	116,705	0,02	11	20	1,5800
4	1	7	119,297	119,285	0,05	23	88	1,5489
6	2	2	119,900	119,925	0,09	48	52	1,5414
0	4	8	129,295	129,284	0,04	11	43	1,4406
5	3	6	135,189	135,204	0,06	58	22	1,3846
1	4	9	143,307	143,294	0,05	74	43	1,3160

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Alle Reflexe im untersuchten Winkelbereich mit  $I_{calc} > 5$  wurden beobachtet.

**Tabelle 10-10.**  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-7) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{calc}</math></b>	<b><math>4\theta_{obs}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{calc}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{obs}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{calc}</math> / Å</b>
2	1	0	31,243	31,339	0,11	1000	998	5,6505
0	2	1	36,531	36,588	0,08	32	32	4,8454
2	1	4	39,416	39,427	0,02	3	1	4,4995
1	2	2	40,103	40,097	0,01	7	3	4,4251
0	2	5	46,949	46,995	0,08	54	25	3,7828
0	0	8	47,969	47,925	0,08	141	99	3,7104
1	2	-5	48,685	48,685	0,00	5	19	3,6534
0	1	8	51,315	51,314	0,00	96	165	3,4691
2	0	-8	54,485	54,484	0,00	253	360	3,2708
0	3	2	55,675	55,715	0,08	69	29	3,1999
1	3	1	56,196	56,183	0,03	8	5	3,1737
2	1	-8	57,478	57,493	0,03	338	472	3,1029
4	1	-4	59,653	59,603	0,11	5	2	2,9954
2	3	0	60,237	60,243	0,01	15	9	2,9643
3	2	5	61,004	61,003	0,00	7	4	2,9283

Fortsetzung von Tabelle 10-10.

2	2	7	61,347	61,382	0,08	14	10	2,9106
2	3	-3	62,946	62,912	0,08	19	11	2,8415
4	2	-2	64,249	64,222	0,06	89	171	2,7851
4	2	-3	65,682	65,662	0,05	146	473	2,7256
0	1	11	68,925	68,791	0,00	2	1	2,6051
3	1	9	69,276	69,261	0,04	9	3	2,5880
0	2	10	70,617	70,611	0,02	50	136	2,5400
0	0	12	72,639	72,600	0,10	6	16	2,4727
0	3	8	73,102	73,110	0,02	14	79	2,4560
0	4	2	74,033	74,000	0,09	29	5	2,4275
2	2	10	75,396	75,400	0,01	53	75	2,3840
0	4	5	79,269	79,289	0,06	37	20	2,2714
5	1	7	79,801	79,799	0,01	3	2	2,2575
6	1	0	80,076	80,089	0,04	40	55	2,2497
4	3	5	81,583	81,619	0,10	27	74	2,2093
4	1	10	82,150	82,169	0,06	12	11	2,1951
4	2	-9	83,992	83,989	0,01	20	42	2,1496
3	4	4	86,785	86,778	0,02	4	14	2,0837
0	2	13	87,401	87,418	0,05	27	25	2,0692
5	3	-4	88,884	88,898	0,04	2	1	2,0364
5	2	8	89,512	89,488	0,07	2	4	
4	4	1	90,541	90,508	0,10	18	15	2,0021
5	3	5	90,900	90,888	0,04	18	36	1,9941
4	4	2	91,196	91,188	0,03	23	34	1,9879
6	2	-5	91,897	91,898	0,00	23	53	1,9734
0	2	14	93,287	93,257	0,09	14	5	1,9462
0	1	15	93,657	93,677	0,07	11	7	1,9380
5	0	11	93,976	93,977	0,01	4	2	1,9321
6	1	-8	94,379	94,397	0,06	31	24	1,9240
2	4	-9	95,864	95,877	0,04	4	12	1,8960
6	3	2	97,084	97,107	0,08	56	67	1,8734
6	3	-3	98,082	98,087	0,02	9	19	1,8559
1	5	5	98,373	98,377	0,01	2	6	1,8507
6	3	-4	99,502	99,397	0,00	10	25	1,8329
7	2	-2	99,920	99,907	0,05	2	1	1,8242

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

b) Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 2 10) mit  $I_{calc} = 25$ .

**Tabelle 10-11.** Übersicht zur Bestimmung der Gitterparameter der Diphosphate  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $A_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ( $A = Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ . *RG*: Raumgruppe,  $n_{beob}$ : Anzahl der verwendeten Reflexe.

Phosphat	RG	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$ $\beta / ^\circ$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$n_{beob}$	Winkelbereich / $^\circ$
$Ag_2PdP_2O_7$	<i>C2/c</i>	15,739(2)	5,7177(7) 116,75(1)	8,187(1)	657,9(1)	40	$12,61 \leq 2\theta \leq 68,58$
$Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$	<i>P4/mnc</i>	9,534(1)	9,534(1)	13,373(1)	1215,6(3)	25	$11,38 \leq 2\theta \leq 62,81$
$Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$	<i>P4/mnc</i>	9,5726(7)	9,5726(7)	13,710(1)	1256,3(2)	30	$11,25 \leq 2\theta \leq 55,91$
$Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$	<i>Imam</i>	9,9907(8)	10,006(1)	14,0954(8)	1399,8(2)	25	$12,52 \leq 2\theta \leq 71,65$
$Rb_2Pd_3(P_2O_7)_2$	<i>Imam</i>	9,958(1)	10,0031(9)	14,072(1)	1401,8(2)	28	$10,76 \leq 2\theta \leq 67,77$
$Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$	<i>Imam</i>	9,9956(4)	10,1279(5)	14,1899(8)	1436,5(1)	32	$21,77 \leq 2\theta \leq 68,28$
$K_4Pd_4(P_2O_7)_3$	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	13,867(1)	9,8383(9) 90,06(1)	29,656(2)	4046,2(6)	50	$15,67 \leq 2\theta \leq 49,96$

### 10.4.2 Einkristallstrukturanalysen

Zur Strukturbestimmung und Verfeinerung von  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ ,  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  wurde jeweils ein geeigneter Kristall unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und auf einen Glasfaden aufgeklebt. Die Datensammlung erfolgte für  $Ag_2PdP_2O_7$  ( $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ) an einem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Fa. Enraf-Nonius) im Winkelbereich  $2,90$  ( $2,62$ )  $\leq \theta \leq 29,95^\circ$  ( $29,93^\circ$ ) ( $1890$  ( $3013$ ), davon  $947$  ( $925$ ) symmetrieunabhängige Reflexe). Nach Überprüfung der Kristallqualität und einer vorläufigen Bestimmung der Gitterkonstanten auf dem Vierkreisdiffraktometer CAD-4 wurden zur Reduzierung der Messzeit die Einkristalldatensätze von  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ) an einem Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Flächendetektor ( $\kappa$ -CCD, Fa. Enraf-Nonius) in den Winkelbereichen  $2,92$  ( $2,51$ )  $\leq \theta \leq 27,48^\circ$  ( $27,49^\circ$ ) ( $53994$  ( $4637$ ), davon  $9203$  ( $883$ ) symmetrieunabhängige Reflexe) aufgenommen. Nach der Datenreduktion erfolgte für  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  eine empirische Absorptionskorrektur über Multiscans [116] im Programm WinGX [106]. An den beiden Datensätzen von  $Ag_2PdP_2O_7$  und  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  wurde eine empirische Absorptionskorrektur anhand von  $\psi$ -Scans [115] vorgenommen. Bei allen vier Diphosphaten erfolgte die Strukturlösung mit dem Programm SHELXS-97 [104] im Programmpaket WinGX. Über *Direkte Methoden* konnten für  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  so Startpunktlagen für die Palladium- und Phosphoratome ermittelt werden. Nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven  $\Delta$ -Fourier-Synthesen wurden die Strukturen schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit SHELXL-97 [105] zufriedenstellend verfeinert. Die Strukturverfeinerung an den drei Disphosphaten verlief ohne Besonderheiten. Die nach den letzten Verfeinerungszyklen erhaltenen Auslenkungsparameter zeigten keinerlei Anomalien.



Für die Strukturmodelle von  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $(Na_2Pd_3(P_2O_7)_2)$  [ $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ] wurden Restwerte  $R_I = 0,034$  (0,052) [0,064] erreicht. Für  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  wurde eine vergleichsweise hohe Restelektronendichte  $\rho(0, 0,223, 0,489) = 3,84 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  in einem Abstand von  $1,0 \text{ Å}$  von einem Thalliumatom beobachtet. Alle sonstigen Indikatoren (anisotrope Auslenkungsparameter, Standardabweichungen der Variablen, kristallchemische Schlüssigkeit) sprechen jedoch für eine korrekte Strukturbeschreibung. Vermutlich ist dieser Restelektronenpeak sowie der hohe Restwert an  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  mit qualitativen Mängeln des Datensatzes zu erklären ( $R_{int} = 0,184$ ). Im Vergleich dazu betrug die maximale Restelektronendichte  $1,32 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  für  $Ag_2PdP_2O_7$  und  $2,67 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$  für  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Die höchsten Restelektronendichten lagen alle in der Nähe von Silber- bzw. Palladiumatomen.

Für  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  war anhand der systematischen Auslöschungen und der Intensitätsverteilung der Reflexe keine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe möglich. Die Strukturlösung mittels *Direkter Methoden* erfolgte daher zunächst in der Raumgruppe  $P1$ , wodurch die Palladiumpositionen ermittelt werden konnten. Anschließend wurde mit dem Programm KPLLOT [354] eine Symmetrieanalyse durchgeführt. Dies lieferte  $P2_1/c$  als mögliche Raumgruppe mit höherer Symmetrie. Nachdem die Zelle und die Lageparameter der Palladiumatome transformiert und die Kalium- und Phosphoratome zugeordnet waren, erfolgte die Lokalisierung der Sauerstofflagen über sukzessive  $\Delta$ -Fouriersynthesen. Die Gütefaktoren waren in diesem Stadium der Strukturverfeinerung noch sehr hoch ( $R_I = 0,183$ ) und nicht alle Atome konnten mit physikalisch sinnvollen Werten anisotrop verfeinert werden. Wegen des sehr nahe bei  $90^\circ$  liegenden monoklinen Winkels ( $\beta = 90,06^\circ$ ) wurde eine pseudo-meroedrische Verzwilligung nach (1 0 0) in Betracht gezogen. Nach einer Transformation der Zelle in  $P2_1/n$  konnten die beiden Zwillingsindividuen durch das Zwillingsgesetz (-1 0 0 0 1 0 0 0 1) ineinander überführt werden. Die Verfeinerung der Volumenanteile der beiden Zwillingsindividuen ergab schliesslich  $V_1:V_2 = 62:38$ . Bei einem Restwert von  $R_I = 0,032$  zeigten die anisotrop verfeinerten Auslenkungsparameter aller Atome in der Elementarzelle von  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  keinerlei Anomalien. In der anschließenden Symmetrieanalyse mit KLOT [354] und PLATON [355] wurde die Raumgruppe  $P2_1/n$  bestätigt. Einzelheiten zu den kristallographischen Daten, den Messungen und den Strukturverfeinerungen sind in den Tabellen 10-12 und 10-13 zusammengestellt. In den Tabellen 10-14 bis 10-21 werden Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände angegeben.

**Tabelle 10-12.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $Ag_2PdP_2O_7$  und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ .

Zusammensetzung	$Ag_2PdP_2O_7$	$K_4Pd_4(P_2O_7)_3$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	$P2_1/n$ (Nr.14)
Gitterparameter /Å (aus <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen)	$a = 15,739(2)$ $b = 5,7177(7)$ $c = 8,187(1)$ $\beta = 116,75(1)^\circ$	$a = 13,867(1)$ $b = 9,8383(9)$ $c = 29,656(2)$ $\beta = 90,06(1)$
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4	8
Absorptionskoeffizient /mm <sup>-1</sup>	9,080	4,883
Molmasse /g·mol <sup>-1</sup>	1984,32	1103,90
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	657,9(1)	4046,2(6)
Dichte <sub>röntg.</sub> /g·cm <sup>-3</sup>	5,008	3,611
Farbe	gelb	braun
Kristallform und Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	Prisma 0,075·0,05·0,05	Nadel 0,30·0,10·0,10
F(000)	904	4144
Temperatur /K	293(2)	293(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073\text{Å}$ , Graphit-Monochromator, $Ag_2PdP_2O_7$ : CAD-4-, $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ : $\kappa$ -CCD-Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius).		
Winkelbereich /°	$2,90 \leq \theta \leq 29,95$	$2,92 \leq \theta \leq 27,48$
Absorptionskorrektur	$\psi$ -Scans [115]	Multiscans [116]
Gemessene Reflexe	1890	53994
Unabhängige Reflexe	947, 591 > 4 $\sigma$ ( $F_o$ )	9203, 8127 > 4 $\sigma$ ( $F_o$ )
Messbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-8 \leq k \leq 0$ $-11 \leq l \leq 11$	$-18 \leq h \leq 18$ $-12 \leq k \leq 12$ $-38 \leq l \leq 38$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]	
Parameter	58	633
Gütefaktoren	$R_{int}^a) = 0,079$ $R_I^b) = 0,034$ $wR_2^b) = 0,073$	$R_{int}^a) = 0,060$ $R_I^b) = 0,032$ $wR_2^b) = 0,071$
Goodness of fit <sup>b)</sup>	0,969	1,012
BASF	-	0,619
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	A = 0,0249 B = 0,0000	A = 0,0398 B = 0,0000
Restelektronendichte	max. +1,300 min. - 1,140	max. +1,750 min. - 1,493

a) Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, b) Definitionen siehe Abschnitt 5.4.1.

**Tabelle 10-13.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ .

Zusammensetzung	$Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$	$Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$
Kristallsystem	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$P4/mnc$ (Nr.128)	$Imam$ (Nr. 74)
Gitterparameter /Å (aus <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen)	$a = 9,534(1)$ $c = 13,373(1)$	$a = 9,9907(8)$ $b = 10,006(1)$ $c = 14,0954(8)$
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4	4
Absorptionskoeffizient / $mm^{-1}$	5,070	27,253
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	713,06	1075,82
Zellvolumen /Å <sup>3</sup>	1215,6(3)	1399,8(2)
Dichte <sub>röntg.</sub> / $g \cdot cm^{-3}$	3,896	5,105
Farbe	gelb	gelb
Kristallform und Kristallgröße / $mm^3$	würfelförmig 0,20·0,20·0,20	tafelig 0,56·0,12·0,04
F(000)	1328	1888
Temperatur /K	293(2)	293(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator, $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ : CAD-4-, $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ : $\kappa$ -CCD-Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius).		
Winkelbereich /°	$2,62 \leq \theta \leq 29,93$	$2,51 \leq \theta \leq 27,49$
Absorptionskorrektur	$\psi$ -Scans [115]	Multiscans [116]
Gemessene Reflexe	3013	4637
Unabhängige Reflexe	925, $471 > 4\sigma(F_o)$	883, $674 > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-4 \leq h \leq 13$ $-4 \leq k \leq 13$ $-4 \leq l \leq 18$	$-8 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-18 \leq l \leq 18$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]	
Parameter	58	62
Gütefaktoren	$R_{int}^a = 0,134$ $R_1^b = 0,052$ $wR_2^b = 0,105$	$R_{int}^a = 0,184$ $R_1^b = 0,064$ $wR_2^b = 0,159$
Goodness of fit <sup>b)</sup>	1,017	1,005
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	$A = 0,0387$ $B = 0,0000$	$A = 0,0926$ $B = 0,0000$
Restelektronendichte	max. +2,673 min. -2,517	max. +3,843 min. -2,758

a) Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, b) Definitionen siehe Abschnitt 5.4.1.

**Tabelle 10-14.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $Ag_2PdP_2O_7$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$ a)
Pd	4b	0	0	0	0,0145(2)
Ag	8f	0,23426(5)	0,8589(1)	0,79398(9)	0,0217(2)
P	8f	0,1011(1)	0,3445(4)	0,8422(2)	0,0137(4)
O1	8f	0,8200(3)	0,522(1)	0,5959(7)	0,017(1)
O2	4e	0	0,474(1)	$\frac{3}{4}$	0,013(1)
O3	8f	0,8948(3)	0,185(1)	0,8056(7)	0,022(1)
O4	8f	0,6030(3)	0,295(1)	0,5045(7)	0,021(1)

a)  $U_{eq} = (\frac{1}{3}) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

**Tabelle 10-15.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$ a)
Pd1	4e	0,87797(4)	0,17960(4)	0,11826(1)	0,0132(1)
Pd2	4e	-0,13938(3)	0,2926(5)	0,84080(2)	0,0139(1)
Pd3	4e	0,37748(4)	0,20545(4)	0,11618(1)	0,0132(1)
Pd4	4e	-0,63657(4)	0,40297(5)	0,98248(1)	0,0147(1)
Pd5	4e	0,38688(4)	0,12117(4)	0,48355(1)	0,0142(1)
Pd6	4e	-0,61307(4)	0,30651(5)	0,84776(2)	0,0143(1)
Pd7	4e	-0,63651(3)	0,22915(4)	0,74189(2)	0,0127(1)
Pd8	4e	0,38508(4)	0,25033(4)	0,23685(1)	0,0122(1)
K1	4e	-0,8795(1)	0,1273(1)	0,79895(4)	0,0204(2)
K2	4e	0,3862(1)	-0,1212(1)	0,20160(5)	0,0222(3)
K3	4e	0,1248(1)	0,2595(1)	0,16808(5)	0,0272(3)
K4	4e	0,6273(1)	0,2547(1)	0,17310(4)	0,0267(3)
K5	4e	0,3716(1)	0,4680(1)	0,50189(5)	0,0345(3)
K6	4e	-0,8664(1)	0,3188(1)	0,92558(7)	0,0559(6)
K7	4e	-0,3769(1)	0,3497(1)	0,90516(6)	0,0382(4)
K8	4e	-0,6247(1)	0,0426(1)	0,00602(5)	0,0337(3)
P1	4e	0,7282(1)	-0,0554(1)	0,11200(7)	0,0157(4)
P2	4e	0,0221(1)	-0,0571(1)	0,10841(7)	0,0146(3)
P3	4e	0,2354(1)	-0,0413(1)	0,11114(7)	0,0159(4)
P4	4e	0,5215(1)	-0,0348(1)	0,11074(7)	0,0155(4)
P5	4e	-0,7707(1)	0,3880(1)	0,05924(6)	0,0140(3)
P6	4e	0,5194(1)	0,1275(1)	0,56201(7)	0,0140(3)
P7	4e	-0,2743(1)	0,4609(1)	0,77637(6)	0,0137(3)
P8	4e	-0,4849(1)	0,4572(1)	0,77722(7)	0,0137(3)
P9	4e	0,5221(1)	0,3562(1)	0,05575(7)	0,0161(4)
P10	4e	0,5159(1)	0,0307(1)	0,28909(6)	0,0126(3)
P11	4e	-0,7735(1)	0,4454(1)	0,78772(6)	0,0143(3)
P12	4e	-0,7325(1)	0,6599(1)	0,94291(6)	0,0154(3)
O1	4e	-0,2761(3)	0,6175(4)	0,7750(1)	0,018(1)
O2	4e	0,7274(3)	-0,1997(4)	0,1328(1)	0,022(1)
O3	4e	-0,7322(3)	0,5063(4)	0,9441(1)	0,018(1)
O4	4e	0,5189(3)	-0,0257(4)	0,5556(1)	0,017(1)
O5	4e	-0,7807(3)	0,5410(4)	0,0531(1)	0,018(1)
O6	4e	-0,4878(3)	0,6105(4)	0,7727(1)	0,016(1)
O7	4e	0,5307(3)	0,5103(4)	0,0531(1)	0,018(1)
O8	4e	0,4577(3)	0,2956(4)	0,0192(1)	0,019(1)

Fortsetzung von Tabelle 10-15.

O9	4e	0,4955(3)	0,2070(4)	0,5191(1)	0,018(1)
O10	4e	-0,7574(3)	0,7129(4)	0,8964(1)	0,020(1)
O11	4e	0,4472(2)	0,0455(4)	0,3274(1)	0,016(1)
O12	4e	0,4578(3)	0,0545(4)	0,1402(1)	0,018(1)
O13	4e	0,5205(3)	-0,1186(4)	0,2750(1)	0,015(1)
O14	4e	-0,7464(3)	0,3109(4)	0,0162(1)	0,020(1)
O15	4e	0,6279(3)	0,1730(3)	0,5746(1)	0,0165(8)
O16	4e	-0,5544(2)	0,3961(4)	0,7434(1)	0,017(1)
O17	4e	0,0265(3)	-0,1794(5)	0,1400(1)	0,022(1)
O18	4e	-0,7930(3)	0,7261(4)	0,9792(1)	0,019(1)
O19	4e	-0,7027(3)	0,4549(4)	0,8261(1)	0,020(1)
O20	4e	0,4971(3)	0,3141(4)	0,1033(1)	0,021(1)
O21	4e	0,6259(3)	0,2902(3)	0,0453(1)	0,0197(8)
O22	4e	-0,8788(3)	0,4275(3)	0,8090(1)	0,0169(8)
O23	4e	0,6277(3)	0,0148(3)	0,1252(1)	0,0180(8)
O24	4e	-0,2564(3)	0,4044(4)	0,8224(1)	0,022(1)
O25	4e	-0,2072(2)	0,4074(4)	0,7403(1)	0,017(1)
O26	4e	0,7996(3)	0,0268(4)	0,1409(1)	0,020(1)
O27	4e	0,2592(3)	0,0989(4)	0,1304(1)	0,020(1)
O28	4e	-0,4959(3)	0,4093(4)	0,8247(1)	0,022(1)
O29	4e	-0,7744(3)	0,5743(4)	0,7597(1)	0,024(1)
O30	4e	-0,7027(3)	0,3668(4)	0,0981(1)	0,018(1)
O31	4e	0,9947(3)	0,0681(4)	0,1350(1)	0,022(1)
O32	4e	0,4987(3)	0,1233(4)	0,2491(1)	0,021(1)
O33	4e	0,7425(3)	-0,0543(5)	0,0624(1)	0,027(2)
O34	4e	0,4612(3)	0,1610(4)	0,6029(1)	0,018(1)
O35	4e	0,1290(3)	-0,0274(4)	0,0910(1)	0,0227(9)
O36	4e	0,5123(3)	-0,1781(4)	0,1297(1)	0,022(1)
O37	4e	-0,7606(2)	0,3248(4)	0,7569(1)	0,019(1)
O38	4e	0,9661(3)	-0,0832(4)	0,0669(1)	0,025(1)
O39	4e	0,5102(3)	-0,0219(5)	0,0620(1)	0,025(1)
O40	4e	0,2951(3)	-0,0896(5)	0,0730(1)	0,034(1)
O41	4e	0,2295(3)	-0,1407(5)	0,1508(1)	0,031(1)
O42	4e	-0,3799(3)	0,4083(3)	0,7610(1)	0,0178(8)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tabelle 10-16.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ <sup>a)</sup>
Pd1	4e	0	0	0,3163(1)	0,0093(3)
Pd2	8h	-0,5594(1)	0,1839(1)	1/2	0,0106(3)
Na	8g	-0,6139(4)	0,1139(4)	1/4	0,020(1)
P	16i	-0,2702(2)	0,1519(2)	0,3939(1)	0,0090(5)
O1	8h	-0,2199(9)	0,0916(9)	1/2	0,010(2)
O2	16i	-0,4280(5)	0,1310(6)	0,3876(4)	0,013(1)
O3	16i	0,0641(6)	0,2025(6)	0,3141(4)	0,013(1)
O4	16i	-0,6965(6)	0,2242(7)	0,3896(4)	0,015(1)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

**Tabelle 10-17.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$ <sup>a)</sup>
Pd1	4e	½	0,0608(2)	¼	0,0287(5)
Pd2	4b	0	0	½	0,0229(4)
Pd3	4c	¼	-¼	¼	0,0286(5)
Tl	8h	0	0,31433(8)	0,52376(8)	0,0523(4)
P	16j	0,2196(3)	0,0256(3)	0,3506(2)	0,0275(7)
O1	8i	0,167(1)	0,081(1)	¼	0,032(3)
O2	16j	0,1421(8)	0,0983(8)	0,4273(7)	0,032(2)
O3	16j	0,3654(8)	0,062(1)	0,3587(7)	0,043(2)
O4	16j	0,193(1)	-0,1248(9)	0,3549(7)	0,036(2)

<sup>a)</sup>  $U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

**Tabelle 10-18.**  $Ag_2PdP_2O_7$ . Interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Winkel / $^\circ$  in den Polyedern  $[\text{PdO}_4]$  und  $[\text{PO}_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>[PdO<sub>4</sub>]</b>		<b>[PO<sub>4</sub>]</b>	
Pd-O4 (2x)	1,987(5)	P-O1	1,505(5)
Pd-O3 (2x)	2,007(5)	P-O3	1,536(5)
		P-O4	1,539(5)
		P-O2	1,604(4)

Brückenwinkel  $\angle(\text{P}, \text{O}_2, \text{P}) = 124,9(5)$

**Tabelle 10-19.**  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ . Interatomare Abstände / $\text{\AA}$  und Winkel / $^\circ$  in den Polyedern  $[\text{PdO}_4]$  und  $[\text{PO}_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>[PdO<sub>4</sub>]</b>							
Pd1-O26	1,974(4)	Pd2-O41	1,965(4)	Pd3-O12	1,990(4)	Pd4-O7	2,003(4)
Pd1-O34	2,001(4)	Pd2-O17	2,006(4)	Pd3-O27	1,996(4)	Pd4-O8	2,007(4)
Pd1-O31	2,023(4)	Pd2-O11	2,035(4)	Pd3-O30	2,012(4)	Pd4-O3	2,024(4)
Pd1-O10	2,030(4)	Pd2-O24	2,039(4)	Pd3-O20	2,015(4)	Pd4-O14	2,040(4)
Pd5-O4	1,988(4)	Pd6-O2	1,991(4)	Pd7-O29	1,963(4)	Pd8-O6	1,999(4)
Pd5-O5	1,997(4)	Pd6-O36	2,001(4)	Pd7-O16	2,000(4)	Pd8-O25	2,016(4)
Pd5-O18	1,998(4)	Pd6-O19	2,024(4)	Pd7-O13	2,009(4)	Pd8-O1	2,027(4)
Pd5-O9	2,029(4)	Pd6-O28	2,035(4)	Pd7-O37	2,017(4)	Pd8-O32	2,048(4)
<b>[PO<sub>4</sub>]</b>							
P1-O33	1,484(5)	P2-O38	1,478(4)	P3-O40	1,482(5)	P4-O39	1,458(5)
P1-O26	1,543(4)	P2-O31	1,513(4)	P3-O27	1,528(4)	P4-O12	1,523(4)
P1-O2	1,548(4)	P2-O17	1,527(5)	P3-O41	1,533(5)	P4-O36	1,523(5)
P1-O23	1,608(4)	P2-O35	1,601(4)	P3-O35	1,601(4)	P4-O23	1,615(4)
P5-O30	1,507(4)	P6-O34	1,495(4)	P7-O24	1,496(4)	P8-O28	1,496(4)
P5-O14	1,520(4)	P6-O4	1,518(5)	P7-O25	1,514(4)	P8-O6	1,512(4)
P5-O5	1,521(4)	P6-O9	1,529(4)	P7-O1	1,539(4)	P8-O16	1,517(4)
P5-O15	1,600(4)	P6-O15	1,618(4)	P7-O42	1,623(4)	P8-O42	1,612(4)

Fortsetzung von Tabelle 10-19.

P9-O20	1,511(5)	P10-O11	1,493(4)	P11-O37	1,508(4)	P12-O3	1,510(5)
P9-O7	1,522(5)	P10-O32	1,514(4)	P11-O19	1,510(4)	P12-O10	1,513(4)
P9-O8	1,526(4)	P10-O13	1,528(4)	P11-O29	1,515(4)	P12-O18	1,514(4)
P9-O21	1,613(4)	P10-O22	1,632(4)	P11-O22	1,606(4)	P12-O21	1,601(4)

Brückenwinkel  $126,8(2) \leq \angle(P,O_b,P) \leq 136,2(2)$

**Tabelle 10-20.**  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern  $[PdO_4]$  und  $[PO_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>[PdO<sub>4</sub>]</b>		<b>[PO<sub>4</sub>]</b>	
Pd1-O3	2,025(6) (4x)	P-O3	1,501(6)
Pd2-O4	2,008(6) (2x)	P-O4	1,510(5)
Pd2-O2	2,020(6) (2x)	P-O2	1,520(6)
		P-O1	1,604(4)

Brückenwinkel  $\angle(P,O1,P) = 124,3(5)$

**Tabelle 10-21.**  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern  $[PdO_4]$  und  $[PO_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>[PdO<sub>4</sub>]</b>		<b>[PO<sub>4</sub>]</b>	
Pd1-O3	2,032(9) (4x)	P-O3	1,503(9)
Pd2-O2	2,003(8) (4x)	P-O2	1,511(9)
Pd3-O4	2,014(9) (4x)	P-O4	1,527(9)
		P-O1	1,605(6)

Brückenwinkel  $\angle(P,O1,P) = 123,7(8)$

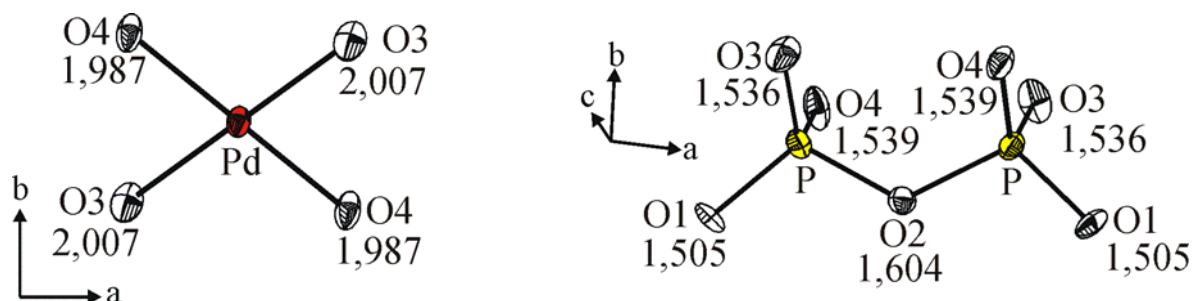
## 10.5 Ergebnisse und Diskussion

Polynäre Phosphate des zweiwertigen Palladiums waren vor Beginn der vorliegenden Arbeit von den Zusammensetzungen  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li$  [56],  $Na$  [57],  $K$  [58]),  $K_{3.5}Pd_{2.25}(P_2O_7)_2$  [58] sowie  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  [59] bekannt. Während sich bei den nicht isotypen Diphosphaten  $Li_2PdP_2O_7$  und  $Na_2PdP_2O_7$  als dominierendes Strukturmotiv Diphosphatopalladat(II)-Bänder  $^1[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^{2-}$  ausbilden, zwischen denen die Alkalimetallkationen eingelagert sind, kommt es mit den größeren Gegenkationen in  $K_2PdP_2O_7$  zur Ausbildung von Diphosphatopalladat(II)-Schichten  $^2[Pd(P_2O_7)]^{2-}$ . Demgegenüber weisen die Diphosphate der Zusammensetzungen  $K_{3.5}Pd_{2.25}(P_2O_7)_2$  und  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  dreidimensionale Tunnelstrukturen auf, die durch Eckenverknüpfung von quadratisch-planaren  $[PdO_4]$ -Gruppen mit  $[PO_4]$ -Tetraedern resultieren.

Die Untersuchung der Vierstoffsysteme  $A/Pd/P/O$  ( $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) führte zu den neuen polynären Palladium(II)-diphosphaten  **$Ag_2PdP_2O_7$**  [356] (isotyp zu  $Na_2PdP_2O_7$  [57]),  **$A_2Pd_3(P_2O_7)_2$**  ( $A = Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) und  **$K_4Pd_4(P_2O_7)_3$**  (vgl. Kap. 10.2 und 10.3). Während die Diphosphate  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  nur durch isothermes Tempern kristallisiert werden konnten, gelang die Kristallisation von  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  auch über chemischen Gasphasentransport (vgl. Kap. 10.3).  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  sind nicht isotyp. Nach Ausweis röntgenographischer Untersuchungen liegt Isotypie zwischen  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Ag_2Pd_3(P_2O_7)_2$  wie auch zwischen  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ,  $Rb_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  vor (vgl. Kap. 10.2). Die kristallchemisch charakterisierten Palladium(II)-diphosphate weisen in Übereinstimmung mit Palladium(II)-oxoverbindungen wie  $PdO$  [174],  $M-PdSO_4$  [34],  $PdSeO_3$  [357] oder  $Pd_2P_2O_7$  [17] sowie den polynären Metall(II)-palladium(II)-phosphaten (siehe Kap. 11) eine quadratisch-planare Sauerstoffkoordination mit interatomaren Abständen  $d(Pd-O) \approx 2,00\text{\AA}$  auf ( $Ag_2PdP_2O_7$ , ( $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ ),  $[Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2]$ ,  $\{K_4Pd_4(P_2O_7)_3\}$ :  $1,982\text{\AA} \leq d(Pd-O) \leq 2,007\text{\AA}$ ,  $(2,008\text{\AA} \leq d(Pd-O) \leq 2,025\text{\AA})$ ,  $[2,003\text{\AA} \leq d(Pd-O) \leq 2,032\text{\AA}]$ ,  $\{1,965\text{\AA} \leq d(Pd-O) \leq 2,048\text{\AA}\}$ , vgl. Tab. 10-18 bis 10-21). Silber(I)-palladium(II)-diphosphat  **$Ag_2PdP_2O_7$**  ist isotyp zu  $Na_2PdP_2O_7$  [57]. Die radiale Verzerrung der Phosphatgruppen mit einem langen ( $1,604\text{\AA}$ ), zwei mittleren ( $1,536$  bzw.  $1,539\text{\AA}$ ) und einem sehr kurzen Abstand  $d(P-O) = 1,505\text{\AA}$  ist typisch für viele Diphosphate und resultiert aus der unterschiedlichen Koordination der Sauerstoffatome. Während für das Brückensauerstoffatom  $O_2$  (K.Z. = 2, 2 x P) ein Abstand  $d(P-O) = 1,604\text{\AA}$  beobachtet wird, weisen die Sauerstoffatome  $O_3$  und  $O_4$  (K.Z. = 3, P, Pd, Ag) interatomare Abstände  $d(P-O) = 1,536\text{\AA}$  bzw.  $1,539\text{\AA}$  auf (s. Abb. 10-8). Der mit  $1,505\text{\AA}$  kürzeste

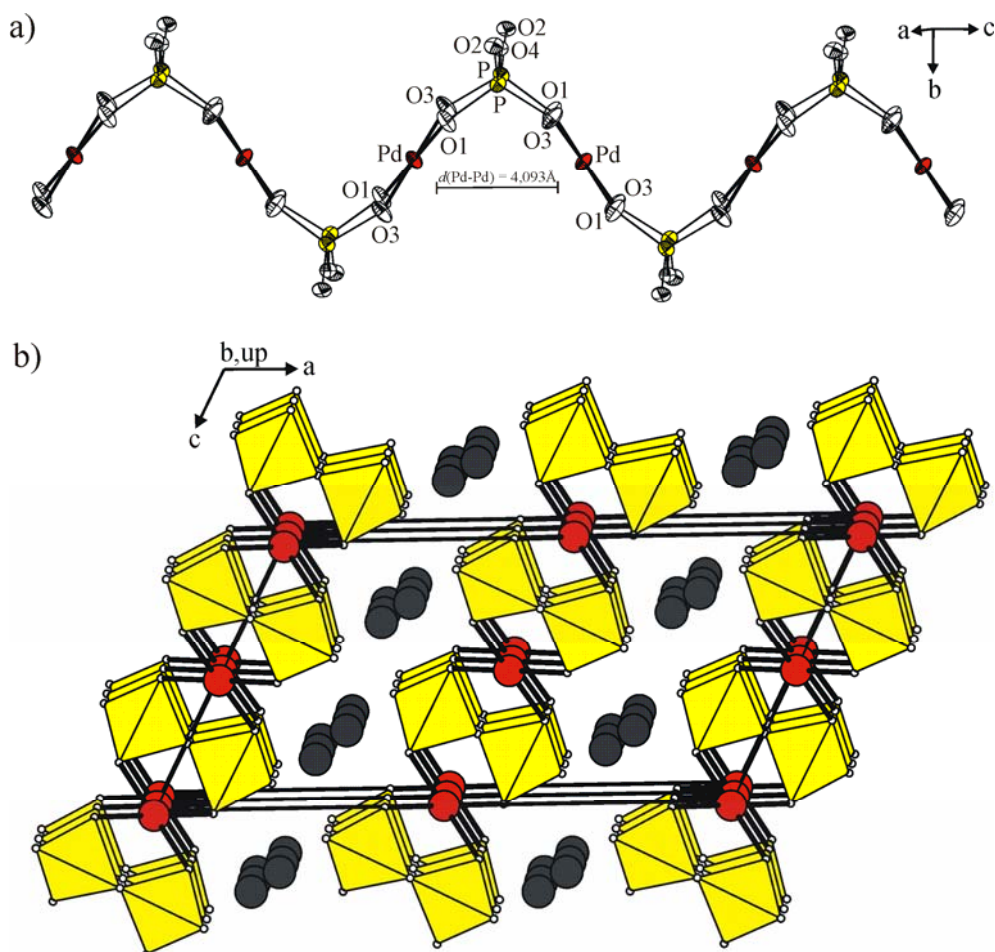


Abstand  $d(P-O)$  resultiert aus der zusätzlichen Koordination von O1 an ein weiteres Silberatom anstelle von Palladium (K.Z. = 3, P, 2 x Ag). Ähnliche interatomare Abstände  $d(P-O)$  wurden auch in  $Na_2PdP_2O_7$  [57] sowie in der zu  $Ag_2PdP_2O_7$  nicht isotypen Verbindung  $Li_2PdP_2O_7$  [56] beobachtet.



**Abbildung 10-8.** ORTEP-Darstellung der  $[PdO_4]$ -Quadrate und  $[PO_4]$ -Tetraeder in  $Ag_2PdP_2O_7$ . Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Abstände in Å.

Jedes  $[PdO_4]$ -Planquadrat in  $Ag_2PdP_2O_7$  wird chelatartig von jeweils zwei  $[P_2O_7]$ -Einheiten koordiniert, die beim Blick entlang ihrer P-P-Vektoren eine ekliptische Konformation der  $[PO_3]$ -Gruppen aufweisen. Durch die chelatartige Koordination an  $Pd^{2+}$  kommt es wie in  $Li_2PdP_2O_7$ ,  $Na_2PdP_2O_7$ ,  $Pd_2P_2O_7$  und den Diphosphaten  $M^II PdP_2O_7$  ( $M = Hg, Pb$ , vgl. Kap. 11), zur Ausbildung von gewellten Diphosphatopalladat(II) Bändern  $^1[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^{2-}$ , die sich entlang der kristallographischen  $c$ -Achse erstrecken ( $d(Pd-Pd) = 4,093 \text{ \AA}$ ; vgl. Abb. 10-9a). Die dreidimensionale Netzwerkstruktur ergibt sich durch Verknüpfung dieser Bänder über  $Ag^+$ -Kationen, die eine verzerrte oktaedrische Sauerstoffkoordination mit interatomaren Abständen von  $2,31 \text{ \AA} \leq d(Ag-O) \leq 2,69 \text{ \AA}$  aufweisen (Abb. 10-9b).

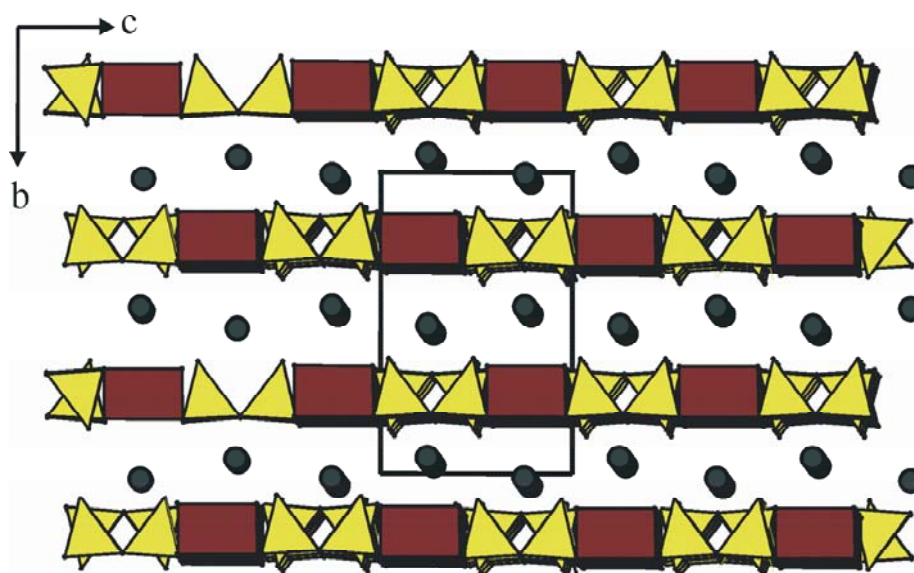


**Abbildung 10-9.**  $Ag_2PdP_2O_7$ . ORTEP-Darstellung der Diphosphatopalladat(II)-Bänder  ${}^1_2[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^2$  (a) und Projektion der Kristallstruktur entlang [010] (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Palladium: rot, Kalium: dunkelgrau,  $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb, Sauerstoffatome weiß (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).

Die Struktur der Diphosphatgruppen spiegelt sich in den spektroskopischen Untersuchungen wieder. In Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten zeigen die Ergebnisse der  ${}^{31}P$ -MAS-NMR-Messung (Varian Infinity Plus, 9,4 T Magnet,  $\nu_{MAS} = 3,0$  kHz,  $\nu_{Res} = 160$  MHz) das Vorliegen einer einzigen Phosphorlage. Die chemischen Verschiebungsparameter relativ zur  ${}^{31}P$ -Resonanz von 85%  $H_3PO_4$  wurden zu  $\delta_{iso} = 21,6$ ppm,  $\delta_{aniso} = 79,0$ ppm und  $\eta = 0,87$  bestimmt. Der ermittelte Wert der anisotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{aniso} = 79,0$ ppm, über den sich der Verknüpfungsgrad der Phosphateinheiten bestimmen lässt, steht in Einklang mit dem Vorliegen von Diphosphateinheiten. In den Diphosphaten  $Pd_2P_2O_7$  [17] und  $HgPdP_2O_7$  (vgl. Kap. 11.5) wurden mit  $\delta_{aniso} = 110,0$ ppm bzw. 83,0ppm ähnliche anisotrope Verschiebungen gemessen. Wie bereits für  $Pd_2P_2O_7$  beobachtet, ergibt sich mit  $\eta = 0,87$  ein im Vergleich zu anderen Diphosphaten (siehe Tabelle 4-3) hoher Asymmetrieparameter, der, wie man an den stark unterschiedlichen terminalen Abständen  $d(P-O)$  erkennt, für eine Aufhebung der elektronischen Gleichartigkeit der terminalen

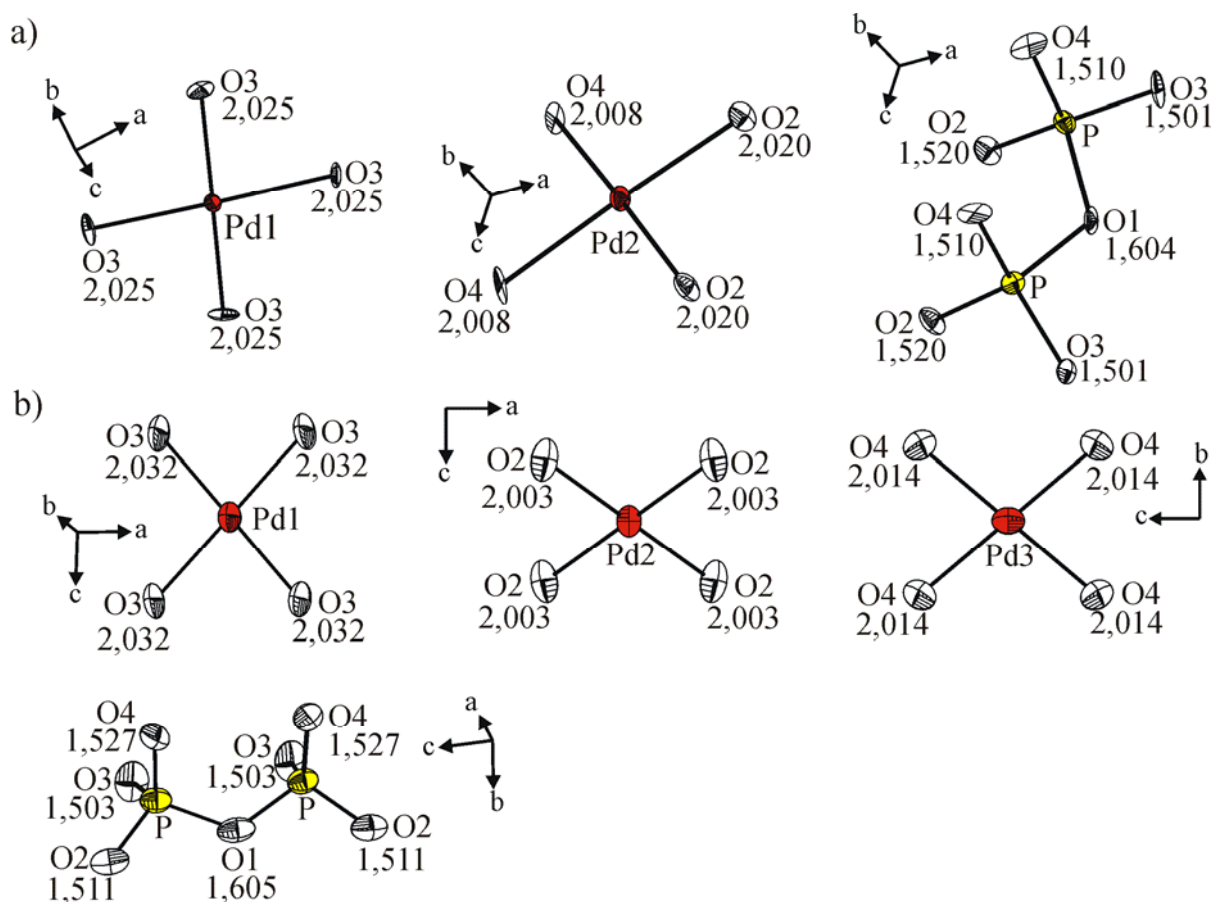
Sauerstoffatome innerhalb der  $[P_2O_7]$ -Einheit spricht. Die ermittelte isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso} = 21,6\text{ppm}$  liegt im Vergleich zu  $\delta_{iso}$  von Diphosphaten der Alkali- und Erdalkalimetalle (vgl. Tab. 4-3) ungewöhnlich hoch. Vergleichbar hohe isotrope chemische Verschiebungen wurde bereits für  $Pd_2P_2O_7$  mit  $\delta_{iso} = 28,3\text{ppm}$  und  $Ag_4P_2O_7$  mit  $\delta_{iso} = 7,7\text{ppm}$  gemessen [165]. Als Erklärung könnten ähnlich wie in  $Pd_2P_2O_7$  erhebliche kovalente Bindungsanteile zwischen den  $Ag^+$  bzw.  $Pd^{2+}$ -Ionen und den Diphosphateinheiten dienen.

Die bislang aus Einkristall- sowie aus Röntgenpulverdaten charakterisierten polynären Palladium(II)-disphosphate der Zusammensetzungen  $A^I_2PdP_2O_7$  ( $A = Li, Na, Ag$ ) und  $M^{II}PdP_2O_7$  ( $M = Hg, Pb$ , vgl. Kap. 11) weisen eindimensional gewellte Diphosphatopalladat-Bänder  $^1_\infty[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^{2-}$  auf, die durch eine chelatartige Verknüpfung zweier  $[P_2O_7]$ -Einheiten an ein  $[PdO_4]$ -Planquadrat resultieren. Die beiden terminalen Sauerstoffatome einer  $[P_2O_7]$ -Einheit, die nicht an  $Pd^{2+}$  gebunden sind, werden über  $A^+$  ( $A = Li, Na, Ag$ ) bzw.  $M^{2+}$  ( $M = Hg, Pb$ ) zu einem dreidimensionalen Strukturverband verknüpft. Abhängig von der Größe des Kations, welches zwischen den Bändern liegt, kann der Abstand der Bänder senkrecht zur Ausdehnungsrichtung ebenso variieren, wie die „Phasen“-Verschiebung benachbarter sinusartig gewellter Bänder gegeneinander. Im Unterschied zu den bislang hier beschriebenen Diphosphaten zeigt  $K_2PdP_2O_7$  [58] ein deutlich anderes Verknüpfungsmuster zwischen Palladium und den Diphosphatgruppen. Statt des chelatisierenden Koordinationsmodus ist jede Diphosphatgruppe an vier Planquadraten  $[Pd^{II}O_4]$  gebunden; jedes Planquadrat wird von vier  $[P_2O_7]$ -Gruppen umgeben. Es entstehen Diphosphatopalladat(II)-Schichten  $^2_\infty[Pd(P_2O_7)_{4/4}]^{2-}$  (Abb. 10-10).  $K_2PdP_2O_7$  zeigt im Vergleich zu anderen Diphosphaten  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li, Na, Ag$ ) mit  $D_{rön} = 3,34\text{ g/cm}^3$  eine vergleichsweise geringe röntgenographische Dichte ( $D_{rön} (Li_2PdP_2O_7) = 3,48\text{ g/cm}^3$ ,  $D_{rön} (Na_2PdP_2O_7) = 3,56\text{ g/cm}^3$ ,  $D_{rön} (Ag_2PdP_2O_7) = 5,01\text{ g/cm}^3$ ). Dass es sich hierbei um eine metastabile Modifikation von  $K_2PdP_2O_7$  handelt, die sich in eine stabile Modifikation bestehend aus Diphosphatpalladat(II)-Bändern umwandeln lässt, kann aufgrund eigener Untersuchungen im Vierstoffsystem K/Pd/P/O (vgl. Kap. 10.2) ausgeschlossen werden. Offenbar führen die zur Ladungskompensation der  $[Pd(P_2O_7)]^{2-}$ -Bänder benötigten Gegenionen in  $K_2PdP_2O_7$  zu einem größeren Raumbedarf und somit zur Ausbildung von Schichten. Demnach wären für die kristallchemisch noch nicht charakterisierten Diphosphate „ $Rb_2PdP_2O_7$ “ und „ $Cs_2PdP_2O_7$ “ (vgl. Kap. 10.2) keine Diphosphato-palladat(II)-Bänder zu erwarten.



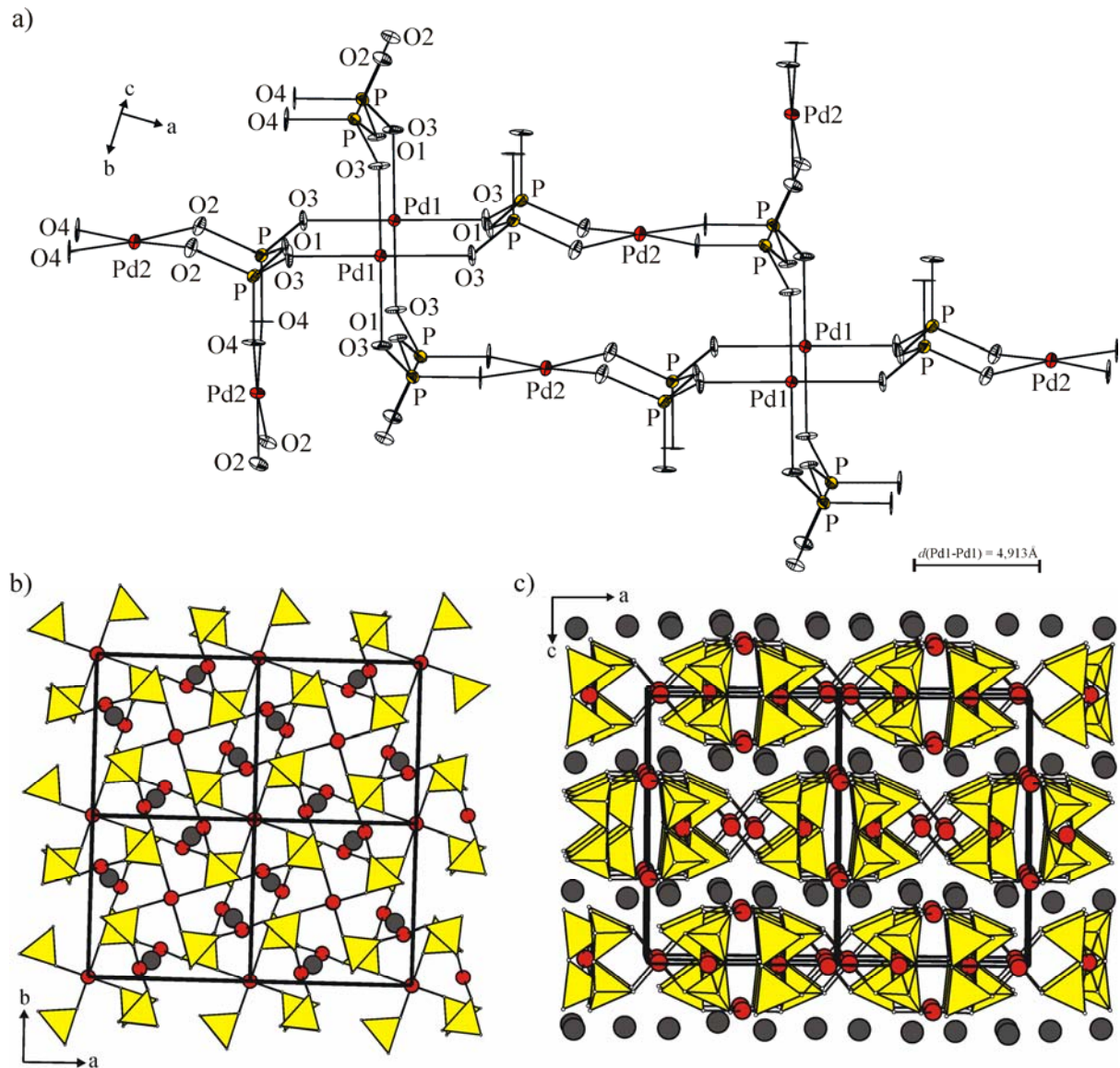
**Abbildung 10-10.** Blick auf die Kristallstruktur von  $K_2PdP_2O_7$  [58] entlang  $[100]$  mit Schichten  ${}^2_\infty[Pd(P_2O_7)_{4/4}]^{2-}$  und  $K^+$ -Ionen (dunkelgrau) zwischen den Schichten.  $[PdO_4]$ -Einheiten: rot,  $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb.

Polynäre Palladium(II)-diphosphate der Zusammensetzung  $A^I_2Pd_3(P_2O_7)_2$  waren vor Beginn der Untersuchungen nur von  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (Raumgruppe  $Cmc2_1$ ) bekannt [59]. Die neuen Diphosphate  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  kristallisieren im tetragonalen (Raumgruppe  $P4/nmc$ ) bzw. orthorhombischen (Raumgruppe  $Imam$ ) Kristallsystem. Während das Natriumpalladium(II)-disphosphat vier Formeleinheiten  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  in der Elementarzelle enthält mit zwei kristallographisch unabhängigen Palladium- und einer Phosphorlage, weist die Thalliumverbindung mit ebenfalls vier Formeleinheiten eine dritte kristallographisch unabhängige Palladiumlage in der asymmetrischen Einheit auf. Aufgrund gleicher Koordination der Sauerstoffatome in  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  entweder an zwei P-Atome (K.Z. = 2, Brückensauerstoff) oder an ein P-Atom, ein Palladium- und ein Thallium- bzw. Natriumatom (K.Z. = 3, terminale Sauerstoffatome) ergeben sich für die Diphosphateinheiten nahezu identische Abstände  $d(P-O)$  mit nur geringfügigen terminalen radialen Verzerrungen ( $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ :  $1,501\text{\AA} \leq d(P-O_t) \leq 1,520\text{\AA}$ ,  $d(P-O_b) = 1,604\text{\AA}$ ,  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ :  $1,503\text{\AA} \leq d(P-O_t) \leq 1,527\text{\AA}$ ,  $d(P-O_b) = 1,605\text{\AA}$ , siehe Abb. 10-11).



**Abbildung 10-11.** ORTEP-Darstellung der  $[PdO_4]$ -Quadrate und  $[P_2O_7]$ -Gruppen in  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (a) und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (b) (Abstände in Å). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).

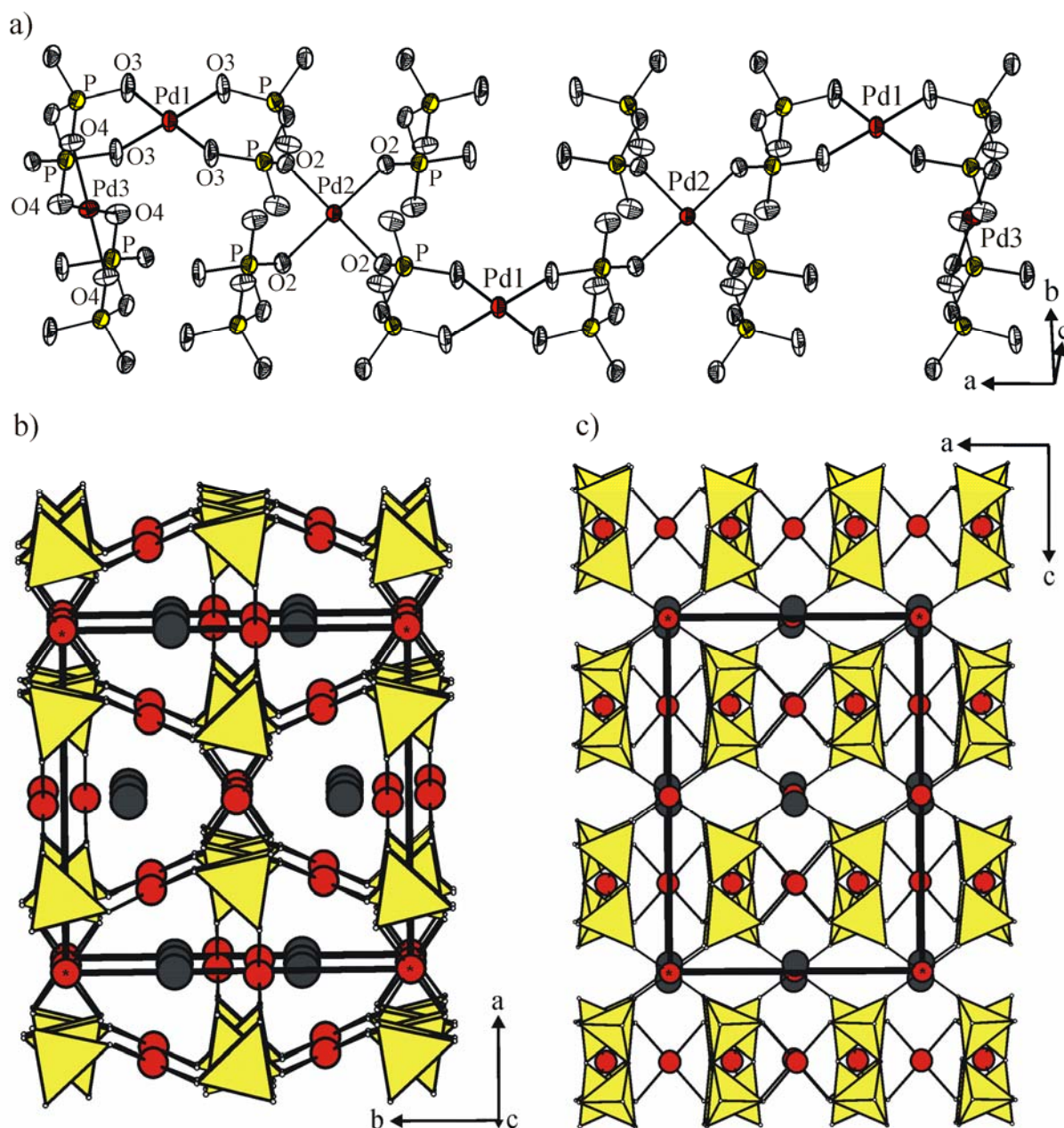
In  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  wird jede  $[P_2O_7]$ -Einheit von vier Palladiumatomen koordiniert (jeweils  $2xPd1$  und  $2xPd2$ ). Umgekehrt erfolgt an Pd1 (Wyckhoff-Lage  $4e$ ) eine Koordination von vier  $[P_2O_7]$ -Gruppen, während Pd2 (Wyckhoff-Lage  $8h$ ) chelatartig von zwei Diphosphateinheiten umgeben ist (Abb. 10-12a). Anhand dieses Verknüpfungsmusters von  $[P_2O_7]$ -Gruppen mit quadratisch-planaren  $[Pd^{II}O_4]$ -Einheiten kommt es in der Kristallstruktur von  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ähnlich wie in  $K_2PdP_2O_7$  [58] (Schichten  $\infty [Pd(P_2O_7)]^{2-}$ ) zur Ausbildung von Schichten  $\infty [(Pd1(P_2O_7)_{4/4}(Pd2(P_2O_7)_{2/4})_2)]^{2-}$ , die senkrecht zur  $c$ -Achse liegen (Abb. 10-12a,b). Zusammengehalten werden die einzelnen Schichten über kristallographisch äquivalente Natriumatome, die oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert sind ( $2,28\text{Å} \leq d(\text{Na}-\text{O}) \leq 2,58\text{Å}$ ) und oberhalb bzw. unterhalb einer jeden Diphosphatopalladat(II)-Schicht liegen und somit eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aufbauen (Abb. 10-12b,c). Betrachtet man die zwischen den Schichten  $\infty [(Pd1(P_2O_7)_{4/4}(Pd2(P_2O_7)_{2/4})_2)]^{2-}$  sich befindenden Natriumatome als eine weitere Schicht (B), so lässt sich die Schichtabfolge A, B, A', B, A, B, A', B... formulieren.



**Abbildung 10-12.**  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Verknüpfungsmuster von quadratisch-planaren  $[PdO_4]$ -Gruppen und  $[P_2O_7]$ -Einheiten (a), Kristallstruktur mit Diphosphatopalladat(II)-Schichten  $^2_2[(Pd1(P_2O_7)_{4/4}(Pd2(P_2O_7)_{2/4})_2)^{2-}]$  entlang  $[001]$  (b) und  $[010]$  (c) Palladium: rot, Kalium: dunkelgrau,  $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).

Trotz gleicher Zusammensetzung weist die Kristallstruktur von  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  eine zu  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  völlig unterschiedliche Topologie auf. In  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  werden die  $[P_2O_7]$ -Einheiten, welche mit dem P-PVektor stets senkrecht zur  $(0\ 0\ 1)$  Ebene ausgerichtet sind, von vier Palladiumatomen koordiniert (1xPd1, 1xPd3, 2xPd2, Abb. 10-13a). Pd1 und Pd3 ihrerseits (Wyckhoff Lage  $4e$  für Pd1,  $4b$  für Pd3) werden chelatartig von jeweils zwei  $[P_2O_7]$ -Gruppen umgeben, während Pd2 (Wyckhoff Lage  $4c$ ) von vier Diphosphatgruppen umgeben ist (Abb. 10-13a). Hierin begründet sich die zu  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  unterschiedliche Topologie. Von den zwei kristallographisch unabhängigen Palladiumlagen in  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ , besitzt Pd2 mit einer chelatartigen Koordination von zwei  $[P_2O_7]$ -Gruppen eine achtfache Zähligkeit. Dieselbe Zähligkeit ergibt sich in  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  durch Addition von zwei

vierzähligen Palladiumlagen mit einer ebenfalls chelatartigen Koordination zweier  $[P_2O_7]$ -Gruppen um Pd1 und Pd3. Die in  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$  zweite (Pd1) bzw. in  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  dritte (Pd2) Palladiumlage weist bei derselben Zähligkeit ( $4e$  bzw.  $4c$ ) eine Koordination von vier  $[P_2O_7]$ -Gruppen auf. Durch das Verknüpfungsmuster von  $[Pd^{II}O_4]$ -Einheiten mit Diphosphatgruppen in  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  werden entlang der kristallographischen  $c$ -Achse achtgliedrige, ringförmige Kanäle erzeugt, in welchen  $Tl^+$ -Kationen lokalisiert sind (Abb. 10-13b). Die achtgliedrigen Ringe werden durch alternierende Verknüpfung von vier  $[P_2O_7]$ -Gruppen mit vier  $[PdO_4]$ -Planquadraten derart aufgebaut, dass sich eine Ringabfolge  $[P_2O_7]$ - $[Pd3O_4]$ - $[P_2O_7]$ - $[Pd1O_4]$ - $[P_2O_7]$ - $[Pd3O_4]$ - $[P_2O_7]$ - $[Pd2O_4]$  ergibt (Abb. 10-13b). Alle in der resultierenden dreidimensionalen Tunnelstruktur auftretenden Kanäle sind gleichartig und weisen bei Messung der Abstände gegenüberliegender Palladiumatome in der Ebene (0 0 1) eine Weite von  $5,0\cdot6,6\text{\AA}$  auf. Die  $Tl^+$ -Ionen inmitten der Kanäle weisen eine verzerrt würfelförmige Sauerstoffkoordination mit interatomaren Abständen  $2,91\text{\AA} \leq d(Tl-O) \leq 3,26$  auf. Eine strukturelle Ähnlichkeit zu  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ergibt sich für die Kristallstruktur von  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  (Raumgruppe  $Cmc2_1$ ) [59]. Analog zur Thalliumverbindung liegen in  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  vierfach durch Palladiumatome koordinierte  $[P_2O_7]$ -Gruppen sowie insgesamt drei kristallographisch unabhängige Palladiumlagen vor, von denen jedoch im Unterschied zu  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  zwei Lagen von jeweils drei  $[P_2O_7]$ -Einheiten umgeben sind (1xPd von zwei  $[P_2O_7]$ -Gruppen umgeben, vgl.  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ : 2xPd von zwei, 1xPd von vier  $[P_2O_7]$ -Gruppen umgeben) was eine leicht modifizierte Topologie zur Folge hat. Die aufgrund des Verknüpfungsmusters resultierende Tunnelstruktur von  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  weist Kanäle auf, die durch 12-gliedrige Ringe begrenzt sind und mit Abmessungen von  $3,7\text{\AA}\cdot9,5\text{\AA}$  entsprechend größer sind als jene in  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ .

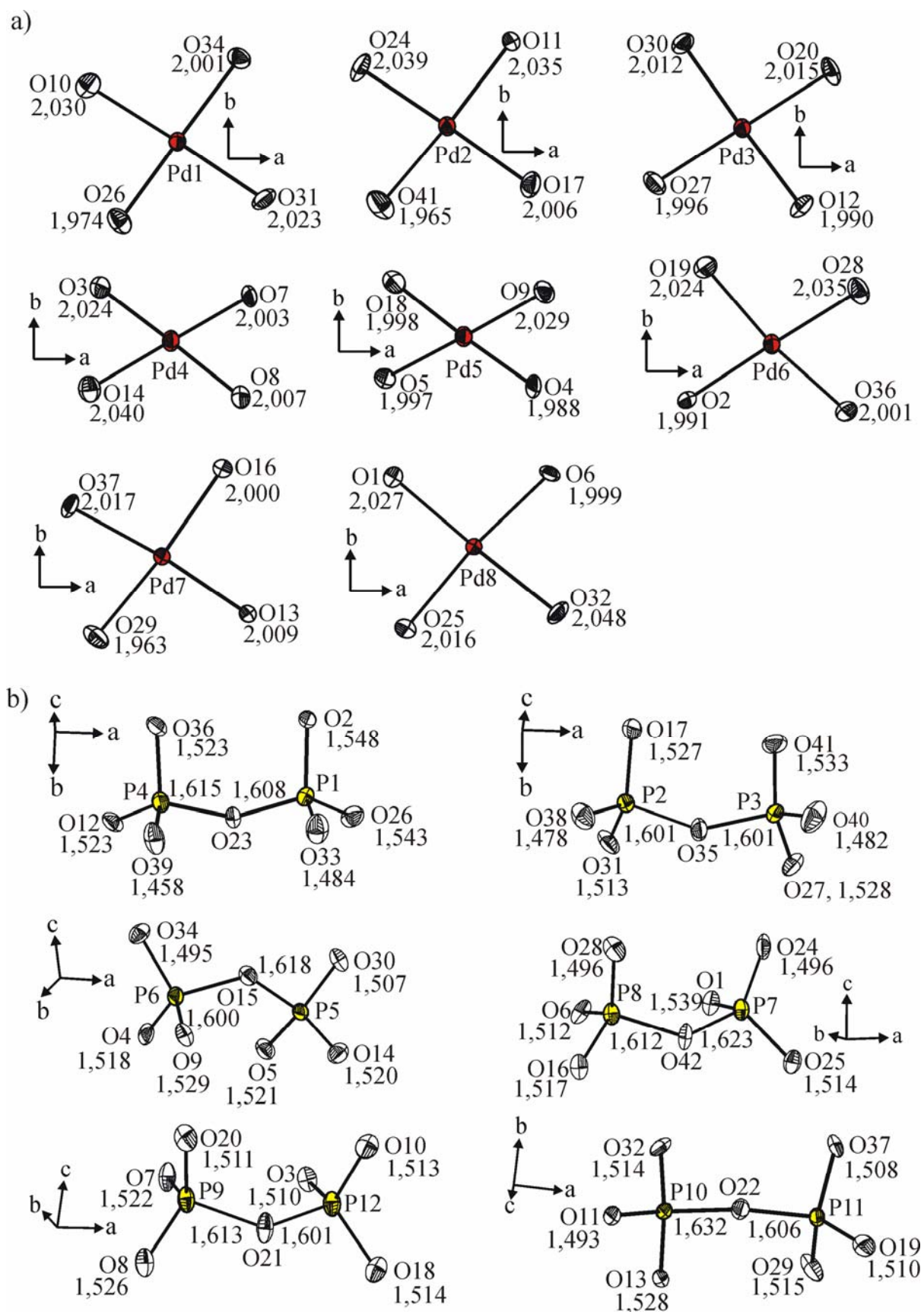


**Abbildung 10-13.**  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Verknüpfungsmuster von quadratisch-planaren  $[PdO_4]$ -Gruppen und  $[P_2O_7]$ -Einheiten als ORTEP-Darstellung (a), perspektivische Darstellung der Kristallstruktur entlang  $[001]$  (b) und  $[010]$  (c). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Palladium: rot, Thallium: dunkelgrau,  $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb.

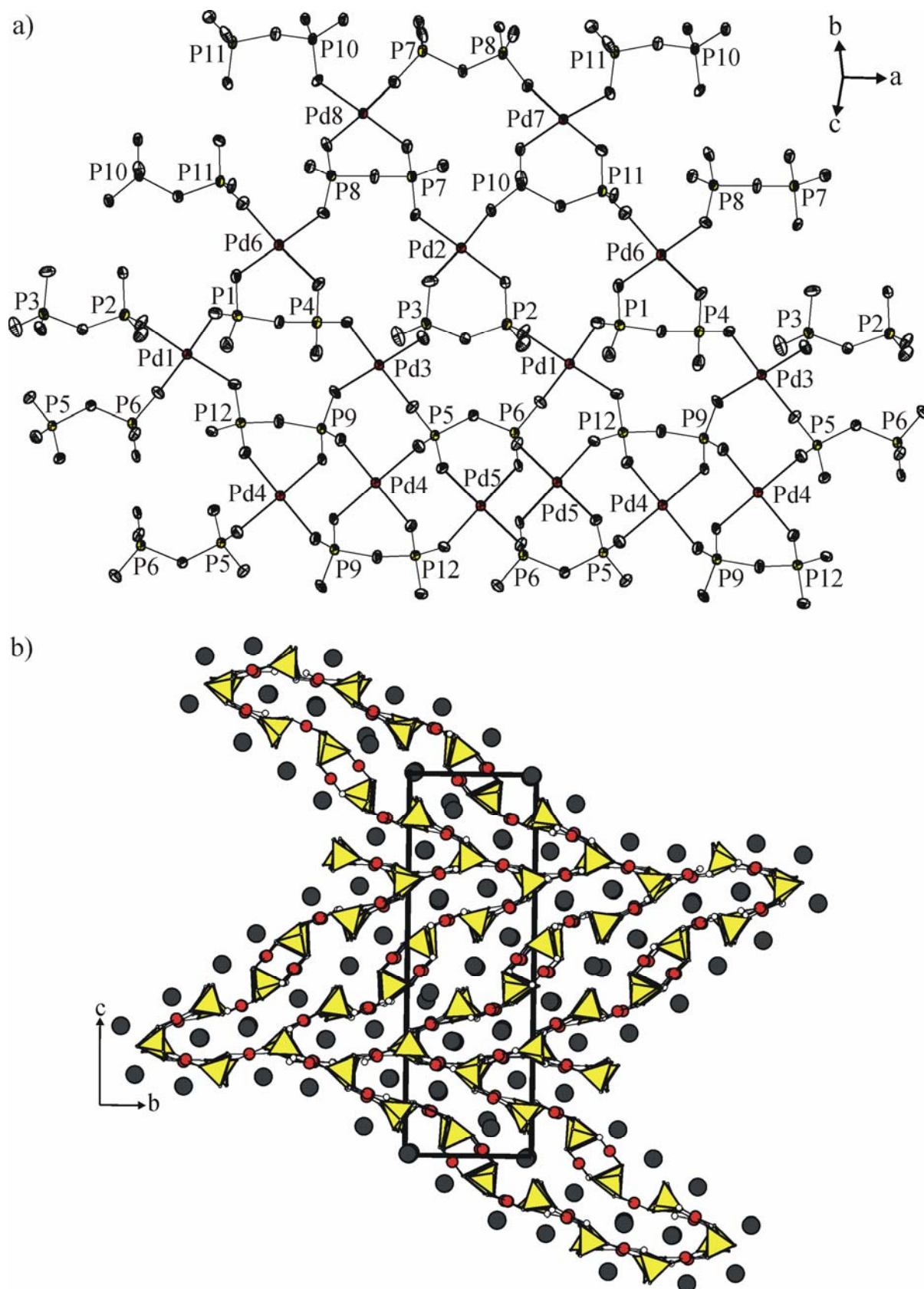
Die bislang kristallchemisch charakterisierten polynären Palladium(II)-diphosphate konnten bei Untersuchungen in den Vierstoffsystemen  $A/Pd/P/O$  ( $A = \text{Alkalimetall, Ag, Tl}$ ) um die Zusammensetzung  $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = K$ ) erweitert werden.  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/n$  und enthält acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit acht bzw. 12 kristallographisch unabhängigen Palladium- bzw. Phosphorlagen in der asymmetrischen Einheit (vgl. Abb. 10-14). Die  $[P_2O_7]$ -Gruppen zeigen eine ähnliche radiale Verzerrung wie jene in den Diphosphaten  $Ag_2PdP_2O_7$ ,  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Aus den 12 kristallographisch unterschiedlichen Phosphoratomen der



asymmetrischen Einheit ergeben sich sechs kristallographisch unabhängige  $[P_2O_7]$ -Gruppen. Die Verknüpfung dieser Diphosphatgruppen erfolgt entweder durch Koordination an drei ( $O_3P1-O-P4O_3$ ,  $O_3P2-O-P3O_3$ ) oder fünf ( $O_3P5-O-P6O_3$ ,  $O_3P7-O-P8O_3$ ,  $O_3P9-O-P12O_3$ ,  $O_3P10-O-P11O_3$ ) quadratisch-planare  $[PdO_4]$ -Einheiten (vgl. Abb. 10-15a). Die  $[PdO_4]$ -Gruppen ihrerseits werden im Fall von Pd1 und Pd3 von jeweils vier  $[P_2O_7]$ -Gruppen koordiniert, während die restlichen kristallographisch unabhängigen Palladium-Atome (Pd2, Pd4-Pd8) von jeweils zwei Diphosphateinheiten einzähnig und von einer dritten chelatartig umgeben sind (Abb. 10-15a). Durch diese Art der Eckenverknüpfung von  $[P_2O_7]$ -Gruppen mit  $[PdO_4]$ -Planquadraten werden in der daraus resultierenden dreidimensionalen Netzwerkstruktur ähnlich wie in den Diphosphaten  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  [59] und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  schmale Kanäle parallel zur  $a$ -Achse erzeugt, in denen die  $K^+$ -Ionen eingelagert sind. Die Kanäle setzen sich so aus 28-gliedrigen, ringförmig alternierenden  $[P_2O_7]$ - und  $[PdO_4]$ -Einheiten zusammen, dass sich wie in  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  ein Fischgrätenmuster ergibt (Abb. 10-15b), welches Ähnlichkeit mit jenem in  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  aufweist. In Analogie zu  $Cs_2Pd_3(P_2O_7)_2$  und  $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$  liegen in der Tunnelstruktur von  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  untereinander gleichartige Kanäle vor, die in der Ebene (1 0 0) eine Weite von etwa  $31,0 \cdot 6,0 \text{ \AA}$  (Abmessung von jeweils gegenüberliegenden Palladiumatomen) aufweisen. Innerhalb einer 28-gliedrigen, ringförmigen Einheit befinden sich in der Ebene (1 0 0) sieben der insgesamt acht kristallographisch unabhängigen  $K^+$ -Ionen (Abb. 10-15b), die radial verzerrte  $[KO_6]$ -,  $[KO_7]$ - und  $[KO_8]$ -Einheiten mit interatomaren Abständen von  $2,58 \text{ \AA} \leq d(K-O) \leq 3,16 \text{ \AA}$  aufweisen. Experimente zur Darstellung isotyper Verbindungen der Zusammensetzung  $A^I_4Pd_4(P_2O_7)_3$  ( $A = Li, Na, Rb, Cs, Ag, Tl$ ) schlugen fehl (vgl. Abschn. 10.2). Das mit  $Tl_4Cu_4(P_2O_7)_3$  (Raumgruppe  $Pcca$ ) [358] bislang einzig bekannte Diphosphat mit einer zu  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  analogen Zusammensetzung weist ebenfalls eine dreidimensionale Tunnelstruktur auf, bei der jedoch quadratisch-pyramidale und trigonal-bipyramidale  $[Cu^{II}O_5]$ -Polyeder vorliegen.



**Abbildung 10-14.** ORTEP-Darstellung der  $[PdO_4]$ -Quadrate (a) und  $[PO_4]$ -Tetraeder (b) in  $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$  (Abstände in Å). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v3.1f [230]).



**Abbildung 10-15.** K<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>. Verknüpfungsmuster der [PdO<sub>4</sub>]-Gruppen und [P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Einheiten als ORTEP-Plot (a) und Projektion der Tunnelstruktur entlang [100] (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Palladium: rot Kalium: dunkelgrau, [PO<sub>4</sub>]-Tetraeder: gelb, Sauerstoffatome weiße Kugeln.

## 11 Polynäre Palladium(II)-phosphate $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ und $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$

### 11.1 Einleitung

Mit der Darstellung und strukturellen Charakterisierung von polynären Palladium(II)-phosphaten mit einwertigen Metallkationen (s. Kap. 10), ergab sich die Fragestellung nach der Existenz polynärer Palladium(II)-phosphate, die mit zweiwertigen Kationen stabilisiert sind. Während mit  $\text{Li}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  [56],  $\text{Na}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  [57],  $\text{K}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  [58],  $\text{K}_{3,5}\text{Pd}_{2,25}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [58] sowie  $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [59] Metall(I)-palladium(II)-phosphate bereits untersucht wurden, waren bis zu Beginn der vorliegenden Arbeit Metall(II)-palladium(II)-phosphate unbekannt. Voruntersuchungen zur Darstellung von Palladium(II)-orthophosphat „ $\text{Pd}_3(\text{PO}_4)_2$ “ zeigten, dass die Verbindung unbekannt und als Gleichgewichtsphase zwischen  $\text{PdO}_s$  und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_{7,s}$  nicht darstellbar ist. So wurde neben dem Aufbau neuartiger Netzwerkstrukturen, die sich aus der Verknüpfung der zweiwertigen Metallkationen mit Diphosphatopalladat(II)-Bändern ergeben sollten, insbesondere das Ziel verfolgt, ein Palladium(II)-orthophosphat in Gegenwart von  $M^{2+}$ -Ionen zu stabilisieren. Als Syntheseeziele vielversprechend und vergleichsweise leicht kristallisierbar erschienen polynäre Phosphate mit Quecksilber(II) und Blei(II) wegen der leichten Flüchtigkeit dieser Elemente bei chemischen Transportreaktionen. Zudem wurden  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR spektroskopische Untersuchungen an polynären Palladiumphosphaten angestrebt, wegen der bislang fehlenden Kenntnis über chemische Verschiebungen in solchen Verbindungen. Das vorliegende Kapitel berichtet über Synthese, Kristallisation, Strukturanalyse und  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Untersuchung der wasserfreien polynären Phosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Hg}, \text{Pb}$ ) und  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  [359]. Darüber hinaus wird das neue polynäre Blei(II)-palladium(II)-silico-diphosphat  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{PdSi}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  beschrieben [359].

### 11.2 Darstellung mikrokristalliner Pulver

#### 11.2.1 Synthese von Diphosphaten $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ )

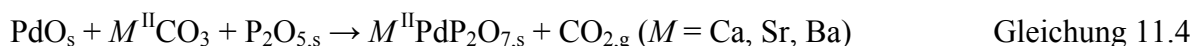
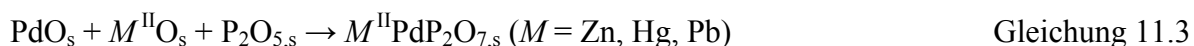
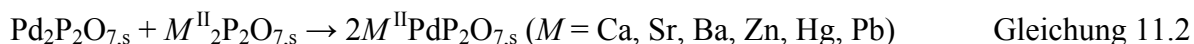
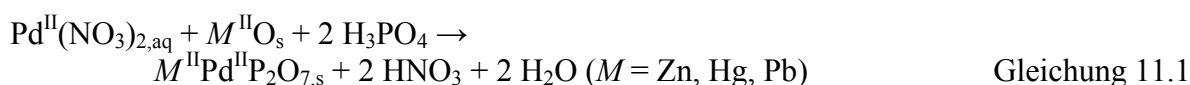
Zur Darstellung polynärer Palladium(II)-diphosphate der Zusammensetzung  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) wurde Palladium-Pulver (reinst, UMICORE AG, Hanau) zunächst in konz.  $\text{HNO}_3$  bei ca.  $180^\circ\text{C}$  vollständig gelöst und mit der äquivalenten Menge an  $M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ , p. A., Fa. Merck, Darmstadt) und 0,1 molarer Phosphorsäure in einem Becherglas unter vorsichtiger Temperatursteigerung bis auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt (Gleichung 11.1).

Die intensiv rot-braune Lösung wurde bis zur Trockenen eingedampft und lieferte einen braunen Rückstand, der nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen bereits aus schlecht kristallisiertem Diphosphat  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) bestand. Zur Vervollständigung der Umsetzung, Vertreibung nitroser Gase sowie zur Verbesserung der Kristallinität der mikrokristallinen Trockenrückstände, wurden diese anschließend in einer Kieselglasampulle an Luft bei Temperaturen zwischen 500 (Hg) und 800°C (Ca, Zn, Pb) bis zu 72h isotherm getempert. Hierdurch entstanden einphasige Proben (*IP*-Guinier-Aufnahmen) von mikrokristallinem, gelbem  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  bzw. der braunen Diphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$ ). Einige der so erhaltenen Pulver waren geringfügig mit PdO verunreinigt. Bereits ein 5%iger Überschuss an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  führte zur Bildung nachweisbarer Mengen (Guinier-Aufnahme) an Metaphosphaten  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$  [27] und  $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  neben den Diphosphaten  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ . Bei Verwendung der in der Literatur häufig als Alternative zur Phosphorsäure verwendeten Ammoniumphosphate  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bzw.  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , waren die erhaltenen Produkte in signifikantem Maße mit elementarem Palladium verunreinigt. Offenbar reduziert der beim Tempern der Proben freigesetzte Ammoniak Palladium(II) zum Metall.

In ähnlicher Weise in salpetersaurer Lösung durchgeführte Experimente zur Darstellung der Diphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) unter Zusatz von  $M^{\text{II}}\text{CO}_3$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) führten beim Einengen zur Bildung der schwerlöslichen Nitrate  $M^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Hinweise auf polynäre Diphosphate wurden auch nach Tempern bei 800°C nicht beobachtet. Als weitere Darstellungsmethode für Verbindungen  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  wurden deshalb Festkörperreaktionen in evakuierten Kieselglasampullen, ausgehend von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] und den Diphosphaten  $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ , Gleichung 11.2), herangezogen. Die Darstellung der Ausgangssubstanzen erfolgte nach Literaturangaben. Einwöchiges, isothermes Tempern von Presslingen aus den Ausgangsverbindungen bei Temperaturen zwischen 500 (Hg) und 800°C (Ca, Sr, Ba, Zn, Pb) führte schließlich zu gelben bzw. braunen, mikrokristallinen Pulvern, bei denen es sich nach Ausweis von Guinier-Aufnahmen um die Diphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Pb}$ ) handelte. Kürzere Temperzeiten bzw. Tempern bei Temperaturen unterhalb von 500°C führte nur zu unvollständiger Umsetzung (*IP*-Guinier-Aufnahmen).

Die Synthese von mikrokristallinen Diphosphaten  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) gelang auch noch auf einem dritten Reaktionsweg. Dazu wurden PdO (hergestellt durch Auflösen von Palladium in konz.  $\text{HNO}_3$  und anschließendem Abrauchen der „ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ “-Lösung bei ca. 180°C),  $M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M = \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) bzw.  $M^{\text{II}}\text{CO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oder  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  und die äquivalente Menge an  $\text{P}_2\text{O}_5$  in geschlossenen Kieselglasampullen (Presslinge,  $T = 500 - 800^\circ\text{C}$ , Gleichungen 11.3 und 11.4) zur Reaktion gebracht.  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$

wurde auf diese Weise einphasig dargestellt, alle anderen Reaktionsprodukte enthielten signifikante Mengen an PdO. Röntgenographischen Untersuchungen zufolge sind die Diphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) isotyp. Alle hier synthetisierten polynären Palladiumphosphate sind in verdünnten Mineralsäuren schwerlöslich. Eine detaillierte Übersicht der experimentellen Parameter zur mikrokristallinen Darstellung der Diphosphate  $M\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ) gibt Tabelle 11-1. Zusätzlich zur mikrokristallinen Darstellung der Diphosphate konnten die Verbindungen  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  in chemischen Transportexperimenten in evakuierten Kieselglasampullen kristallisiert werden. Details zur Kristallisation werden in Abschnitt 11.3 behandelt.



**Tabelle 11-1.** Experimentelle Bedingungen zur Darstellung polynärer Palladium(II)-disphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ).

Zusammensetzung	Experiment	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C, Temperdauer / h
$\text{CaPd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>a), f)</sup>	A <sup>b)</sup>	$\text{CaCO}_3$ / Pd-Pulver / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 94,0 (0,939) / 100 (0,939) / 19,2 (1,879)	800, 72
	B <sup>c)</sup>	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 65,7 (0,258) / 100 (0,258)	800, 168
	C <sup>d)</sup>	$\text{CaCO}_3$ / PdO / $\text{P}_2\text{O}_5$ 81,77 (0,817) / 100 (0,817) / 115,9 (0,817)	800, 120
$\text{SrPd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>a), f)</sup>	B <sup>c)</sup>	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 90,3 (0,258) / 100 (0,258)	800, 168
	C <sup>d)</sup>	$\text{SrCO}_3$ / PdO / $\text{P}_2\text{O}_5$ 120,6 (0,817) / 100 (0,817) / 115,9 (0,817)	800, 120
$\text{BaPd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>a), f)</sup>	B <sup>c)</sup>	$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 115,9 (0,258) / 100 (0,258)	800, 168
	C <sup>d)</sup>	$\text{BaCO}_3$ / PdO / $\text{P}_2\text{O}_5$ 161,2 (0,817) / 100 (0,817) / 115,9 (0,817)	800, 120
$\text{ZnPd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>a), f)</sup>	A <sup>b)</sup>	$\text{ZnO}$ / Pd-Pulver / $\text{H}_3\text{PO}_4$ 76,48 (0,939) / 100 (0,939) / 19,2 (1,879)	800, 72
	B <sup>c)</sup>	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ / $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 78,78 (0,258) / 100 (0,258)	800, 168
	C <sup>d)</sup>	$\text{ZnO}$ / PdO / $\text{P}_2\text{O}_5$ 66,48 (0,817) / 100 (0,817) / 115,9 (0,817)	800, 120

Fortsetzung von Tabelle 11-1.

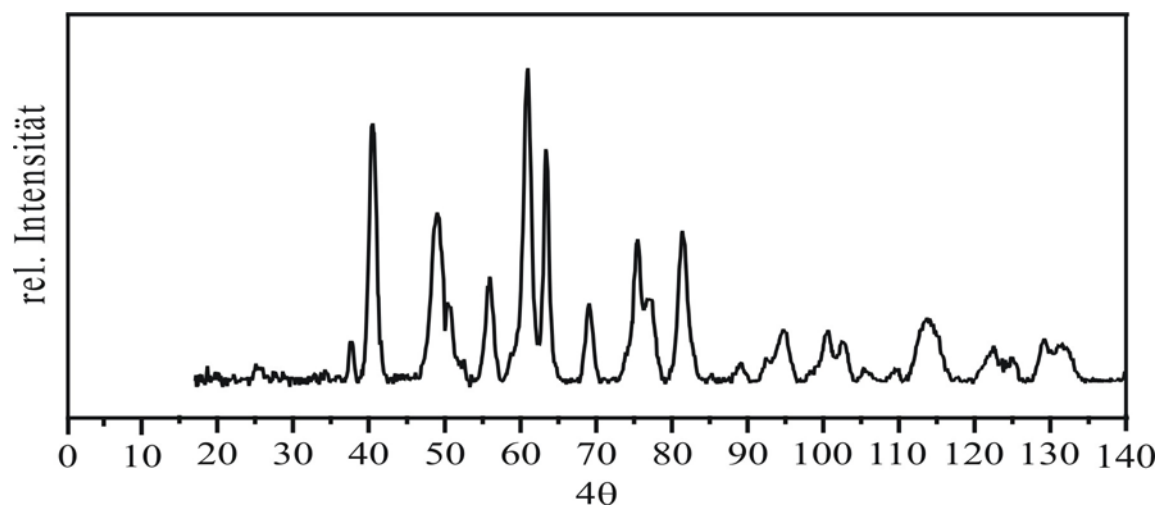
$\text{HgPd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>e)</sup>	A <sup>b)</sup>	$\text{HgO} / \text{Pd-Pulver} / \text{H}_3\text{PO}_4$ 203,5 (0,939) / 100 (0,939) / 19,2 (1,879)	500, 24
	B <sup>c)</sup>	$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 148,7 (0,258) / 100 (0,258)	500, 168
	C <sup>d)</sup>	$\text{HgO} / \text{PdO} / \text{P}_2\text{O}_5$ 176,9 (0,817) / 100 (0,817) / 115,9 (0,817)	500, 120
$\text{PbPd}^{\text{II}}\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>e), f)</sup>	A <sup>b)</sup>	$\text{PbO} / \text{Pd-Pulver} / \text{H}_3\text{PO}_4$ 166,88 (0,939) / 100 (0,939) / 19,2 (1,879)	700, 48
	B <sup>c)</sup>	$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 152,1 (0,258) / 100 (0,258)	700, 168
	C <sup>d)</sup>	$\text{PbO} / \text{PdO} / \text{P}_2\text{O}_5$ 182,3 (0,817) / 100 (0,817) / 115,9 (0,817)	750, 120

<sup>a)</sup> *IP*-Guinier-Aufnahme siehe Anhang 12.3, <sup>b)</sup> nasschemische Darstellung; Auflösen der Pulver in konz.  $\text{HNO}_3$ ; Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $c = 0,0980$  mol/l, <sup>c)</sup> Festkörperreaktion in geschlossener Kieselglasampulle; Umsetzung der Diphosphate <sup>d)</sup> Festkörperreaktion in geschlossener Kieselglasampulle; Umsetzung der Oxide bzw. Carbonate <sup>e)</sup> *IP*-Guinier-Aufnahme siehe Abschnitt 11.4, <sup>f)</sup> Diphosphate sind isotyp.

### 11.2.2 Synthese der Orthophosphate $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$ ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ )

Eine Mischung aus 0,1 g (0,939 mmol) PdO (hergestellt durch Abrauchen von  $\text{PdCl}_2$  mit konz.  $\text{HNO}_3$  bei ca.  $180^\circ\text{C}$ ) und 0,102 g HgO (0,469 mmol) wurde mit einem Überschuss an konzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1,0 ml, 85%, p. A., Fa. Merck) versetzt und in einer evakuierten Ampulle aus Borosilikatglas ( $q = 0,5$  cm<sup>2</sup>,  $l = 10,0$  cm,  $V = 5,0$  cm<sup>3</sup>) in einem *cold-seal* Autoklaven [87] unter Zugabe von Pentan als Gegendruckmittel 7 Tage bei  $400^\circ\text{C}$  ( $p \approx 100$  bar) erhitzt (Aufheizrate:  $5^\circ/\text{h}$ , Abkühlrate  $1^\circ/\text{h}$ ). Dabei wurden neben dunkelbraunen, prismatischen Kristallen von  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  (Abbildung 11-3c) mit Kantenlängen bis 0,5mm auch rosafarbene, tafelige Kristalle (bis 2,5 mm Kantenlänge) von  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  [36] erhalten. Versuche zur Darstellung von mikrokristallinem  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  durch Eindampfen einer phosphorsauren Lösung und anschließendes isothermes Tempern des erhaltenen Trockenrückstands (Presslinge,  $7d$ ,  $T_{\text{max}} = 600^\circ\text{C}$ ) lieferten nicht das angestrebte Produkt. Das so erhaltene Beugungsmuster zeigte stark verbreiterte Reflexe, welche nicht mit jenem von  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  oder dem Muster der literaturbekannten Phosphate von Quecksilber oder Palladium übereinstimmen (Abbildung 11-1). Temperaturen oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  führten zu einer Zersetzung der unbekannt Phase. Dabei entstand PdO und vermutlich  $\text{Hg}_{\text{fl}}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$  und  $\text{O}_{2,\text{g}}$ . Analoge Experimente ( $500 \leq T \leq 750^\circ\text{C}$ ,  $7d$ ), in welchen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  (Verwendung von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CdO}$ ) statt  $\text{Hg}^{2+}$  eingesetzt wurden, führten zu den Phosphaten  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Cd}$ ). Beide sind isotyp zur Quecksilberverbindung. Alternativ erfolgte die Darstellung der Orthophosphate auch über Festkörperreaktionen aus PdO,  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{CdO}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Presslinge,  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $7d$ ). Eine detaillierte Übersicht zu den

durchgeführten Experimenten bei der Darstellung von  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ) gibt Tabelle 11-2.



**Abbildung 11-1.** *IP*-Guinier-Aufnahme des nicht näher charakterisierten Produkts aus einem Experiment zur „nasschemischen“ Darstellung von  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ .

**Tabelle 11-2.** Experimentelle Bedingungen zur Darstellung polynärer Palladium(II)-orthophosphate  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ).

Zusammensetzung	Experiment	Ausgangsverbindungen Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C, Temperdauer / h
$\text{Hg}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_2$ <sup>a), b)</sup>	A <sup>c)</sup>	PdO / HgO / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100 (0,817) / 88,4 (0,408) / 1,0 (14,8)	400, 168
	B <sup>d)</sup>	Pd / HgO / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100 (0,939) / 101,8 (0,469) / 9,6 (0,939)	600, 168
$\text{CaPd}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_2$ <sup>e), f)</sup>	B <sup>d)</sup>	Pd / CaCO <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100 (0,939) / 47,0 (0,469) / 9,6 (0,939)	750, 168
	C <sup>e)</sup>	PdO / CaCO <sub>3</sub> / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 100 (0,817) / 40,9 (0,408) / 115,94 (0,817)	700, 120
$\text{CdPd}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_2$ <sup>e), f)</sup>	B <sup>d)</sup>	Pd / CdO / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100 (0,939) / 60,3 (0,469) / 9,6 (0,939)	500, 168
	C <sup>e)</sup>	PdO / CdO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 100 (0,817) / 52,4 (0,408) / 115,94 (0,817)	700, 120

<sup>a)</sup> *IP*-Guinier-Aufnahme siehe Abschnitt 11.4, <sup>b)</sup> Experimente zur Darstellung von mikrokristallinem  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  führten zu bislang nicht näher charakterisiertem Beugungsdiagramm (Abb. 11-1), <sup>c)</sup> Hydrothermalexperiment;  $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 14,8 \text{ mol/l}$ , <sup>d)</sup> nasschemische Darstellung durch Auflösen der Pulver in konz.  $\text{HNO}_3$ ; Zusatz von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $c = 0,0980 \text{ mol/l}$ , <sup>e)</sup> *IP*-Guinier-Aufnahmen siehe Anhang 12.3, <sup>f)</sup> Verbindung ist isotyp zu  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Nach der Darstellung der polynären Palladium(II)-orthophosphate  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ) wurde in weiteren Experimenten versucht, das zweiwertige Kation  $M^{\text{II}}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Pb}^{2+}$  zu ersetzen. Zur Darstellung von  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Pb}, \text{Zn}$ ) wurden neben Festkörperreaktionen ausgehend von PdO mit äquivalenten Mengen an  $M^{\text{II}}\text{O}$  ( $M = \text{Pb}, \text{Zn}$ ) und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Presslinge,  $700 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ , 7d) auch nasschemische Reaktionen durch Eindampfen einer phosphorsauren Lösung ( $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,0980 \text{ mol/l}$ ) von „Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und



$M^{II}(NO_3)_2$  ( $M = Pb, Zn$ ) und anschließend isothermem Tempern des erhaltenen Trockenrückstands (Presslinge,  $700 \leq T \leq 800^\circ C$ , 5d) durchgeführt. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von  $Sr(NO_3)_2$  und  $Ba(NO_3)_2$  erfolgten Versuche zur Darstellung von  $M^{II}Pd_2(PO_4)_2$  ( $M = Sr, Ba$ ) ausschließlich über Festkörperreaktionen (Presslinge aus PdO und  $M^{II}CO_3$  ( $M = Sr, Ba$ ) in geschlossenen Kieselglasampullen,  $T_{max} = 800^\circ C$ , 5d). Röntgenographischen Untersuchungen zufolge wurde bei allen Ansätzen statt des gewünschten Orthophosphates stets ein Gemenge aus dem Diphosphat  $M^{II}PdP_2O_7$  ( $M = Sr, Ba, Zn, Pb$ ) und PdO erhalten. Tabelle 11-3 gibt eine Übersicht zu den durchgeführten Experimenten und deren röntgenographischer Charakterisierung.

**Tabelle 11-3.** Experimentelle Bedingungen zur Darstellung polynärer Metall(II)-palladium(II)-orthophosphate und deren Charakterisierung anhand von *IP*-Guinier-Aufnahmen.

Zielverbindung	Ausgangsverbindungen / Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur / °C, Temperaturdauer / h	<i>IP</i> -Guinier- Aufnahmen
„ $SrPd^{II}_2(PO_4)_2$ “	$SrCO_3$ / PdO / $P_2O_5$ <sup>a)</sup> 60,3 (0,41) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	800, 120	$SrPdP_2O_7$ + PdO
„ $BaPd^{II}_2(PO_4)_2$ “	$BaCO_3$ / PdO / $P_2O_5$ <sup>a)</sup> 80,6 (0,41) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	800, 120	$BaPdP_2O_7$ + PdO
„ $ZnPd^{II}_2(PO_4)_2$ “	$ZnO$ / Pd / $H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 38,2 (0,47) / 100 (0,94) / 9,6 (0,94)	800, 120	$ZnPdP_2O_7$ + PdO
	$ZnO$ / PdO / $P_2O_5$ <sup>a)</sup> 33,2 (0,41) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	800, 168	$ZnPdP_2O_7$ + PdO
„ $PbPd^{II}_2(PO_4)_2$ “	$PbO$ / Pd / $H_3PO_4$ <sup>b)</sup> 104,9 (0,47) / 100 (0,94) / 9,6 (0,94)	700, 120	$PbPdP_2O_7$ + PdO
	$PbO$ / PdO / $P_2O_5$ <sup>a)</sup> 91,2 (0,41) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	700, 168	$PbPdP_2O_7$ + PdO

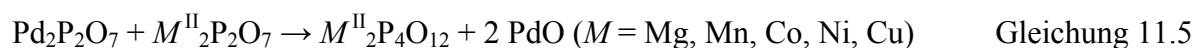
<sup>a)</sup> Festkörperreaktion in geschlossener Kieselglasampulle; Umsetzung der Oxide bzw. Carbonate <sup>b)</sup> nasschemische Synthese; Lösen der Pulver in konz.  $HNO_3$ ; Zusatz von  $H_3PO_4$  mit  $c = 0,0980$  mol/l.

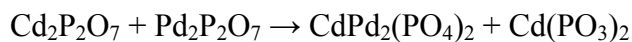
### 11.2.3 Experimente zur Darstellung weiterer Metall(II)-palladium(II)-phosphate

Nach der Synthese polynärer Palladium(II)-diphosphate  $M^{II}PdP_2O_7$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb$ ) wurden auch Experimente zur Darstellung von Diphosphaten  $M^{II}PdP_2O_7$  mit zweiwertigen Metallen  $M^{II}$  der 3d-Reihe ( $M = Mn, Co, Ni, Cu$ ) sowie  $Mg^{2+}$  und  $Cd^{2+}$  durchgeführt. Von besonderem Interesse war die Synthese von  $M^{II}PdP_2O_7$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu$ ) im Hinblick auf die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse. Dabei wurde speziell mit Kupfer(II) und Nickel(II) das Ziel verfolgt, Netzwerkstrukturen aufzubauen, die sich in Analogie zu  $Pd_2P_2O_7$  aus quadratisch-planaren  $[M^{II}O_4]$ -Einheiten ( $M = Pd, Cu, Ni$ ) und  $[P_2O_7]$ -Gruppen zusammensetzen. Experimente zur Synthese der

polynären Palladium(II)-diphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) erfolgten einerseits auf nasschemischem Weg durch Einengen einer phosphorsauren Lösung von „ $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ “ und  $M^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) bis zur Trockenen mit anschließendem Nachtempern der erhaltenen Trockenrückstände an Luft ( $600 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ , 24h). Nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen kommt es dabei zur Bildung der Diphosphate  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $M_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}$ ). Für die Zielverbindungen  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Co}$ ) wurden dunkelgrüne, mikrokristalline Feststoffe erhalten, deren Pulverdiffraktogramme keinem der bekannten Palladium- oder Magnesium- bzw. Cobaltdiphosphate zugeordnet werden können. Nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen sind die beiden unbekannteren Verbindungen „ $M\text{PdP}_2\text{O}_7$ “ ( $M = \text{Mg}, \text{Co}$ ) isotyp zueinander (Abbildung 11-2). Tempern dieser Feststoffe bei Temperaturen  $700 \leq T \leq 850^\circ\text{C}$  (5-7d) führte zur Bildung von  $M_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Co}$ ) und PdO. Sowohl isotherme Temperexperimente („ $\text{MgPdP}_2\text{O}_7$ “: Pressling,  $T_{\text{max}} = 700^\circ\text{C}$ , 168h, Zusatz von 8,0 mg  $\text{PdCl}_{2,\text{g}}$ ) wie auch Transportreaktionen („ $\text{CoPdP}_2\text{O}_7$ “: Pressling,  $700 \rightarrow 600^\circ\text{C}$ , 168h, Zusatz von 8,0 mg  $\text{PdCl}_{2,\text{s}}$ ) führten anstatt zu einer Kristallisation nur zu einem Gemenge aus  $M^{\text{II}}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Co}$ ) und PdO.

Über diese Synthesen hinaus sollten Festkörperreaktionen durch Umsetzung der Diphosphate  $M^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) und  $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Presslinge in geschlossenen Kieselglasampullen,  $700 \leq T \leq 850^\circ\text{C}$ , 7d, siehe Gleichung 11.5) wie auch der Oxide bzw. Carbonate mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Presslinge in geschlossenen Kieselglasampullen,  $700 \leq T \leq 850^\circ\text{C}$ , 5d, siehe Gleichung 11.6) zu den gewünschten Zielverbindungen führen. Mit den Diphosphaten  $M^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) reagierte  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  unter Bildung der Metall(II)-*cyclo*(tetrametaphosphate)  $M^{\text{II}}\text{P}_4\text{O}_{12}$  und PdO im Sinne einer Umphosphatierungsreaktion. Dieses Reaktionsverhalten ist offenbar Ausdruck für die begrenzte thermodynamische Stabilität von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gegen einen Zerfall in PdO und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Experimente zur Darstellung von „ $\text{CdPdP}_2\text{O}_7$ “ führten stets zur Bildung von  $\text{CdPd}_2(\text{PO}_4)_2$  neben einer Schmelze von  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  (Gleichung 11.7). Nasschemische Reaktionen bzw. Festkörperreaktionen, bei denen ein Überschuss an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw.  $\text{P}_2\text{O}_{5,\text{s}}$  verwendet wurde, führten zu einem Gemenge aus Tetrametaphosphat und Palladium(II)-disphosphat. Details zur Durchführung der Experimente und der röntgenographischen Charakterisierung der erhaltenen mikrokristallinen Pulver sind in Tabelle 11-4 aufgelistet.



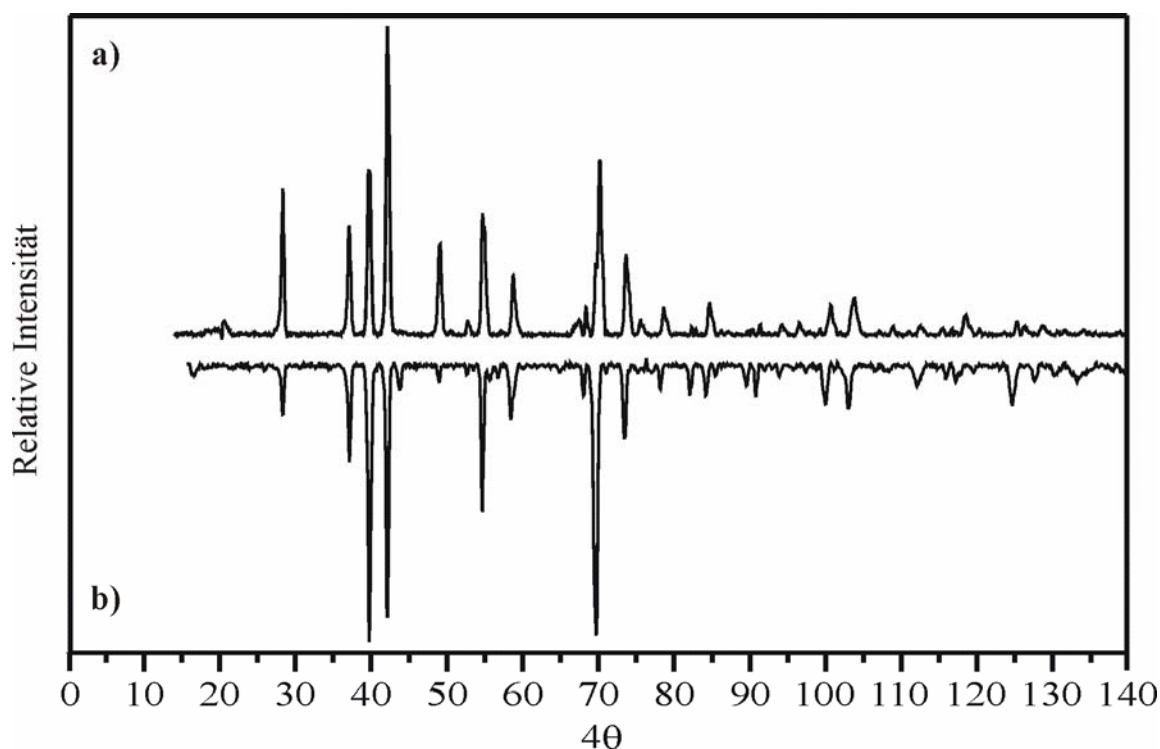


Gleichung 11.7

**Tabelle 11-4.** Experimente zur Darstellung polynärer Metall(II)-palladium(II)-diphosphate  $M^{II}PdP_2O_7$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu$ ).

Zielverbindung	Experiment	Ausgangsverbindungen / Einwaagen / mg, ml (mmol)	Temperatur /°C, Temperdauer / h	IP-Guinier- Aufnahmen
„MgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	A <sup>a)</sup>	MgCO <sub>3</sub> / Pd / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> 79,2 (0,94) / 100 (0,94) / 19,2 (1,88)	650, 24	bislang nicht charakterisiert <sup>b)</sup>
	B <sup>c)</sup>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 57,5 (0,258) / 100 (0,258)	850, 168	Mg <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
	C <sup>d)</sup>	MgCO <sub>3</sub> / PdO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>e)</sup> 68,9 (0,82) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	850, 120	Mg <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
„CoPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	A <sup>a)</sup>	Co / Pd / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> 55,4 (0,94) / 100 (0,94) / 19,2 (1,88)	600, 24	bislang nicht charakterisiert <sup>b)</sup>
	B <sup>c)</sup>	Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 75,4 (0,258) / 100 (0,258)	700, 168	Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
	C <sup>d)</sup>	CoO / PdO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>e)</sup> 61,2 (0,82) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	700, 120	Co <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
„MnPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	A <sup>a)</sup>	MnO / Pd / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> 66,7 (0,94) / 100 (0,94) / 19,2 (1,88)	700, 24	Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>c)</sup>	Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 73,3 (0,258) / 100 (0,258)	700, 168	Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
	C <sup>d)</sup>	MnO / PdO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>e)</sup> 57,9 (0,82) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	700, 120	Mn <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
„NiPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	A <sup>a)</sup>	Ni / Pd / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> 55,2 (0,94) / 100 (0,94) / 19,2 (1,88)	700, 24	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>c)</sup>	Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 75,3 (0,258) / 100 (0,258)	700, 168	Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
	C <sup>d)</sup>	NiO / PdO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>e)</sup> 61,0 (0,82) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	700, 120	Ni <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
„CuPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	A <sup>a)</sup>	Cu / Pd / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> 59,7 (0,94) / 100 (0,94) / 19,2 (1,88)	700, 24	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>c)</sup>	Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 77,8 (0,258) / 100 (0,258)	700, 168	Cu <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
	C <sup>d)</sup>	CuO / PdO / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>e)</sup> 65,0 (0,82) / 100 (0,82) / 116 (0,82)	700, 120	Cu <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> + PdO
„CdPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> “	A <sup>a)</sup>	CdO / Pd / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>e)</sup> (0,94) / 100 (0,94) / 19,2 (1,88)	700, 24	Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	B <sup>c)</sup>	Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,258 / 100 (0,258)	700, 168	CdPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + Cd(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

<sup>a)</sup> nasschemische Synthese; Lösen der Pulver in konz. HNO<sub>3</sub>; Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit  $c = 0,0980$  mol/l, <sup>b)</sup> IP-Guinier-Aufnahme siehe Abbildung 11-2, <sup>c)</sup> Festkörperreaktion in geschlossener Kieselglasampulle; Umsetzung der Diphosphate, <sup>d)</sup> Festkörperreaktion in geschlossener Kieselglasampulle; Umsetzung der Oxide; <sup>e)</sup> Überschuss an H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. P<sub>2</sub>O<sub>5,s</sub> führte zur Bildung von Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> neben  $M^{II}_2P_4O_{12}$ .



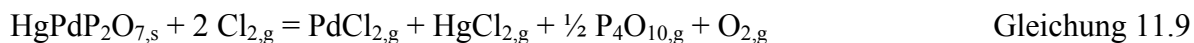
**Abbildung 11-2.** *IP*-Guinier-Aufnahmen ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ) der nicht näher charakterisierten, dunkelgrünen, mikrokristallinen Festkörper aus nasschemischen Experimenten zur Darstellung von „ $\text{MgPdP}_2\text{O}_7$ “ (a) und „ $\text{CoPdP}_2\text{O}_7$ “ (b).

### 11.3 Kristallisation der Diphosphate $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ ( $M = \text{Hg}, \text{Pb}$ ) und $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

$\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  wurden über chemischen Gasphasentransport kristallisiert. Experimente in evakuierten Kieselglasampullen haben gezeigt, dass der chemische Transport offenbar aufgrund endothermer Reaktion ( $600 \rightarrow 500^\circ\text{C}$ , Zusatz von 10,0 mg Palladium(II)-chlorid) mit Transportraten  $TR \sim 1,5$  mg/h für  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und ( $800 \rightarrow 700^\circ\text{C}$ , Zusatz von 10,0 mg  $\text{PdCl}_2$ )  $TR \sim 2,5$  mg/h für  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  erfolgt. Dabei liefert die thermische Zersetzung von  $\text{PdCl}_2$  (Gleichung 11.8) das eigentliche Transportmittel (TM) Chlor.

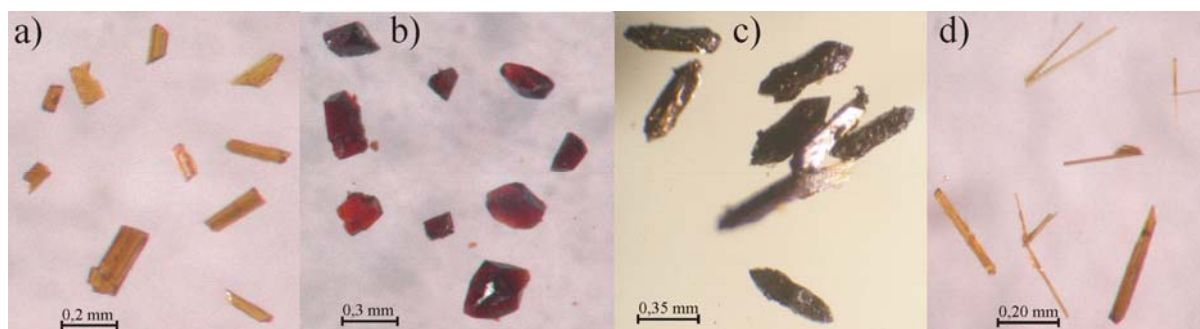


Der auf diese Weise erzeugte Partialdruck von  $\text{Cl}_{2,\text{g}}$  ist ausreichend hoch, um gemäß der Transportreaktionen (Gleichung 11.9 und 11.10) transportwirksame Drücke an  $\text{PdCl}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{HgCl}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{PbCl}_{2,\text{g}}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10,\text{g}}$  und  $\text{O}_{2,\text{g}}$  einzustellen.



Die Quellenbodenkörper bestanden nach Beendigung der Experimente aus nicht transportiertem  $HgPdP_2O_7$  bzw.  $PbPdP_2O_7$ . Diese waren, offenbar unter dem Einfluss des Transportmittels, deutlich besser kristallisiert als die Edukte. Die Verwendung größerer Mengen an Chlor (z. B.  $p_{298}^0(Cl_2) = 1 \text{ atm}$ ) als TM führte in den Transportexperimenten zur Aufzehrung des Phosphatbodenkörpers und der Bildung von  $PdCl_{2,s}$ . Für  $HgPdP_2O_7$  und  $PbPdP_2O_7$  wurden gelbe bzw. rotbraune, tafelige Kristalle mit Kantenlängen bis zu 0,25mm erhalten (Abbildung 11-3a und 11-3b).

Beim chemischen Transport von  $Pb^{II}PdP_2O_7$  kam es zusätzlich zur Kristallisation eines polynären Palladium(II)-silico-diphosphats der Zusammensetzung  $Pb^{II}PdSi(P_2O_7)_2$  (Abbildung 11-3d). Offensichtlich reicht der bei  $800^\circ\text{C}$  aus der thermischen Zersetzung von  $PdCl_{2,s}$  resultierende Chlordruck aus, um eine geringe Menge  $SiO_2$  aus der Ampullenwand als  $SiCl_4$  in die Gasphase zu überführen. Eine Kristallisation des Silicophosphats bei Temperaturen unterhalb von  $800^\circ\text{C}$  wurde ebenso wenig beobachtet wie ein reversibler Transport der Verbindung. Experimente zur einphasigen Darstellung von  $Pb^{II}PdSi(P_2O_7)_2$  schlugen fehl.



**Abbildung 11-3.** Aus chemischen Transportexperimenten erhaltene Kristalle von  $Hg^{II}PdP_2O_7$  (a),  $Pb^{II}PdP_2O_7$  (b) und  $Pb^{II}PdSi(P_2O_7)_2$  (d). Kristalle von  $HgPd_2(PO_4)_2$  (c) waren über Solvothermalsynthesen zugänglich.

Die prozentualen Atomverhältnisse für die in den polynären Palladium(II)-phosphaten  $HgPdP_2O_7$ ,  $HgPd_2(PO_4)_2$ ,  $PbPdP_2O_7$  und  $PbPdSi(P_2O_7)_2$  enthaltenen Nichtsauerstoff-Atome wurden über energiedispersive Mikroanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen sind in Tabelle 11-5 zusammengestellt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stehen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Zusammensetzungen.

**Tabelle 11-5.** EDX-Untersuchungen an Kristallen von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ .

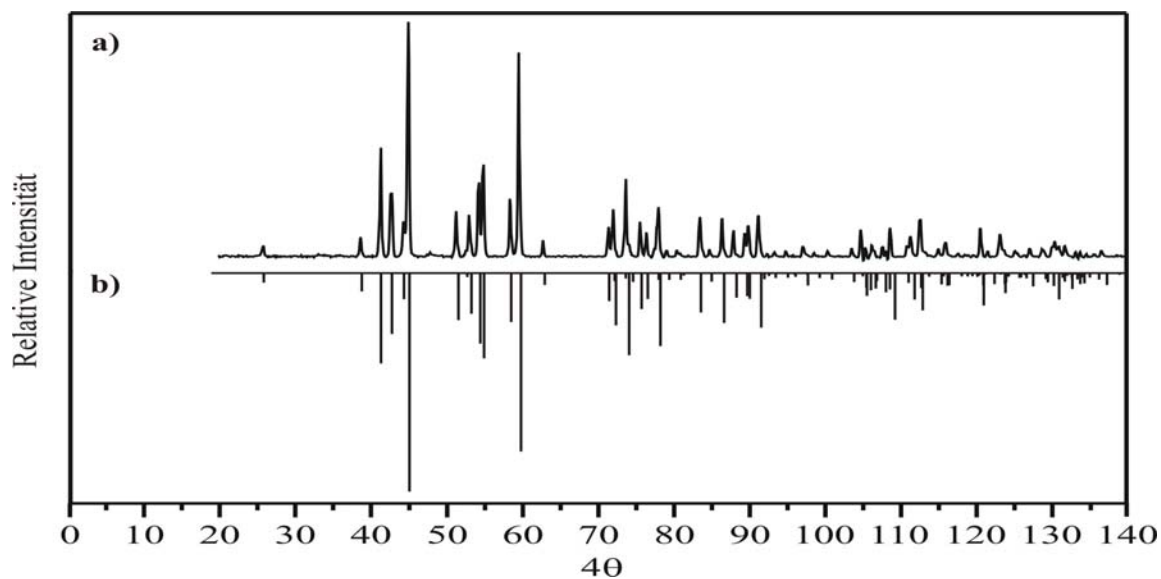
Probe	Metall(II) / at. %	Pd / at. %	P / at. %	Si / at. %
<b>HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Kristall 1	7,86	11,83	21,54	-
Kristall 2	8,14	10,21	22,02	-
Kristall 3	8,73	7,69	23,41	-
Mittelwert	8,24	9,91	22,32	-
Theorie	9,09	9,09	18,18	-
<b>HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>				
Kristall 1	6,98	12,38	15,13	-
Kristall 2	5,12	13,74	19,87	-
Kristall 3	8,78	16,09	20,44	-
Mittelwert	6,96	14,07	18,48	-
Theorie	7,69	15,38	15,38	-
<b>PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
Kristall 1	6,73	7,80	15,14	-
Kristall 2	7,21	7,45	16,89	-
Kristall 3	10,37	11,12	19,13	-
Mittelwert	8,10	8,79	17,05	-
Theorie	9,09	9,09	18,18	-
<b>PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub></b>				
Kristall 1	6,51	5,12	17,89	5,89
Kristall 2	7,01	5,89	24,56	6,02
Kristall 3	7,33	6,54	25,73	6,75
Mittelwert	6,94	5,85	22,73	6,22
Theorie	4,76	4,76	19,05	4,76

## 11.4 Röntgenographische Untersuchungen

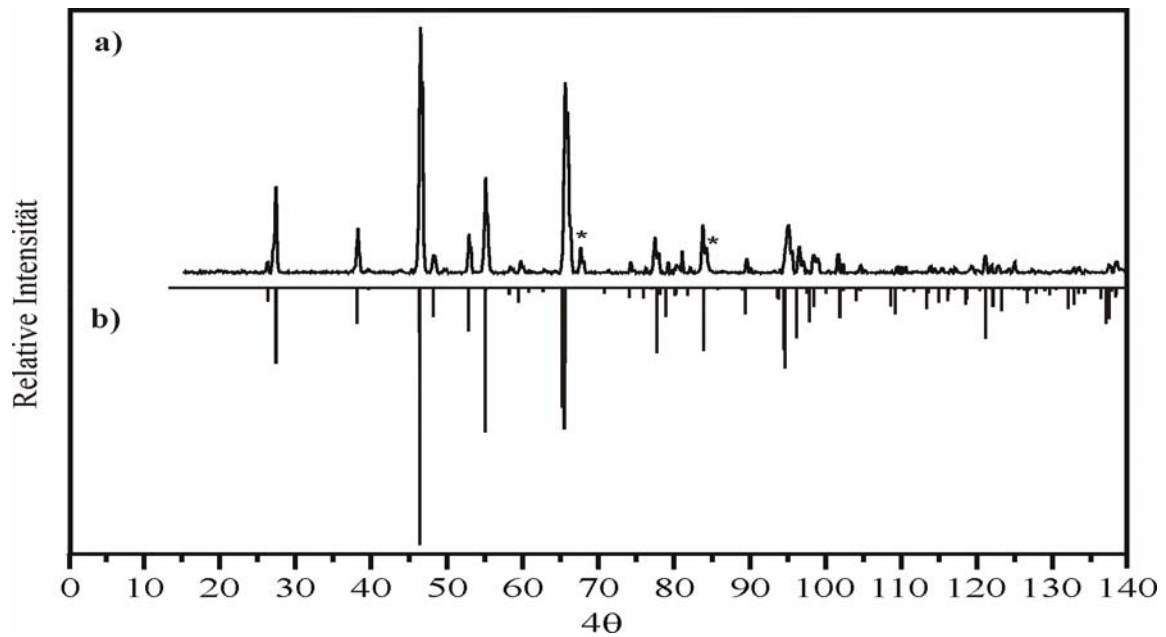
### 11.4.1 Untersuchungen an mikrokristallinen Pulvern

Nach der Strukturverfeinerung von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ , und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  (s. Abschnitt 11.4.2) wurden die auf Basis von Einkristallstrukturdaten (Tab. 11-10 bis 11-14) simulierten Beugungsdiagramme (Progr. SOS [98]) mit den angefertigten *IP*-Guinier-Aufnahmen der mikrokristallinen Pulver von  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  und  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) verglichen (s. Tab. 11-1 und 11-2). Dabei konnte Isotypie von  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  zu  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) wie auch von  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  zu  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Cd}$ ) festgestellt werden. Zu  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  existiert bislang kein isotypes polynäres Palladium(II)-disphosphat. Die Indizierung der Reflexe von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  erfolgte aus *IP*-Guinier-Aufnahmen (siehe Abbildung 10-4a bis 11-6a) unter Zusatz von  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Die Beugungsdiagramme der zu  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  isotypen Verbindungen  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$

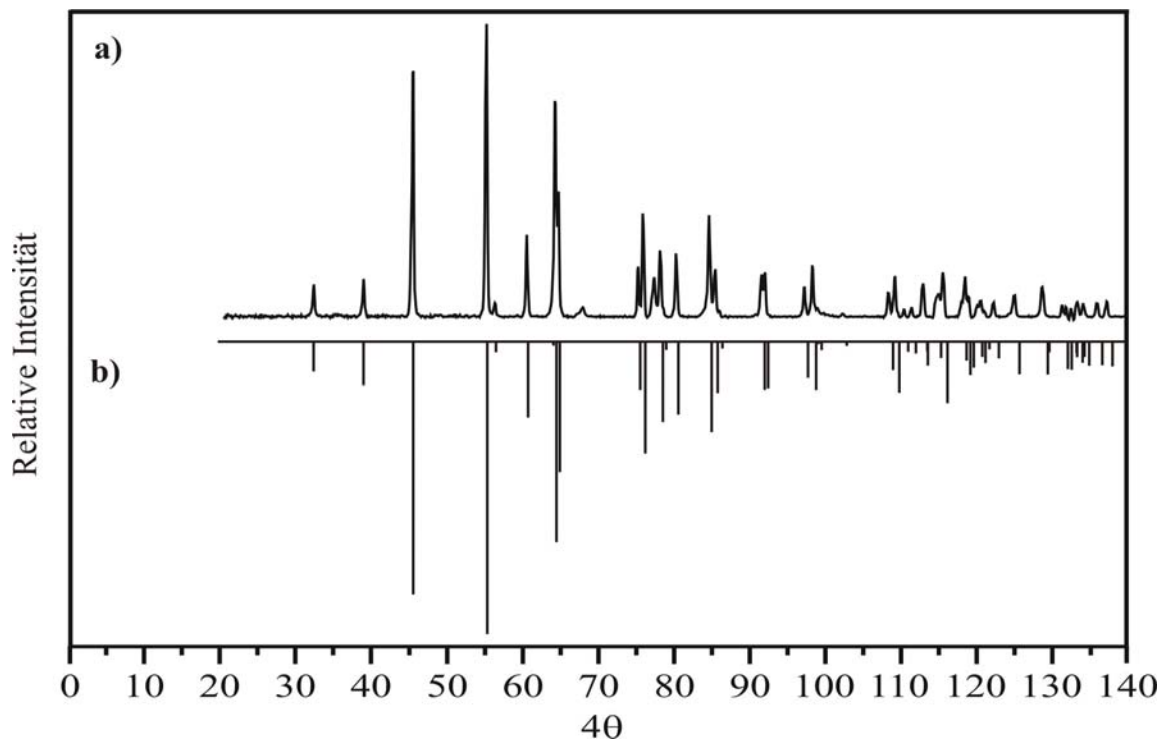
( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) bzw.  $M^{\text{II}}\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Cd}$ ) finden sich in Anhang B (Kap. 13.2). Details zur Vorgehensweise bei der Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurden in Abschnitt 6.3 erläutert. Eine Übersicht der aus den Indizierungen (Tab. 11-6 bis 11-8 und Tab. B4-B9, Anhang B) erhaltenen Gitterparameter von  $\text{MPdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) und  $\text{MPd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ) gibt Tabelle 11-9. Abbildungen 11-4 bis 11-6 sowie Abbildungen B4-B9 (Anhang B) zeigen die gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und simulierten Beugungsdiagrammen.



**Abbildung 11-4.** Guinier-Aufnahme von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 11-6 (b) ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 11-5.** Guinier-Aufnahme von  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 11-7 (b). Markierte Reflexe stammen von PdO (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung 11-6.** Guinier-Aufnahme von  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 11-8 (b) (Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Tabelle 11-6.** HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. 11-4) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{calc}</math></b>	<b><math>4\theta_{obs}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{calc}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{obs}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{calc}</math> / Å</b>
1	1	0	38,502	38,452	0,07	84	86	4,6126
0	0	2	41,066	41,031	0,05	411	463	4,3254
1	1	-1	42,519	42,527	0,01	277	273	4,1750
2	0	-2	44,130	44,092	0,06	120	150	4,0284
1	1	1	44,828	44,815	0,02	1000	1000	3,9643
2	0	2	52,523	52,512	0,02	18	25	3,3913
3	1	-1	54,243	54,198	0,09	321	316	3,2877
1	1	-2	54,743	54,760	0,03	389	392	3,2546
1	1	2	58,368	58,372	0,01	222	246	3,0572
3	1	-2	62,781	62,746	0,08	54	71	2,8488
1	1	3	75,648	75,697	0,13	162	148	2,3750
3	1	-3	76,473	76,500	0,07	118	105	2,3510
2	2	0	78,149	78,155	0,02	332	211	2,3031
2	2	-2	86,598	86,649	0,15	226	166	2,0866
3	1	3	88,218	88,173	0,14	113	112	2,0523
4	0	-4	90,012	89,998	0,04	118	135	2,0128
3	1	-4	93,446	93,438	0,03	22	21	1,9426
1	1	4	95,096	95,092	0,01	21	21	1,9108
4	2	-2	96,070	96,035	0,11	17	9	1,8931
7	1	-2	100,920	100,907	0,04	30	25	1,8072
3	1	4	106,889	106,902	0,05	37	48	1,7128
6	2	-1	108,347	108,336	0,04	6	27	1,6918
0	2	4	113,690	113,688	0,01	2	9	1,6183
4	2	-4	118,930	118,940	0,04	15	9	1,5530
7	1	-4	120,200	121,024	0,00	17	26	1,5287
10	0	-2	133,602	133,620	0,07	10	21	1,3991

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Alle Reflexe im untersuchten Winkelbereich mit  $I_{calc} > 5$  wurden beobachtet.

**Tabelle 11-7.** PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. 11-5) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{\text{obs}}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{\text{calc}}</math> / Å</b>
1	0	1	27,281	27,479	0,20	293	355	6,4861
2	1	0	39,520	39,613	0,14	8	12	4,4787
2	1	1	46,315	46,388	0,13	1000	1000	3,8316
0	0	2	48,085	48,060	0,05	113	109	3,7002
4	0	0	52,789	52,752	0,07	167	142	3,3761
2	0	2	54,958	54,892	0,13	559	381	3,2469
0	2	0	59,380	59,425	0,10	57	42	3,0042
2	2	0	65,157	65,197	0,10	464	737	2,7445
1	2	1	65,612	65,615	0,01	290	311	2,7275
3	2	1	75,930	75,943	0,04	41	24	2,3676
0	2	2	77,119	77,170	0,14	251	183	2,3313
2	2	2	81,792	81,774	0,05	32	22	2,2052
2	1	3	83,525	83,473	0,15	200	250	2,1623
6	0	1	83,895	83,843	0,15	16	140	2,1532
5	2	1	93,664	93,635	0,09	39	29	1,9388
0	3	1	93,855	93,835	0,06	45	34	1,9349
4	2	2	94,670	94,658	0,04	311	272	1,9190
4	1	3	96,216	96,193	0,08	193	116	1,8902
0	0	4	98,468	98,481	0,04	75	81	1,8489
6	2	0	101,285	101,294	0,03	117	79	1,8008
2	0	4	102,355	102,350	0,02	11	24	1,7835
6	0	3	110,466	110,451	0,05	12	27	1,6618
4	0	4	113,441	113,476	0,12	83	45	1,6211
6	1	3	114,984	115,019	0,13	57	22	1,6012
8	1	1	116,191	116,210	0,07	52	32	1,5862
0	3	3	118,751	118,734	0,06	46	25	1,5554
6	3	1	126,722	127,128	0,00	60	37	1,4624

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (6 3 1) mit  $I_{\text{calc}} = 59$ .

**Tabelle 11-8.**  $HgPd_2(PO_4)_2$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. 11-6) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta$	$I_{calc}^{a)}$	$I_{obs}^{a), b)}$	$d_{calc} / \text{\AA}$
0	2	2	38,463	38,542	0,11	148	129	4,6019
1	1	3	45,055	45,071	0,03	865	837	3,9420
1	3	1	54,818	54,900	0,16	1000	1000	3,2465
2	0	2	55,990	55,995	0,01	37	49	3,1842
2	2	0	60,232	60,249	0,04	258	279	2,9640
1	1	5	64,002	64,005	0,01	685	737	2,7942
2	2	2	64,421	64,424	0,01	445	426	2,7766
0	2	6	75,089	75,060	0,08	164	171	2,3944
2	2	4	75,750	75,738	0,03	382	352	2,3738
0	4	4	78,067	78,061	0,02	273	227	2,3058
1	3	5	78,525	78,480	0,12	29	29	2,2939
3	1	1	80,128	80,126	0,01	248	216	2,2487
1	5	1	84,506	84,524	0,05	308	345	2,1366
2	4	2	85,314	85,322	0,03	175	165	2,1176
0	0	8	91,568	91,568	0,00	164	144	1,9801
2	2	6	91,981	91,958	0,07	159	153	1,9722
0	6	2	99,057	99,054	0,01	29	32	1,8389
1	5	5	102,387	102,349	0,13	15	11	1,7835
2	6	0	110,516	110,508	0,03	35	26	1,6611
2	2	8	111,559	111,527	0,12	41	35	1,6471
3	1	7	114,857	114,824	0,12	56	79	1,6036
4	0	4	115,726	115,753	0,10	209	155	1,5919
1	5	7	118,245	118,252	0,03	65	139	1,5612
3	5	3	119,184	119,181	0,01	89	79	1,5501
0	6	6	120,297	120,280	0,06	52	38	1,5373
2	6	4	120,762	120,740	0,08	74	55	1,5320
1	7	3	122,498	122,519	0,08	57	47	1,5118
4	4	0	125,220	125,188	0,13	112	75	1,4828
0	8	0	131,622	131,627	0,02	94	44	1,4178
4	2	6	132,783	132,807	0,10	39	30	1,4066
1	1	11	133,582	133,567	0,06	72	51	1,3995
3	1	9	134,460	134,457	0,01	83	47	1,3914

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (2 0 10) mit  $I_{calc} = 36$ .

**Tabelle 11-9.** Übersicht zur Bestimmung der Gitterparameter von Diphosphaten  $\text{MPdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Hg}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) und Orthophosphaten  $\text{MPd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Hg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ ). *RG*: Raumgruppe,  $n_{\text{beob}}$ : Anzahl der verwendeten Reflexe.

Phosphat	RG	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$ $\beta / ^\circ$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$n_{\text{beob}}$	Winkelbereich / °
HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>C2/c</i>	14,117(2)	4,884(1) 100,90(1)	8,802(1)	595,9(1)	26	$19,23 \leq 2\theta \leq 66,81$
ZnPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pnma</i>	13,529(2)	6,002(1)	7,407(1)	601,2(1)	32	$13,11 \leq 2\theta \leq 58,56$
PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pnma</i>	13,495(2)	6,012(1)	7,396(1)	600,1(1)	26	$13,74 \leq 2\theta \leq 63,57$
K <sub>2x</sub> Pb <sub>1-x</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pnma</i>	13,851(2)	6,0963(9)	7,5501(9)	637,5(1)	36	$12,84 \leq 2\theta \leq 63,41$
CaPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pnma</i>	12,972(1)	5,8669(4)	7,2545(6)	552,11(8)	27	$13,99 \leq 2\theta \leq 71,03$
SrPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pnma</i>	13,453(2)	5,950(1)	7,431(1)	594,9(1)	27	$13,13 \leq 2\theta \leq 54,96$
BaPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>Pnma</i>	13,884(1)	6,1232(9)	7,569(1)	643,5(1)	31	$12,87 \leq 2\theta \leq 67,29$
CdPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Fddd</i>	6,9211(5)	11,420(1)	15,639(1)	1234,2(2)	22	$15,95 \leq 2\theta \leq 71,86$
HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Fddd</i>	6,954(1)	11,344(2)	15,845(2)	1249,8(2)	32	$19,27 \leq 2\theta \leq 67,23$
CaPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<i>Fddd</i>	6,9090(7)	11,684(1)	15,599(2)	1259,3(2)	25	$15,94 \leq 2\theta \leq 74,07$

### 11.4.2 Kristallstrukturanalysen

Zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> wurden unter dem Polarisationsmikroskop Kristalle bzw. Kristallfragmente mit gut ausgebildeten Flächen ausgewählt, die weder Verwachsungen noch Hinweise auf eine Verzwilligung zeigten. Die Kristalle wurden auf einem Glasfaden befestigt und an einem Einkristall-Röntgendiffraktometer [ $\kappa$ -CCD, Fa. Enraf-Nonius (HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), bzw. IPDS-2T, Fa. STOE (HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>)] gemessen. Die Messung erfolgte für HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) [PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] {PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>} im Winkelbereich  $2,92 \leq \theta \leq 34,93^\circ$  mit 1284 gemessenen Reflexen, wovon 1105 Reflexe symmetrieunabhängig waren ( $4,42 \leq \theta \leq 37,05^\circ$ , 794 bzw. 522 Reflexe) [ $3,03 \leq \theta \leq 36,58^\circ$ , 1551 bzw. 1136 Reflexe] ( $2,37 \leq \theta \leq 34,99^\circ$ , 2219 bzw. 1598 Reflexe). Während für HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> nach der Datenreduktion eine empirische Absorptionskorrektur über Multiscans [116] erfolgte, wurde an den Datensätzen von PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm X-SHAPE [118] vorgenommen. Bei allen vier Phosphaten erfolgte die Strukturlösung mit dem Programm SHELXS-97 [104] im Programmpaket WinGX [106]. Über *Direkte Methoden* [112] konnten Startpunktlagen für die Schweratome ermittelt werden. Die Strukturverfeinerung an PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in den zentrosymmetrischen Raumgruppen *Pnma* bzw. *Fddd* verlief ohne Besonderheiten. Für die beiden Verbindungen wurden nach Lokalisierung der Sauerstoffatome aus sukzessiven  $\Delta$ -Fourier-Synthesen die Strukturen schließlich unter Berücksichtigung anisotroper Auslenkungsparameter mit

SHELXL-97 [105] verfeinert. Die nach den letzten Verfeinerungszyklen erhaltenen Auslenkungsparameter zeigten keinerlei Anomalien. Für  $PbPdP_2O_7$  und  $HgPd_2(PO_4)_2$  wurden Restwerte  $R_I = 0,030$  bzw.  $R_I = 0,033$  erreicht.

Aus den Auslöschungsbedingungen und den Intensitätsverteilungen wurden für  $HgPdP_2O_7$  und  $PbPdSi(P_2O_7)_2$  zunächst die nichtzentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppen  $Cc$  bzw.  $P2_1$  angenommen, für die jedoch schlechte Restwerte sowie physikalisch nicht sinnvolle Auslenkungsparameter (*non positive definite*) erhalten wurden. Die Suche nach einer höheren Symmetrie mit den Programmen KPLLOT [354] und PLATON [355] lieferte schließlich die zentrosymmetrischen Raumgruppen  $C2/c$  für  $HgPdP_2O_7$  und  $P2_1/m$  für  $PbPdSi(P_2O_7)_2$ . Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen einer Spiegelebene in  $PbPdSi(P_2O_7)_2$  lieferte in der niedersymmetrischen Raumgruppe  $P2_1$  der batch scale factor  $BASF = 0,500$ . Die Auslenkungsparameter der nach der Zelltransformation anisotrop verfeinerten Sauerstoffatome nahmen physikalisch sinnvolle Werte an und zeigten keine Anomalien. Für  $HgPdP_2O_7$  wurde eine vergleichsweise hohe Restelektronendichte  $\rho = 4,74 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  mit einem Abstand von  $0,7\text{\AA}$  von einem Quecksilberatom beobachtet. Die Strukturverfeinerung endete für  $HgPdP_2O_7$  und  $PbPdSi(P_2O_7)_2$  bei  $R_I = 0,036$  bzw.  $R_I = 0,029$ . Einzelheiten zu den Messungen, Strukturbestimmungen und Verfeinerungen sind in den Tabellen 11-10 und 11-11 zusammengefasst. In den Tabellen 11-12 bis 11-17 sind Lageparameter und ausgewählte interatomare Abstände aufgelistet.

**Tabelle 11-10.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Zusammensetzung	$\text{HgPdP}_2\text{O}_7$	$\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)	$Fddd$ (Nr. 70)
Gitterparameter / Å (aus <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen)	$a = 14,117(2)$ $b = 4,8840(8)$ $c = 8,802(1)$ $\beta = 100,90(1)^\circ$	$a = 6,9558(8)$ $b = 11,3428(9)$ $c = 15,841(1)$
Zahl der Formeleinheiten, <i>Z</i>	4	8
Absorptionskoeffizient / $\text{mm}^{-1}$	29,09	30,72
Molmasse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	480,93	603,33
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	595,9(1)	1249,8(2)
Dichte <sub>röntg.</sub> / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5,328	6,412
Farbe	gelb	braun
Kristallform und Kristallgröße / $\text{mm}^3$	Bruchstück, tafelig 0,1·0,05·0,15	Prisma 0,1·0,1·0,2
F(000)	848	2128
Temperatur / K	293(2)	293(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator, $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ : $\kappa$ -CCD (Fa. Enraf-Nonius), $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ : IPDS-2T (Fa. STOE)		
Winkelbereich / °	$2,92 \leq \theta \leq 34,93$	$4,42 \leq \theta \leq 37,05$
Absorptionskorrektur	Multiscans [116]	Numerisch [117]
Gemessene Reflexe	3480	2139
Unabhängige Reflexe	1284, 1105 mit $ F_o  > 4\sigma(F_o)$	794, 522 mit $ F_o  > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-12 \leq h \leq 22$ $-6 \leq k \leq 7$ $-14 \leq l \leq 14$	$-11 \leq h \leq 8$ $-15 \leq k \leq 19$ $-26 \leq l \leq 15$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]	
Parameter	55	34
Gütefaktoren	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,060$ $R_I^{\text{b)}} = 0,036$ $wR_2^{\text{b)}} = 0,087$	$R_{\text{int}}^{\text{a)}} = 0,076$ $R_I^{\text{b)}} = 0,033$ $wR_2^{\text{b)}} = 0,066$
Goodness of fit <sup>b)</sup>	0,972	0,885
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	$A = 0,0441$ $B = 0,0000$	$A = 0,0278$ $B = 0,0000$
Restelektronendichte	max. + 4,74 (0,74Å von Hg) min. - 3,12 (0,66Å von Hg)	max. + 2,16 (0,89Å von O2) min. - 2,81 (0,72 Å von Hg)

<sup>a)</sup> Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, <sup>b)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 4.5.1.

**Tabelle 11-11.** Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von  $PbPdP_2O_7$  und  $PbPdSi(P_2O_7)_2$ .

Zusammensetzung	$PbPdP_2O_7$	$PbPdSi(P_2O_7)_2$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterparameter / Å	$a = 13,495(2)$ $b = 6,012(1)$ $c = 7,396(1)$ ( <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen)	$a = 4,593(1)$ $b = 17,169(2)$ $c = 6,435(1)$ $\beta = 101,71(1)^\circ$ (Einkristalldaten)
Zahl der Formeleinheiten, $Z$	4	2
Absorptionskoeffizient / $mm^{-1}$	32,03	19,584
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	487,53	689,56
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	600,1(1)	496,9(1)
Dichte <sub>röntg.</sub> / $g \cdot cm^{-3}$	5,480	4,608
Farbe	rotbraun	gelb
Kristallform und Kristallgröße / $mm^3$	Prisma 0,2·0,2·0,18	Nadel 0,15·0,025·0,025
F(000)	856	628
Temperatur / K	293(2)	293(2)
Mo-K $\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator, IPDS-2T (Fa. STOE).		
Winkelbereich / °	$3,03 \leq \theta \leq 36,58$	$2,37 \leq \theta \leq 34,99$
Absorptionskorrektur	Multiscans [116]	Multiscans [116]
Gemessene Reflexe	8008	8198
Unabhängige Reflexe	1551, 1136 mit $ F_o  > 4\sigma(F_o)$	2219, 1598 mit $ F_o  > 4\sigma(F_o)$
Messbereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-9 \leq k \leq 6$ $-12 \leq l \leq 9$	$-7 \leq h \leq 7$ $-26 \leq k \leq 27$ $-10 \leq l \leq 8$
Benutzte Programme	SHELXS-97 [104], SHELXL-97 [105], WinGX [106]	
Parameter	62	101
Gütefaktoren	$R_{int}^a = 0,076$ $R_I^b = 0,030$ $wR_2^b = 0,066$	$R_{int}^a = 0,052$ $R_I^b = 0,029$ $wR_2^b = 0,041$
Goodness of fit <sup>b)</sup>	0,921	0,832
Wichtungsschema <sup>b)</sup>	A = 0,0276 B = 0,0000	A = 0,0113 B = 0,0000
Restelektronendichte	max. + 2,04 (1,05 Å von Pb) min. - 3,01 (0,69 Å von Pb)	max. + 2,12 (0,55 Å von Pd) min. - 1,60 (1,30 Å von Pb)

<sup>a)</sup> Definition siehe Abschnitt 4.1.3.5, <sup>b)</sup> Definitionen siehe Abschnitt 4.5.1.

**Tabelle 11-12.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $HgPdP_2O_7$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Hg	4d	¼	¾	0	0,0208(1)
Pd	4a	½	½	0	0,0151(1)
P	8f	0,3985(1)	0,1323(3)	0,2257(1)	0,0148(2)
O1	8f	0,3935(3)	0,322(1)	0,0874(5)	0,023(1)
O2	4e	½	-0,025(1)	¼	0,017(1)
O3	8f	0,1792(2)	0,584(1)	-0,2041(5)	0,020(1)
O4	8f	0,1043(3)	0,7725(8)	0,1214(6)	0,022(1)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

**Tabelle 11-13.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $HgPd_2(PO_4)_2$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Hg	8b	¾	¾	¾	0,0074(1)
Pd	16c	0	¼	¼	0,0048(1)
P	16g	¾	¾	0,1697(1)	0,0054(3)
O1	32h	0,5529(6)	0,3733(5)	0,2263(3)	0,0092(7)
O2	32h	0,3729(7)	0,4873(3)	0,1138(3)	0,0079(8)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

**Tabelle 11-14.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $PbPdP_2O_7$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Pb	4c	0,24200(2)	¼	0,25843(3)	0,0208(1)
Pd	4a	0	0	0	0,0158(1)
P1	4c	0,1223(1)	¼	-0,2852(2)	0,0175(3)
P2	4c	0,0881(1)	-¼	0,3240(2)	0,0172(3)
O1	4c	0,1611(3)	-¼	0,4735(7)	0,028(1)
O2	4c	0,0238(3)	¼	-0,4052(6)	0,020(1)
O3	8d	0,0943(2)	-0,0360(6)	0,2082(5)	0,022(1)
O4	4c	0,2099(3)	¼	0,5919(6)	0,027(1)
O5	8d	0,1189(2)	0,0387(6)	-0,1649(4)	0,021(1)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

**Tabelle 11-15.** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für  $PbPdSi(P_2O_7)_2$ .

Atom	Position	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$ a)
Pb	2e	0,8991(1)	¼	0,1392(1)	0,0133(1)
Pd	2e	0,3806(1)	¼	0,6421(1)	0,0054(1)
Si	2a	0	0	0	0,0037(2)
P1	4f	0,8832(2)	0,1227(1)	0,6470(1)	0,0062(1)
P2	4f	0,5676(1)	0,0864(1)	0,2228(1)	0,0056(1)
O1	4f	0,6775(5)	0,0708(1)	0,4729(49)	0,0101(5)
O2	4f	0,0705(5)	0,0673(1)	0,8046(4)	0,0080(5)
O3	4f	0,0737(5)	0,1701(1)	0,5235(4)	0,0107(5)
O4	4f	0,6899(5)	0,1715(1)	0,7636(4)	0,0108(5)
O5	4f	0,8411(4)	0,0752(1)	0,1256(4)	0,0079(5)
O6	4f	0,3448(4)	0,0219(1)	0,1594(4)	0,0072(5)
O7	4f	0,4644(5)	0,1692(1)	0,1876(4)	0,0115(5)

$$^a) U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

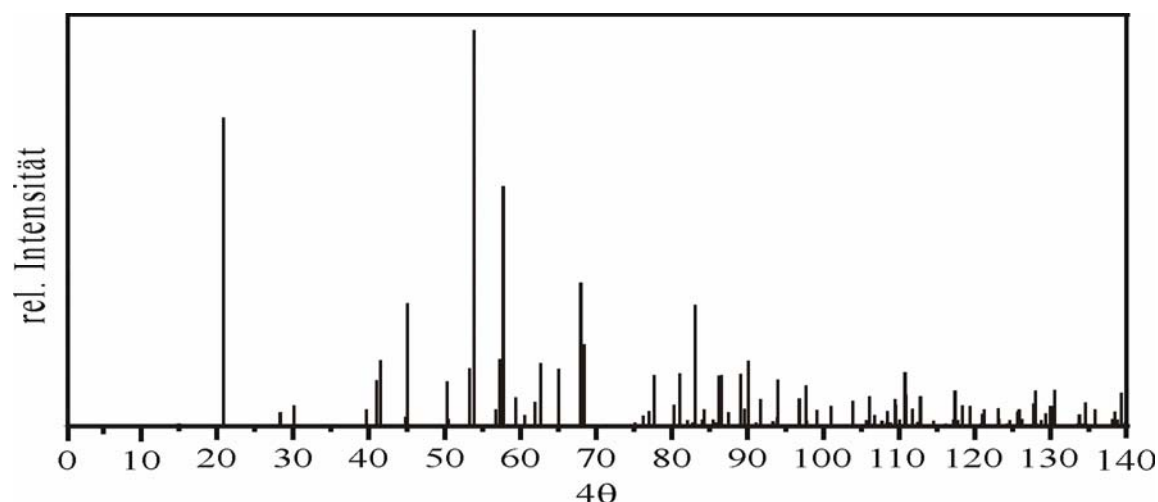


**Tabelle 11-16.**  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern  $[\text{HgO}_{2+2}]$ ,  $[\text{HgO}_{4+4}]$ ,  $[\text{PdO}_4]$  und  $[\text{PO}_4]$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
$[\text{HgO}_{2+2}]$		$[\text{PdO}_4]$		$[\text{PO}_4]$	
Hg-O3	2,053(4) 2x	Pd-O4	1,993(4) 2x	P-O3	1,513(4)
Hg-O4	2,501(4) 2x	Pd-O1	2,015(4) 2x	P-O4	1,516(4)
				P-O1	1,522(4)
				P-O2	1,612(3)
Brückenwinkel $\angle(\text{P},\text{O}_2,\text{P}) = 122,7(3)$					
<b>HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>					
$[\text{HgO}_{4+4}]$		$[\text{PdO}_4]$		$[\text{PO}_4]$	
Hg-O2	2,332(4) 4x	Pd-O2	2,013(5) 2x	P-O1	1,529(5) 2x
Hg-O1	2,660(3) 4x	Pd-O1	2,021(5) 2x	P-O2	1,552(4) 2x

**Tabelle 11-17.**  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Interatomare Abstände / Å und Winkel / ° in den Polyedern  $[\text{PbO}_6]$ ,  $[\text{PdO}_4]$ ,  $[\text{PO}_4]$  und  $[\text{SiO}_6]$ . Standardabweichungen in Klammern.

<b>PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
$[\text{PbO}_6]$		$[\text{PdO}_4]$		$[\text{P1O}_4]$	
Pb-O1	2,469(5)	Pd-O3	2,002(3) 2x	P1-O4	1,485(5)
Pb-O4	2,494(5)	Pd-O5	2,022(3) 2x	P1-O5	1,541(3) 2x
Pb-O5	2,603(3) 2x			P1-O2	1,591(5)
Pb-O3	2,642(3) 2x				
$[\text{P2O}_4]$					
P2-O1	1,475(5)				
P2-O3	1,537(4) 2x				
P2-O2	1,620(5)	Brückenwinkel $\angle(\text{P1},\text{O}_2,\text{P2}) = 124,5(3)$			
<b>PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub></b>					
$[\text{PbO}_6]$		$[\text{PdO}_4]$		$[\text{SiO}_6]$	
Pb-O7	2,501(2) 2x	Pd-O4	1,997(2) 2x	Si-O6	1,744(2) 2x
Pb-O4	2,763(3) 2x	Pd-O3	2,003(2) 2x	Si-O5	1,759(2) 2x
Pb-O3	2,799(3) 2x			Si-O2	1,786(2) 2x
$[\text{P1O}_4]$		$[\text{P2O}_4]$			
P1-O2	1,522(2)	P2-O7	1,500(2)		
P1-O4	1,524(3)	P2-O6	1,507(2)		
P1-O3	1,529(3)	P2-O5	1,524(2)		
P1-O1	1,585(2)	P2-O1	1,608(2)		
Brückenwinkel $\angle(\text{P1},\text{O1},\text{P2}) = 129,3(1)$					



**Abbildung 11-7.** Simuliertes Beugungsmuster von  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  unter Verwendung der Einkristalldaten aus Tabelle 11-11 (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).

**Tabelle 11-18.**  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . Neben einem Vergleich der idealisierten Koordinationszahlen (K.Z.) mit der nach HOPPE [151] berechneten effektiven Koordinationszahl (ECoN) der Kationen und Anionen werden anhand von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen partielle Bindungsstärken (eine Zeile tiefer) sowie Gesamtbindungsstärken  $\Sigma\text{S}$  [360] aufgeführt.

	O1	O2	O3	O4	K.Z.	ECoN	$\Sigma\text{S}$
					(für die Kationen)		
<b><math>\text{HgPdP}_2\text{O}_7</math></b>							
Hg	--	--	1,17 (2x) <sup>a)</sup> 0,81 (2x) <sup>b)</sup>	0,18 (2x) 0,25 (2x)	2 + 2	2,71	2,12
Pd	0,97 (2x) 0,55 (2x)	--	--	1,03 (2x) 0,59 (2x)	4	3,99	2,28
P	1,04 1,30	0,72 1,03 (2x)	1,09 1,34	1,06 1,32	4	3,92	4,98
K.Z. (O)	2	2	2	3	--	--	--
ECoN (O)	2,00	2,00	2,00	2,30	--	--	--
$\Sigma\text{S}$ (O)	1,85	2,06	2,15	2,16	--	--	--
<b><math>\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2</math></b>							
Hg	0,48 (4x) <sup>a)</sup> 0,15 (4x) <sup>b)</sup>	1,24(4x) 0,38 (4x)	--	--	4 + 4	6,89	2,13
Pd	0,99 (2x) 0,54 (2x)	1,01(2x) 0,55 (2x)	--	--	4	3,99	2,18
P	1,04 (2x) 1,27 (2x)	0,95(2x) 1,19 (2x)	--	--	4	3,99	4,92
K.Z. (O)	3	3	--	--	--	--	--
ECoN (O)	2,65	2,99	--	--	--	--	--
$\Sigma\text{S}$ (O)	1,96	2,12	--	--	--	--	--

<sup>a)</sup> partielle effektive Koordinationszahl  $\delta(\text{ECoN})$ , <sup>b)</sup> partielle Bindungsstärke für die Bindung (Hg-O3) bzw. (Hg-O1).

**Tabelle 11-19.** Vergleich der Koordinationspolyeder um  $Hg^{2+}$  in  $HgO$ ,  $Hg_2P_2O_7$ ,  $Hg_3(PO_4)_2$ ,  $HgPdP_2O_7$  und  $HgPd_2(PO_4)_2$ .

Verbindung	Koordination	Abstände / Å	ΣS	ECoN	MAPLE / Potential	Lit.
HgO	linear	2,04, 2,06	2,09	2,04	481 <sup>a)</sup> / -1,45	[237]
Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[2+4],	2,120, 2,148, 2,463, 2,532, 2,542, 2,793	2,10	4,03	503 / -1,52	[37]
	[4+2]	2,208, 2,310, 2,276, 2,324, 2,475, 2,509	2,25	5,60	530 / -1,60	
Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[2+2]	2,056, 2,058, 2,425, 2,573	2,18	2,77	510 / -1,53	[36]
	[2+3]	2,113, 2,114, 2,552, 2,581, 2,632	2,14	3,48	499 / -1,50	
	[2+3]	2,122, 2,126, 2,423, 2,428, 2,508	2,14	4,11	493 / -1,49	
HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	[2+2]	2,051 (2x) 2,492 (2x)	2,12	2,71	534 / -1,61	diese Arbeit
HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[4+4]	2,333 (4x) 2,660 (4x)	2,16	6,89	515 / -1,55	diese Arbeit

<sup>a)</sup> Angabe in kcal/mol.**Tabelle 11-20.** PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Neben einem Vergleich der idealisierten Koordinationszahlen (K.Z.) mit der nach HOPPE [151] berechneten effektiven Koordinationszahl (ECoN) der Kationen und Anionen werden anhand von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen partielle Bindungsstärken (eine Zeile tiefer) sowie Gesamtbindungsstärken ΣS [360] aufgeführt.

PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pb	Pd	Si	P1	P2	K.Z. (O)	ECoN (O)	ΣS (O)
O1	1,25 <sup>a)</sup> 0,36 <sup>b)</sup>	--	--	--	1,23 1,47	2	1,79	1,82
O2	--	--	--	0,79 1,07	0,68 0,99	2	2,00	2,07
O3	0,84 (2x) 0,25 (2x)	1,03 (2x) 0,57 (2x)	--	--	0,97 (2x) 1,24 (2x)	3	2,58	2,05
O4	1,19 0,34	--	--	1,20 1,43	--	2	1,79	1,76
O5	0,93 (2x) 0,27 (2x)	0,97 (2x) 0,54 (2x)	--	0,96 (2x) 1,23 (2x)	--	3	2,69	2,03
K.Z. (Kation)	6	4	--	4	4	--	--	--
ECoN (Kation)	5,91	4,00	--	3,90	3,82	--	--	--
ΣS (Kation)	1,73	2,20	--	4,95	4,94	--	--	--
<b>PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub></b>								
O1	--	--	--	0,82 1,09	0,70 1,02	2	1,99	2,11
O2	--	--	0,92 (2x) 0,65 (2x)	1,06 1,29	--	2	1,56	1,94
O3	0,84 (2x) <sup>a)</sup> 0,18 (2x) <sup>b)</sup>	0,99 (2x) 0,56 (2x)	--	1,03 1,27	--	3	2,27	2,01
O4	0,92 (2x) 0,20 (2x)	1,01 (2x) 0,57 (2x)	--	1,05 1,28	--	3	2,32	2,05

Fortsetzung von Tabelle 11-20.

O5	0,44 (2x)	--	1,01 (2x)	--	1,01	2	1,80	2,09
	0,12 (2x)		0,69 (2x)		1,28			
O6	--	--	1,06 (2x)	--	1,08	2	1,63	2,07
			0,72 (2x)		1,35			
O7	1,49 (2x) <sup>c)</sup>	--	--	--	1,11	3	2,02	1,85
	0,63 (2x) <sup>c)</sup>				1,37			
	0,33 (2x) <sup>d)</sup>							
	0,15 (2x) <sup>d)</sup>							
K.Z. (Kation)	10	4	6	4	4	--	--	--
ECoN (Kation)	8,64	4,00	5,98	3,96	3,90	--	--	--
ΣS (Kation)	1,95	2,28	4,12	4,93	5,02	--	--	--

<sup>a)</sup> partielle effektive Koordinationszahl  $\delta(\text{ECoN})$ , <sup>b)</sup> partielle Bindungsstärke  $\delta\text{S}$  für die Bindung (Pb-O1), <sup>c)</sup>  $\delta(\text{ECoN})$ , <sup>d)</sup>  $\delta\text{S}$  für die Bindung (Pb-O7).

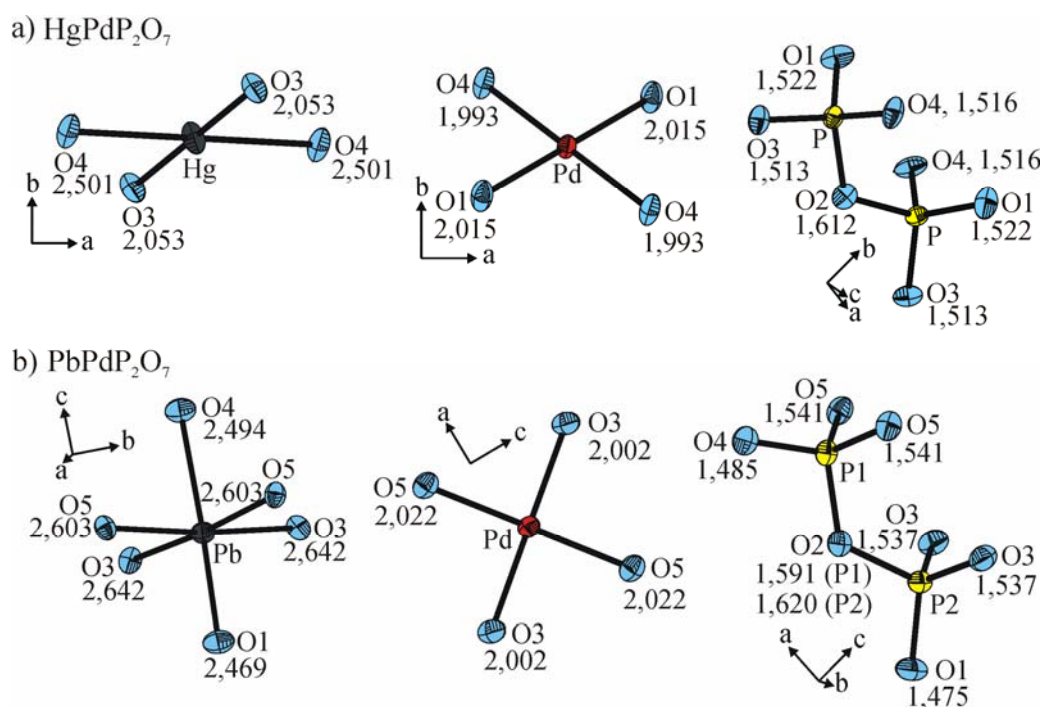
## 11.5 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen der quasi-binären Systeme  $M_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  führten für  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$  zu neuen Diphosphaten der Zusammensetzung  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ . Während  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  mit Diphosphaten  $M_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) unter Bildung von PdO und  $M_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  reagierte, führten Experimente zur Darstellung von „CdPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>“ stets zur Bildung von  $\text{CdPd}_2(\text{PO}_4)_2$  neben einer Schmelze von  $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$  (siehe Abschnitt 11.2.3).

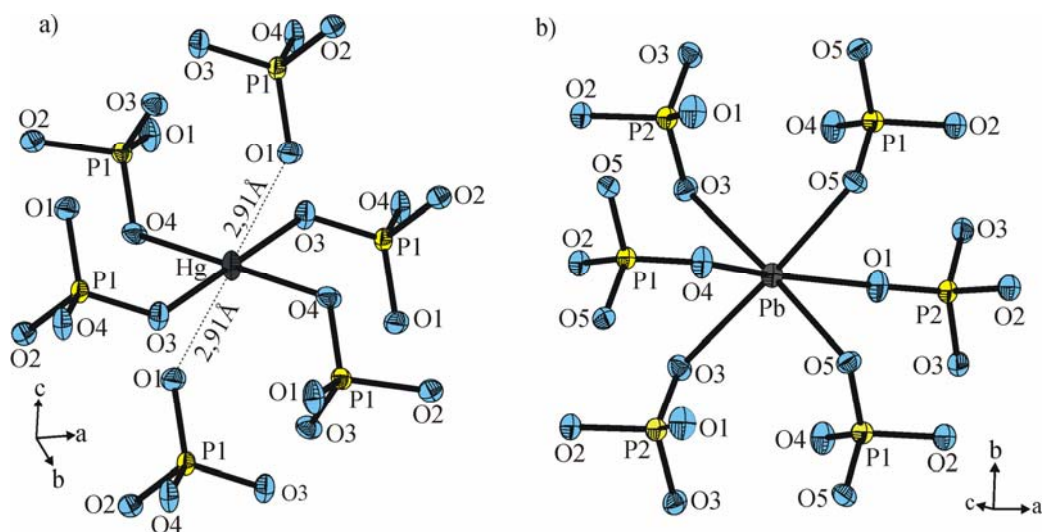
Die neuen polynären Palladium(II)-diphosphate  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  konnten über chemischen Gasphasentransport kristallisiert werden (s. Kap. 11.3), wohlkristallisiertes  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  ist unter solvothormalen Präparationsbedingungen zugänglich (vgl. Kap. 11.2). Während bislang keine zu  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  isotypen Verbindungen dargestellt werden konnten, kristallisieren nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen die Diphosphate  $M^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ) allesamt im hier erstmals beschriebenen  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ -Strukturtyp. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass Quecksilber(II) in  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  ersetzt werden kann (vgl. Kap. 11.2).

**Kristallstrukturen.** In Analogie zu PdO [175], den Oxoverbindungen von  $M\text{-PdSO}_4$  [34],  $\text{PdSeO}_3$  [357],  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [17] und den polynären Palladium(II)-disphosphaten  $M^{\text{I}}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Li}$  [56],  $\text{Na}$  [57],  $\text{K}$  [58],  $\text{Ag}$  [356], vgl. Kap. 10) weist Palladium(II) in allen hier beschriebenen Kristallstrukturen die typische, quadratisch-planare Koordination durch vier Sauerstoffatome auf, mit Abständen  $d(\text{Pd-O}) \approx 2,00\text{\AA}$  (vgl. Tabelle 11-16 und 11-17). Die Elementarzellen von **HgPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** und **PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** enthalten jeweils vier Formeleinheiten mit jeweils einer kristallographisch unabhängigen Lage für Quecksilber bzw. Blei und Palladium. Die Abstände  $d(\text{P-O}_t)$  und  $d(\text{P-O}_b)$  liegen in  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  in dem für Disphosphate erwarteten Bereich ( $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  ( $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ ):  $d(\text{P-O}_b) = 1,612\text{\AA}$  ( $1,591\text{\AA}$  bzw.

1,620Å), 1,513Å (1,475Å)  $\leq d(P-O_i) \leq 1,522Å$  (1,541Å), vgl. Tab. 11-16, 11-17 und Abb. 11-8). In  $HgPdP_2O_7$  wird Quecksilber(II) von vier Sauerstoffatomen koordiniert. Das nächste, nichtbindende Sauerstoffatom weist einen Abstand  $d(Hg-O) = 2,912Å$  auf (Abb. 11-9a). Zieht man alle Abstände  $d(Hg-O) \leq 2,912Å$  heran, so ergibt sich  $K.Z.(Hg^{2+}) = 4$ . Die Umgebung der  $Hg^{2+}$ -Ionen kann als eine [2+2]-Koordinationspolyeder mit zwei kurzen und zwei längeren Abständen ( $2,053Å \leq d(Hg-O) \leq 2,501Å$ , vgl. Tab. 11-16, Abb. 11-8a und 11-9a) beschrieben werden.



**Abbildung 11-8.** ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder in  $HgPdP_2O_7$  (a) und  $PbPdP_2O_7$  (b) (Abstände in Å). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.



**Abbildung 11-9.** ORTEP-Plot der Koordinationssphären um  $Hg^{2+}$  in  $HgPdP_2O_7$  (a) und um  $Pb^{2+}$  in  $PbPdP_2O_7$  (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Die Abstände  $d(\text{Hg}-\text{O})$  ähneln jenen in  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  [36] und  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [37]. Die  $[\text{HgO}_x]$ -Polyeder in  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  weisen Abstände  $d(\text{Hg}-\text{O})$  von 2,06Å bis 2,63Å ([2+2]- bzw. [2+3]-Koordination, s. Tab. 11-19) auf. In  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  liegen verzerrte  $[\text{HgO}_6]$ -Einheiten vor, bei denen die beiden kristallographisch unabhängigen Quecksilberatome eine [4+2]- bzw. eine [2+4]-Koordinationszahl mit Abständen  $2,12\text{Å} \leq d(\text{Hg1}-\text{O}) \leq 2,79\text{Å}$  bzw.  $2,21\text{Å} \leq d(\text{Hg1}-\text{O}) \leq 2,51\text{Å}$  aufweisen (s. Tab. 11-19). Aus Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen [361] ergibt sich für  $\text{Hg}^{2+}$  in  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  die Valenzsumme [360] von  $\Sigma\text{S}(\text{Hg}) = 2,12$  (s. Tab. 11-18). Berechnungen zur Bestimmung der effektiven Koordinationszahl (ECoN) [151] führten zu  $\text{ECoN}(\text{Hg}) = 2,71$  und damit zu einer von K.Z. = 4 abweichenden effektiven Koordination um  $\text{Hg}^{2+}$  (s. Tab. 11-18). Ähnliche Abweichungen findet man auch in der Kristallstruktur von  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [37], für die bei oktaedrischer Sauerstoffkoordination um Hg1 ein Wert von  $\text{ECoN} = 4,03$  ermittelt wurde (s. Tab. 11-19). Valenzsummen sowie effektive Koordinationszahlen, welche weitgehend mit denen aus  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  übereinstimmen, wurden in  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$  [36] bestimmt. Dort weist eine der drei kristallographisch unabhängigen Quecksilberlagen eine [2+2]-Koordinationszahl auf mit einer Valenzsumme von  $\Sigma\text{S}(\text{Hg}) = 2,18$  und einer effektiven Koordinationszahl von  $\text{ECoN}(\text{Hg}) = 2,77$  (s. Tab. 11-19).

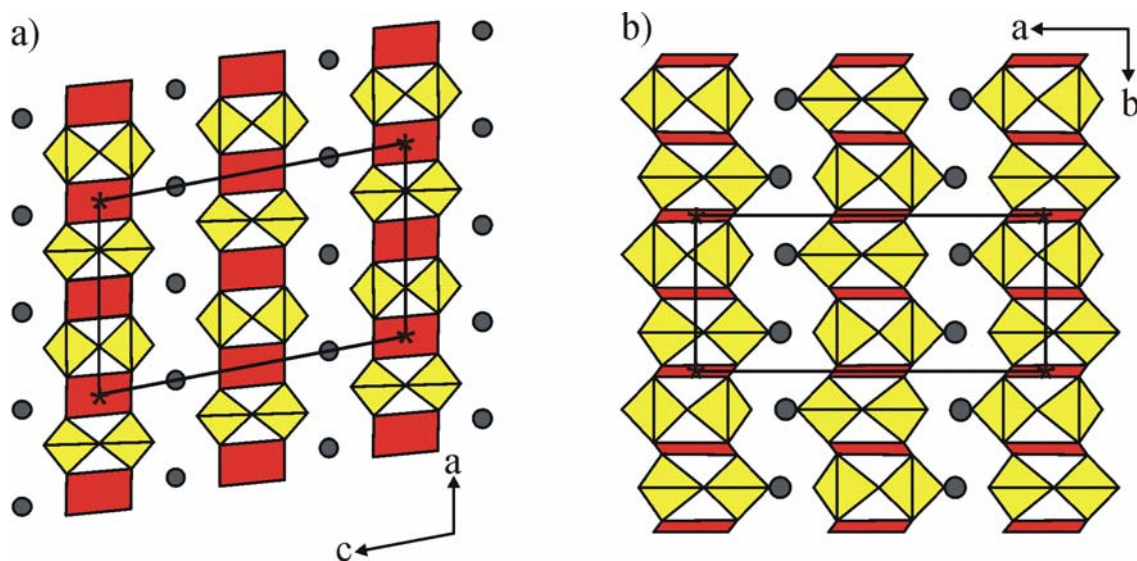
Die Verknüpfung der Koordinationspolyeder in  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  führt für die Sauerstoffatome zu den Koordinationszahlen  $\text{K.Z.}(\text{O}^{2-}) = 2$  (2 x P (O2), P, Pd (O1) bzw. P, Hg (O3)) und 3 (P, Pd, Hg (O4)). Für das verbrückende Sauerstoffatom O2 resultiert ein Abstand  $d(\text{P}-\text{O2}) = 1,612\text{Å}$ , der sich in kleinen Beiträgen der partiellen effektiven Koordinationszahl  $\delta(\text{ECoN}) = 0,72$  sowie der partiellen Bindungsstärke  $\delta\text{S} = 1,03$  äußert (vgl. Tab. 11-18). Die mit  $d(\text{P}-\text{O1}) = 1,522\text{Å}$ ,  $d(\text{P}-\text{O3}) = 1,513\text{Å}$  und  $d(\text{P}-\text{O4}) = 1,516\text{Å}$  vergleichsweise kürzeren Abstände der terminalen Sauerstoffatome zum Phosphoratom führen erwartungsgemäß zu größeren und untereinander zu ähnlichen Werten  $\delta(\text{ECoN}) = 1,04$  ( $\delta\text{S} = 1,30$ ) für die Bindung P-O1,  $\delta(\text{ECoN}) = 1,09$  ( $\delta\text{S} = 1,34$ ) für die Bindung P-O3 und  $\delta(\text{ECoN}) = 1,06$  ( $\delta\text{S} = 1,32$ ) für die Bindung P-O4 (s. Tab. 11-18). Wie zu erwarten, beobachtet man für den kurzen Abstand  $d(\text{Hg}-\text{O3}) = 2,053\text{Å}$  mit  $\delta(\text{ECoN}) = 1,17$  und  $\delta\text{S} = 0,81$  eine signifikant höhere effektive Koordinationszahl und partielle Bindungsstärke als für die Bindung Hg-O4 mit  $d(\text{Hg}-\text{O4}) = 2,492$  ( $\delta(\text{ECoN}) = 0,18$  bzw.  $\delta\text{S} = 0,25$ , vgl. Tabelle 11-18). Folglich ist für O4 die effektive Koordinationszahl kleiner als drei ( $\text{ECoN}(\text{O4}) = 2,30$ ).

In der Kristallstruktur von  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  wird Blei(II) von sechs Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 11-9b). Das nächste, nichtbindende Sauerstoffatom weist einen Abstand  $d(\text{Pb}-\text{O}) = 3,31\text{Å}$  auf. Zieht man alle Abstände  $d(\text{Pb}-\text{O}) \leq 3,31\text{Å}$  heran, so führt dies zu einer nahezu oktaedrischen Sauerstoffkoordination um  $\text{Pb}^{2+}$  ( $2,469\text{Å} \leq d(\text{Pb}-\text{O}) \leq 2,642\text{Å}$ , vgl. Tabelle 11-

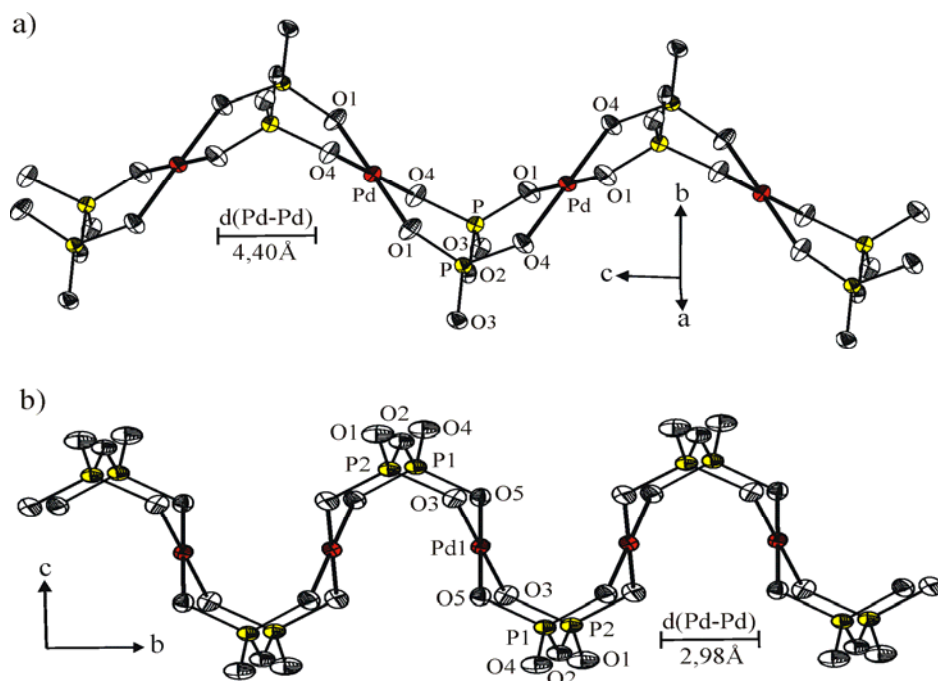
17 und Abb. 11-8b). Die Abstände  $d(Pb-O)$  stimmen gut mit jenen in  $Pb_2P_2O_7$  [362] und  $Pb(PO_3)_2$  [363] überein. Die verzerrten  $[PbO_7]$ -Polyeder in  $Pb_2P_2O_7$  weisen Abstände von  $2,43\text{\AA} \leq d(Pb-O) \leq 2,99\text{\AA}$  auf ([5+2]- bzw. [3+4]-Koordination). In  $Pb(PO_3)_2$  liegen verzerrte  $[Pb1O_8]$ - und  $[Pb2O_7]$ -Einheiten vor, mit Abständen  $2,52\text{\AA} \leq d(Pb1-O) \leq 2,94\text{\AA}$  ([7+1]-Koordination) bzw.  $2,42\text{\AA} \leq d(Pb2-O) \leq 2,79\text{\AA}$  ([4+3]-Koordination). Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen [361] für  $Pb^{2+}$  in  $PbPdP_2O_7$  führten zu einer Valenzsumme [360]  $\Sigma S(Pb) = 1,73$ . Berechnungen zur Bestimmung der effektiven Koordinationszahl (ECoN) [151] von  $Pb^{2+}$  führten zu  $ECoN(Pb) = 5,91$  und somit zu einer gerechtfertigten Annahme einer oktaedrischen Sauerstoffkoordination um  $Pb^{2+}$  (s. Tab. 11-20). Ähnliche ECoN-Werte wurden in allen vier kristallographisch unabhängigen Bleilagen von  $Pb_2P_2O_7$  beobachtet ( $ECoN(Pb1) = 6,06$ ,  $ECoN(Pb2) = 6,27$ ,  $ECoN(Pb3) = 6,00$ ,  $ECoN(Pb4) = 6,28$ ). Aus der Verknüpfung der Koordinationspolyeder ergeben sich für die Sauerstoffatome in  $PbPdP_2O_7$  die Koordinationszahlen  $K.Z.(O^{2-}) = 2$  (2 x P (O2), 2 x (P, Pb) (O1, O4)) und 3 (2 x (P, Pd, Pb) (O3, O5)). Für das Brückensauerstoffatom O2 resultieren die für Diphosphatgruppen typischen, langen Abstände  $d(P1-O2) = 1,591\text{\AA}$  bzw.  $d(P2-O2) = 1,620\text{\AA}$  (Tab. 11-17). In Analogie zu den Beobachtungen in  $HgPdP_2O_7$  ergeben sich insbesondere für den längeren Abstand  $d(P2-O2)$  mit  $\delta(ECoN) = 0,68$  und  $\delta S = 0,99$  signifikant kleine Beiträge zur partiellen effektiven Koordinationszahl sowie zur partiellen Bindungsstärke verglichen mit jenen Werten der übrigen Abstände  $d(P-O)$  (vgl. Tabelle 11-17 und 11-20). Für die terminalen Sauerstoffatome O1 und O4 der Phosphateinheiten ergeben sich durch die Koordination an  $Pb^{2+}$  mit  $d(P-O1) = 1,475\text{\AA}$  und  $d(P-O4) = 1,485\text{\AA}$  sehr kurze Abstände. Aufgrund der sehr ähnlichen Abstände  $d(Pb-O1) = 2,469\text{\AA}$  bzw.  $d(Pb-O4) = 2,494\text{\AA}$  resultieren nahezu identische  $\delta(ECoN)$ - und  $\delta S$ -Werte für die Bindungen P-O1 und P-O4 (s. Tab. 11-20). Die beiden Sauerstoffatome O3 und O5 weisen bedingt durch deren zusätzliche Koordination an Palladium im Sinne einer Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtung mittellange Abstände  $d(P-O) \approx 1,54\text{\AA}$  auf. Erwartungsgemäß ergeben sich dadurch für die Bindungen P-O3 und P-O5  $\delta(ECoN)$ - und  $\delta S$ -Werte, die zwischen jenen Werten liegen, die für die Bindungen P-O2 und P-O1 bzw. P-O4 beobachtet wurden (vgl. Tab. 11-20).

In  $HgPdP_2O_7$  und  $PbPdP_2O_7$  wird Palladium von jeweils zwei Diphosphatgruppen chelatartig koordiniert (Abb. 11-10 und 11-11). Die Diphosphat-Einheiten weisen eine ekliptische Konformation mit den, für chelatisierende  $[P_2O_7]$ -Gruppen typischen, Brückenwinkeln  $\angle(P,O_2,P) = 122,7^\circ$  in der Quecksilber- und  $\angle(P1,O2,P2) = 124,5^\circ$  auf (vgl. Tab. 11-16 und 11-17) in der Bleiverbindung auf. Durch die chelatartige Koordination von Diphosphat an Palladium(II) ergeben sich gewellte Bänder der Zusammensetzung  ${}^1_\infty[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^2-$ , welche

sich in  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  ( $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ ) entlang der kristallographischen  $c$ - ( $b$ -) Achse erstrecken (Abb. 11-10 und 11-11).



**Abbildung 11-10.** Kristallstrukturen von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  in Projektion auf die  $ac$ -Ebene (a) und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  mit Blick entlang  $[001]$  (b).  $[\text{PdO}_4]$ -Einheiten: rot,  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen: gelb, Hg bzw. Pb: grau.



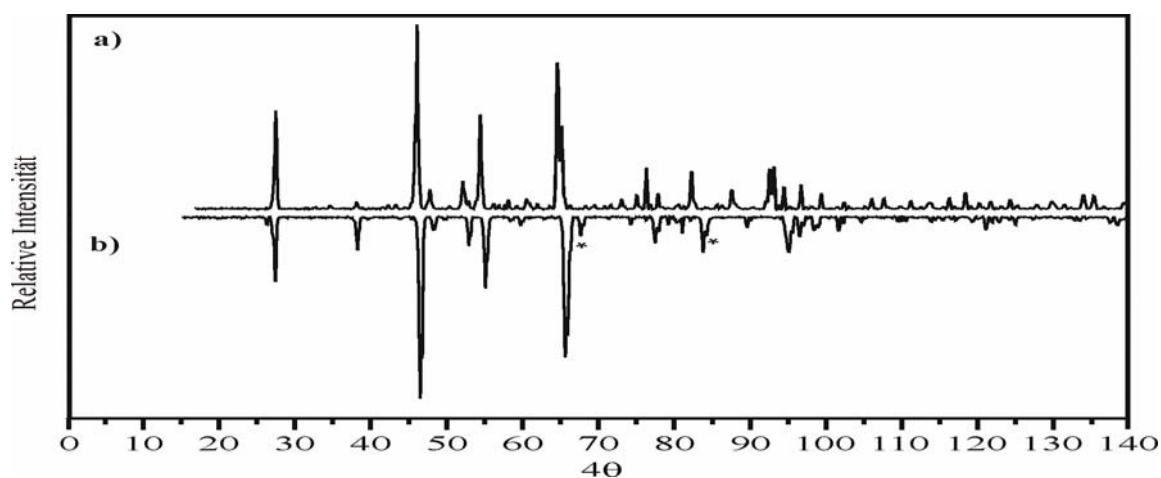
**Abbildung 11-11.** ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus einem Band der Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{2-}$  in  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  (a) und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).



Bemerkenswert ist die topologische Ähnlichkeit dieser Bänder zu jenen mit der Zusammensetzung  $[Pd(P_2)_{2/2}]^{2-}$  in  $K_2PdP_2$  [364]. Die geometrische Struktur der Bänder in  $HgPdP_2O_7$  stimmt mit jener in  $Pd_2P_2O_7$  und den Diphosphaten  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li, Na, Ag$ , s. Kap. 10) überein. In  $Pd_2P_2O_7$  wird ein Netzwerk durch Verknüpfung der  $^1_\infty[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^{2-}$ -Bänder über quadratisch-planare  $[PdO_4]$ -Einheiten aufgebaut. Die dreidimensionale Netzwerkstruktur in  $A_2PdP_2O_7$  ( $A = Li, Na, Ag$ ) resultiert aus der Verknüpfung der Bänder über tetraedrische  $[LiO_4]$ - bzw. verzerrt oktaedrische  $[AO_6]$ -Gruppen ( $A = Na, Ag$ , s. Abb. 11-10). Im Unterschied dazu sind die Bänder in  $PbPdP_2O_7$  und den isotypen Verbindungen  $MPdP_2O_7$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Zn$ ) stärker gefaltet. Hierdurch ergeben sich in  $PbPdP_2O_7$  im Vergleich zu  $HgPdP_2O_7$  signifikant kürzere Abstände  $d(Pd-Pd) \approx 2,98\text{\AA}$  ( $HgPdP_2O_7$ :  $d(Pd-Pd) \approx 4,40\text{\AA}$ ). Die nahezu parallele Ausrichtung der  $[PdO_4]$ -Einheiten in den Diphosphatopalladat-Bändern von  $PbPdP_2O_7$  erinnert an die strukturellen Gegebenheiten in den Krogmann'schen Salzen (z.B.  $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$  mit  $d(Pt-Pt) = 3,48\text{\AA}$ ;  $K_2[Pt(CN)_4]X_{0,33}$  ( $X = Cl, Br$ ) mit  $d(Pt-Pt) = 2,87\text{\AA}$  [365]). Die Umsetzung von  $PbPdP_2O_7$  mit einer angesäuerten wässrigen Lösung von Kalium-peroxodisulfat liefert bereits nach kurzem Erhitzen  $PbSO_4$  und leicht verschobene Reflexe für die Ausgangssubstanz (Guinier-Aufnahme, s. Abb. 11-12). Aus der Guinieraufnahme wurden die Gitterparameter des modifizierten „ $PbPdP_2O_7$ “ bestimmt (s. Tab. 11-9). Die Aufweitung der  $a$ -Achse (senkrecht zum Stapel der  $[PdO_4]$ -Planquadrate) bei kaum veränderten Werten für die  $b$ - und  $c$ -Achse im Vergleich zum unbehandelten  $PbPdP_2O_7$  sprechen für eine topotaktisch verlaufende Ionenaustauschreaktion in Sinne von Gleichung 11.11.

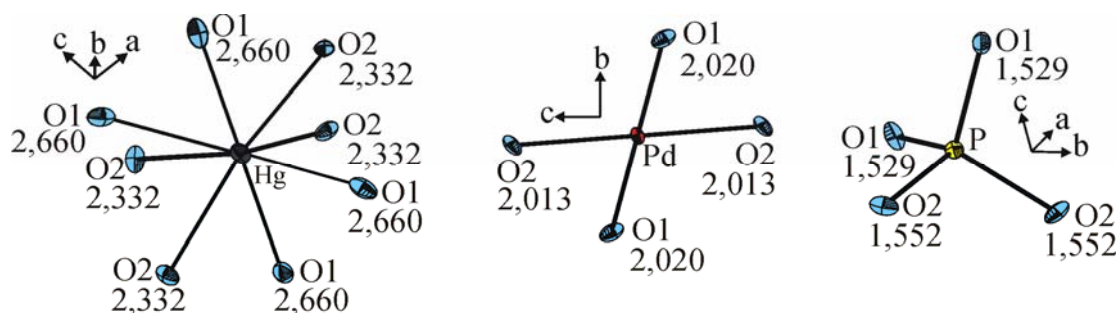


Gleichung 11.11



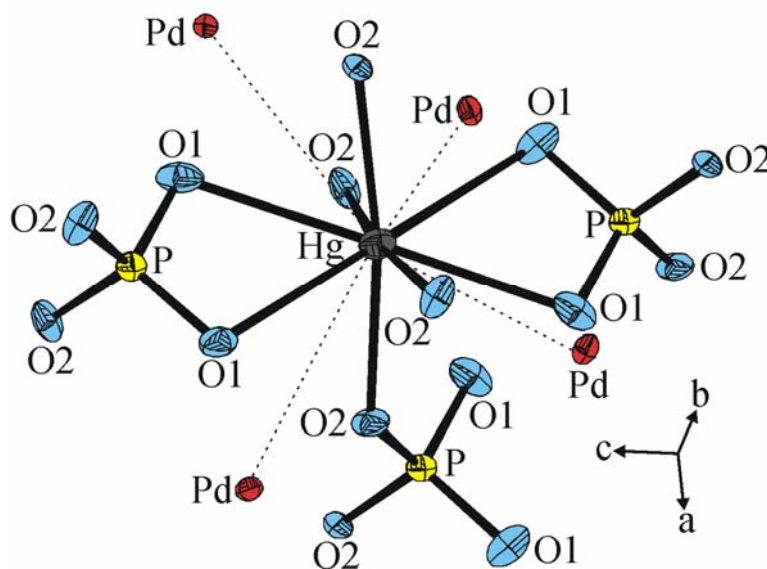
**Abbildung 11-12.** IP-Guinier-Aufnahme des modifizierten „ $PbPdP_2O_7$ “ (a) und von  $PbPdP_2O_7$  (b). Markierte Reflexe stammen von  $PdO$ .

Mit  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  wurde das erste Palladium(II) enthaltende Orthophosphat dargestellt und kristallchemisch charakterisiert. Die kristallchemische Substitution von  $\text{Hg}^{2+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  ist möglich. Die Elementarzelle des Orthophosphats enthält acht Formeleinheiten  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  mit jeweils einer kristallographisch unabhängigen Lage für Palladium und Quecksilber. Während  $\text{Pd}^{2+}$  eine quadratisch-planare Koordination mit Abständen  $d(\text{Pd-O}) \approx 2,01\text{\AA}$  aufweist, liegt den  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen eine stark verzerrt würfelförmige Sauerstoffkoordination ( $d(\text{Hg-O2}) = 2,332\text{\AA}$  (4x) bzw.  $d(\text{Hg-O1}) = 2,660\text{\AA}$  (4x)) zugrunde ([4+4]-Koordination, s. Abb. 11-13 und 11-14). Vergleichbare Bindungsabstände  $d(\text{Hg-O})$  mit einer achtfachen Sauerstoffkoordination um  $\text{Hg}^{2+}$  findet man im Quecksilber(II)-sulfat [366] ( $2,22\text{\AA} \leq d(\text{Hg-O}) \leq 2,90\text{\AA}$ ). Das nächste nichtbindende Sauerstoffatom weist einen Abstand  $d(\text{Hg-O}) = 3,280\text{\AA}$  auf. Damit ergibt sich  $\text{K.Z.}(\text{Hg}^{2+}) = 8$ . Aus Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen ergibt sich für Quecksilber(II) die Valenzsumme  $\Sigma S = 2,13$ . Zieht man alle acht (Hg-O)-Bindungen mit einem Abstand  $d(\text{Hg-O}) < 3,280\text{\AA}$  heran, so erhält man an  $\text{Hg}^{2+}$  eine effektive Koordinationszahl  $\text{ECoN} = 6,89$ . Während für den kürzeren Abstand  $d(\text{Hg-O2}) = 2,332\text{\AA}$  mit  $\delta(\text{ECoN}) = 1,24$  und  $\delta S = 0,38$  vergleichsweise hohe Werte erhalten werden, sind die Beiträge von  $\delta(\text{ECoN})$  und  $\delta S$  an der längeren (Hg-O1)-Bindung erwartungsgemäß kleiner [ $\delta(\text{ECoN}) = 0,48$ ,  $\delta S = 0,15$ , vgl. Tabelle 11-18]. Die Koordinationszahl der beiden Sauerstoffatome O1 und O2 beträgt  $\text{K.Z.}(\text{O}^{2-}) = 3$  (Pd, Hg, P). Folglich ergibt sich für die Phosphateinheiten eine radiale Verzerrung mit zwei kürzeren ( $d(\text{P-O1}) = 1,529\text{\AA}$ ) und zwei längeren ( $d(\text{P-O2}) = 1,552\text{\AA}$ , vgl. Abb. 11-13) Abständen, welche ausschließlich auf die deutlich unterschiedlichen Abstände  $d(\text{Hg-O1})$  bzw.  $d(\text{Hg-O2})$  zurückgeführt werden können [ $\delta(\text{ECoN})$  und  $\delta S$  für  $d(\text{Pd-O1})$  bzw.  $d(\text{Pd-O2})$  sind identisch, vgl. Tab. 11-18]. Der im Vergleich zur Bindung (Hg-O2) kleine Beitrag von  $\delta(\text{ECoN})$  und  $\delta S$  an der Bindung (Hg-O1) führt zu einer Erniedrigung der effektiven Koordinationszahl um  $\text{Hg}^{2+}$  sowie zu einer Schwächung der partiellen Bindungsstärke an der Bindung (P-O2) im Vergleich zur Bindung (P-O1) (vgl. Tabelle 11-16 und 11-18).

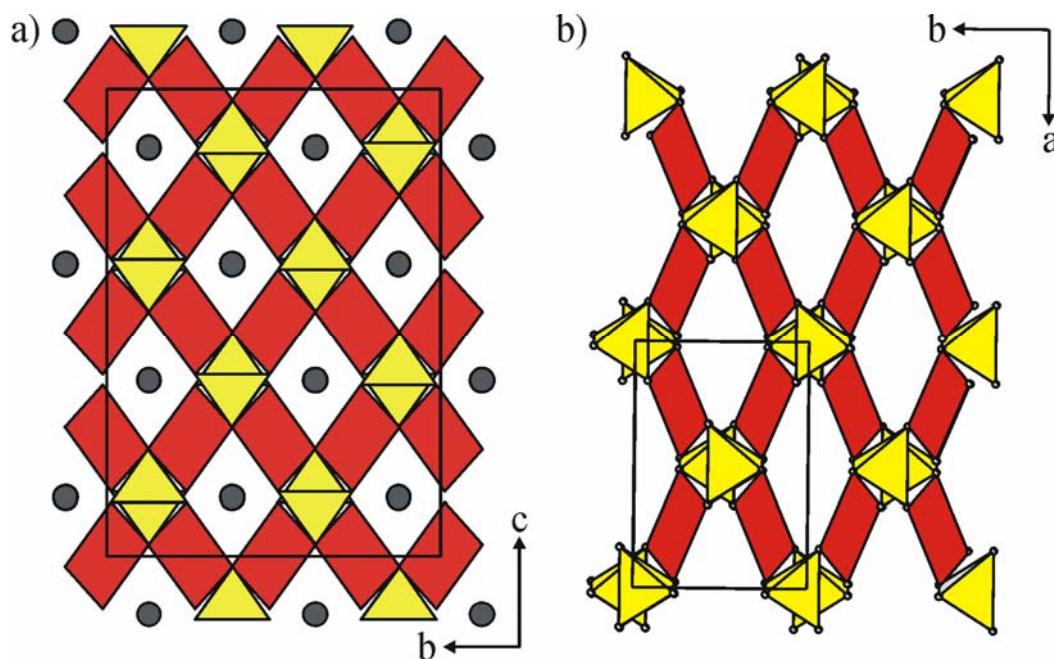


**Abbildung 11-13.** ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder in  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Abstände in  $\text{\AA}$ .

In der Kristallstruktur von  $HgPd_2(PO_4)_2$  ist jedes  $[PdO_4]$ -Planquadrat von vier Phosphatgruppen umgeben und umgekehrt. Die Zwischenräume, welche durch die räumliche Anordnung entstehen, werden mit  $Hg^{2+}$ -Ionen, welche in einer  $[4+4]$ -Koordination von Sauerstoffatomen umgeben sind, besetzt. Bedingt durch die unterschiedliche räumliche Anordnung der Planquadrate ergibt sich eine komplexe dreidimensionale Netzwerkstruktur (s. Abb. 11-15a).



**Abbildung 11-14.** ORTEP-Plot eines Ausschnitts der Kristallstruktur von  $HgPd_2(PO_4)_2$ . Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).



**Abbildung 11-15.** Kristallstruktur von  $HgPd_2(PO_4)_2$  mit Projektion entlang  $[100]$  (a) und Kristallstruktur von  $AuPO_4$  entlang  $[001]$  mit quadratisch-planaren  $[MO_4]$ -Einheiten ( $M = Pd^{2+}, Au^{3+}$ ) (rot) und  $[PO_4]$ -Gruppen (gelb).  $Hg^{2+}$  graue Kugeln. (Progr. DIAMOND v. 3.1f).

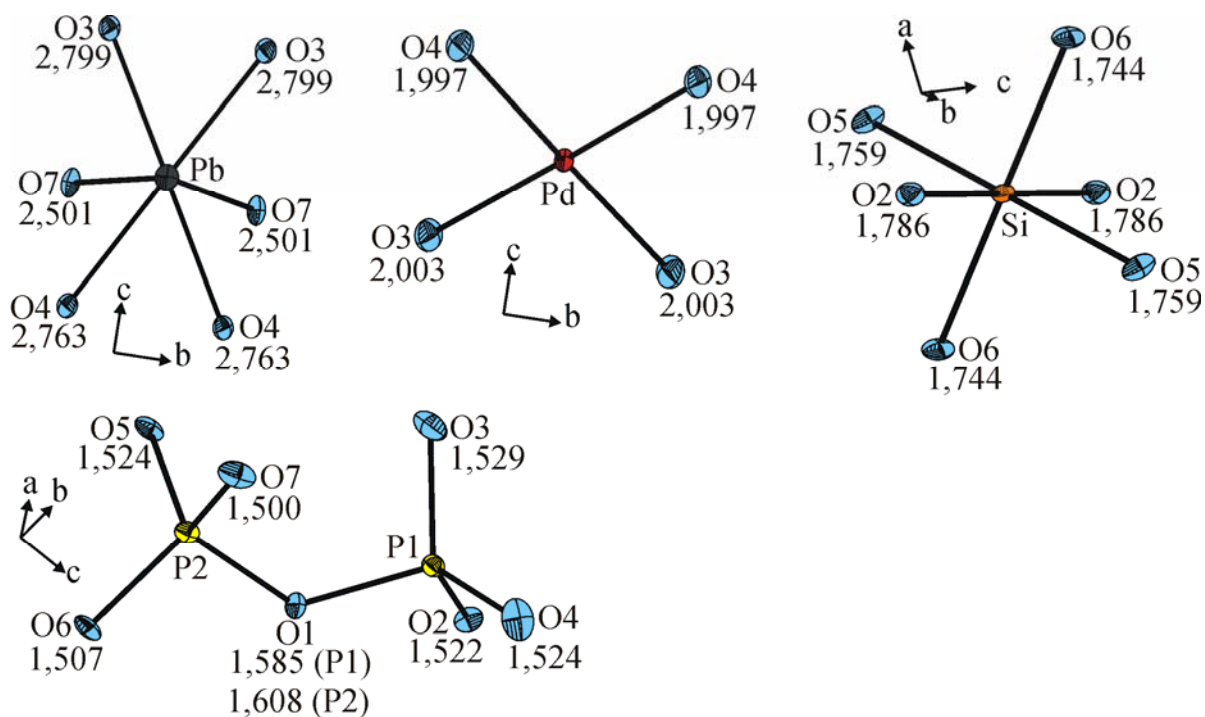
Die hohe Stabilität dieser Netzwerkstruktur äußert sich zum einen in der hohen thermischen Belastbarkeit bis 700°C, zum anderen konnte gezeigt werden, dass Versuche zur Darstellung von  $\text{CdPdP}_2\text{O}_7$  stets zur Bildung von  $\text{CdPd}_2(\text{PO}_4)_2$  führten.

Phosphate der Zusammensetzungen  $M\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Sr}$  [367],  $\text{Ba}$  [368]),  $M\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Sr}$  [369],  $\text{Ba}$  [370]) oder  $M\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Mg}$  [371],  $\text{Sr}$  [372],  $\text{Ba}$  [373]) sind in der Literatur seit langem bekannt. Allerdings weisen diese Verbindungen im Vergleich zu  $M\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ) völlig unterschiedliche Strukturen auf.

Strukturchemisch interessant ist die Ähnlichkeit des anionischen  $[\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ -Netzwerks zur Kristallstruktur von  $\text{AuPO}_4$  (s. Kap. 6, Abb. 11.15b).  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  kann als gefüllte  $\text{AuPO}_4$ -Struktur betrachtet werden. Erwartungsgemäß sind die Abstände  $d(\text{Pd}-\text{O}) \approx 2,015\text{Å}$  etwas größer als die Abstände  $d(\text{Au}-\text{O}) \approx 1,97\text{Å}$ . Die Abstände  $d(\text{P}-\text{O}1) = 1,534\text{Å}$  und  $d(\text{P}-\text{O}2) = 1,502\text{Å}$  weichen in  $\text{AuPO}_4$  ähnlich wie in  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $d(\text{P}-\text{O}1) = 1,529\text{Å}$ ,  $d(\text{P}-\text{O}2) = 1,552\text{Å}$ ) signifikant voneinander ab. Während in  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  die unterschiedlichen Abstände  $d(\text{P}-\text{O})$  auf eine weitere Koordination von O1 bzw. O2 an  $\text{Hg}^{2+}$  mit unterschiedlichen Abständen  $d(\text{Hg}-\text{O})$  zurückgeführt werden kann, wird der Aufbau der Netzwerkstruktur von  $\text{AuPO}_4$  offenbar nur durch eine radiale und angulare Verzerrung der Phosphatgruppen ermöglicht. Während die Winkel  $\angle(\text{O}1, \text{P}, \text{O}1) \sim 109^\circ$  und  $\angle(\text{O}1, \text{P}, \text{O}2) \sim 108^\circ$  (2x) in beiden Phosphaten ähnlich groß sind, lässt sich der im Vergleich zu  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  große Winkel  $\angle(\text{O}2, \text{P}, \text{O}2) = 113,6^\circ$  in  $\text{AuPO}_4$  mit dem sehr kurzen Abstand  $d(\text{P}-\text{O}2) = 1,502\text{Å}$  erklären ( $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ :  $\angle(\text{O}2, \text{P}, \text{O}2) = 110,4^\circ$ ,  $d(\text{P}-\text{O}2) = 1,529\text{Å}$ ).

Im Verlauf der Untersuchungen zur Kristallchemie wasserfreier polynärer Palladium(II)-phosphate, wurde bei chemischen Transportexperimenten mit  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  auch die Kristallisation des ersten polynären Palladium-silico-diphosphats  $\text{Pb}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Si}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  beobachtet. Polynäre Silico(IV)-diphosphate der Zusammensetzung  $M_2^{\text{II}}\text{Si}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  sind mit  $M = \text{Mn}$  [293],  $\text{Fe}$  [76],  $\text{Co}$  [294],  $\text{Ni}$  [76],  $\text{Cu}$  [76],  $\text{Cd}$  [295]) bekannt und weisen dreidimensionale Netzwerkstrukturen auf, die neben  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen noch Doppeloktaeder  $[\text{M}_2\text{O}_{10}]$  und  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder enthalten und somit strukturelle Unterschiede zu  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  aufweisen. Blei-palladium(II)-silico-diphosphat enthält zwei Formeleinheiten  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  in der Elementarzelle mit jeweils einer kristallographisch unabhängigen Lage für Palladium(II), Blei(II), und Silicium(IV). Wie in anderen Palladium(II)-oxoverbindungen, ergeben sich für  $\text{Pd}^{2+}$  quadratisch-planare  $[\text{PdO}_4]$ -Einheiten mit Abständen  $d(\text{Pd}-\text{O}) = 2,000\text{Å}$  (vgl. Tab. 11-17, Abb. 11-17). Für Blei(II) wurde anhand von MAPLE-Rechnungen eine effektive Koordinationszahl  $\text{ECoN}(\text{Pb}^{2+}) = 8,64$  mit interatomaren Abständen  $2,501\text{Å} \leq d(\text{Pb}-\text{O}) \leq 3,013\text{Å}$  ermittelt (vgl. Tab. 11-20). Die Umgebung der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen kann als  $[6+4]$ -

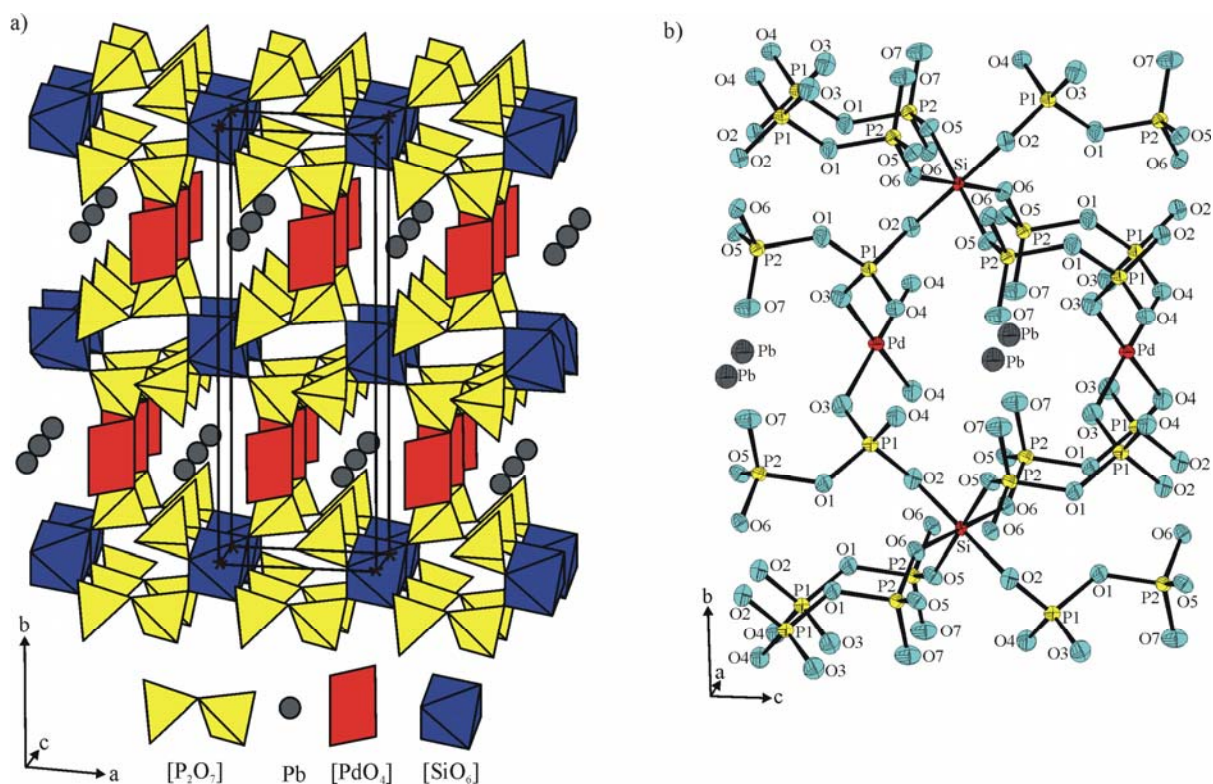
Koordination mit sechs kürzeren ( $2,501\text{\AA} \leq d(\text{Pb}-\text{O}) \leq 2,799\text{\AA}$ , vgl. Tab. 11-17) und vier längeren Abständen aufgefasst werden. Das nächste, nichtbindende Sauerstoffatom weist einen Abstand  $d(\text{Pb}-\text{O}) = 3,973\text{\AA}$  auf. Eine strukturelle Besonderheit in  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  stellen die unter Normaldruck ungewöhnlichen oktaedrischen  $[\text{SiO}_6]$ -Einheiten dar (vgl. Tab. 11-18, Abb. 11-17 und 11-18). Diese werden auch in  $\text{Si}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  [23] und in Silicophosphaten der Zusammensetzung  $(\text{Ir}^{\text{IV,okt.}}_{1-x}\text{Si}^{\text{IV,okt.}}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  [347],  $\text{Si}^{\text{IV,okt.}}_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  [24] und  $\text{Rb}_2[\text{Si}^{\text{IV}}(\text{P}_4\text{O}_{13})]$  [292] beobachtet. Die Annahme einer nahezu ideal oktaedrischen Sauerstoffkoordination um Silicium(IV) mit Abständen  $1,744\text{\AA} \leq d(\text{Si}-\text{O}) \leq 1,786\text{\AA}$  spiegelt sich in der effektiven Koordinationszahl  $\text{ECoN}(\text{Si}^{4+}) = 5,98$  gut wider (vgl. Tab. 11-20). Sehr ähnliche Abstände  $d(\text{Si}^{\text{IV}}-\text{O})$  ergeben sich bei oktaedrischer Koordination von Silicium in  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$  ( $1,744\text{\AA} \leq d(\text{Si}-\text{O}) \leq 1,791\text{\AA}$ ) oder  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  ( $1,733\text{\AA} \leq d(\text{Si}-\text{O}) \leq 1,789\text{\AA}$ ). Aus der Verknüpfung der Koordinationspolyeder ergeben sich für die Sauerstoffatome in  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)$  die Koordinationszahlen  $\text{K.Z.}(\text{O}^{2-}) = 2$  ( $2 \times \text{P}$ , ( $\text{P}$ ,  $\text{Si}$ ,  $(3x)$ )) und  $3$  ( $(\text{P}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $(2x)$ ),  $\text{P}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}$ ). Während für Diphosphateinheiten ein typischer, sehr langer mittlerer Abstand  $d(\text{P}-\text{O}_b) \approx 1,60\text{\AA}$  beobachtet wird, ergeben sich aufgrund von sehr ähnlichen Abständen  $1,500\text{\AA} \leq d(\text{P}-\text{O}_i) \leq 1,529\text{\AA}$  keine nennenswerten radialen Verzerrungen der terminalen Sauerstoffatome in den Phosphateinheiten (vgl. Tab. 11-17).



**Abbildung 11-16.** ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder in  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Abstände in  $\text{\AA}$ .

Die Kristallstruktur von  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (Abb. 11-18) kann als kovalentes Netzwerk aus  $[\text{PdO}_4]$ -Planquadraten,  $[\text{SiO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen aufgefasst werden. Der Ladungsausgleich wird durch die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen erreicht. Im Sinne glaschemischer Formulierungen wäre  $\text{PdO}$  als Netzwerkbildner zu beschreiben. Diese Betrachtungsweise wird durch die ungewöhnlich hohen isotropen chemischen Verschiebungen unterstützt, welche für Palladiumphosphate in  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Untersuchungen beobachtet werden.

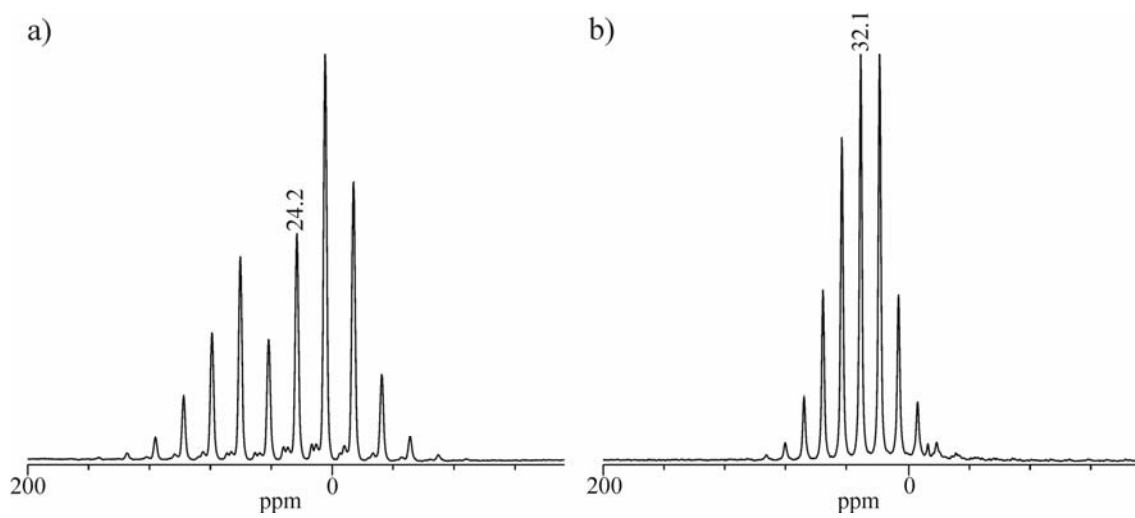
Im Zusammenhang mit den bereits bekannten Strukturen der Zusammensetzung  $M^{\text{II}}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}$ ), in denen es bei den oktaedrisch von Sauerstoff koordinierten zweiwertigen Metallkationen zur Ausbildung dimerer  $[\text{M}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten kommt, ergibt sich die Fragestellung nach einer analogen Verbindung  $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , die sich aus voneinander isolierten  $[\text{PdO}_4]$ -Einheiten zusammensetzt. Ausgehend von  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  erscheint der isomorphe Ersatz von Silicium(IV) durch Germanium(IV) unter Ausbildung von Germanato(IV)-phosphat-Schichten  ${}^\infty[\text{Ge}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/3}]^{4-}$  kristallchemisch ebenso reizvoll, wie der Austausch von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ .



**Abbildung 11-17.** Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (a) und ein Ausschnitt aus der Silico-phosphat-Schicht  $[\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/3}]^{4-}$  als ORTEP-Darstellung (b). Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

**$^{31}P$ -MAS-NMR Untersuchungen.** In Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten zeigt das  $^{31}P$ -MAS-NMR Spektrum von  $HgPdP_2O_7$  (Abb. 11-18a) das Vorliegen einer einzigen Phosphorlage. Die chemischen Verschiebungsparameter, welche relativ zur  $^{31}P$ -Resonanz von 85%iger Phosphorsäure angegeben sind, wurden zu  $\delta_{iso} = 24,2\text{ppm}$ ,  $\delta_{aniso} = 83,0\text{ppm}$  und  $\eta = 0,43$  bestimmt. Die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso} = 24,2\text{ppm}$  ist erheblich größer als in Diphosphaten der Alkali- und Erdalkalimetalle [161, 162, 163, 165] ( $-25\text{ppm} \leq \delta_{iso} \leq 0\text{ppm}$ , s. Tab. 4-3) und deutet wie bei  $Pd_2P_2O_7$  ( $\delta_{iso} = 28,3\text{ppm}$ ),  $Ag_2PdP_2O_7$  ( $\delta_{iso} = 25,1\text{ppm}$ ) und  $CaPd_2(PO_4)_2$  ( $\delta_{iso} = 32,1\text{ppm}$ ,  $\delta_{aniso} = 36,0\text{ppm}$ ,  $\eta = 0,84$ ) auf hohe kovalente Bindungsanteile zwischen Palladium(II) und Phosphat hin. Die anisotrope chemische Verschiebung von  $HgPdP_2O_7$  ( $\delta_{aniso} = 83,0\text{ppm}$ ) steht im Einklang mit dem Vorliegen von Diphosphateinheiten. Für  $Ag_2PdP_2O_7$  [356] wurde mit  $\delta_{aniso} = 79,0\text{ppm}$  ein nahezu identischer Wert erhalten (vgl. Kap. 10.5). Das Ausmaß der Verzerrung von Phosphateinheiten ergibt sich aus dem Asymmetrieparameter  $\eta$ . Der für  $HgPdP_2O_7$  ermittelte Wert von  $\eta = 0,43$  spricht für eine weitgehende elektronische Gleichartigkeit der terminalen Sauerstoffatome der Phosphateinheiten ( $1,513\text{\AA} \leq d(P-O_t) \leq 1,522\text{\AA}$ ), deren Symmetrie nahe bei  $C_{3v}$  liegt. Sehr viel höhere Asymmetrieparameter wurden in  $Pd_2P_2O_7$  und  $Ag_2PdP_2O_7$  mit  $\eta = 0,86$  bzw.  $\eta = 0,87$  beobachtet. In diesen Verbindungen ist die elektronische Gleichartigkeit der terminalen Sauerstoffatome der Diphosphatgruppen aufgehoben ( $Pd_2P_2O_7$ :  $1,494\text{\AA} \leq d(P-O_t) \leq 1,568\text{\AA}$ ;  $Ag_2PdP_2O_7$ :  $1,503\text{\AA} \leq d(P-O_t) \leq 1,539\text{\AA}$ ).

Die isotropen wie auch anisotropen Verschiebungswerte der zu  $HgPd_2(PO_4)_2$  isotypen Verbindung  $CaPd_2(PO_4)_2$  (Spektrum siehe Abb. 11-18b) weisen eine signifikante Ähnlichkeit zu jenen von  $AuPO_4$  auf ( $\delta_{iso} = 30,2\text{ppm}$ ,  $\delta_{aniso} = 22,4\text{ppm}$ ,  $\eta = 0,29$ , siehe Kap. 6.6). Die kleine anisotrope chemische Verschiebung  $\delta_{aniso} = 32,1\text{ppm}$  ist typisch für Orthophosphat-Einheiten (vgl.  $\delta_{aniso}$   $Pd_2P_2O_7$  ( $HgPdP_2O_7$ ) [ $Ag_2PdP_2O_7$ ] =  $110\text{ppm}$ , ( $83,0\text{ppm}$ ) [ $79,0\text{ppm}$ ]).



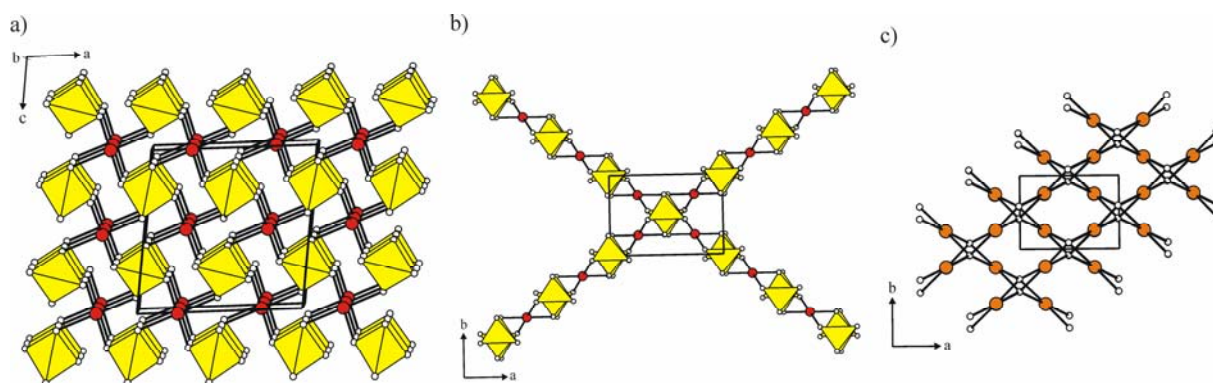
**Abbildung 11-18.** Quantitative  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektren von  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  (a) mit  $\delta_{\text{iso}} = 24,2\text{ppm}$  ( $\nu_{\text{MAS}} = 3,0\text{kHz}$ ) und  $\text{CaPd}_2(\text{PO}_4)_2$  (b) mit  $\delta_{\text{iso}} = 32,1\text{ppm}$  ( $\nu_{\text{MAS}} = 2,0\text{kHz}$ ).



## 12 Zusammenfassung und Ausblick

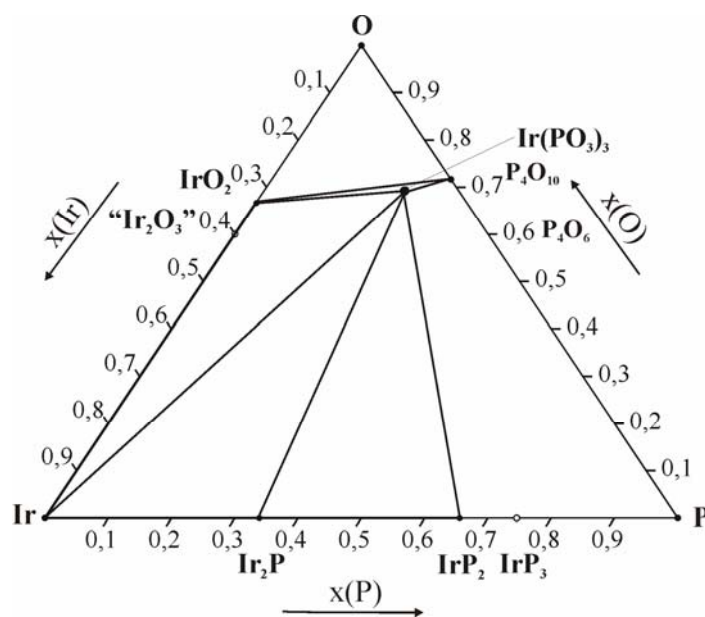
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen zu Synthesen und kristallchemischen Eigenschaften von ternären Phosphaten der Edelmetalle Gold, Iridium, Palladium und Platin durchgeführt.

Gelbliches **Gold(III)-orthophosphat  $\text{AuPO}_4$**  ist auf nasschemischem Weg ausgehend von Gold(III)-oxidhydroxid „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ und konz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zugänglich. Analoge Darstellungsversuche unter Verwendung von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  führten zu **Gold(III)-arsenat,  $\text{AuAsO}_4$** . Nach Ausweis von *IP*-Guinier-Aufnahmen sind  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  isotyp zum *M*-Typ von  $\text{PdSO}_4$ . Bedingt durch die thermische Labilität von Gold(III)-oxoverbindungen schlugen klassische Festkörperreaktionen zur Kristallisation von  $\text{AuPO}_4$  und  $\text{AuAsO}_4$  fehl. Deren Strukturen wurden aus Röntgen- und Neutronenpulverdaten nach der Rietveld-Methode verfeinert ( $\text{AuPO}_4$  [ $\text{AuAsO}_4$ ]:  $C2/c$ ,  $a = 7,7915(8)$  [ $8,0488(8)$ ]Å,  $b = 5,4583(5)$  [ $5,6138(9)$ ]Å,  $c = 7,7254(6)$  [ $7,8753(9)$ ]Å,  $\beta = 97,005(9)$  [ $95,89(1)$ ]°). Die Kristallstruktur von  $\text{AuPO}_4$  kann von jener des Tenorits ( $\text{CuO}$ ) abgeleitet werden (vgl. Abb. 12.1b,c). Jedes  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_4]$ -Planquadrat ist mit vier  $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern verknüpft. In der gleichen Weise ist jede Phosphatgruppe von vier Gold-Atomen umgeben, was zum Aufbau einer Netzwerkstruktur  $\text{AuO}_{4/2}\text{XO}_{4/2}$  führt (vgl. Abb. 12.1a).



**Abbildung 12-1.** Kristallstruktur von  $\text{AuXO}_4$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ). Projektion entlang  $[010]$  (a) bzw.  $[001]$  (b) und Kristallstruktur von Tenorit ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ ) mit Projektion entlang  $[001]$  (c) [ $\text{XO}_4$ ]-Tetraeder: gelb,  $\text{Au}^{3+}$ : rot,  $\text{Cu}^{2+}$ : braun und  $\text{O}^{2-}$ : weiß (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).

Durch isotherme Temperexperimente in geschlossenen Kieselglasampullen mit Chlor als Mineralisator wurden die im **Dreistoffsystem Ir/P/O** geltenden Gleichgewichtsbeziehungen für  $T = 800^\circ\text{C}$  experimentell bestimmt (s. Abb. 12.2). Innerhalb dieser Untersuchungen trat das neue *catena*-Metaphosphat **C-Ir<sup>III</sup>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>** auf.



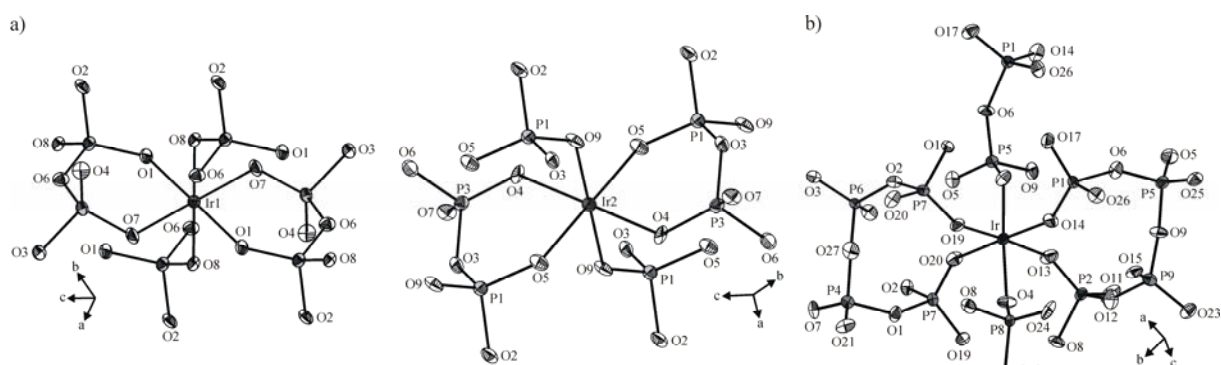
**Abbildung 12-2.** Das Gibbs'sche Phasendreieck für Ir/P/O bei  $T = 800^\circ\text{C}$ .

Für Kristallstrukturuntersuchungen wurde die thermodynamisch stabile *C*-Form von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  sowohl über chemische Transportexperimente ( $900 \rightarrow 800^\circ\text{C}$ , Zusatz von  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) wie auch durch isothermes Tempern von Gemengen aus  $\text{IrO}_2$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ( $800^\circ\text{C}$ , 7d, Zusatz von  $\text{H}_2\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kristallisiert. *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  [*Cc*,  $a = 13,103(2)\text{\AA}$ ,  $b = 19,184(1)\text{\AA}$ ,  $c = 9,354(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 127,19(1)^\circ$ , 4254 unabhängige Reflexe, 354 Parameter,  $R_1 = 0,024$ ,  $wR_2 = 0,062$ ] ist isotyp zur monoklinen Modifikation der schon länger bekannten Trimetaphosphate  $M^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Rh}$ ).

Experimente, *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  auch auf nasschemischem Weg, ausgehend von einer Phosphorsäureschmelze bei Temperaturen knapp unterhalb von  $450^\circ\text{C}$  zu kristallisieren, führten zu einer im Vergleich zu *C*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  15% weniger dichten, metastabilen Modifikation von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ . **Trikl**- $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$  [*P1*,  $a = 6,9574(6)\text{\AA}$ ,  $b = 10,3628(9)\text{\AA}$ ,  $c = 5,0288(4)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 92,28(1)^\circ$ ,  $\beta = 92,80(1)^\circ$ ,  $\gamma = 98,60(1)^\circ$ , 1574 unabhängige Reflexe, 122 Parameter,  $R_1 = 0,028$ ,  $wR_2 = 0,061$ ] ist isotyp zur triklinen Modifikation von  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ . Die Kristallstrukturen beider Metaphosphate setzen sich aus oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen koordinierten  $\text{Ir}^{3+}$ -Ionen sowie aus Metaphosphatketten  $\frac{1}{\infty}(\text{PO}_3)^-$  zusammen und unterscheiden sich durch die Konformation der Phosphatketten und die Verknüpfung dieser Ketten mit den  $\text{Ir}^{3+}$ -Ionen. Die chelatartige Anbindung von zwei, innerhalb einer Kette benachbarten Phosphatgruppen an ein Iridiumion, wie sie in der triklinen Form beobachtet wird, erscheint bei der Kristallisation aus einer Metaphosphorsäureschmelze kinetisch begünstigt (vgl. Abb. 12.3).

$^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Untersuchungen belegen für  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$ , trotz kristallchemisch ähnlicher Umgebung aller neun kristallographisch unabhängigen Phosphorlagen, eine unerwartet weite Streuung der isotropen chemischen Verschiebungen mit  $-4,8 \text{ ppm} \geq \delta_{\text{iso}} \geq -30,9 \text{ ppm}$ .

Experimente zum chemischen Gasphasentransport von  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  führten zur Kristallisation des ersten Iridium(IV)-silicophosphats  $(\text{Ir}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Si}^{\text{IV}}_x)_3[\text{Si}^{\text{IV}}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$  ( $x \sim 0,5$ ,  $R\bar{3}$ ,  $a = 7,8819\text{\AA}$ ,  $c = 24,476\text{\AA}$ , 1086 unabhängige Reflexe, 56 Parameter,  $R_1 = 0,061$ ,  $wR_2 = 0,19$ ), das Isotypie zu  $M^{\text{IV}}_3\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6$  ( $M = \text{Si}, \text{Re}$ ) zeigt. Das Auftreten isolierter  $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_6]$ -Oktaeder lässt vermuten, dass sowohl die drei- wie auch die vierwertige Oxidationsstufe von Iridium in Phosphaten stabilisiert werden kann.

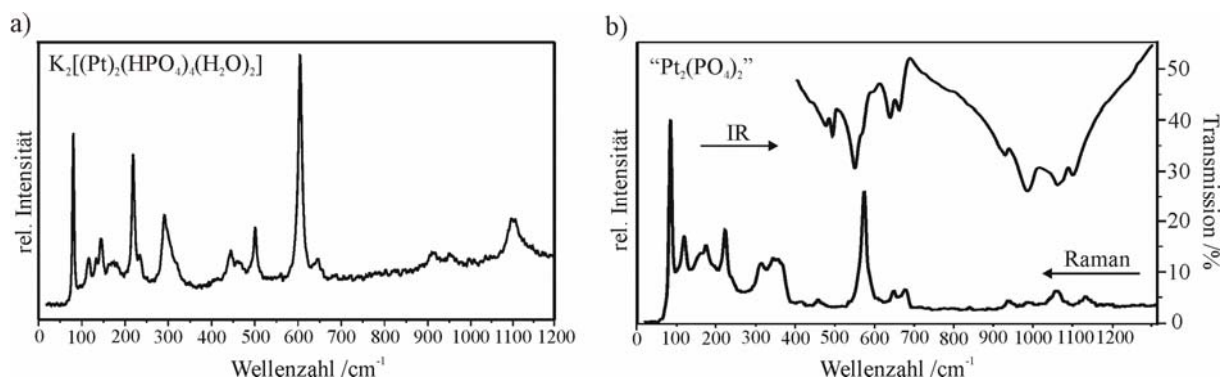


**Abbildung 12-3.** Koordinationssphäre um Ir1 und Ir2 in der triklinen Modifikation (a) und um Ir1 im C-Typ von  $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  (b) (Progr. DIAMOND v. 3.1f [230]).

Mit der Darstellung und Einkristallstrukturuntersuchung an  $\text{Pd}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$  sollten die kristallchemischen Kenntnisse ternärer Edelmetallphosphate um „ $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ erweitert werden. Eine dazu durchgeführte nasschemische Synthese ausgehend von einer konzentriert phosphorsauren Lösung von  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4$  führte bei Raumtemperatur zur Abscheidung orangefarbener Kristalle der Zusammensetzung  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $P\bar{1}$ ,  $a = 7,928(1)\text{\AA}$ ,  $b = 8,052(1)\text{\AA}$ ,  $c = 13,847(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 82,16(1)^\circ$ ,  $\beta = 81,64(1)^\circ$ ,  $\gamma = 65,64(1)^\circ$ , 5589 unabhängige Reflexe, 259 Parameter,  $R_1 = 0,033$ ,  $wR_2 = 0,064$ ). Die Struktur ist isotyp zur bereits bekannten Natriumverbindung. Dominierendes Strukturmotiv dieser Verbindung sind  $\text{Pt}_2^{6+}$ -Einheiten ( $\bar{d}(\text{Pt-Pt}) = 2,492\text{\AA}$ ), welche durch Verknüpfung zweier  $\text{Pt}^{3+}$ -Ionen aufgebaut werden. In der zweikernigen, anionischen Komplexeinheit  $[\text{Pt}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  wird die  $\text{Pt}_2^{6+}$ -Hantel von vier chelatartig angreifenden Hydrogenphosphat-Gruppen sowie von zwei einzähnig gebundenen Wassermolekülen koordiniert („paddle-wheel“-Komplex). Die Komplexeinheiten sind durch starke Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Eine eindeutige Zuordnung der Raman-Banden (vgl. Abb. 12.4a) zur näheren Charakterisierung der Bindung (Pt-Pt) ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich.

Isotherme Temperexperimente in geschlossenen Kieselglasampullen zur Darstellung des angestrebten „ $\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “ führten ausgehend von  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{O}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ( $T = 500^\circ\text{C}$ , 5h,

Zusatz von  $\text{PtCl}_2$ ) zu einem orangefarbenen, mikrokristallinen Produkt, das bislang nicht näher charakterisiert werden konnten. Nach Ausweis schwingungsspektroskopischer Untersuchungen zeigt das Raman-Spektrum (vgl. Abb. 12.4b) eine signifikante Ähnlichkeit zu jenem von  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , was auf ein Orthophosphat der Zusammensetzung „ $(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_2$ “ hindeutet.

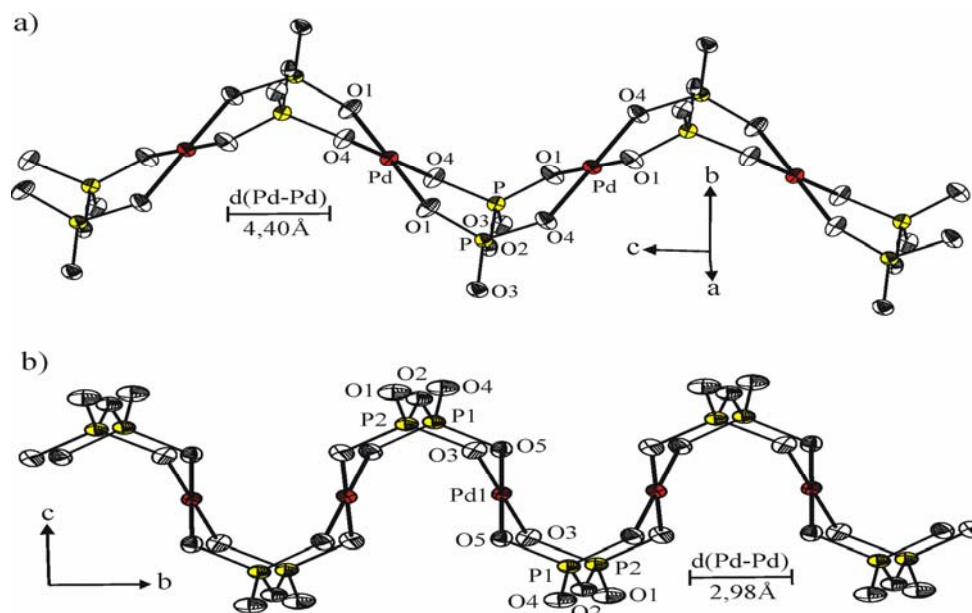


**Abbildung 12-4.** Raman-Spektrum von  $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) und Schwingungsspektren von „ $\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_2$ “ (b).

Untersuchungen im Dreistoffsystem Pd/P/O lieferten neben den bereits bekannten Phosphaten  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$  und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  keine Hinweise auf weitere, thermodynamisch stabile Palladiumphosphate. Ein Palladium(II)-orthophosphat „ $\text{Pd}_3(\text{PO}_4)_2$ “ ist somit unbekannt und als Gleichgewichtsphase zwischen PdO und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  nicht darstellbar. Mit den Untersuchungen an polynären Palladium(II)-phosphaten in den Vierstoffsystemen  $A/\text{Pd}/\text{P}/\text{O}$  ( $A = \text{Li-Cs, Tl, Ag}$ ) und  $M/\text{Pd}/\text{P}/\text{O}$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Pb}$ ) wurde einerseits das Ziel verfolgt, „ $\text{Pd}_3(\text{PO}_4)_2$ “ mit ein- ( $A$ ) bzw. zweiwertigen Kationen ( $M$ ) zu stabilisieren. Darüber hinaus erschien es kristallchemisch reizvoll Netzwerkstrukturen aus den für Palladium(II) typischen, quadratisch-planaren  $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{O}_4]$ -Gruppen mit tetraedrischen Phosphateinheiten aufzubauen.

Festkörperreaktionen wie auch das Glühen von Precursoren, die aus phosphorsaurer Lösung gefällt wurden, führten zu den neuen polynären Palladium(II)-phosphaten der Zusammensetzungen  $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ ,  $A_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  ( $A = \text{Na, Rb, Tl, Cs, Ag}$ ),  $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $M\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Hg}$ ),  $M\text{Pd}_2(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Hg, Ca, Cd}$ ) und  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Zur Kristallisation eigneten sich neben chemischen Transportreaktionen im Temperaturgefälle auch isotherme Temperexperimente. Wie in den Diphosphaten  $A_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Li, Na}$ ) und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bereits beobachtet, liegen als dominierendes Strukturmotiv in den neuen Diphosphaten  $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  und  $M\text{PdP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Hg}$ ) sinusartig gewellte Diphosphato-palladat(II)-Bänder  $\infty[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2/2}]^{2-}$  vor. Bemerkenswert und

unerwartet ist die erstmalig im  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ -Typ beobachtete, starke Faltung der Bänder, aus der sehr kurze Abstände  $d(\text{Pd-Pd}) = 2,98\text{\AA}$  resultieren (vgl. Abb. 12.5).



**Abbildung 12-5.** Darstellung eines Ausschnitts aus einem Band der Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2/2}]^{2-}$  in  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$  (a) und  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$  (b).

Polynäre Palladiumphosphate weisen im Vergleich zu anderen Oxo-Verbindungen der Edelmetalle eine unerwartet hohe thermische Stabilität auf. Die Schwerlöslichkeit polynärer Palladiumphosphate, und die Ergebnisse von  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen für erhebliche kovalente Bindungsanteile in den Palladiumphosphat-Netzwerken. Mit  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  konnte das erste Orthophosphat von Palladium dargestellt und kristallchemisch charakterisiert werden. Die Kristallstruktur von  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  kann als aufgefüllte  $\text{AuPO}_4$ -Struktur beschrieben werden.

Mit der erstmaligen Synthese und kristallchemischen Charakterisierung von Gold(III)-orthophosphat ergibt sich die Frage nach der Darstellung weiterer Goldphosphate. Unter milden Präparationsbedingungen ist in Analogie zu  $\text{Au}^{\text{II}}\text{SO}_4$  die Darstellung von Gold(II)-hydrogenphosphat  $\text{AuHPO}_4$  mit einer zweikernigen ( $\text{Au}_2^{4+}$ )-Einheit denkbar. Bislang ungeklärt sind sowohl der Mechanismus, der zur Fällung von  $\text{AuPO}_4$  aus einer „Phosphatoaurat-Lösung“ führt, wie auch die chemische Natur der Spezies in der konzentriert phosphorsauren Goldlösung. Präparativ besonders reizvoll erscheint zudem die Frage nach zeolithartigen Netzwerkstrukturen.

Bei den Untersuchungen an Iridiumphosphaten wurden neben den beiden Metaphosphaten  $C\text{-Ir}(\text{PO}_3)_3$  und *trikl*- $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$  zwei weitere mikrokristalline Phasen erhalten, die bislang nicht näher charakterisiert wurden. Deren Kristallisation wie auch die reproduzierbare und

phasenreine Darstellung von *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> stehen ebenso noch aus wie Experimente zur Darstellung des zu RhPO<sub>4</sub> analogen Orthophosphats Ir<sup>III</sup>PO<sub>4</sub>. Der bei der nasschemischen Synthese der Iridium(III)-metaphosphate erhaltene, dunkelblaue, röntgenamorphe Precursor deutet nach Literaturangaben auf das Vorliegen von Iridium(IV) hin und lässt Experimente zur Darstellung von Ir<sup>IV</sup>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> aussichtsreich erscheinen.

Mit Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen sollte die Kristallisation des bislang nur anhand schwingungsspektroskopischer Untersuchungen charakterisierten „Pt<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ gelingen. Damit könnte ein Beitrag zur Erweiterung der kristallchemischen Kenntnisse von ternären Platinphosphaten geleistet werden. Darüber hinaus sollte die Vielzahl bislang dargestellter polynärer Palladium(II)-phosphate zu eingehenden Untersuchungen zur Darstellung bislang unbekannter polynärer Platin(II)-phosphate veranlassen.

Unter dem Aspekt der engen strukturellen Verwandtschaft von HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> und AuPO<sub>4</sub>, erscheint zudem auch die Substitution von Palladium(II) durch Gold(III) in den polynären Palladium(II)-phosphaten möglich, sowie ferner eine systematische Vorgehensweise zur gezielten Darstellung und kristallchemischen Charakterisierung von metastabilen Palladiumphosphaten unter milden Präparationsbedingungen.

Derzeit liegen zu den d-Elektronenspektren von 4d- und 5d-Übergangsmetallen in oxidischen Festkörpern kaum Informationen vor. UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen zur näheren Charakterisierung der in dieser Arbeit dargestellten Edelmetallphosphate sollten diese Lücken schliessen.

## 13 Anhang

## 13.1 Anhang A – Anisotrope Auslenkungsparameter

**Tabelle A-1.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $C\text{-Ir(PO}_3\text{)}_3 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ir1	0,0128(2)	0,0130(2)	0,0132(2)	-0,0001(1)	0,0087(1)	-0,0001(1)
Ir2	0,0131(3)	0,0154(1)	0,0140(3)	0,0016(2)	0,0091(2)	0,0021(2)
Ir3	0,0106(3)	0,0124(2)	0,0121(3)	0,0007(2)	0,0063(2)	0,0014(2)
P1	0,013(1)	0,012(1)	0,013(1)	-0,002(1)	0,007(1)	-0,002(1)
P2	0,015(1)	0,016(1)	0,018(1)	0,001(1)	0,012(1)	0,002(1)
P3	0,016(1)	0,017(1)	0,017(1)	0,0001(13)	0,011(1)	0,001(1)
P4	0,009(1)	0,009(1)	0,008(1)	-0,001(1)	0,004(1)	-0,001(1)
P5	0,019(1)	0,015(1)	0,024(1)	0,001(1)	0,016(1)	0,003(1)
P6	0,012(1)	0,014(1)	0,007(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
P7	0,013(1)	0,012(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,007(1)	-0,001(1)
P8	0,017(1)	0,009(1)	0,028(1)	-0,001(1)	0,017(1)	-0,001(1)
P9	0,017(1)	0,013(1)	0,017(1)	-0,002(1)	0,010(1)	-0,001(1)
O1	0,015(3)	0,014(3)	0,037(5)	0,002(3)	0,015(3)	0,009(3)
O2	0,018(3)	0,017(3)	0,016(3)	-0,003(2)	0,010(3)	0,001(2)
O3	0,017(3)	0,015(3)	0,016(3)	-0,002(2)	0,009(3)	-0,001(2)
O4	0,021(4)	0,025(4)	0,012(3)	0,009(3)	0,008(3)	-0,001(2)
O5	0,024(4)	0,021(4)	0,034(4)	0,005(3)	0,018(3)	0,003(3)
O6	0,023(3)	0,021(3)	0,017(3)	-0,001(3)	0,015(3)	0,008(3)
O7	0,020(4)	0,019(4)	0,027(4)	0,010(3)	0,012(3)	0,007(3)
O8	0,039(4)	0,012(3)	0,032(4)	-0,001(3)	0,030(4)	0,003(3)
O9	0,028(5)	0,018(3)	0,019(4)	-0,006(4)	0,017(4)	0,001(3)
O10	0,031(4)	0,021(3)	0,026(4)	-0,012(3)	0,023(3)	-0,002(3)
O11	0,019(3)	0,030(4)	0,015(3)	0,005(2)	0,005(3)	0,001(2)
O12	0,026(3)	0,034(4)	0,034(4)	-0,015(3)	0,023(3)	-0,026(3)
O13	0,024(4)	0,024(4)	0,032(4)	0,009(3)	0,021(3)	0,010(3)
O14	0,016(3)	0,024(3)	0,022(3)	0,005(2)	0,008(3)	0,015(2)
O15	0,017(3)	0,022(3)	0,023(3)	-0,009(2)	0,014(3)	-0,008(2)
O16	0,018(3)	0,019(3)	0,015(3)	0,005(2)	0,013(3)	0,004(2)
O17	0,019(4)	0,025(4)	0,025(4)	-0,008(3)	0,015(3)	-0,009(3)
O18	0,029(4)	0,018(3)	0,014(3)	-0,001(3)	0,015(3)	-0,002(2)
O19	0,021(4)	0,019(3)	0,024(4)	-0,001(2)	0,018(3)	-0,002(2)
O20	0,016(3)	0,030(4)	0,015(3)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,005(2)
O21	0,026(4)	0,027(4)	0,016(3)	0,012(3)	0,017(3)	0,014(3)
O22	0,016(4)	0,028(4)	0,015(3)	-0,006(3)	0,011(3)	0,002(3)
O23	0,019(3)	0,026(4)	0,022(4)	-0,003(3)	0,015(3)	-0,007(3)
O24	0,011(3)	0,043(5)	0,021(3)	-0,006(3)	0,010(3)	-0,002(3)
O25	0,018(3)	0,027(4)	0,016(3)	-0,001(3)	0,011(3)	-0,005(3)
O26	0,018(3)	0,021(3)	0,015(3)	-0,004(2)	0,006(2)	-0,004(2)
O27	0,023(5)	0,018(4)	0,022(4)	-0,007(4)	0,010(4)	-0,012(4)

**Tabelle A-2.** Anisotrope Auslenkungsparameter für *trikl*-Ir(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> /Å<sup>2</sup>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ir1	0,0109(5)	0,0123(4)	0,0122(4)	-0,0001(3)	0,0002(4)	0,0021(3)
Ir2	0,0106(5)	0,0123(4)	0,0116(4)	0,0005(3)	0,0008(4)	0,0015(3)
P1	0,012(1)	0,011(1)	0,010(1)	0,0009(9)	0,001(1)	0,0022(9)
P2	0,012(1)	0,010(1)	0,012(1)	-0,0001(9)	0,001(1)	-0,0011(8)
P3	0,008(1)	0,014(1)	0,012(1)	0,0013(9)	0,001(1)	0,0024(9)
O1	0,012(3)	0,016(3)	0,017(3)	-0,004(2)	-0,001(2)	0,004(2)
O2	0,008(3)	0,015(3)	0,015(3)	-0,001(2)	0,002(3)	0,003(2)
O3	0,010(3)	0,018(3)	0,015(3)	-0,002(2)	-0,001(3)	0,010(2)
O4	0,023(4)	0,013(3)	0,009(3)	0,005(2)	0,004(2)	-0,005(2)
O5	0,020(4)	0,012(3)	0,014(3)	-0,005(2)	-0,001(3)	-0,001(2)
O6	0,010(3)	0,014(3)	0,017(3)	-0,001(2)	-0,001(3)	0,002(2)
O7	0,005(3)	0,019(3)	0,011(3)	-0,001(2)	0,001(2)	0,004(2)
O8	0,013(3)	0,017(3)	0,015(3)	0,001(3)	0,003(2)	0,005(2)
O9	0,016(3)	0,013(3)	0,013(3)	-0,005(2)	0,003(2)	0,001(2)

**Tabelle A-3.** Anisotrope Auslenkungsparameter für (Ir<sub>(1-x)</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] ( $x = 0,54$ ) /Å<sup>2</sup>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ir1 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
Si1 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
Ir2 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
Si2 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
P	0,016(1)	0,016(1)	0,0213(9)	0,0080(8)	-0,0002(6)	-0,0001(6)
Si	0,016(1)	0,016(1)	0,023(1)	0,0084(6)	0	0
O1	0,019(3)	0,017(3)	0,035(3)	0,006(2)	-0,001(2)	0,002(2)
O2	0,029(3)	0,044(4)	0,024(2)	0,024(3)	0,003(2)	0,004(2)
O3	0,025(3)	0,029(3)	0,034(3)	0,017(3)	0,001(2)	0,007(2)
O4	0,017(2)	0,027(3)	0,022(2)	0,008(2)	0,004(2)	0,002(2)
O5	0,012(4)	0,012(4)	0,041(8)	0,006(2)	0	0

<sup>a)</sup> isotrop verfeinerte Auslenkungsparameter.

**Tabelle A-4.** Anisotrope Auslenkungsparameter für K<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] /Å<sup>2</sup>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	0,102(2)	0,086(2)	0,069(1)	-0,052(1)	-0,049(1)	0,021(1)
K2	0,052(1)	0,060(1)	0,040(1)	-0,034(1)	0,0051(8)	-0,0131(9)
Pt1	0,0203(1)	0,0199(1)	0,0173(1)	-0,0080(1)	0,0005(1)	-0,0004(1)
Pt2	0,0145(1)	0,0172(1)	0,0143(1)	-0,0070(1)	-0,0011(1)	0,0010(1)
P1	0,0237(8)	0,0199(8)	0,0182(7)	-0,0061(6)	-0,0001(6)	0,0008(6)
P2	0,0193(7)	0,0218(8)	0,0189(7)	-0,0065(6)	0,0020(6)	0,0023(6)
P3	0,0149(6)	0,0203(7)	0,0172(7)	-0,0070(6)	0,0015(5)	-0,0005(5)
P4	0,0166(6)	0,0175(7)	0,0190(7)	-0,0057(6)	-0,0011(5)	0,0032(6)
O1	0,029(2)	0,030(2)	0,028(2)	-0,012(2)	-0,001(2)	-0,009(2)
O2	0,029(2)	0,020(2)	0,021(2)	-0,010(2)	-0,003(1)	0,003(1)
O3	0,031(2)	0,028(2)	0,028(2)	-0,013(2)	0,007(2)	0,001(2)
O4	0,028(2)	0,020(2)	0,019(2)	-0,002(2)	-0,002(1)	0,002(1)
O5	0,028(2)	0,018(2)	0,020(2)	-0,005(2)	-0,002(1)	0,001(1)



Fortsetzung von Tabelle A-4.

O6	0,019(2)	0,022(2)	0,029(2)	-0,006(1)	0,001(1)	-0,005(1)
O7	0,029(2)	0,027(2)	0,017(2)	-0,006(2)	0,002(1)	0,002(1)
O8	0,022(2)	0,029(2)	0,029(2)	-0,008(2)	0,005(1)	0,006(2)
O9	0,021(2)	0,028(2)	0,025(2)	-0,005(2)	0,003(1)	-0,006(2)
O10	0,027(2)	0,031(2)	0,020(2)	-0,017(2)	-0,006(1)	0,004(1)
O11	0,017(2)	0,023(2)	0,019(2)	-0,005(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
O12	0,017(2)	0,025(2)	0,015(2)	-0,010(1)	0,004(1)	-0,001(1)
O13	0,021(2)	0,025(2)	0,036(2)	-0,008(2)	0,001(2)	-0,001(2)
O14	0,024(2)	0,025(2)	0,019(2)	-0,012(2)	0,005(1)	-0,003(1)
O15	0,021(2)	0,022(2)	0,027(2)	-0,010(1)	-0,007(1)	0,005(1)
O16	0,021(2)	0,017(2)	0,031(2)	-0,007(1)	-0,004(1)	0,001(1)
O17	0,022(2)	0,020(2)	0,018(2)	-0,007(1)	-0,001(1)	0,002(1)
O18	0,025(2)	0,025(2)	0,033(2)	-0,006(2)	0,008(2)	0,004(2)
H1A <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H1B <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H3 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H7 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H10A <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H10B <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H13 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-
H18 <sup>a)</sup>	-	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup> isotrop verfeinerte Auslenkungsparameter.**Tabelle A-5.** Anisotrope Auslenkungsparameter für Pd(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / Å<sup>2</sup>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pd	0,0031(5)	0,0031(5)	0,0042(7)	0,0015(2)	0	0
As	0,0026(5)	0,0026(5)	0,0048(7)	0,0012(2)	0	0
O	0,005(1)	0,002(1)	0,008(2)	0,0014(8)	-0,001(1)	0

**Tabelle A-6.** Anisotrope Auslenkungsparameter für Ag<sub>2</sub>PdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / Å<sup>2</sup>.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag	0,0197(3)	0,0246(3)	0,0170(3)	-0,0044(3)	0,0050(2)	-0,0016(3)
Pd	0,0102(4)	0,0178(4)	0,0135(4)	-0,0012(3)	0,0035(3)	0,0055(4)
P	0,0110(9)	0,015(1)	0,0145(9)	-0,0028(9)	0,0055(7)	0,0003(9)
O1	0,016(2)	0,016(3)	0,018(2)	0,010(2)	0,006(2)	0,004(2)
O2	0,014(3)	0,011(4)	0,015(3)	0,000(0)	0,005(3)	0,000(0)
O3	0,017(3)	0,027(3)	0,018(2)	-0,002(2)	0,006(2)	0,010(2)
O4	0,011(2)	0,026(3)	0,022(2)	0,003(2)	0,004(2)	-0,011(2)

**Tabelle A-7.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Na	0,021(2)	0,021(2)	0,019(3)	0,004(2)	0,001(2)	0,001(2)
Pd1	0,0071(4)	0,0071(4)	0,0138(8)	0	0	0
Pd2	0,0066(6)	0,0117(6)	0,0135(5)	0,0007(4)	0	0
P	0,007(1)	0,009(1)	0,010(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O1	0,004(5)	0,015(5)	0,012(4)	0,005(3)	0	0
O2	0,006(3)	0,020(3)	0,012(3)	-0,001(2)	-0,002(3)	-0,001(3)
O3	0,021(3)	0,004(3)	0,015(3)	-0,006(2)	-0,006(3)	0,001(3)
O4	0,002(3)	0,026(4)	0,017(3)	0,006(3)	-0,001(3)	0,004(3)

**Tabelle A-8.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Tl	0,0710(8)	0,0296(5)	0,0563(7)	0	0	-0,0040(3)
Pd1	0,0172(9)	0,037(1)	0,031(1)	0	0	0
Pd2	0,0180(8)	0,0207(8)	0,030(1)	0	0	-0,0001(7)
Pd3	0,032(1)	0,0213(9)	0,032(1)	0,0038(7)	0	0
P	0,021(1)	0,025(1)	0,036(1)	0,001(1)	0,001(1)	-0,001(1)
O1	0,017(5)	0,024(6)	0,055(9)	0,002(4)	0	0
O2	0,021(4)	0,024(4)	0,053(6)	-0,001(3)	0,005(4)	0,004(4)
O3	0,012(4)	0,075(7)	0,040(6)	0,001(4)	0,004(4)	0,002(5)
O4	0,051(6)	0,026(4)	0,030(5)	0,005(4)	0,001(4)	-0,005(3)

**Tabelle A-9.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
K1	0,0262(6)	0,0205(7)	0,0203(6)	-0,0016(7)	-0,0004(7)	0,0026(5)
K2	0,0216(8)	0,0244(7)	0,0205(6)	0,0013(7)	-0,0001(7)	0,0004(5)
K3	0,0268(7)	0,0293(8)	0,0256(7)	0,0037(8)	0,0017(8)	-0,0066(6)
K4	0,0265(7)	0,0299(8)	0,0238(7)	0,0024(8)	0,0029(8)	-0,0046(6)
K5	0,0311(8)	0,049(1)	0,0230(7)	-0,007(1)	0,0030(9)	-0,0068(6)
K6	0,0225(9)	0,035(1)	0,110(1)	-0,0050(8)	0,012(1)	-0,035(1)
K7	0,0226(8)	0,0359(9)	0,056(1)	-0,0018(8)	-0,0048(9)	-0,0174(7)
K8	0,0223(7)	0,058(1)	0,0201(7)	-0,0001(9)	-0,0023(8)	0,0055(6)
Pd1	0,0103(2)	0,0131(2)	0,0161(2)	0,0001(2)	0,0001(2)	0,0026(1)
Pd2	0,0105(2)	0,0135(2)	0,0178(2)	-0,0004(1)	0,0002(2)	0,0043(1)
Pd3	0,0101(2)	0,0133(2)	0,0163(2)	-0,0002(2)	0,0008(2)	0,0031(1)
Pd4	0,0105(2)	0,0164(2)	0,0171(2)	0,0001(2)	0,0007(2)	0,0046(1)
Pd5	0,0106(2)	0,0151(2)	0,0169(2)	-0,0001(2)	0,0006(2)	-0,0036(1)
Pd6	0,0101(2)	0,0143(2)	0,0185(2)	-0,0003(2)	0,0001(2)	0,0026(1)
Pd7	0,0099(2)	0,0104(2)	0,0178(2)	-0,0002(1)	0,0004(2)	-0,0022(1)
Pd8	0,0094(2)	0,0097(2)	0,0175(2)	0,0001(1)	0,0004(2)	0,0011(1)
P1	0,0113(8)	0,017(1)	0,0187(9)	-0,0016(7)	0,0004(7)	0,0037(8)
P2	0,0113(8)	0,0130(9)	0,019(1)	0,0010(6)	-0,0005(7)	0,0003(7)
P3	0,0110(8)	0,0142(9)	0,022(1)	-0,0014(7)	0,0025(7)	0,0024(8)
P4	0,0111(8)	0,018(1)	0,017(1)	0,0019(7)	0,0000(7)	0,0010(7)
P5	0,0088(8)	0,0168(9)	0,0164(8)	0,0004(6)	0,0001(6)	0,0050(7)
P6	0,0096(8)	0,0147(9)	0,0176(9)	-0,0004(6)	0,0011(6)	-0,0028(7)

Fortsetzung von Tabelle A-9.

P7	0,0099(8)	0,0112(9)	0,0200(9)	-0,0001(6)	0,0001(6)	0,0013(7)
P8	0,0095(8)	0,0108(9)	0,0208(9)	-0,0020(6)	0,0004(6)	0,0027(7)
P9	0,0089(8)	0,0175(9)	0,0217(9)	-0,0008(6)	0,0001(6)	0,0064(7)
P10	0,0088(7)	0,0092(8)	0,0198(9)	0,0017(6)	0,0019(6)	-0,0001(7)
P11	0,0084(8)	0,0099(8)	0,024(1)	0,0004(6)	0,0013(6)	0,0019(7)
P12	0,0108(8)	0,0155(9)	0,0197(9)	0,0003(7)	0,0004(6)	0,0065(7)
O1	0,013(2)	0,014(2)	0,028(2)	0,001(1)	0,002(2)	-0,001(2)
O2	0,012(2)	0,010(2)	0,044(3)	0,002(1)	0,003(2)	0,005(2)
O3	0,014(2)	0,017(2)	0,023(2)	-0,000(9)	-0,003(2)	0,002(2)
O4	0,008(2)	0,018(2)	0,025(2)	0,000(9)	0,004(1)	-0,004(2)
O5	0,015(2)	0,014(2)	0,024(2)	0,001(1)	-0,001(1)	0,005(2)
O6	0,015(2)	0,008(2)	0,027(2)	-0,003(1)	0,008(1)	-0,005(1)
O7	0,008(2)	0,016(2)	0,029(3)	-0,002(1)	0,002(1)	0,007(2)
O8	0,012(2)	0,017(2)	0,029(2)	-0,000(1)	-0,001(2)	0,003(2)
O9	0,014(2)	0,018(2)	0,022(2)	-0,003(1)	-0,006(2)	0,001(2)
O10	0,021(2)	0,021(2)	0,017(2)	0,004(2)	0,004(1)	0,007(2)
O11	0,011(2)	0,012(2)	0,026(2)	0,001(1)	0,003(1)	-0,000(2)
O12	0,018(2)	0,018(2)	0,018(2)	0,009(1)	0,005(1)	0,004(1)
O13	0,010(2)	0,010(2)	0,026(2)	-0,000(1)	0,002(1)	0,001(2)
O14	0,017(2)	0,024(2)	0,018(2)	-0,001(2)	0,002(2)	0,001(2)
O15	0,011(2)	0,016(2)	0,022(2)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,005(1)
O16	0,013(2)	0,011(2)	0,029(2)	-0,000(1)	-0,001(1)	-0,001(2)
O17	0,014(2)	0,024(2)	0,030(2)	0,003(2)	0,006(2)	0,010(2)
O18	0,018(2)	0,018(2)	0,020(2)	0,003(1)	0,006(2)	0,007(2)
O19	0,019(2)	0,016(2)	0,025(2)	0,003(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
O20	0,013(2)	0,027(2)	0,022(2)	-0,008(1)	0,002(1)	0,006(2)
O21	0,009(1)	0,014(2)	0,035(2)	-0,001(2)	0,000(2)	0,004(1)
O22	0,012(2)	0,014(2)	0,023(2)	-0,000(2)	0,000(2)	0,002(1)
O23	0,010(1)	0,018(2)	0,025(2)	0,000(2)	-0,001(2)	0,002(1)
O24	0,014(2)	0,027(2)	0,025(2)	0,011(2)	0,003(2)	0,009(2)
O25	0,016(2)	0,013(2)	0,024(2)	0,002(1)	0,002(1)	-0,001(2)
O26	0,020(2)	0,022(2)	0,019(2)	-0,006(2)	-0,005(1)	0,005(2)
O27	0,017(2)	0,018(2)	0,026(2)	-0,007(1)	0,004(2)	-0,002(2)
O28	0,016(2)	0,026(2)	0,024(2)	-0,006(2)	-0,000(2)	0,010(2)
O29	0,022(2)	0,018(2)	0,031(2)	0,009(2)	0,014(2)	0,010(2)
O30	0,017(2)	0,015(2)	0,022(2)	0,004(1)	-0,005(1)	0,000(1)
O31	0,019(2)	0,015(2)	0,033(3)	0,008(2)	-0,009(2)	-0,004(2)
O32	0,015(2)	0,017(2)	0,030(2)	0,008(1)	0,001(2)	0,008(2)
O33	0,020(2)	0,040(3)	0,019(2)	0,000(2)	0,001(2)	0,000(2)
O34	0,019(2)	0,015(2)	0,020(2)	0,003(1)	0,007(1)	-0,000(1)
O35	0,011(2)	0,032(2)	0,023(2)	-0,001(2)	-0,002(2)	0,012(1)
O36	0,016(2)	0,013(2)	0,036(3)	0,002(1)	-0,007(2)	0,004(2)
O37	0,010(2)	0,019(2)	0,027(2)	0,006(1)	0,000(1)	-0,004(2)
O38	0,023(2)	0,026(2)	0,025(2)	0,002(2)	-0,011(2)	-0,003(2)
O39	0,017(2)	0,045(3)	0,014(2)	0,005(2)	-0,004(1)	-0,003(2)
O40	0,024(2)	0,031(3)	0,046(3)	-0,006(2)	0,015(2)	-0,011(2)
O41	0,026(2)	0,029(3)	0,037(3)	-0,010(2)	-0,014(2)	0,019(2)
O42	0,008(1)	0,012(2)	0,032(2)	0,001(1)	0,001(2)	-0,003(1)

**Tabelle A-10.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{HgPdP}_2\text{O}_7 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg	0,0149(1)	0,0287(2)	0,0197(1)	-0,0056(1)	0,0051(1)	-0,0073(1)
Pd	0,0115(2)	0,0180(2)	0,0161(2)	0,0017(1)	0,0034(1)	0,0031(1)
P	0,0115(4)	0,0174(6)	0,0157(5)	-0,0019(4)	0,0031(4)	-0,0011(4)
O1	0,015(1)	0,032(2)	0,025(2)	0,002(1)	0,007(1)	0,012(1)
O2	0,019(2)	0,023(2)	0,011(2)	0	0,006(1)	0
O3	0,017(1)	0,024(2)	0,021(2)	-0,006(1)	0,004(1)	-0,004(1)
O4	0,013(1)	0,031(2)	0,021(2)	0,006(1)	0,005(1)	0,009(1)

**Tabelle A-11.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{PbPdP}_2\text{O}_7 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pb	0,0185(1)	0,0238(1)	0,0199(1)	0	0,0011(1)	0
Pd	0,0145(1)	0,0147(2)	0,0183(1)	0,0001(1)	0,0005(1)	0,0017(1)
P1	0,0164(7)	0,0186(9)	0,0176(6)	0	0,0028(5)	0
P2	0,0158(7)	0,0195(9)	0,0162(6)	0	-0,0018(5)	0
O1	0,023(2)	0,040(3)	0,021(2)	0	-0,007(1)	0
O2	0,018(2)	0,025(2)	0,018(2)	0	0,001(1)	0
O3	0,017(1)	0,022(1)	0,026(1)	-0,001(1)	-0,002(1)	0,003(1)
O4	0,018(2)	0,039(3)	0,023(2)	0	0,003(1)	0
O5	0,019(1)	0,018(1)	0,026(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)

**Tabelle A-12.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg	0,0051(1)	0,0082(2)	0,0088(2)	0	0	0
Pd	0,0037(2)	0,0066(2)	0,0040(3)	-0,0013(1)	-0,0004(2)	0,0013(2)
P	0,0050(7)	0,0051(7)	0,0060(9)	0,0005(8)	0	0
O1	0,007(1)	0,007(1)	0,012(2)	-0,002(1)	-0,003(1)	0,003(2)
O2	0,007(1)	0,008(1)	0,007(2)	0,003(1)	0,001(1)	0,003(1)

**Tabelle A-13.** Anisotrope Auslenkungsparameter für  $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{\AA}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Pb	0,0147(1)	0,0136(1)	0,0121(1)	0	0,0037(1)	0
Pd	0,0051(1)	0,0045(1)	0,0063(2)	0	0,0007(1)	0
Si	0,0031(4)	0,0050(5)	0,0030(6)	-0,0001(4)	0,0006(4)	-0,0004(4)
P1	0,0070(3)	0,0054(3)	0,0060(4)	-0,0005(3)	0,0009(3)	0,0001(3)
P2	0,0060(3)	0,0057(4)	0,0057(4)	-0,0006(3)	0,0023(3)	-0,0003(3)
O1	0,013(1)	0,009(1)	0,007(1)	-0,003(1)	0,001(1)	0,001(1)
O2	0,005(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,0032(1)	0,0020(9)	0,0008(9)
O3	0,010(1)	0,012(1)	0,010(1)	-0,0026(9)	0,0037(9)	0,0003(10)
O4	0,014(1)	0,008(1)	0,008(1)	0,005(1)	0,001(1)	-0,0006(9)
O5	0,007(1)	0,008(1)	0,008(1)	-0,0007(8)	0,003(1)	-0,002(1)
O6	0,005(1)	0,009(1)	0,006(1)	-0,0016(8)	0,0016(9)	-0,0018(9)
O7	0,011(1)	0,008(1)	0,015(1)	0,0017(9)	0,006(1)	-0,0007(10)

## 13.2 Anhang B – Indizierung von Guinier-Aufnahmen

**Tabelle B-1.**  $\text{Ag}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des zu  $\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (Abschnitt 10.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-1) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{calc}} - \sin^2 \theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}} / \text{\AA}</math></b>
1	0	1	22,528	22,490	0,03	115	187	7,8488
1	1	0	26,136	26,147	0,01	520	755	6,7689
2	1	0	41,461	41,459	0,00	353	378	4,2810
1	0	3	43,057	43,073	0,03	646	997	4,1241
2	1	1	43,459	43,434	0,04	478	359	4,0864
2	0	2	45,277	45,238	0,07	278	417	3,9244
2	1	2	48,988	48,966	0,04	112	97	3,6311
0	0	4	51,947	51,912	0,07	132	130	3,4275
3	0	1	57,400	57,364	0,07	249	324	3,1078
3	1	0	58,964	58,938	0,06	715	871	3,0271
3	1	1	60,418	60,381	0,08	540	540	2,9559
2	0	4	64,183	64,160	0,05	103	110	2,7867
3	1	2	64,601	64,561	0,09	65	72	2,7691
2	1	4	66,924	66,916	0,02	1000	870	2,6756
3	2	0	67,460	67,427	0,08	380	382	2,6560
3	0	3	68,489	68,439	0,12	270	258	2,6163
3	2	2	72,506	72,469	0,10	177	174	2,4758
2	2	4	74,613	74,634	0,05	169	142	2,4082
3	2	3	78,418	78,373	0,12	120	213	2,2957
4	0	2	79,729	79,726	0,01	63	103	2,2594
1	1	6	83,365	83,375	0,03	92	81	2,1650
4	1	3	87,386	87,364	0,07	71	74	2,0699
4	0	4	92,453	92,456	0,01	111	64	1,9622
4	2	3	93,654	93,689	0,11	142	92	1,9384
5	1	0	96,892	96,917	0,08	85	77	1,8773
4	3	2	98,763	98,782	0,06	119	111	1,8440
5	1	2	100,703	100,737	0,11	335	246	1,8107
5	1	3	105,325	105,358	0,12	74	32	1,7365
0	0	8	106,834	106,842	0,03	77	35	1,7138
4	4	2	111,836	111,815	0,08	120	55	1,6429

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Alle Reflexe im untersuchten Winkelbereich mit  $I_{\text{calc}} > 5$  wurden beobachtet.

**Tabelle B-2.**  $\text{Rb}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des zu  $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (Abschnitt 10.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-2) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{calc}} - \sin^2 \theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}} / \text{\AA}</math></b>
0	1	1	21,684	21,521	0,13	145	284	8,1532
1	1	2	35,570	35,528	0,06	693	593	4,9829
2	1	1	41,772	41,747	0,04	325	276	4,2495
2	0	2	43,696	43,676	0,03	1000	1000	4,0645
0	0	4	50,587	50,635	0,09	198	204	3,5181
2	1	3	55,162	55,124	0,08	438	302	3,2313
2	2	2	56,536	56,513	0,05	206	195	3,1543
2	0	4	62,199	62,192	0,02	530	599	2,8733
3	2	1	65,953	65,912	0,10	17	44	2,7139
0	4	0	71,756	71,711	0,12	40	297	2,5008
4	0	0	72,088	72,091	0,01	248	228	2,4987
1	4	1	75,196	75,140	0,15	72	168	2,3902
3	3	2	80,785	80,809	0,07	350	198	2,2311
2	4	2	84,803	84,789	0,04	145	90	2,1299
2	0	6	85,143	85,129	0,04	33	20	2,1218
4	0	4	89,091	89,108	0,05	249	204	2,0323
1	5	0	92,490	92,498	0,02	2	1	1,9614
1	3	6	96,543	96,517	0,08	135	88	1,8837
4	3	3	99,231	99,187	0,15	101	135	1,8358
2	5	3	106,099	106,100	0,00	70	11	1,7261
5	3	0	107,095	107,096	0,00	60	27	1,7099
0	2	8	110,627	110,616	0,04	7	3	1,6594
6	0	2	113,909	113,915	0,02	44	37	1,6154
1	4	7	119,377	119,375	0,01	2	1	1,5478
2	6	2	119,832	119,835	0,01	45	46	1,5425
0	4	8	129,473	129,494	0,08	27	51	1,4388
1	7	0	131,971	131,994	0,09	34	5	1,4145
5	3	6	135,525	135,544	0,08	70	55	1,3817

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 6 2) mit  $I_{\text{calc}} = 118$ .

**Tabelle B-3.** Cs<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. Indizierung des zu Tl<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (Abschnitt 10.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-3) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{calc}} - \sin^2 \theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}} / \text{\AA}</math></b>
2	0	2	43,465	43,526	0,10	1000	999	4,0859
0	3	1	54,255	54,314	0,12	398	279	3,2843
1	1	6	80,292	80,309	0,05	27	21	2,2442
4	0	4	88,600	88,648	0,15	218	241	2,0429
5	1	0	92,498	92,498	0,00	5	13	1,9613
2	5	1	97,796	97,787	0,03	19	79	1,8610
4	3	3	98,489	98,507	0,06	59	54	1,8488
0	0	8	102,952	102,986	0,12	70	36	1,7737
0	3	7	105,236	105,236	0,00	12	18	1,7379
1	1	8	106,346	106,336	0,04	3	8	1,7211
3	5	2	109,051	109,046	0,02	16	26	1,6815
6	0	0	110,157	110,146	0,04	40	27	1,6659
3	2	7	112,154	112,135	0,07	56	14	1,6386
2	4	6	112,543	112,555	0,04	18	5	1,6334
4	2	6	113,052	113,025	0,10	7	20	1,6267
6	0	2	113,419	113,405	0,05	50	21	1,6218
6	2	0	116,504	116,535	0,11	5	11	1,5825
4	1	7	118,719	118,735	0,06	11	7	1,5556
6	1	3	118,959	118,955	0,02	45	19	1,5527
6	2	2	119,654	119,665	0,04	42	22	1,5445
6	3	1	124,910	124,914	0,02	1	4	1,4857
2	6	4	127,568	127,544	0,09	78	57	1,4579
6	2	4	128,825	128,814	0,04	19	34	1,4452
0	5	7	130,073	130,084	0,04	4	5	1,4329
3	4	7	130,423	130,424	0,00	6	20	1,4294
6	1	5	131,143	131,144	0,00	1	8	1,4225
0	0	10	131,503	131,484	0,08	15	15	1,4190
1	7	2	133,128	133,134	0,02	3	6	1,4036
6	4	0	134,419	134,404	0,06	3	9	1,3917
2	7	1	135,361	135,374	0,05	19	9	1,3832
0	6	6	136,396	136,394	0,01	64	15	1,3739
4	6	2	136,574	136,564	0,04	106	26	1,3724

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 6 2) mit  $I_{\text{calc}} = 105$ .

**Tabelle B-4.** CaPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Indizierung des zu PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-4) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}} / \text{\AA}</math></b>
1	0	1	27,950	27,980	0,03	1000	1000	6,3317
2	1	1	47,652	47,675	0,04	301	816	3,7314
2	0	2	56,326	56,263	0,13	402	495	3,1658
1	1	2	59,479	59,483	0,01	95	200	3,0015
0	2	0	60,891	60,873	0,04	2	47	2,9335
4	0	2	74,313	74,320	0,02	254	335	2,4176
3	2	1	78,190	78,150	0,11	141	74	2,3021
0	2	2	78,946	78,949	0,01	187	91	2,2809
0	1	3	80,610	80,559	0,14	22	192	2,2357
2	2	2	83,902	83,899	0,01	96	132	2,1517
3	0	3	85,619	85,638	0,06	150	135	2,1106
0	0	4	100,527	100,537	0,03	63	77	1,8136
7	0	1	101,615	101,636	0,07	72	36	1,7955
5	0	3	103,252	103,246	0,02	66	35	1,7689
6	2	0	105,073	105,106	0,11	84	53	1,7404
3	2	3	106,871	106,846	0,09	163	122	1,7132
6	2	1	108,294	108,286	0,03	1	3	1,6924
8	0	0	113,444	113,405	0,14	75	44	1,6214
3	3	2	115,163	115,145	0,07	5	12	1,5993
7	2	1	120,787	120,815	0,10	82	50	1,5314
5	2	3	122,249	122,255	0,02	234	171	1,5148
0	4	0	126,713	126,744	0,12	124	99	1,4667
1	4	1	130,477	130,464	0,05	38	35	1,4289
6	3	1	131,169	131,144	0,10	6	3	1,4222
6	3	2	139,550	139,564	0,06	2	9	1,3467
3	1	5	140,441	140,454	0,05	1	3	1,3392
5	2	4	142,059	142,064	0,02	21	37	1,3259

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 1 3) mit  $I_{\text{calc}} = 86$ .



**Tabelle B-5.** SrPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Indizierung des zu PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-5) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}}/\text{\AA}</math></b>
2	0	0	26,301	26,249	0,05	193	135	6,7266
1	0	1	27,202	27,179	0,02	1000	811	6,5047
0	1	1	38,181	38,217	0,05	17	12	4,6449
2	1	1	46,504	46,541	0,06	856	830	3,8222
0	0	2	47,858	47,937	0,14	35	40	3,7155
4	0	0	52,957	52,874	0,16	133	96	3,3633
2	0	2	54,798	54,857	0,12	731	472	3,2524
1	1	2	58,150	58,186	0,08	95	75	3,0686
0	2	0	60,014	60,010	0,01	10	15	2,9753
2	2	0	65,775	65,816	0,10	666	998	2,7210
1	2	1	66,158	66,165	0,02	952	742	2,7057
5	0	1	70,903	70,963	0,15	77	33	2,5299
1	0	3	73,730	73,779	0,13	130	75	2,4361
3	2	1	76,472	76,485	0,04	139	74	2,3518
0	2	2	77,477	77,490	0,04	328	188	2,3225
0	1	3	78,734	78,673	0,17	84	64	2,2868
2	1	3	83,359	83,386	0,08	151	121	2,1651
6	0	1	84,112	84,102	0,03	20	39	2,1466
6	1	1	89,696	89,657	0,12	40	56	2,0192
5	2	1	94,223	94,235	0,04	127	64	1,9274
6	0	2	94,621	94,662	0,13	409	314	1,9197
4	2	2	95,074	95,079	0,02	424	216	1,9111
4	1	3	96,143	96,132	0,04	202	109	1,8911
0	0	4	97,980	97,938	0,14	107	94	1,8578
2	3	1	98,810	98,772	0,13	93	26	1,8431
6	2	0	101,908	101,928	0,07	152	73	1,7907
8	0	0	109,042	109,020	0,08	117	76	1,6816

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (5 0 3) mit  $I_{\text{calc}} = 70$ .

**Tabelle B-6.** BaPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Indizierung des zu PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-6) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}} / \text{\AA}</math></b>
2	0	0	25,480	25,735	0,25	9	15	6,9423
1	0	1	26,622	26,548	0,08	580	587	6,6458
0	1	1	37,246	37,235	0,01	36	43	4,7605
2	1	1	45,256	45,250	0,01	1000	999	3,9261
0	0	2	46,972	46,953	0,03	77	53	3,7846
4	0	0	51,283	51,318	0,07	164	137	3,4712
2	0	2	53,613	53,600	0,02	671	503	3,3229
2	2	0	63,839	63,815	0,06	584	879	2,8013
1	2	1	64,324	64,365	0,09	572	384	2,7807
5	0	1	68,739	68,740	0,00	46	54	2,6070
1	0	3	72,306	72,313	0,02	76	42	2,4824
3	2	1	74,253	74,302	0,13	83	66	2,4195
0	2	2	75,523	75,571	0,13	300	204	2,3803
0	1	3	77,121	77,139	0,05	106	56	2,3328
2	1	3	81,541	81,534	0,02	187	178	2,2113
6	1	1	86,886	86,906	0,06	77	103	2,0812
5	2	1	91,334	91,338	0,01	78	15	1,9849
6	0	2	91,854	91,847	0,02	330	224	1,9743
4	2	2	92,409	92,445	0,11	381	244	1,9631
4	1	3	93,769	93,792	0,08	207	127	1,9362
6	2	0	98,640	98,650	0,03	140	79	1,8461
3	2	3	101,661	101,642	0,06	101	49	1,7947
8	0	0	105,387	105,401	0,05	97	55	1,7356
4	0	4	110,480	110,463	0,06	96	33	1,6615
6	1	3	111,837	111,898	0,22	43	27	1,6429
5	2	3	115,565	115,524	0,15	137	48	1,5942
2	2	4	117,682	117,675	0,03	241	68	1,5681
2	3	3	119,450	119,448	0,01	63	24	1,5469
6	3	1	123,557	123,530	0,11	50	30	1,5004
8	2	2	133,263	133,221	0,17	174	87	1,4024
2	4	2	134,566	134,573	0,03	138	72	1,3904

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 3 3) mit  $I_{\text{calc}} = 81$ .

**Tabelle B-7.** ZnPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Indizierung des zu PbPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-7) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}</math><sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{\text{obs}}</math><sup>a), b)</sup></b>	<b><math>d_{\text{calc}}</math> /Å</b>
2	0	0	26,153	26,130	0,02	383	43	6,7645
1	0	1	27,235	27,190	0,05	1000	239	6,4969
0	1	1	38,031	37,897	0,19	83	128	4,6631
3	0	1	46,140	46,196	0,09	572	1000	3,8519
4	0	0	52,655	52,614	0,08	86	147	3,3823
2	0	2	54,865	54,784	0,16	568	426	3,2485
1	1	2	58,132	58,213	0,17	96	24	3,0695
4	1	0	60,614	60,623	0,02	21	34	2,9466
3	0	2	62,449	62,402	0,11	8	23	2,8620
1	0	3	73,957	73,960	0,01	129	38	2,4289
3	2	1	75,954	75,900	0,14	143	23	2,3673
0	2	2	77,163	77,170	0,02	259	183	2,3315
0	1	3	78,860	78,909	0,14	51	72	2,2833
4	2	0	80,273	80,259	0,04	11	24	2,2447
2	2	2	81,811	81,739	0,21	46	28	2,2043
2	1	3	83,429	83,439	0,03	92	274	2,1634
4	2	1	84,045	84,069	0,07	1	14	2,1482
6	1	1	89,196	89,198	0,01	16	90	2,0300
4	2	2	94,626	94,607	0,06	340	284	1,9196
1	3	1	95,027	95,077	0,16	1	21	1,9120
4	1	3	96,070	96,087	0,06	144	156	1,8924
0	0	4	98,321	98,297	0,08	85	99	1,8517
5	0	3	99,927	99,907	0,07	70	12	1,8238
6	2	0	101,182	101,216	0,12	120	118	1,8027
3	2	3	104,062	104,006	0,19	167	48	1,7561
6	2	1	104,354	104,386	0,11	3	22	1,7515
1	3	2	104,744	104,726	0,06	45	16	1,7455
7	0	2	106,857	106,836	0,07	5	20	1,7134
6	0	3	110,226	110,186	0,14	15	16	1,6650
3	1	4	111,520	111,545	0,09	1	11	1,6472
4	0	4	113,236	113,275	0,14	78	24	1,6242
6	1	3	114,766	114,795	0,11	10	29	1,6044

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (5 0 1) mit  $I_{\text{calc}} = 77$ .

**Tabelle B-8.**  $\text{CaPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . Indizierung des zu  $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$  (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-8) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{calc}} - \sin^2 \theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}^{\text{a)}</math></b>	<b><math>I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}</math></b>	<b><math>d_{\text{calc}} / \text{\AA}</math></b>
1	1	1	31,869	31,884	0,02	336	293	5,5571
0	2	2	37,925	37,957	0,05	85	75	4,6760
1	1	3	45,391	45,475	0,14	470	608	3,9146
2	0	2	56,457	56,484	0,06	68	65	3,1586
2	2	0	60,050	60,047	0,01	73	73	2,9736
1	3	3	62,912	62,937	0,06	427	330	2,8415
2	2	2	64,377	64,402	0,06	1000	1000	2,7785
1	1	5	64,752	64,763	0,03	590	645	2,7629
2	2	4	76,041	76,062	0,06	166	177	2,3647
0	4	4	76,941	76,955	0,04	194	128	2,3380
3	1	1	80,592	80,617	0,07	158	129	2,2362
1	5	1	82,300	82,313	0,04	288	145	2,1918
1	1	7	86,640	86,687	0,14	60	43	2,0869
3	1	3	87,277	87,279	0,01	38	17	2,0724
1	5	3	88,880	88,894	0,04	161	87	2,0368
1	3	7	97,705	97,682	0,07	69	76	1,8627
3	3	3	98,285	98,324	0,13	126	114	1,8524
2	4	6	108,256	108,255	0,00	23	19	1,6929
2	6	2	110,752	110,723	0,11	199	110	1,6577
0	4	8	113,419	113,391	0,10	111	89	1,6218
4	0	4	116,762	116,751	0,04	223	156	1,5793
3	3	7	125,336	125,336	0,00	80	77	1,4812
0	8	0	127,311	127,322	0,04	124	50	1,4606
4	4	4	134,687	134,663	0,10	86	60	1,3893

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (3 1 3) mit  $I_{\text{calc}} = 38$ .

**Tabelle B-9.** CdPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Indizierung des zu HgPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-9) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten.  $\Delta = |\sin^2 \theta_{\text{calc}} - \sin^2 \theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta$	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	$I_{\text{obs}}^{\text{a), b)}$	$d_{\text{calc}} / \text{\AA}$
1	1	1	32,004	31,901	0,12	1	16	5,5337
1	3	1	54,695	54,674	0,04	1000	756	3,2583
2	2	0	60,370	60,407	0,08	178	149	2,9582
1	3	3	63,702	63,718	0,04	112	78	2,8072
1	1	5	64,694	64,692	0,01	658	1000	2,7652
2	2	4	76,227	76,243	0,04	292	257	2,3591
0	4	4	78,145	78,157	0,03	245	173	2,3034
1	3	5	78,967	78,958	0,03	4	31	2,2803
1	5	1	84,161	84,216	0,16	304	182	2,1454
1	5	3	90,600	90,613	0,04	40	28	2,0001
2	2	6	92,777	92,774	0,01	233	301	1,9557
1	3	7	98,104	98,065	0,13	101	75	1,8556
2	4	6	109,065	109,028	0,13	62	30	1,6813
3	3	5	109,991	109,957	0,12	175	109	1,6682
2	2	8	112,726	112,743	0,06	13	57	1,6310
4	0	4	116,523	116,547	0,09	219	133	1,5823
3	5	3	119,307	119,291	0,06	79	81	1,5486
4	4	0	125,531	125,545	0,05	109	79	1,4791
5	1	1	136,969	136,976	0,03	77	24	1,3689
1	5	9	138,523	138,520	0,00	81	38	1,3554
3	7	1	142,070	142,074	0,01	46	20	1,3258
3	5	7	143,740	143,716	0,10	20	7	1,3125

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

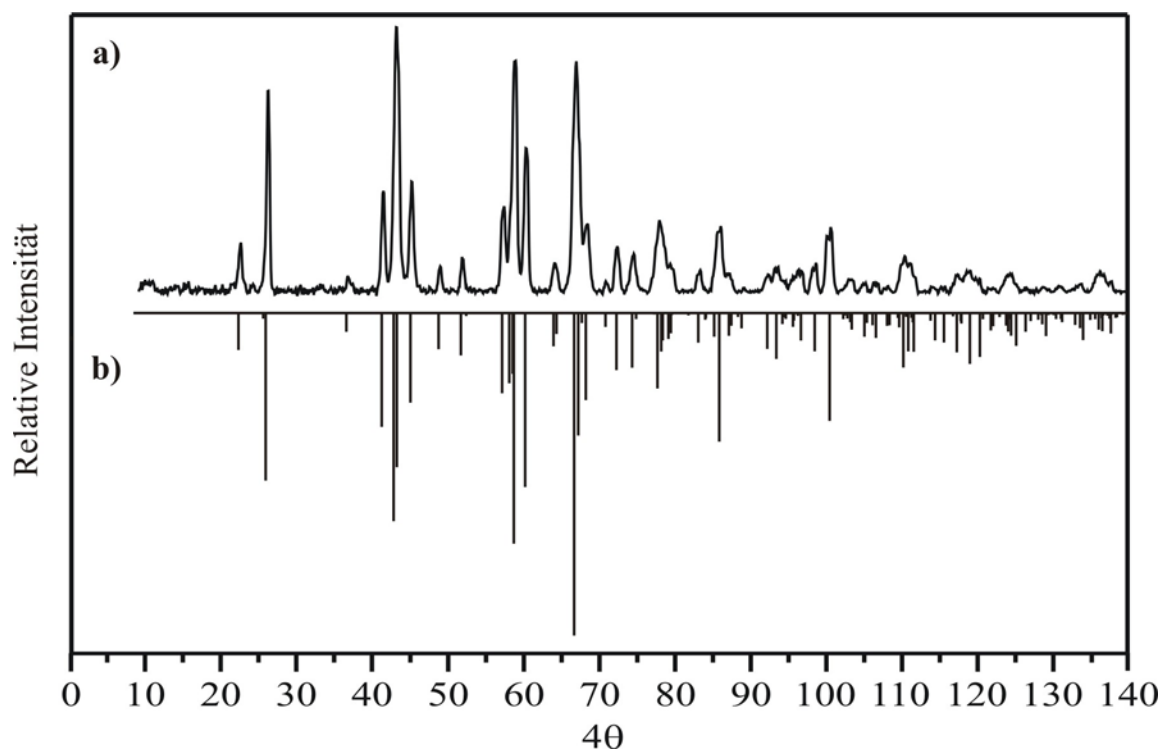
<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (0 2 10) mit  $I_{\text{calc}} = 14$ .

**Tabelle B-10.**  $K_{2x}Pb_{1-x}PdP_2O_7$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. B-10) mit berechneten und beobachteten  $4\theta$ -Werten und Intensitäten.  $\Delta = |\sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$ .

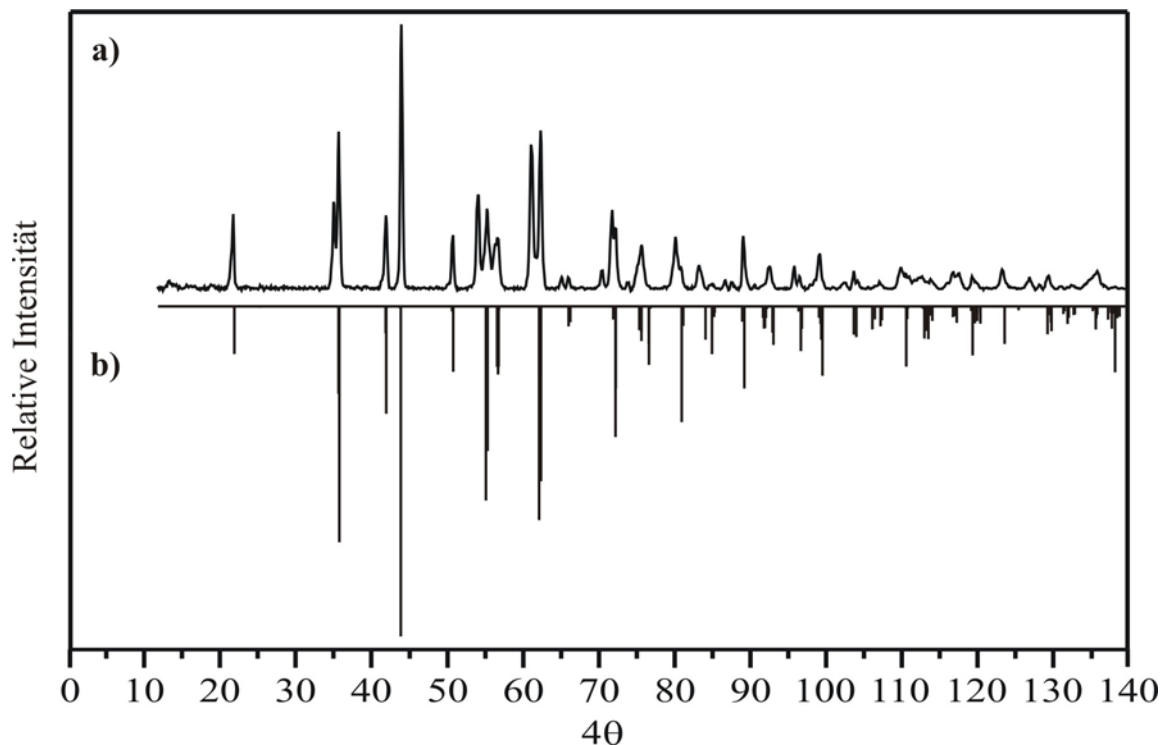
<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b><math>4\theta_{\text{calc}}</math></b>	<b><math>4\theta_{\text{obs}}</math></b>	<b><math>\Delta</math></b>	<b><math>I_{\text{calc}}</math> <sup>a)</sup></b>	<b><math>I_{\text{obs}}</math> <sup>a, b)</sup></b>	<b><math>d_{\text{calc}}</math> /Å</b>
2	0	0	25,542	25,693	0,15	1	1	6,9257
1	0	1	26,689	26,870	0,18	493	536	6,6293
0	1	1	37,383	37,481	0,14	49	38	4,7431
2	1	1	45,406	45,473	0,11	1000	1000	3,9134
0	0	2	47,092	47,162	0,12	87	104	3,7751
4	0	0	51,408	51,440	0,06	166	149	3,4628
2	0	2	53,749	53,760	0,02	644	518	3,3147
1	1	2	57,046	57,070	0,05	47	49	3,1267
0	2	0	58,549	58,551	0,00	39	19	3,0481
2	1	2	61,351	61,342	0,02	21	28	2,9120
1	2	1	64,594	64,564	0,07	484	798	2,7694
4	0	2	70,273	70,330	0,14	14	16	2,5519
1	0	3	72,494	72,492	0,00	65	57	2,4762
3	2	1	74,536	74,565	0,08	70	76	2,4106
0	2	2	75,811	75,877	0,18	289	224	2,3716
0	1	3	77,344	77,370	0,07	110	85	2,3263
5	0	2	80,697	80,716	0,06	1	1	2,2334
2	1	3	81,775	81,779	0,01	195	206	2,2052
6	1	1	87,127	87,081	0,14	87	106	2,0758
5	2	1	91,649	91,623	0,08	66	41	1,9785
6	0	2	92,090	92,094	0,01	310	219	1,9695
4	2	2	92,728	92,726	0,01	369	231	1,9567
4	1	3	94,034	94,040	0,02	210	120	1,9310
5	0	3	97,698	97,732	0,11	38	18	1,8628
6	2	0	98,971	98,926	0,15	137	86	1,8403
3	2	3	102,005	101,987	0,06	86	39	1,7891
8	0	0	105,660	105,681	0,07	92	58	1,7314
4	3	1	107,277	107,297	0,07	98	57	1,7072
4	0	4	110,778	110,782	0,01	95	45	1,6573
5	2	3	115,944	115,925	0,07	115	61	1,5895
2	2	4	118,071	118,016	0,21	234	91	1,5634
2	3	3	119,925	119,885	0,15	69	33	1,5414
0	4	0	121,431	121,463	0,12	118	43	1,5241
0	1	5	126,809	126,822	0,05	28	10	1,4657

<sup>a)</sup> Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

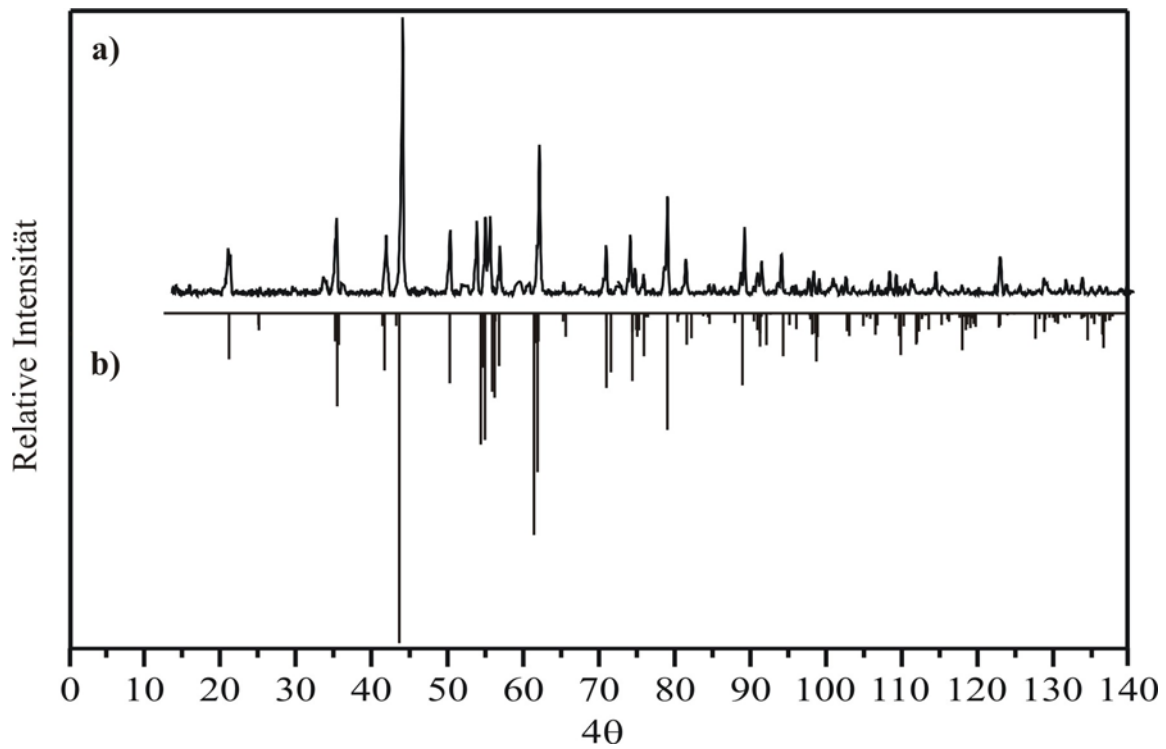
<sup>b)</sup> Stärkster nicht beobachteter Reflex im untersuchten Winkelbereich: (4 1 0) mit  $I_{\text{calc}} = 23$ .



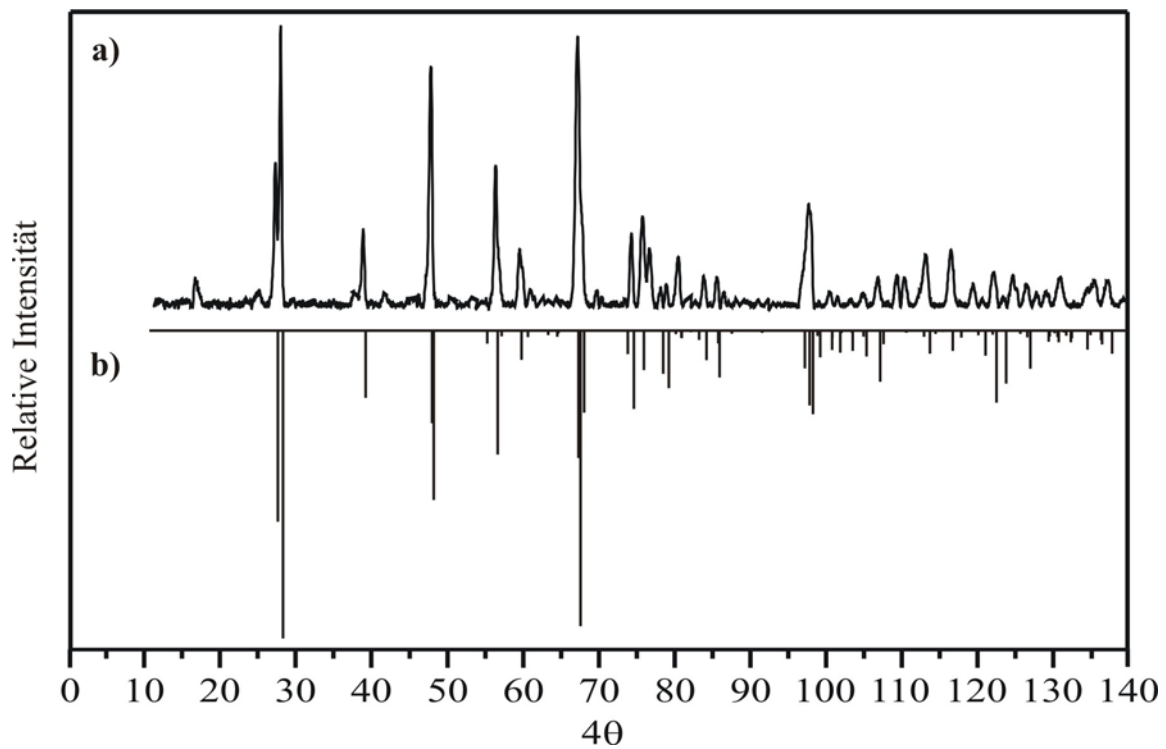
**Abbildung B-1.** Guinier-Aufnahme von  $\text{Ag}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-1 (b).



**Abbildung B-2.** Guinier-Aufnahme von  $\text{Rb}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-2 (b).

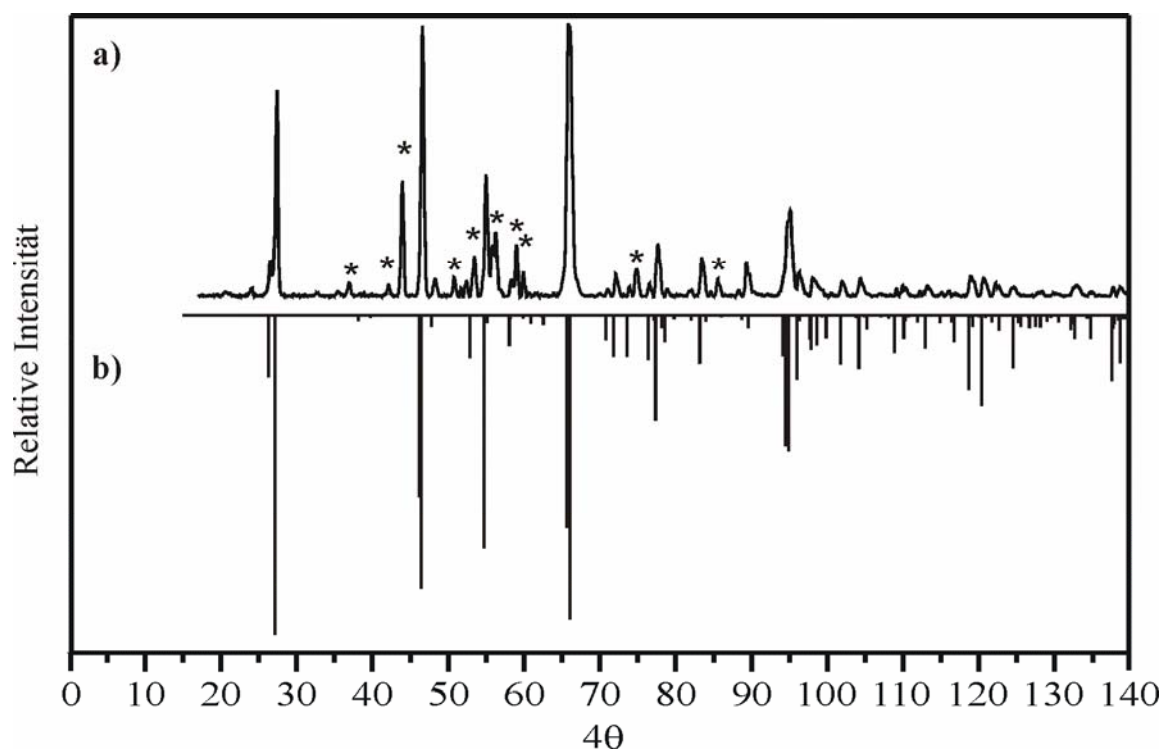


**Abbildung B-3.** Guinier-Aufnahme von  $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-3 (b).

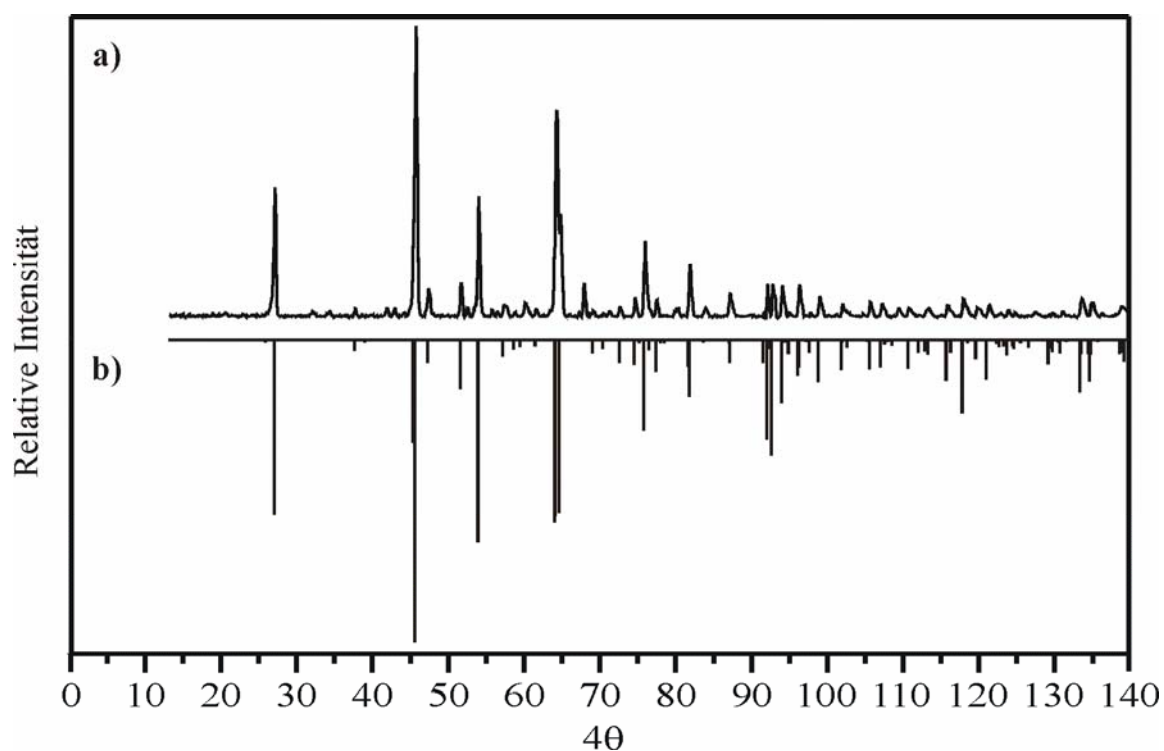


**Abbildung B-4.** Guinier-Aufnahme von  $\text{CaPdP}_2\text{O}_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-4 (b).

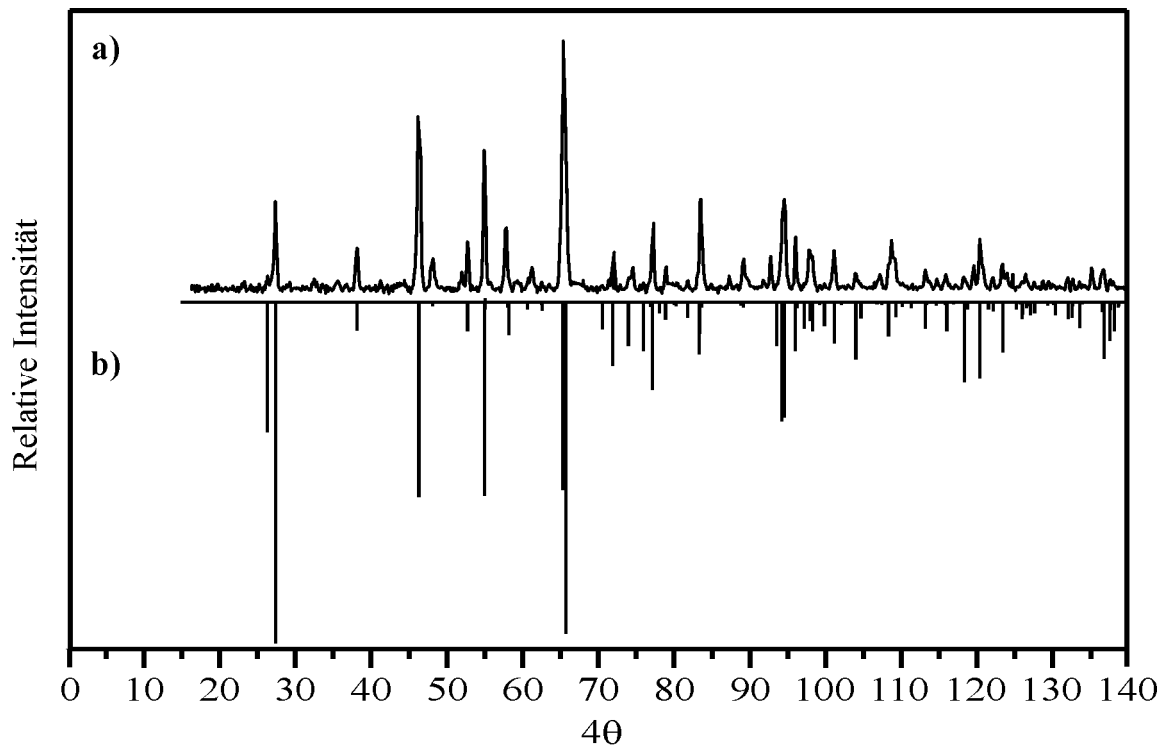




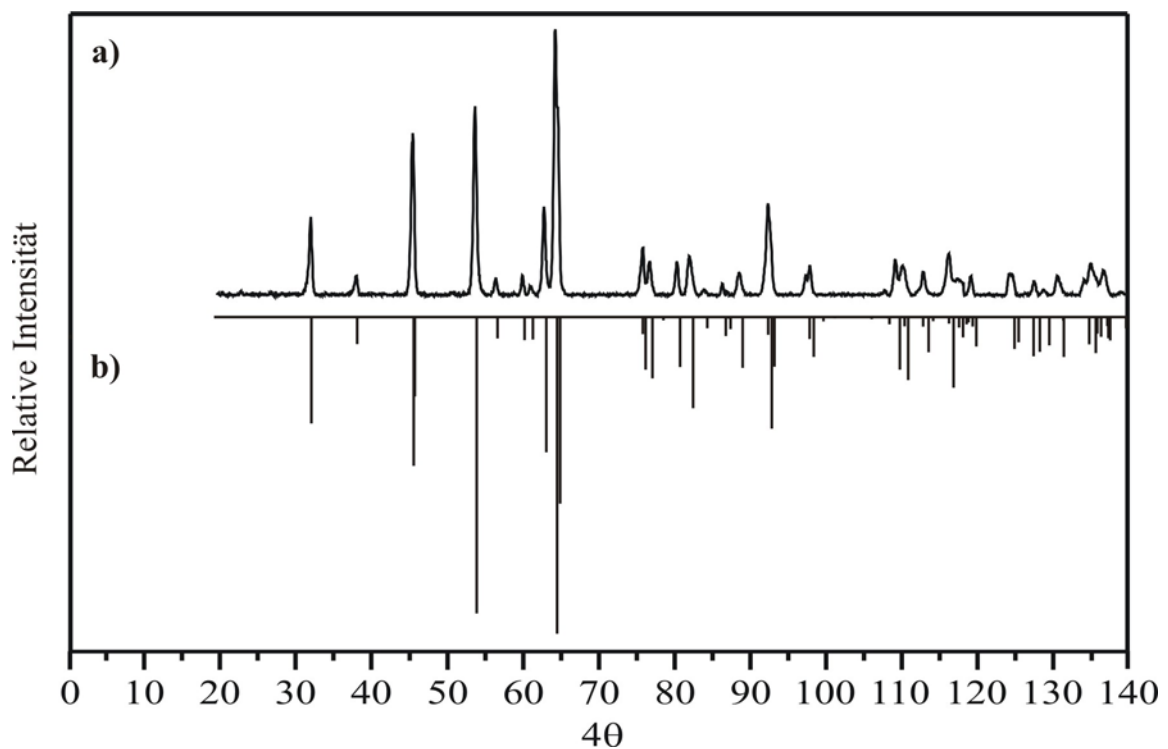
**Abbildung B-5.** Guinier-Aufnahme von  $\text{SrPd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-5 (b). Markierte Reflexe stammen von  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .



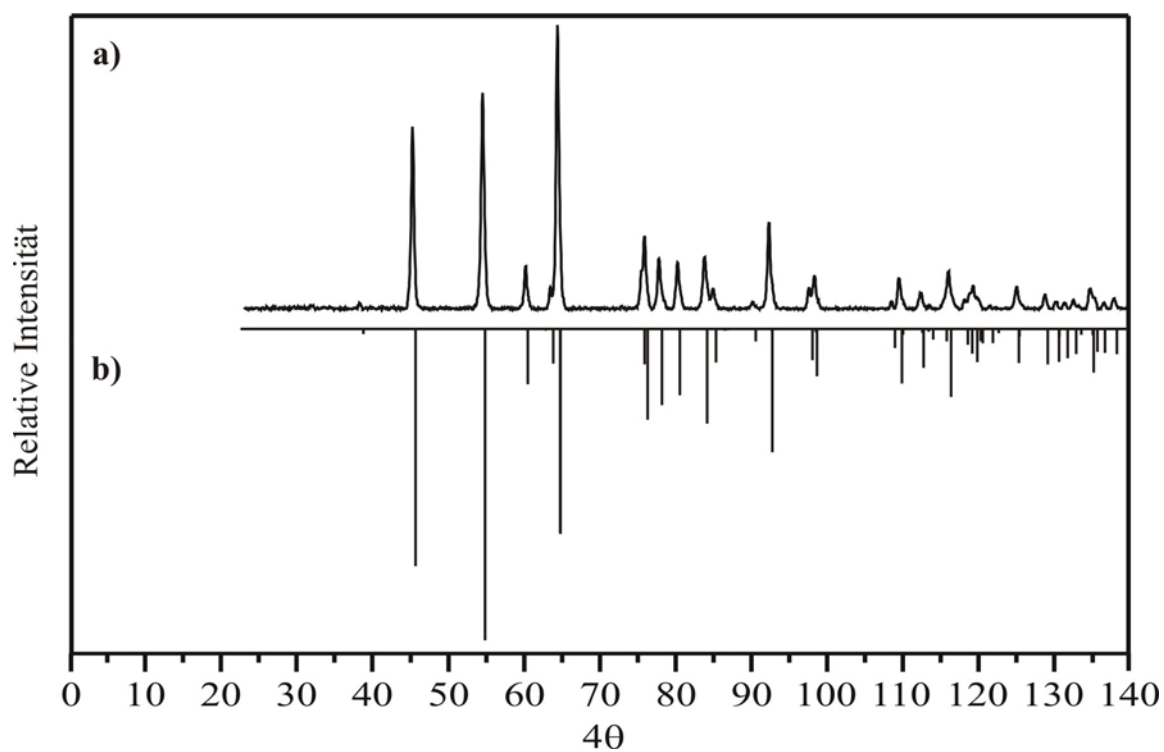
**Abbildung B-6.** Guinier-Aufnahme von  $\text{BaPd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-6 (b).



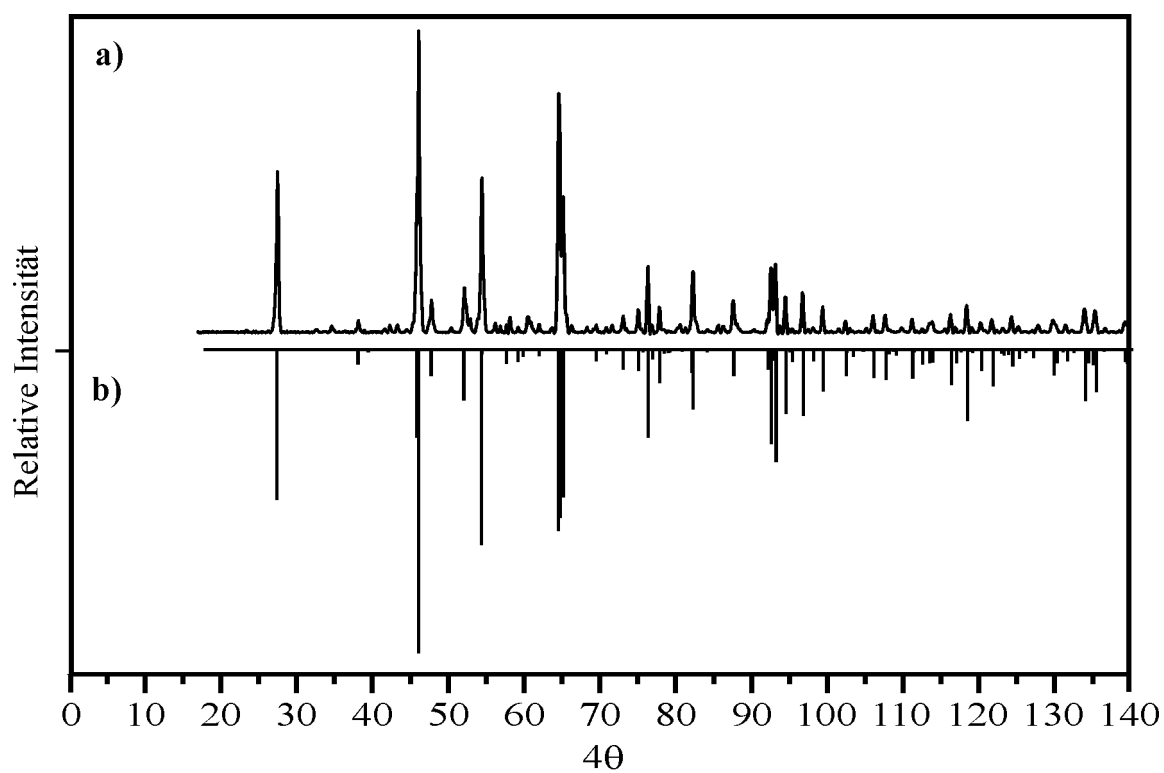
**Abbildung B-7.** Guinier-Aufnahme von ZnPd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-7 (b).



**Abbildung B-8.** Guinier-Aufnahme von CaPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-8 (b).

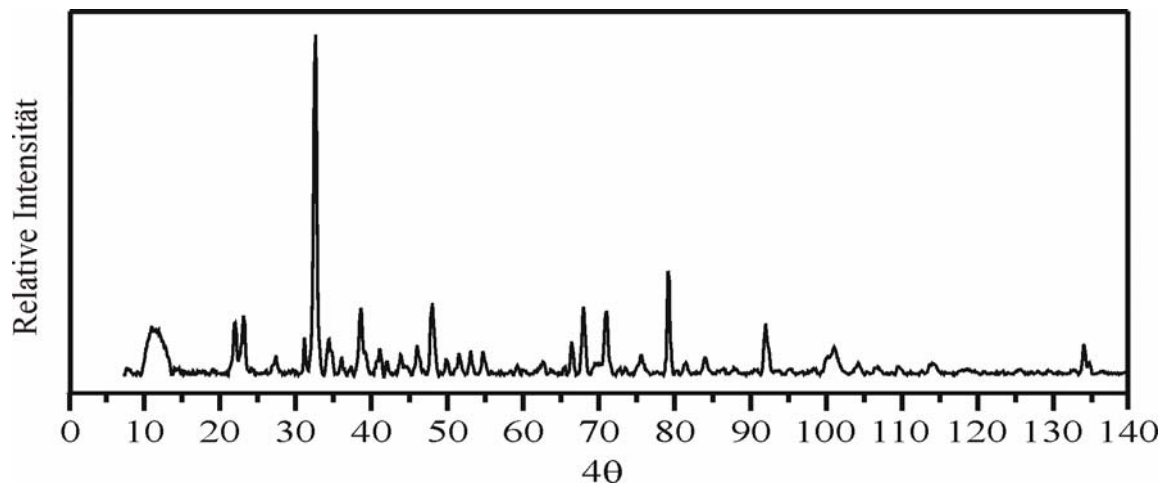


**Abbildung B-9.** Guinier-Aufnahme von CdPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-9 (b).

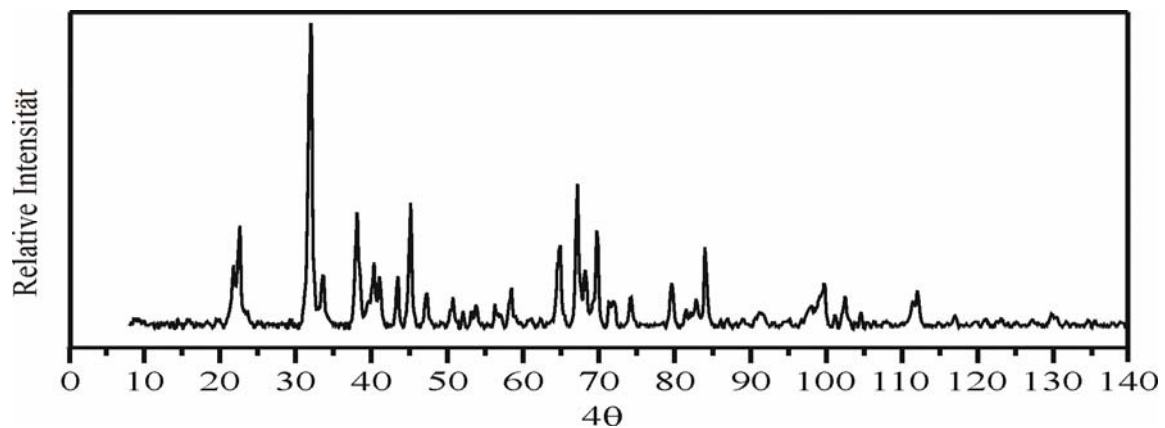


**Abbildung B-10.** Guinier-Aufnahme von K<sub>2x</sub>Pb<sub>1-x</sub>PdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-9 (b).

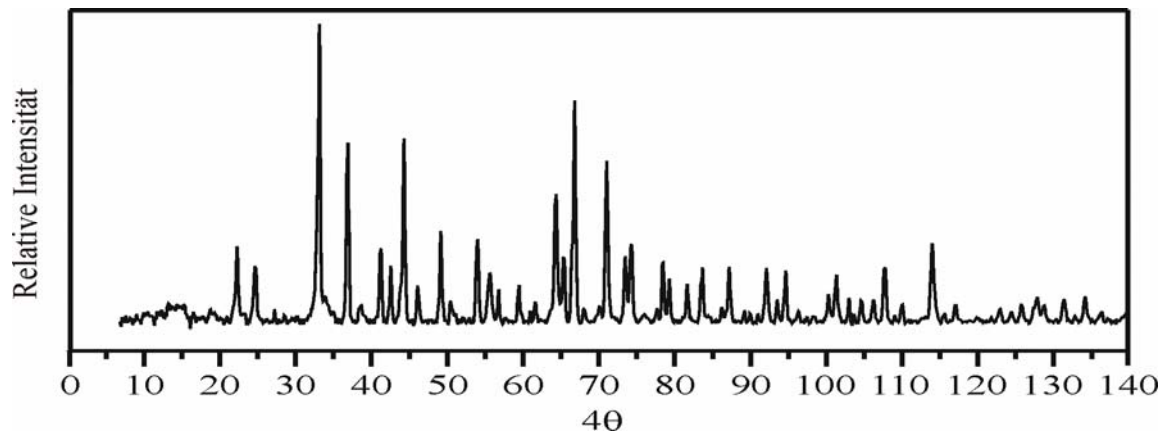
## 13.3 Anhang C – Guinier-Aufnahmen polynärer Platinphosphate



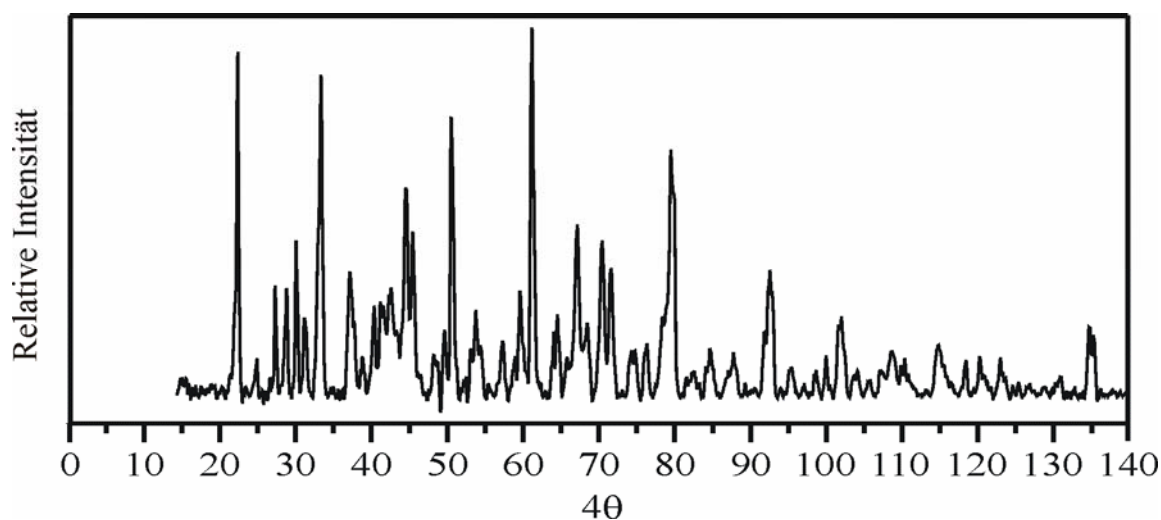
**Abbildung C-1.** Beugungsdiagramm von „ $\text{Na}_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



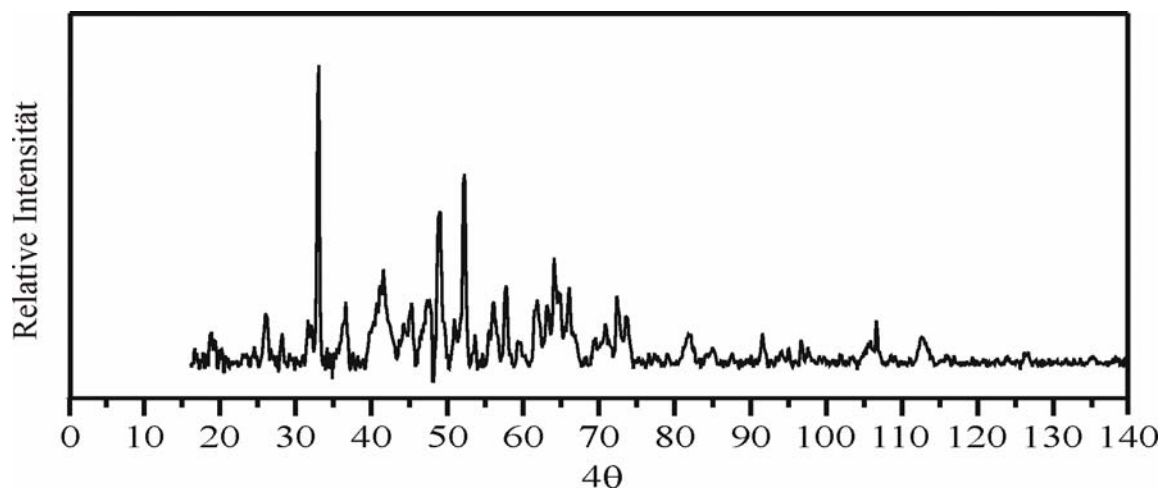
**Abbildung C-2.** Beugungsdiagramm von „ $\text{K}_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



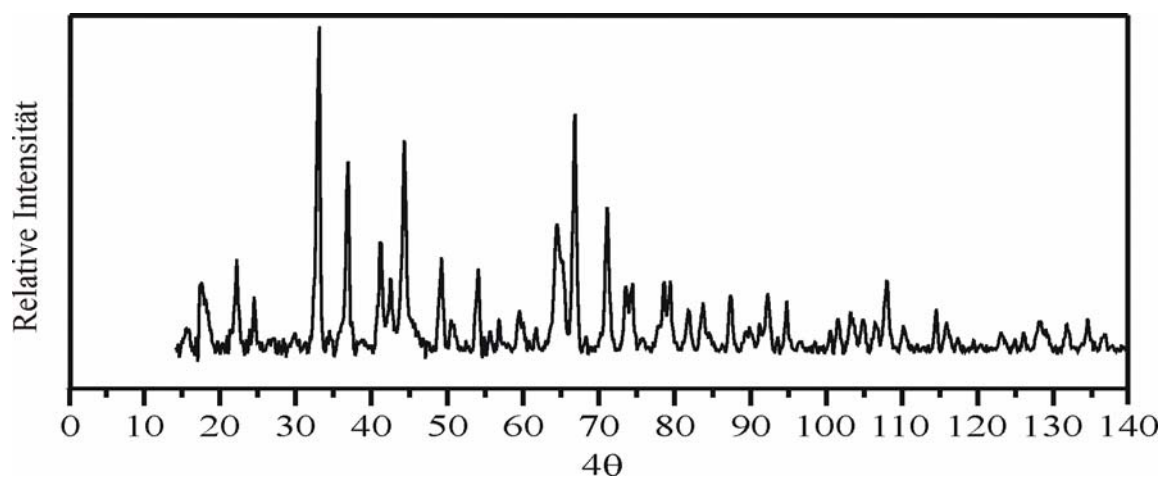
**Abbildung C-3.** Beugungsdiagramm von „ $\text{Ag}_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



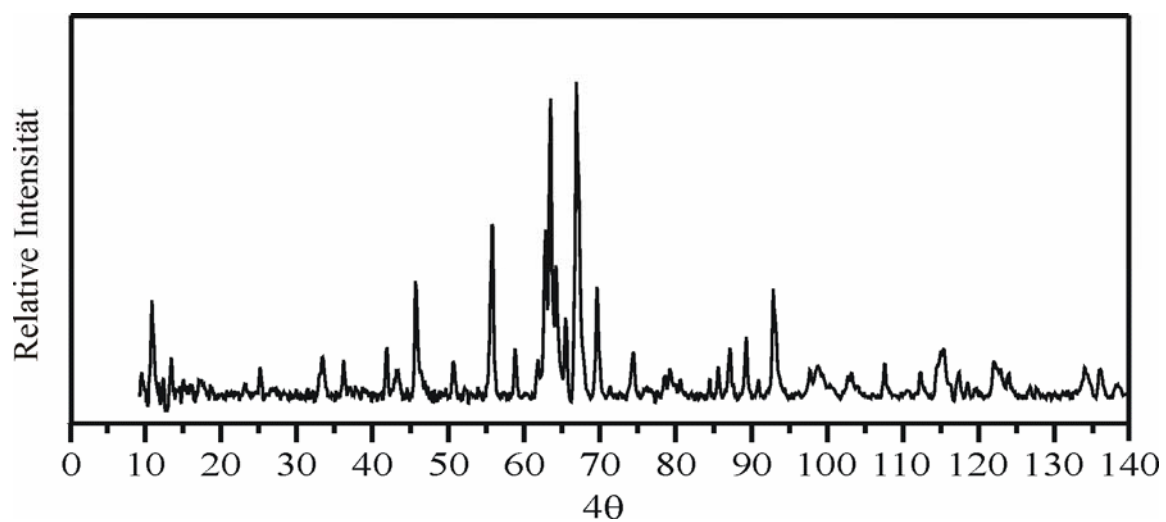
**Abbildung C-4.** Beugungsdiagramm von „ $\text{Na}_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung C-5.** Beugungsdiagramm von „ $\text{K}_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung C-6.** Beugungsdiagramm von „ $\text{Ag}_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).



**Abbildung C-7.** Beugungsdiagramm von „ $\text{K}_4\text{Pt}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ (siehe Tabelle 8.9, Cu- $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ ).

## 14 Verzeichnisse

### 14.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2-1.</b>	Dreieckskoordinatensystem zur Darstellung der Phasenverhältnisse im Dreistoffsystem.	11
<b>Abbildung 3-1.</b>	Apparatur zum Ausheizen, Evakuieren und Befüllen von Kieselglasampullen.	13
<b>Abbildung 3-2.</b>	Hydraulische Presse mit Presswerkzeug.	14
<b>Abbildung 3-3.</b>	Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs in einem Zweizonenofen mit Transportampulle.	15
<b>Abbildung 3-4.</b>	Abschmelzapparatur für Hydrothermalampullen (a) und schematische Darstellung des verwendeten Autoklaven (b).	17
<b>Abbildung 4-1.</b>	Schematische Darstellung des Strahlenganges in einer Guinier-Kamera.	19
<b>Abbildung 4-2.</b>	Guinierschieber in Originalgröße. Beschickung bei Standardaufnahmen (a) und bei Aufnahmen zur Ermittlung von Gitterkonstanten (b).	20
<b>Abbildung 4-3.</b>	Skizze des 4-Achsen $\kappa$ -Diffraktometers CAD4.	26
<b>Abbildung 4-4.</b>	Schematische Darstellung der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung, erlaubte Übergänge.	35
<b>Abbildung 4-5.</b>	Schematischer Aufbau des Fine Resolution Powder Diffractometer.	39
<b>Abbildung 4-6.</b>	Entstehung von Raman-Banden.	49
<b>Abbildung 4-7.</b>	Probenrotation um den magischen Winkel.	51
<b>Abbildung 4-8.</b>	Magnetisierung einer Probe aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen in Abwesenheit (a) und Anwesenheit (b) eines Magnetfeldes.	52
<b>Abbildung 5-1.</b>	Aus einer salzsauren Lösung abgeschiedene Nadeln von $\text{KAuCl}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (a) und röntgenamorphes „ $\text{AuO}(\text{OH})$ “ (b).	60
<b>Abbildung 5-2.</b>	Aus salzsaurer Lösung abgeschiedene Kristalle von $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .	63
<b>Abbildung 6-1.</b>	Mikrokristallines $\text{AuPO}_4$ (a), Reaktionsverlauf bei der Bildung von $\text{AuPO}_4$ in einem Teflonbecher (b), Angriff eines Borosilikat-Becherglases durch konz. $\text{H}_3\text{PO}_4$ (c).	69
<b>Abbildung 6-2.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{AuPO}_4$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 6-3 (b). Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe von elementarem Gold in der Probe.	71
<b>Abbildung 6-3.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{AuAsO}_4$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 6-3 (b).	71
<b>Abbildung 6-4.</b>	$\text{AuPO}_4$ . Neutronenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche $0^\circ$ - $18,0^\circ$ , $139,0^\circ$ - $160,0^\circ$ ) (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche $3,0^\circ$ - $19,0^\circ$ , $80,0^\circ$ - $100,0^\circ$ ) (b); beobachtetes Profil (punktiert), berechnetes Profil und Differenzplot (unten). Senkrechte Linien zeigen die Lage der Bragg-Reflexe.	77
<b>Abbildung 6-5.</b>	$\text{AuAsO}_4$ . Neutronenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche $0^\circ$ - $15,0^\circ$ , $152,0^\circ$ - $160,0^\circ$ ) (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche $3,0^\circ$ - $16,0^\circ$ , $86,0^\circ$ - $100,0^\circ$ ) (b); beobachtetes Profil (punktiert), berechnetes Profil und Differenzplot (unten). Senkrechte Linien zeigen die Lage der Bragg-Reflexe.	78
<b>Abbildung 6-6.</b>	$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Neutronenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche $0^\circ$ - $10,0^\circ$ , $146,0^\circ$ - $180,0^\circ$ ) (a) und Röntgenpulverdiffraktogramm ( $\lambda = 1,54051\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ , nicht verfeinerte Bereiche $3,0^\circ$ - $14,0^\circ$ , $92,0^\circ$ - $180,0^\circ$ ) (b); beobachtetes Profil (punktiert), berechnetes Profil und Differenzplot (unten). Senkrechte Linien zeigen die Lage der Bragg-Reflexe.	81
<b>Abbildung 6-7.</b>	Schwingungsspektren von $\text{AuPO}_4$ (a) und $\text{AuAsO}_4$ (b).	86
<b>Abbildung 6-8.</b>	$\text{AuPO}_4$ . ORTEP-Darstellung der $[\text{AuO}_4]$ -Quadrate und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder aus Neutronen- (a) und Röntgenpulverdaten (b).	89
<b>Abbildung 6-9.</b>	$\text{AuAsO}_4$ . ORTEP-Darstellung der $[\text{AuO}_4]$ -Quadrate und $[\text{AsO}_4]$ -Tetraeder aus Neutronen- (a) und Röntgenpulverdaten (b).	89
<b>Abbildung 6-10.</b>	Kristallstruktur von $\text{AuXO}_4$ ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) mit $[\text{XO}_4]$ -Tetraedern (gelb) und $\text{Au}^{3+}$ (rot), Sauerstoff: weiße Kugeln.	92

<b>Abbildung 6-11.</b>	Projektion der Kristallstruktur von $AuXO_4$ ( $X = P, As$ ) (a) und $CuO$ (b) entlang $[001]$ mit tetraedrischen $[XO_4]$ -Einheiten ( $X = P, As$ ) (gelb), $Au^{3+}$ (rot), $Cu^{2+}$ (braun) und $O^{2-}$ (weiß). Bänder erstrecken sich entlang $[110]$ und $[-110]$ .....	92
<b>Abbildung 6-12.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des Reaktionsprodukts aus der Umsetzung von Tetrabutylammoniumhydroxid mit phosphorsaurer „ $Au(NO_3)_3$ “-Lösung. ....	95
<b>Abbildung 7-1.</b>	Gleichgewichtsbeziehungen im Phasendreieck $Ir/P/O$ bei $T = 800^\circ C$ . Die Kreise („ $O$ “) innerhalb des Phasendreiecks symbolisieren die Zusammensetzung (Molenbrüche $x(Ir)$ , $x(P)$ , $x(O)$ ) des Ausgangsbodenkörpers (vgl. Tabelle 7-1). Allen Ansätzen wurden 10,0 mg $IrCl_3 \cdot xH_2O$ ( $x \approx 0,1$ ) zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung zugesetzt.....	100
<b>Abbildung 7-2.</b>	$C-Ir(PO_3)_3$ . Amorpher, zähflüssiger, violetter Rückstand nach Einengen einer phosphorsaurer „ $Ir^{III}(NO_3)_3$ “ bei $200^\circ C$ (a), mikrokristallines $C-Ir(PO_3)_3$ (b), über chemische Transportexperimente ( $850^\circ C \rightarrow 750^\circ C$ ) erhaltene Kristalle von $C-Ir(PO_3)_3$ (c). ....	102
<b>Abbildung 7-3.</b>	Guinier-Aufnahme von $C-Ir(PO_3)_3$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 7-3 (b).....	104
<b>Abbildung 7-4.</b>	Guinier-Aufnahme von <i>trikl</i> - $Ir(PO_3)_3$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 7-4 (b). Zusatzreflexe von $C-Ir(PO_3)_3$ sind punktiert dargestellt.....	104
<b>Abbildung 7-5.</b>	Guinier- <i>IP</i> -Aufnahme von $C-Ir(PO_3)_3$ aus $Ir^{III}Cl_3 \cdot xH_2O$ mit Reflexen der Fremdphase <i>XI</i> (punktiert) (a) und Simulation von $C-Ir(PO_3)_3$ auf Basis von Einkristalldaten (b). ....	105
<b>Abbildung 7-6.</b>	Guinier- <i>IP</i> -Aufnahme von $C-Ir(PO_3)_3$ . Rot punktierte Reflexe deuten auf die Entstehung einer zweiten Fremdphase <i>X2</i> bei Verwendung von $Ir^{IV}Cl_4 \cdot xH_2O$ hin. ....	105
<b>Abbildung 7-7.</b>	$C-Ir(PO_3)_3$ . ORTEP-Darstellung der $[IrO_6]$ -Oktaeder (a) und der $[PO_4]$ -Tetraeder (b). ..	116
<b>Abbildung 7-8.</b>	<i>trikl</i> - $Ir(PO_3)_3$ . ORTEP-Darstellung der $[IrO_6]$ -Oktaeder (a) und der $[PO_4]$ -Tetraeder (b).	117
<b>Abbildung 7-9.</b>	Darstellung der Kristallstruktur von $C-Ir(PO_3)_3$ mit Projektion entlang $[010]$ mit Koordinationspolyedern $[IrO_6]$ braun und $[PO_4]$ gelb, Sauerstoffatome weiße Kugeln ...	118
<b>Abbildung 7-10.</b>	Quantitatives $^{31}P$ -MAS-NMR-Spektrum von $C-Ir(PO_3)_3$ ( $\nu_{MAS} = 25$ kHz) mit chemischen Verschiebungsparametern relativ zur $^{31}P$ -Resonanz von 85%iger $H_3PO_4$ . Signale B, C, E, F, G, I, K gehören zu $C-Ir(PO_3)_3$ , Signale A, D, H und J zur Fremdphase <i>XI</i> .....	120
<b>Abbildung 7-11.</b>	Doppelquantengefiltertes $^{31}P$ -MAS-NMR-Korrelationspektrum von $C-Ir(PO_3)_3$ (PC7-DQ-2D; $\nu_{MAS} = 10$ kHz; Frequenzen der DQ Dimension sind mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ skaliert; Kurven oberhalb des Konturplots vergleichen das Einfachquantenspektrum (EQ) mit der Reihenprojektion des DQ-2D). Die Kreuzsignale erscheinen zwischen räumlich nahestehenden magnetisch-dipolar gekoppelten P-Lagen und bestätigen die Kettenstruktur des Phosphats. Die durchgezogene grüne Linie zeigt die Kette $[-C-E-K-F1-F2-F3-]$ an, die gestrichelte rote Linie die Kette $[-B-G-I-]$ .....	120
<b>Abbildung 7-12.</b>	trikline Modifikation von $Ir(PO_3)_3$ . Kristallstruktur mit Koordinationspolyedern $[IrO_6]$ braun und $[PO_4]$ gelb, Sauerstoffatome weiße Kugeln. ....	121
<b>Abbildung 7-13.</b>	$Ir(PO_3)_3$ . ORTEP-Darstellung zweier unterschiedlicher Metaphosphatketten im $C$ -Typ jeweils entlang $[100]$ und $[001]$ (a) und in der triklinen Modifikation (c).....	123
<b>Abbildung 7-14.</b>	ORTEP-Darstellung der Koordinationssphäre um $Ir1$ und $Ir2$ in der triklinen Modifikation (a) und in $C$ -Typ von $Ir(PO_3)_3$ (b).....	124
<b>Abbildung 7-15.</b>	Guinier-Aufnahme von $(Ir_{1-x}Si_x)[Si_2O(PO_4)_6]$ ( $x = 0,54$ ) (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 7-12 (b).....	128
<b>Abbildung 7-16.</b>	$(Ir_{1-x}Si_x)[Si_2O(PO_4)_6]$ . ORTEP-Darstellung der $[MO_6]$ -Oktaeder ( $M = Ir, Si$ ) mit isotropen Auslenkungsparametern für $Ir, Si$ (a), der $[PO_4]$ -Tetraeder (b) und der $[Si_2O_7]$ -Einheiten (c).....	132
<b>Abbildung 7-17.</b>	Kristallstruktur von $(Ir_{1-x}Si_x)[Si_2O(PO_4)_6]$ ( $x = 0,54$ ). Projektion entlang $[001]$ (a) und $[010]$ (b) mit Koordinationspolyedern $[MO_6]$ ( $M = Ir, Si$ ) braun, $[SiO_4]$ orange und $[PO_4]$ gelb.....	134
<b>Abbildung 8-1.</b>	Aus einer phosphorsaurer Lösung von $K_2PtCl_4$ abgeschiedene Kristalle von $K_2[(Pt^{III}_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ .....	137
<b>Abbildung 8-2.</b>	Guinier-Aufnahme von $K_2[(Pt^{III}_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 8-2 (b). ....	138
<b>Abbildung 8-3.</b>	Binukleare Komplexeinheit $[(Pt^{III}_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ mit anisotropen Auslenkungsparametern. Pt: rot, P: gelb, H: blau, O: weiß.....	144



<b>Abbildung 8-4.</b>	$K_2[(Pt_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ . ORTEP-Darstellung der zweikernigen $[(Pt_2O_8)(H_2O)_2]$ -Einheiten (a) und der $[HPO_4]$ -Tetraeder (b).....	145
<b>Abbildung 8-5.</b>	Projektion der Kristallstruktur von $K_2[(Pt_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ entlang $[110]$ . Gestrichelte Linien zeigen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. $[PO_4]$ -Tetraeder (gelb), $Pt_2^{6+}$ (rot), $K^+$ (blau), $H^+$ (weiß), $O^{2-}$ (grau).....	146
<b>Abbildung 8-6.</b>	Raman-Spektrum von $K_2[(Pt_2)(HPO_4)_4(H_2O)_2]$ .....	147
<b>Abbildung 8-7.</b>	Guinier-Aufnahme von $PtP_2O_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung publizierter Daten aus [22] (b).....	148
<b>Abbildung 8-8.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme von „ $(Pt_2)(PO_4)_2$ “. Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe von elementarem Pt.....	150
<b>Abbildung 8-9.</b>	Neutronendiffraktogramm ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ ) von „ $(Pt_2)(PO_4)_2$ “. Rote Pfeile kennzeichnen Reflexe von elementarem Platin.....	150
<b>Abbildung 8-10.</b>	Neutronenpulverdiffraktogramm von „ $(Pt_2)(PO_4)_2$ “. ( $\lambda = 1,79764\text{\AA}$ , $T = 293\text{K}$ ). Angelegte Profil-Fit-Funktion (Pseudo-Voigt-Funktion, durchgezogene Linie) über manuell ausgewählte Reflexe (punktiert) zur Präzisionsbestimmung der $2\theta$ -Werte. Differenzplot unterhalb der Basislinie zeigt die Abweichung der beobachteten Reflexe zum Profilit.....	151
<b>Abbildung 8-11.</b>	Raman- und IR-Spektrum von „ $Pt_2(PO_4)_2$ “.....	152
<b>Abbildung 8-12.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme eines Gemenges aus „ $Pt_2(PO_4)_2$ “ (zugehörige Reflexe sind mit * versehen) und $Pd_2P_2O_7$ bei Experimenten zur Darstellung von $PtPdP_2O_7$ (a) und Simulation von $Pd_2P_2O_7$ (b).....	154
<b>Abbildung 8-13.</b>	Quantitatives $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektrum von „ $PtPdP_2O_7$ “. Isotrope chemische Verschiebungswerte $\delta_{iso} = +44,5\text{ppm}$ und $\delta_{iso} = +28,3\text{ppm}$ entsprechen jenen des Platinphosphats und $Pd_2P_2O_7$ . .....	155
<b>Abbildung 9-1.</b>	Kristalle von $Pd(AsO_3)_2$ aus chemischen Transportexperimenten. ....	159
<b>Abbildung 9-2.</b>	Guinier-Aufnahme von $Pd(AsO_3)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung publizierter Strukturdaten [356].....	159
<b>Abbildung 9-3.</b>	Kristallstruktur von $Pd(AsO_3)_2$ . Blick entlang $[001]$ (a) und $[010]$ (b) mit voneinander isolierten $[PdO_6]$ -Oktaedern (rot) und Schichten aus oktaedrischen $[AsO_6]$ -Einheiten (gelb). .....	162
<b>Abbildung 10-1.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen der Produkte aus der nasschemischen Synthese (s. Tab. 10-3) von „ $Rb_2PdP_2O_7$ “ (a), „ $Cs_2PdP_2O_7$ “ (b) und „ $Tl_2PdP_2O_7$ “ (c).....	168
<b>Abbildung 10-2.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen der bei der nasschemischen Synthese von „ $RbPdPO_4$ “ (a), „ $CsPdPO_4$ “ (b), „ $AgPdPO_4$ “ (c) und „ $TlPdPO_4$ “ (d) erhaltenen Trockenrückstände (s. Tab. 10-4).....	170
<b>Abbildung 10-3.</b>	Kristalle von $Ag_2PdP_2O_7$ (a), $Na_2Pd_3(P_2O_7)$ (c) und $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ (d) aus isothermen Temperexperimenten. Kristalle von $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ (b) aus chemischen Transportexperimenten.....	172
<b>Abbildung 10-4.</b>	Guinier-Aufnahme von $Ag_2PdP_2O_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-7 (b).....	174
<b>Abbildung 10-5.</b>	Guinier-Aufnahme von $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-8 (b).....	175
<b>Abbildung 10-6.</b>	Guinier-Aufnahme von $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-9 (b).....	175
<b>Abbildung 10-7.</b>	Guinier-Aufnahme von $K_4Pd_4(P_2O_7)_3$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 10-10 (b).....	176
<b>Abbildung 10-8.</b>	ORTEP-Darstellung der $[PdO_4]$ -Quadrate und $[PO_4]$ -Tetraeder in $Ag_2PdP_2O_7$ .....	189
<b>Abbildung 10-9.</b>	$Ag_2PdP_2O_7$ . ORTEP-Darstellung der Diphosphatopalladat(II)-Bänder $[Pd(P_2O_7)_{2/2}]^2$ (a) und Projektion der Kristallstruktur entlang $[010]$ (b). Palladium: rot, Kalium: dunkelgrau, $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb, Sauerstoffatome weiß.....	190
<b>Abbildung 10-10.</b>	Blick auf die Kristallstruktur von $K_2PdP_2O_7$ [58] entlang $[100]$ mit Schichten $[Pd(P_2O_7)_{4/4}]^{2-}$ und $K^+$ -Ionen (dunkelgrau) zwischen den Schichten. $[PdO_4]$ -Einheiten: rot, $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb.....	192
<b>Abbildung 10-11.</b>	ORTEP-Darstellung der $[PdO_4]$ -Quadrate und $[P_2O_7]$ -Gruppen in $Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ (a) und $Tl_2Pd_3(P_2O_7)_2$ (b). .....	193
<b>Abbildung 10-12.</b>	$Na_2Pd_3(P_2O_7)_2$ . Verknüpfungsmuster von quadratisch-planaren $[PdO_4]$ -Gruppen und $[P_2O_7]$ -Einheiten (a), Kristallstruktur mit Diphosphatopalladat(II)-Schichten $[(Pd_1(P_2O_7)_{4/4}(Pd_2(P_2O_7)_{2/4})_2)]^{2-}$ entlang $[001]$ (b) und $[010]$ (c) Palladium: rot, Kalium: dunkelgrau, $[PO_4]$ -Tetraeder: gelb. ....	194

<b>Abbildung 10-13.</b>	$\text{Ti}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Verknüpfungsmuster von quadratisch-planaren $[\text{PdO}_4]$ -Gruppen und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten als ORTEP-Darstellung (a), perspektivische Darstellung der Kristallstruktur entlang $[001]$ (b) und $[010]$ (c). Palladium: rot, Thallium: dunkelgrau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder: gelb. ....	196
<b>Abbildung 10-14.</b>	ORTEP-Darstellung der $[\text{PdO}_4]$ -Quadrate (a) und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder (b) in $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . ....	198
<b>Abbildung 10-15.</b>	$\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . Verknüpfungsmuster der $[\text{PdO}_4]$ -Gruppen und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten als ORTEP-Plot (a) und Projektion der Tunnelstruktur entlang $[100]$ (b). Palladium: rot Kalium: dunkelgrau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder: gelb, Sauerstoffatome weiße Kugeln. ....	199
<b>Abbildung 11-1.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des nicht näher charakterisierten Produkts aus einem Experiment zur „nasschemischen“ Darstellung von $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . ....	204
<b>Abbildung 11-2.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen der nicht näher charakterisierten, dunkelgrünen, mikrokristallinen Festkörper aus nasschemischen Experimenten zur Darstellung von „ $\text{MgPdP}_2\text{O}_7$ “ (a) und „ $\text{CoPdP}_2\text{O}_7$ “ (b). ....	208
<b>Abbildung 11-3.</b>	Aus chemischen Transportexperimenten erhaltene Kristalle von $\text{Hg}^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ (a), $\text{Pb}^{\text{II}}\text{PdP}_2\text{O}_7$ (b) und $\text{Pb}^{\text{II}}\text{PdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (d). Kristalle von $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (c) waren über Solvothermalsynthesen zugänglich. ....	209
<b>Abbildung 11-4.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 11-6 (b). ....	211
<b>Abbildung 11-5.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 11-7 (b). Markierte Reflexe stammen von $\text{PdO}$ . ....	212
<b>Abbildung 11-6.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle 11-8 (b). ....	212
<b>Abbildung 11-7.</b>	Simuliertes Beugungsmuster von $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ unter Verwendung der Einkristalldaten aus Tabelle 11-11. ....	222
<b>Abbildung 11-8.</b>	ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder in $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ (a) und $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (b). ....	225
<b>Abbildung 11-9.</b>	ORTEP-Plot der Koordinationssphären um $\text{Hg}^{2+}$ in $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ (a) und um $\text{Pb}^{2+}$ in $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (b). ....	225
<b>Abbildung 11-10.</b>	Kristallstrukturen von $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ in Projektion auf die <i>ac</i> -Ebene (a) und $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ mit Blick entlang $[001]$ (b). ....	228
<b>Abbildung 11-11.</b>	ORTEP-Darstellung eines Ausschnitts aus einem Band der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2/2}]^{2-}$ in $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ (a) und $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (b). ....	228
<b>Abbildung 11-12.</b>	<i>IP</i> -Guinier-Aufnahme des modifizierten „ $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ “ (a) und von $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (b). Markierte Reflexe stammen von $\text{PdO}$ . ....	229
<b>Abbildung 11-13.</b>	ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder in $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . ....	230
<b>Abbildung 11-14.</b>	ORTEP-Plot eines Ausschnitts der Kristallstruktur von $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . ....	231
<b>Abbildung 11-15.</b>	Kristallstruktur von $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ mit Projektion entlang $[100]$ (a) und Kristallstruktur von $\text{AuPO}_4$ entlang $[001]$ mit quadratisch-planaren $[\text{MO}_4]$ -Einheiten ( $M = \text{Pd}^{2+}, \text{Au}^{3+}$ ) (rot) und $[\text{PO}_4]$ -Gruppen (gelb). $\text{Hg}^{2+}$ graue Kugeln. ....	231
<b>Abbildung 11-16.</b>	ORTEP-Darstellung der Koordinationspolyeder in $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . ....	233
<b>Abbildung 11-17.</b>	Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (a) und ein Ausschnitt aus der Silico-phosphat-Schicht $[\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_{6/3}]^{4-}$ als ORTEP-Darstellung (b). ....	234
<b>Abbildung 11-18.</b>	Quantitative $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spektren von $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ (a) mit $\delta_{\text{iso}} = 24,2\text{ppm}$ ( $\nu_{\text{MAS}} = 3,0\text{kHz}$ ) und $\text{CaPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (b) mit $\delta_{\text{iso}} = 32,1\text{ppm}$ ( $\nu_{\text{MAS}} = 2,0\text{kHz}$ ). ....	236
<b>Abbildung 12-1.</b>	Kristallstruktur von $\text{AuXO}_4$ ( $X = \text{P}, \text{As}$ ). Projektion entlang $[010]$ (a) bzw. $[001]$ (b) und Kristallstruktur von Tenorit ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ ) mit Projektion entlang $[001]$ (c) $[\text{XO}_4]$ -Tetraeder: gelb, $\text{Au}^{3+}$ : rot, $\text{Cu}^{2+}$ : braun und $\text{O}^{2-}$ : weiß. ....	237
<b>Abbildung 12-2.</b>	Das Gibbs'sche Phasendreieck für Ir/P/O bei $T = 800^\circ\text{C}$ . ....	238
<b>Abbildung 12-3.</b>	Koordinationssphäre um Ir1 und Ir2 in der triklinen Modifikation (a) und um Ir1 im <i>C</i> -Typ von $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ (b). ....	239
<b>Abbildung 12-4.</b>	Raman-Spektrum von $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) und Schwingungsspektren von „ $\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_2$ “ (b). ....	240
<b>Abbildung 12-5.</b>	Darstellung eines Ausschnitts aus einem Band der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2/2}]^{2-}$ in $\text{HgPdP}_2\text{O}_7$ (a) und $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (b). ....	241
<b>Abbildung B-1.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{Ag}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-1 (b). ....	259
<b>Abbildung B-2.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{Rb}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-2 (b). ....	259

<b>Abbildung B-3.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-3 (b).....	260
<b>Abbildung B-4.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{CaPdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-4 (b).....	260
<b>Abbildung B-5.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{SrPdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-5 (b). Markierte Reflexe stammen von $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . ..	261
<b>Abbildung B-6.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{BaPdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-6 (b).....	261
<b>Abbildung B-7.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{ZnPdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-7 (b).....	262
<b>Abbildung B-8.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{CaPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-8 (b).....	262
<b>Abbildung B-9.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{CdPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-9 (b).....	263
<b>Abbildung B-10.</b>	Guinier-Aufnahme von $\text{K}_{2x}\text{Pb}_{1-x}\text{PdP}_2\text{O}_7$ (a) und simuliertes Beugungsmuster unter Verwendung der Daten aus Tabelle B-9 (b).....	263
<b>Abbildung C-1.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{Na}_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ “ .....	264
<b>Abbildung C-2.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{K}_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ “ .....	264
<b>Abbildung C-3.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{Ag}_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ “ .....	264
<b>Abbildung C-4.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{Na}_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ .....	265
<b>Abbildung C-5.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{K}_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ .....	265
<b>Abbildung C-6.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{Ag}_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ .....	265
<b>Abbildung C-7.</b>	Beugungsdiagramm von „ $\text{K}_4\text{Pt}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ “ .....	266

## 14.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1-1.</b>	Vor Beginn der vorliegenden Arbeit strukturell charakterisierte, wasserfreie Phosphate der Platinmetalle sowie von Silber, Gold und Quecksilber. ....	5
<b>Tabelle 4-1.</b>	Instrumentparameter des FIREPOD.....	39
<b>Tabelle 4-2.</b>	<sup>31</sup> P-NMR-Verschiebungsparameter von Orthophosphaten ( $Q_0$ ). ....	55
<b>Tabelle 4-3.</b>	<sup>31</sup> P-NMR-Verschiebungsparameter von Diphosphaten ( $Q_1$ ). ....	55
<b>Tabelle 4-4.</b>	<sup>31</sup> P-NMR Verschiebungsparameter von Metaphosphaten ( $Q_2$ ). ....	56
<b>Tabelle 5-1.</b>	Käufliche Chemikalien. ....	57
<b>Tabelle 6-1.</b>	EDX-Untersuchungen an mikrokristallinen Pulvern von AuPO <sub>4</sub> und AuAsO <sub>4</sub> . ....	70
<b>Tabelle 6-2.</b>	AuPO <sub>4</sub> . Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 6-2) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	72
<b>Tabelle 6-3.</b>	AuAsO <sub>4</sub> . Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 6-3) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	73
<b>Tabelle 6-4.</b>	Rietveld-Verfeinerung der Kristallstrukturen von AuPO <sub>4</sub> und AuAsO <sub>4</sub> aus Neutronen- und Röntgenpulverdaten. ....	79
<b>Tabelle 6-5.</b>	Atomkoordinaten und thermische Auslenkungsparameter für AuPO <sub>4</sub> und AuAsO <sub>4</sub> aus Neutronen- und Röntgenpulverdaten. Standardabweichungen in Klammern. ....	80
<b>Tabelle 6-6.</b>	Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° in AuPO <sub>4</sub> und AuAsO <sub>4</sub> aus Neutronen- und Röntgenpulvermessungen. Standardabweichungen in Klammern. ....	80
<b>Tabelle 6-7.</b>	Rietveld-Verfeinerung von Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> aus Neutronen- und Röntgendaten. ....	82
<b>Tabelle 6-8.</b>	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Gitterkonstanten aus Einkristalldaten, Guinier- <i>IP</i> -Aufnahmen, Neutronen- sowie Röntgenpulverdaten. Standardabweichungen in Klammern. ....	83
<b>Tabelle 6-9.</b>	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter aus Einkristall- (EK), Neutronen (npd)- und Röntgenpulverdaten (xpd). ....	83
<b>Tabelle 6-10.</b>	Pd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° aus Einkristall- (EK), Neutronen- (npd) und Röntgenpulverdaten (xpd). Standardabweichungen in Klammern. ....	84
<b>Tabelle 6-11.</b>	AuPO <sub>4</sub> und AuAsO <sub>4</sub> . Schwingungsfrequenzen der IR- und Ramanspektren in Wellenzahlen /cm <sup>-1</sup> . Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark). ....	87
<b>Tabelle 6-12.</b>	Strukturelle Beziehungen zwischen binären Verbindungen MX und den komplexen Oxiden MXO <sub>4</sub> . ....	91
<b>Tabelle 6-13.</b>	Übersicht der Experimente zur Darstellung polynärer Goldphosphate. ....	94
<b>Tabelle 7-1.</b>	Isotherme Temperexperimente ( $T = 800^\circ\text{C}$ ) im Dreistoffsystem Ir/P/O mit 10 mg IrCl <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O ( $x \approx 0,1$ ) als Mineralisator (geschlossene Kieselglasampullen, Dauer ca. 7d). ....	99
<b>Tabelle 7-2.</b>	EDX-Untersuchungen an Kristallen von triklinem und C-Typ Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . ....	103
<b>Tabelle 7-3.</b>	C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 7-3) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	106
<b>Tabelle 7-4.</b>	trikl-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Indizierung eines Guinier-Diagramms (Abbildung 7-3) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	107
<b>Tabelle 7-5.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> und trikl-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . ....	109
<b>Tabelle 7-6.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . ....	110
<b>Tabelle 7-7.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für trikl-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . ....	111
<b>Tabelle 7-8.</b>	C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Interatomare Abstände /Å in den Polyedern [IrO <sub>6</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]. Standardabweichungen in Klammern. ....	111
<b>Tabelle 7-9.</b>	trikl-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . Interatomare Abstände /Å in den Polyedern [IrO <sub>6</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]. Standardabweichungen in Klammern. ....	112
<b>Tabelle 7-10.</b>	Zusammenstellung thermodynamischer Daten der am chemischen Transport von C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> beteiligten Spezies ( $C_p = A + B \cdot T \cdot 10^{-3} + C \cdot T^2 \cdot 10^{-5} - D \cdot T^2 \cdot 10^{-6}$ ). ....	114
<b>Tabelle 7-11.</b>	EDX-Untersuchungen am Pulver von (Ir <sub>1-x</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]. ....	127
<b>Tabelle 7-12.</b>	(Ir <sub>(1-x)</sub> Si <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] ( $x = 0,54$ ). Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 7-16) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	128

<b>Tabelle 7-13.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ . .....	130
<b>Tabelle 7-14.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ .....	131
<b>Tabelle 7-15.</b>	$(\text{Ir}_{1-x}\text{Si}_x)_3[\text{Si}_2\text{O}(\text{PO}_4)_6]$ ( $x = 0,54$ ). Interatomare Abstände /Å in den Polyedern $[\text{MO}_6]$ ( $M = \text{Ir}, \text{Si}$ ), $[\text{SiO}_4]$ und $[\text{PO}_4]$ . Standardabweichungen in Klammern. ....	131
<b>Tabelle 8-1.</b>	EDX-Untersuchungen an Kristallen von $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . .....	137
<b>Tabelle 8-2.</b>	$\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Indizierung eines Guinier-Diagramms mit berechneten und beobachteten $4\theta$ Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . .....	138
<b>Tabelle 8-3.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{K}_2[(\text{Pt}^{\text{III}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . .....	141
<b>Tabelle 8-4.</b>	$\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter. Standardabweichungen in Klammern. ....	142
<b>Tabelle 8-5.</b>	Interatomare Abstände /Å in den zweikernigen Komplexen $[(\text{Pt}^{\text{I}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ und $[(\text{Pt}^{\text{II}})_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . Standardabweichungen in Klammern. ....	143
<b>Tabelle 8-6.</b>	$\text{K}_2[(\text{Pt}_2)(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Schwingungsfrequenzen des Ramanspektrums in Wellenzahlen / $\text{cm}^{-1}$ . Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark). ....	147
<b>Tabelle 8-7.</b>	EDX-Untersuchungen am Pulver des Platinphosphats. ....	149
<b>Tabelle 8-8.</b>	$\text{Pt}_2(\text{PO}_4)_2$ . Schwingungsfrequenzen des IR- und Ramanspektrums in Wellenzahlen / $\text{cm}^{-1}$ . Intensitäten der Banden sind angegeben mit sw (sehr schwach), m (mittel) und s (stark). ....	153
<b>Tabelle 8-9.</b>	Übersicht der Experimente zur Darstellung polynärer Platin(II)-phosphate der Zusammensetzungen $A_2\text{PtP}_2\text{O}_7$ , $A_2\text{Pt}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $A_4\text{Pt}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}$ ) bei $T = 500^\circ\text{C}$ . ....	156
<b>Tabelle 9-1.</b>	EDX-Untersuchungen an Kristallen von $\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$ . .....	159
<b>Tabelle 9-2.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$ . .....	161
<b>Tabelle 9-3.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$ . .....	162
<b>Tabelle 9-4.</b>	$\text{Pd}(\text{AsO}_3)_2$ . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern $[\text{PdO}_6]$ und $[\text{AsO}_6]$ . Standardabweichungen in Klammern. ....	162
<b>Tabelle 10-1.</b>	Diphosphate in den quasi-binären Systemen $A_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $A = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) .....	164
<b>Tabelle 10-2.</b>	Experimentelle Bedingungen zur nasschemischen Darstellung polynärer Palladium(II)-diphosphate $A_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Pd}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ). .....	165
<b>Tabelle 10-3.</b>	Experimente zur Darstellung weiterer polynärer Palladium(II)-diphosphate. ....	166
<b>Tabelle 10-4.</b>	Experimente zur Darstellung polynärer Metall(I)-palladium(II)-orthophosphate. ....	169
<b>Tabelle 10-5.</b>	Isotherme Temperexperimente zur Kristallisation polynärer Palladium(II)-diphosphate der Zusammensetzungen $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ , $A_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ( $A = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) und $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . ....	172
<b>Tabelle 10-6.</b>	EDX-Untersuchungen an Kristallen von $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ , $\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ , $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . ....	173
<b>Tabelle 10-7.</b>	$\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-4) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	176
<b>Tabelle 10-8.</b>	$\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-5) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	177
<b>Tabelle 10-9.</b>	$\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-6) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	178
<b>Tabelle 10-10.</b>	$\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abbildung 10-7) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ . ....	178
<b>Tabelle 10-11.</b>	Übersicht zur Bestimmung der Gitterparameter der Diphosphate $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ , $A_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ( $A = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}$ ) und $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . <i>RG</i> : Raumgruppe, $n_{\text{beob}}$ : Anzahl der verwendeten Reflexe. ....	180
<b>Tabelle 10-12.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . ....	182
<b>Tabelle 10-13.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . ....	183
<b>Tabelle 10-14.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$ . ....	184
<b>Tabelle 10-15.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{K}_4\text{Pd}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . ....	184
<b>Tabelle 10-16.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . ....	185
<b>Tabelle 10-17.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . ....	186

<b>Tabelle 10-18.</b>	Ag <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern [PdO <sub>4</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]... 186	
<b>Tabelle 10-19.</b>	K <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern [PdO <sub>4</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]..... 186	
<b>Tabelle 10-20.</b>	Na <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern [PdO <sub>4</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]..... 187	
<b>Tabelle 10-21.</b>	Tl <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern [PdO <sub>4</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]..... 187	
<b>Tabelle 11-1.</b>	Experimentelle Bedingungen zur Darstellung polynärer Palladium(II)-disphosphate M <sup>II</sup> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M = Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb)..... 202	
<b>Tabelle 11-2.</b>	Experimentelle Bedingungen zur Darstellung polynärer Palladium(II)-orthophosphate M <sup>II</sup> Pd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (M = Hg, Ca, Cd)..... 204	
<b>Tabelle 11-3.</b>	Experimentelle Bedingungen zur Darstellung polynärer Metall(II)-palladium(II)-orthophosphate und deren Charakterisierung anhand von <i>IP</i> -Guinier-Aufnahmen..... 205	
<b>Tabelle 11-4.</b>	Experimente zur Darstellung polynärer Metall(II)-palladium(II)-diphosphate M <sup>II</sup> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu)..... 207	
<b>Tabelle 11-5.</b>	EDX-Untersuchungen an Kristallen von HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und PbPdSi(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ..... 210	
<b>Tabelle 11-6.</b>	HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. 11-4) mit berechneten und beobachteten 4θ-Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ ..... 213	
<b>Tabelle 11-7.</b>	PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. 11-5) mit berechneten und beobachteten 4θ-Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ ..... 214	
<b>Tabelle 11-8.</b>	HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. 11-6) mit berechneten und beobachteten 4θ-Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ ..... 215	
<b>Tabelle 11-9.</b>	Übersicht zur Bestimmung der Gitterparameter von Diphosphaten MPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M = Hg, Pb, Ca, Sr, Ba, Zn) und Orthophosphaten MPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (M = Hg, Ca, Cd). <i>RG</i> : Raumgruppe, <i>n</i> <sub>beob</sub> : Anzahl der verwendeten Reflexe..... 216	
<b>Tabelle 11-10.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ..... 218	
<b>Tabelle 11-11.</b>	Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und PbPdSi(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ..... 219	
<b>Tabelle 11-12.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ..... 220	
<b>Tabelle 11-13.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ..... 220	
<b>Tabelle 11-14.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ..... 220	
<b>Tabelle 11-15.</b>	Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für PbPdSi(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> ..... 220	
<b>Tabelle 11-16.</b>	HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . Interatomare Abstände /Å und Winkel /° in den Polyedern [HgO <sub>2+2</sub> ], [HgO <sub>4+4</sub> ], [PdO <sub>4</sub> ] und [PO <sub>4</sub> ]..... 221	
<b>Tabelle 11-17.</b>	PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und PbPdSi(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> . Interatomare Abstände / Å und Winkel / ° in den Polyedern [PbO <sub>6</sub> ], [PdO <sub>4</sub> ], [PO <sub>4</sub> ] und [SiO <sub>6</sub> ]. Standardabweichungen in Klammern..... 221	
<b>Tabelle 11-18.</b>	HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . Neben einem Vergleich der idealisierten Koordinationszahlen (K.Z.) mit der nach HOPPE berechneten effektiven Koordinationszahl (ECoN) der Kationen und Anionen werden anhand von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen partielle Bindungsstärken (eine Zeile tiefer) sowie Gesamtbindungsstärken ΣS aufgeführt..... 222	
<b>Tabelle 11-19.</b>	Vergleich der Koordinationspolyeder um Hg <sup>2+</sup> in HgO, Hg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Hg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , HgPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und HgPd <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ..... 223	
<b>Tabelle 11-20.</b>	PbPdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> und PbPdSi(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> . Neben einem Vergleich der idealisierten Koordinationszahlen (K.Z.) mit der nach HOPPE berechneten effektiven Koordinationszahl (ECoN) der Kationen und Anionen werden anhand von Bindungslänge-Bindungsstärke Betrachtungen partielle Bindungsstärken (eine Zeile tiefer) sowie Gesamtbindungsstärken ΣS aufgeführt..... 223	
<b>Tabelle A-1.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für C-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 243	
<b>Tabelle A-2.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für trikl-Ir(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 244	
<b>Tabelle A-3.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für Ir <sub>(1-x)</sub> Si <sub>x</sub> [Si <sub>2</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] (x = 0,54) /Å <sup>2</sup> ..... 244	
<b>Tabelle A-4.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für K <sub>2</sub> [Pt <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] /Å <sup>2</sup> ..... 244	
<b>Tabelle A-5.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für Pd(AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 245	
<b>Tabelle A-6.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für Ag <sub>2</sub> PdP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 245	
<b>Tabelle A-7.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für Na <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 246	
<b>Tabelle A-8.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für Tl <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 246	
<b>Tabelle A-9.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für K <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> /Å <sup>2</sup> ..... 246	

<b>Tabelle A-10.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{HgPdP}_2\text{O}_7 / \text{\AA}^2$ .....	248
<b>Tabelle A-11.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{PbPdP}_2\text{O}_7 / \text{\AA}^2$ .....	248
<b>Tabelle A-12.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2 / \text{\AA}^2$ .....	248
<b>Tabelle A-13.</b>	Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{PbPdSi}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 / \text{\AA}^2$ .....	248
<b>Tabelle B-1.</b>	$\text{Ag}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des zu $\text{Na}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Abschnitt 10.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-1) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	249
<b>Tabelle B-2.</b>	$\text{Rb}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des zu $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Abschnitt 10.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-2) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	250
<b>Tabelle B-3.</b>	$\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ . Indizierung des zu $\text{Tl}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (Abschnitt 10.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-3) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	251
<b>Tabelle B-4.</b>	$\text{CaPdP}_2\text{O}_7$ . Indizierung des zu $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-4) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	252
<b>Tabelle B-5.</b>	$\text{SrPdP}_2\text{O}_7$ . Indizierung des zu $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-5) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	253
<b>Tabelle B-6.</b>	$\text{BaPdP}_2\text{O}_7$ . Indizierung des zu $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-6) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	254
<b>Tabelle B-7.</b>	$\text{ZnPdP}_2\text{O}_7$ . Indizierung des zu $\text{PbPdP}_2\text{O}_7$ (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-7) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	255
<b>Tabelle B-8.</b>	$\text{CaPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . Indizierung des zu $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-8) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	256
<b>Tabelle B-9.</b>	$\text{CdPd}_2(\text{PO}_4)_2$ . Indizierung des zu $\text{HgPd}_2(\text{PO}_4)_2$ (Abschnitt 11.4) isotypen Guinier-Diagramms (Abbildung B-9) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	257
<b>Tabelle B-10.</b>	$\text{K}_{2x}\text{Pb}_{1-x}\text{PdP}_2\text{O}_7$ . Indizierung des Guinier-Diagramms (Abb. B-10) mit berechneten und beobachteten $4\theta$ -Werten und Intensitäten. $\Delta =  \sin^2\theta_{\text{calc}} - \sin^2\theta_{\text{obs}}  \cdot 1000$ .....	258

### 14.3 Literaturverzeichnis

- [1] A. R. West: „*Grundlagen der Festkörperchemie*“, Verlag Chemie, Weinheim, **1992**.
- [2] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan: „*New Directions in Solid State Chemistry*“, Cambridge University Press, Cambridge, U. K., **1986**.
- [3] G. D. Stucky, D. E. Cox, M. M. Eddy, T. E. Gier, N. L. Keder: „Inclusion Tuning of Nonlinear Optical Materials: Sorbates in the  $\text{KTiO}(\text{PO}_4)$  (KTP) Structure“, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1856.
- [4] P. T. Nguyen, A. W. Sleight, N. Roberts, W. W. Warren: „Modeling of Extended Defects in the Vanadium Phosphate Catalyst for Butane Oxidation,  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ “, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 259.
- [5] R. Glaum, E. Benser, H. Hibst: „Novell Ternary and Polynary Vanadium(IV) Phosphates as Catalysts for Selective Oxidations of Light Hydrocarbons“, *Chem. Ing. Technik* **2007**, 79, 843.
- [6] E. Benser, T. Droß, H. Hibst and R. Glaum: „ $\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)_3$  - A New Vanadiumphosphate for Selective Oxidation of Light Alkanes“, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4341.
- [7] N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baetz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg: „Phase Transitions Occuring upon Lithium Insertion-Extraction of  $\text{LiCoPO}_4$ “, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 908.
- [8] A. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi: „Olivine  $\text{LiMPO}_4$  ( $M$ : Co, Cu) as 4.8V and 2V positive electrodes materials for lithium batteries“, *Electrochem. Solid State Lett.* **2000**, 3, 178.
- [9] S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Joshino: „Cathode properties of phospho-olivine  $\text{LiMPO}_4$  for lithium secondary batteries“, *J. Power Sources* **2001**, 97, 430.
- [10] C. Delacourt, C. Wurm, P. Realles, M. Morcrette, C. Masquelier: „Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications“, *Solid State Ionics* **2004**, 173, 113.



- [11] G. Venturini, A. Courtois, J. Steinmetz, R. Gerardin, C. Gleitzer: „Préparation et étude d'un oxyphosphate de fer à valence mixte  $\text{Fe}_9\text{O}_8(\text{PO}_4)$ ”, *J. Solid State Chem.* **1984**, 53, 1.
- [12] M. Weil, R. Glaum: „Crystallisation of ultraphosphates via the gas phase. The crystal structures of  $\text{FeP}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{CdP}_4\text{O}_{11}$ ”, *Eur. J. Inorg. Solid State Chem.* **1998**, 35, 495.
- [13] R. Glaum: „*Neue Untersuchungen an wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle*”, Habilitationsschrift, Universität Gießen **1999**. URL: <http://bibd-uni-giessen.de/ghtm/1999/uni/h990001.htm>.
- [14] K.-Th. Wilke, J. Bohm: „*Kristallzüchtung*“, Verlag Harri Deutsch, Thun, **1988**.
- [15] P. Rittner, R. Glaum: „Kristallzüchtung und Einkristallstrukturverfeinerungen der Rhodium(III)-phosphate  $\text{RhPO}_4$  und  $\text{Rh}_3\text{P}_3\text{O}_9$ “, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 162.
- [16] S. Islam: *Teil der geplanten Dissertation*, Universität Bonn.
- [17] K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, H. Görzel: „Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Charakterisierung von Palladium(II)-diphosphat  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2371.
- [18] H. Schäfer: „*Chemische Transportreaktionen*“, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [19] R. Gruehn, R. Glaum: „Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermochemischen Untersuchung von Feststoffen“, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 706; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 692.
- [20] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito: „New polymorphs of  $\text{Ru(III)P}_3\text{O}_9$ : *cyclo*-(hexaphosphate)  $\text{Ru}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$  and metaphosphate  $\text{Ru(PO}_3)_3$  with a novel structure” *J. Solid State Chem.* **1995**, 119, 107.
- [21] H. Imoto, H. Fukuoka, S. Tsunesawa, H. Horiuchi, T. Amemiya, N. Koga: „Preparation and crystal structure of ruthenium metaphosphate  $\text{Ru(PO}_3)_3$  with an 8-fold superstructure. Analysis of structural frustration with a simple model”, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4172.

- [22] B. Wellmann, F. Liebau: „The Crystal Structure of Platinum(IV)-Diphosphate”, *J. Less-Common Met.* **1981**, 77, 31.
- [23] G. Bissert, F. Liebau: „Die Kristallstruktur von monoklinem Siliziumphosphat  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (AIII): Eine Phase mit  $(\text{SiO}_6)$ -Oktaedern“, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 233.
- [24] H. Mayer: „Die Kristallstruktur von  $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ “, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 46.
- [25] D. M. Poojary, R. B. Borade, A. Clearfield: „Structural characterization of silicon orthophosphate”, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 23.
- [26] M. Hanawa, T. Kobayashi, H. Imoto: „Silicophosphates of rhodium and indium”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 216.
- [27] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, A. V. Lavrov, N. A. Chalisova: „Synthesis and structure of palladium polyphosphate  $\text{Pd}(\text{PO}_3)_2$ ”, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1978**, 242, 829.
- [28] H. N. Ng, C. Calvo, R. Faggiani: „A new investigation of the structure of silver orthophosphate”, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 898.
- [29] R. W. G. Wyckhoff: „Die Kristallstruktur von Silberphosphat und Silberarsenat ( $\text{Ag}_3\text{XO}_4$ )“, *Z. Kristallogr.* **1925**, 62, 529.
- [30] J. M. Newsam, A. K. Cheetham, B. C. Tofield: „Structural studies of the high-temperature modifications of sodium and silver orthophosphates, II- $\text{Na}_3\text{PO}_4$  and II- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , and of the low-temperature form I- $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ”, *Solid State Ionics* **1980**, 1, 377.
- [31] M. Weil: *persönliche Mitteilung*, Universität Wien, **2006**.
- [32] K. H. Jost: „Die Struktur des Silber-Polyphosphats  $(\text{AgPO}_3)_x$ “, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 779.
- [33] E. Hammer: „Neue Kalium- und Silberphosphate“ *Examensarbeit*, Universität Bonn, **2007**.

- [34] T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Gruehn: „Zum thermischen Verhalten von  $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{PdSO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  sowie zur Struktur von  $M\text{-PdSO}_4$ “, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 11.
- [35] K. Panagiotidis: „ $\text{AuPO}_4$  und  $\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$  - Neue wasserfreie Phosphate der Edelmetalle“ *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2004**.
- [36] K. Aurivillius, B. A. Nilsson: „The crystal structure of mercury(II) phosphate,  $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ “, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 1.
- [37] M. Weil, R. Glaum: „Mercury(II)-diphosphate,  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ “, *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 1000.
- [38] M. Weil, R. Glaum: „Mercury(II) polyphosphate,  $\text{Hg}(\text{PO}_3)_2$ “, *Acta Crystallogr.* **2000**, C56, 133.
- [39] M. Weil, R. Glaum: „Präparation, Kristallstruktur und thermisches Verhalten der Quecksilber(I)-phosphate  $\alpha\text{-(Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\beta\text{-(Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$  und  $(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1752.
- [40] M. Weil, R. Glaum: „Mercury phosphates with the triangular  $(\text{Hg}_3)^{4+}$  cluster:  $(\text{Hg}_3)_3(\text{PO}_4)_4$  and  $(\text{Hg}_3)_2(\text{HgO}_2)(\text{PO}_4)_2$ “, *J. Solid State Chem.* **2001**, 157, 68.
- [41] A. Durif: „*Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*“, Plenum Press, New York, **1995**.
- [42] P. Rémy, A. Boullé: „Phosphates condensés cristallisés de chrome et de fer trivalents“ *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 6, 2213.
- [43] V. Lenher: „Action of Selenic Acid on Gold“, *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, 24, 354.
- [44] W. E. Caldwell, L. P. Eddy: „The Solution of Gold by Selenic Acid“, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2247.
- [45] E. Mitscherlich: „Zur Löslichkeit des Golds in Selensäure“, *Pogg. Ann.* **1827**, 9, 623.

- [46] P. G. Jones, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, H. Timpe: „Preparation and crystal structure of *di*-gold(III)*bis*(selenite)(diselenite),  $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{Se}_2\text{O}_5)$ “, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36*, 1050.
- [47] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Schwarzmann, A. Vielmaeder: „Darstellung und Kristallstruktur von *di*-gold(III)*bis*(selenit)oxid,  $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O}$ “, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38*, 10.
- [48] M. S. Wickleder, O. Büchner, C. Wickleder, S. El Sheik, G. Brunklaus, H. Eckert: „ $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2(\text{SeO}_4)$ : synthesis and characterization of a new noncentrosymmetric selenite-selenate“, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5860.
- [49] P. Schottländer: „Crystalline form of potassium aurobromide“, *Liebigs Ann. Chem.* **1883**, *217*, 337.
- [50] M. S. Wickleder, O. Buechner: „The gold sulfates  $M\text{Au}(\text{SO}_4)_2$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ )“, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56*, 1340.
- [51] M. S. Wickleder, K. Esser: „Synthese und Kristallstruktur von  $\text{CsAu}(\text{SO}_4)_2$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 911.
- [52] C. D. Garner, S. C. Wallwork: „The crystal structure of anhydrous nitrates and their complexes. Part V. Potassium tetranitratoaurate(III)“, *J. Chem. Soc.* **1970**, 3092.
- [53] M. Weishaupt, J. Straehle: „Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetrammingold(III)-Nitrats“, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31*, 554.
- [54] O. Büchner, M. S. Wickleder: „Tetranitratogoldsäure,  $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{Au}(\text{NO}_3)_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ : Synthese, Kristallstruktur und thermisches Verhalten des ersten sauren Nitrates des Goldes“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1079.
- [55] M. S. Wickleder: „ $\text{AuSO}_4$ : a true gold(II)-sulfate with  $(\text{Au}_2)^{4+}$  ion“, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2001**, *627*, 2112.
- [56] Y. Laligant: „Crystal structure of  $\text{Li}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  solved from X-ray powder diffraction“, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 239.

- [57] Y. Laligant: „Structure determination of  $\text{Na}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  from X-ray powder diffraction”, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 83.
- [58] A. El Maadi, J. Bennazha, J. M. Réau, A. Boukhari, E. M. Holt: „New palladium phosphate complexes:  $\text{K}_2\text{PdP}_2\text{O}_7$  and  $\text{K}_{3.5}\text{Pd}_{2.25}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  synthesis, single crystal structure and conductivity”, *Mat. Res. Bull.* **2003**, 38, 865.
- [59] K.-H. Lii, S.-L. Wang, F.-L. Liao: „ $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  and  $\text{Cs}_2\text{Pd}_3(\text{As}_2\text{O}_7)_2$ : a 3D palladium phosphate with a tunnel structure and a 2D palladium arsenate containing strings of palladium atoms”, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2499.
- [60] G. Engel: „Über Rhodiumphosphat  $\text{RhPO}_4$  sowie über Rhodiumarsenoxid  $\text{RhAsO}_4$  mit Rutilstruktur”, *J. Less-Common Met.* **1981**, 77, 41.
- [61] D. T. Cromer, K. Herrington: „The structures of anatase and rutile”, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4708.
- [62] G. S. Muraveiskaya, V. S. Orlova, O. N. Evstaf'eva: „Reaction of platinum potassium nitrite ( $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ ) with sulfuric acid and synthesis of platinum sulfates”, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1974**, 19, 1030.
- [63] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S Han, W. Schwotzer: „Dinuclear, metal-metal-bonded platinum(III) compounds. 4. Structural studies of several compounds with sulfate or hydrogenphosphate ions”, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, 147.
- [64] M. Pley, M. S. Wickleder: „ $\text{K}_3(\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4\text{H}(\text{HSO}_4)_2)$ : a platinum(III) sulfate with  $(\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4)$  cores linked by  $(\text{H}(\text{HSO}_4)_2)^-$  units”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 592.
- [65] M. Pley, M. S. Wickleder: „Monomers, chains and layers of  $[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4]$  units in the crystal structures of the platinum(III) sulfates  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_5]$  and  $\text{Cs}[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_3(\text{HSO}_4)]$ ”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 529.
- [66] M. Pley, M. S. Wickleder: „ $\text{Pt}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ , the first binary sulfate of platinum”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1036.
- [67] A. Bino, F. A. Cotton: “The tetrakis(hydrogen-phosphato)dimolybdenum ion ( $\text{Mo}_2(\text{HPO}_4)_4$ ). Compounds with a metal-metal triple bond which are easily prepared and permanently stable in air”, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3562.

- [68] A. V. Shtemenko, V. G. Stolyarenko, K. V. Domasevitch: "Structure and spectral characteristics of  $(\text{NH}_4)_2(\text{Re}_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}))$ ", *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 1092.
- [69] L. M. Dikareva, G. G. Sadikov, M. A. Porai-Koshits, I. B. Baranovskii, S. S. Abdullaev, R. N. Schelokov: "Study of the crystal structure of  $(\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2)$ ", *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 417.
- [70] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, W. Schwotzer: "Dinuclear, metal-metal-bonded platinum(III) compounds. 4. Structural studies of several compounds with sulfate or hydrogenphosphate ions", *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1709.
- [71] R. Bunsen: „Vulkanische Exhalationen“, *J. Prakt. Chem.* **1852**, *56*, 53.
- [72] A. E. van Arkel, J. H. De Boer: „Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 345.
- [73] L. Mond, C. Langer, F. Quincke: „Actions of Carbon Monoxide on Nickel“, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749.
- [74] I. Müller: "A History of Thermodynamics - the Doctrine of Energy and Entropy", Springer-Verlag, **2007**.
- [75] G. Schmidt, R. Gruehn: „Zum Absorptions- und Desorptionsverhalten von Quarzglas gegenüber Wasser“, *J. Cryst. Growth* **1982**, *57*, 585.
- [76] A. Schmidt: „Phosphide und Phosphate des Cobalts - Kristallisation, Thermodynamik, Strukturen und Farben“, *Dissertation*, Universität Gießen, **2002**.
- [77] T. Droß: „Neue Vanadiumphosphate und das Redox-Verhalten von Phosphaten des Vanadiums und Urans - Phasengleichgewichte, Sauerstoffkoexistenzdrücke und kristallographische Untersuchungen“, *Dissertation*, Universität Bonn, **2004**.
- [78] A. Rabenau: „Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie“, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [79] H. Y. Chen, D. M. Hiller, J. E. Hudson, C. J. A. Westenbroek: „Advances in properties and manufacturing of chromium dioxide“, *IEEE Trans. Magn.* **1984**, *20*, 24.

- [80] R. A. Laudise: „Hydrothermal synthesis of single crystals“, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, 3, 1.
- [81] R. A. Laudise, E. D. Kolb: „Hydrothermal synthesis of single crystals“, *Endeavour*, **1969**, 28, 114.
- [82] A. N. Lobachev, L. N. Demianets: „*Studies in Soviet Science: Crystallization Process under Hydrothermal Conditions*“, **1973**, 255.
- [83] L. N. Demianets, A. N. Lobachev: „Hydrothermal synthesis of crystals“, *Krist. Tech.* **1979**, 14, 509.
- [84] T. M. Seward: „Metal complex formation in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures“, *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 113.
- [85] L. N. Demianets: „*Crystals, Growth, Properties and Applications*“, Springer Verlag, Berlin, **1978**.
- [86] J. W. Moody, R. C. Himes: „Crystal growth in hydrothermal systems“, *Battelle Tech. Rev.* **1965**, 5, 3.
- [87] O. F. Tuttle, N. L. Bowen: „The system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O“, *Geol. Soc. Am. Bull.* **1949**, 60, 439.
- [88] G. W. Moorey: „Neue kristallisierte Silikate von Kalium und Natrium. Darstellung und allgemeine Eigenschaften“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1914**, 86, 305.
- [89] G. W. Moorey: „*The Properties of Glass*“, Verlag Reinhold, New York, **1954**.
- [90] V. I. Popolitov, A. N. Lobachev: „Chemical synthesis and properties of copper(I) iodide single crystals“, *Inorg. Mater. USSR* **1973**, 9, 949.
- [91] M. Blum: „Untersuchungen der Gleichgewichtsbeziehungen im System Nickel / Phosphor / Sauerstoff und chemischer Transport der Phosphate und Phosphide des Nickels“, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1997**.
- [92] A. Guinier: „*X-Ray Diffraction*“, Verlag Freeman, San Francisco, USA, **1963**.

- [93] Y. Amemiya, J. Miyahara: „Imaging Plate Illuminates Many Fields”, *Nature* **1988**, 336, 89.
- [94] *BASREADER 2.26* und *AIDA 2.2*, Computerprogramme der Firma Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt, **1999**.
- [95] OriginLab Corporation: *OriginPro 6.1G*, Northhampton, **1991-2000**.
- [96] ICSD-Database FIZ/NIST; Fachinformationszentrum Karlsruhe, National Institute of Standards and Technology, Geithersburg, USA, Vers. 1.4.4, **2008**.
- [97] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parté: „A Computer Program for Calculating X-Ray and Neutron Powder Patterns“, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73.
- [98] G. Meyer, J. Soose: „SOS-Programme zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen“, *Staatsexamensarbeit*, Universität Gießen **1980**.
- [99] P. E. Werner: „Trial-and-error computer methods for the indexing of unknown powder patterns”, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375.
- [100] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl: „TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries” *J. Appl. Cryst.* **1985**, 18, 367.
- [101] J. R. Carvajal, T. Roisnel: „*FullProf98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction, Commission For Powder Diffraction*”, International Union for Crystallography, *Newsletter N°20*, **1998**.
- [102] W. Massa: „*Kristallstrukturbestimmung*”, Teubner-Verlag, Stuttgart, 2. Auflage, **1996**.
- [103] W. Clegg: „Faster Data Collection Without Loss of Precision. An Extension of the Learnt Profile Method“, *Acta Crystallogr.* **1981**, A37, 22.
- [104] G. M. Sheldrick: „*SHELXS-97: Program for Crystal Structure Solution*“, Universität Göttingen, **1997**.



- [105] G. M. Sheldrick: „*SHELXL-97: A Program Package for Crystal Structure Solution and Refinement*“, Universität Göttingen, **1997**.
- [106] L. J. Farrugia: „An Integrated System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data“, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.
- [107] I. Tanaka, M. Yao, M. Suzuki, K. Hikichi: „An Automatic Diffraction Data Collection System with an Imaging Plate“, *J. Appl Cryst.* **1990**, 23, 334.
- [108] E. Keller: „Röntgenstrukturanalyse von Molekülen I“, *Chem. unserer Zeit*, **1982**, 3, 78.
- [109] A. C. Patterson: „A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals“, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 372.
- [110] A. C. Patterson: „A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals“, *Z. Kristallogr.* **1935**, A90, 517.
- [111] D. Harker: „Application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , and pyrargyrite,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ “, *Chem. Phys.* **1936**, 4, 381.
- [112] D. Sayre: „The squaring method: a new method for phase determination“, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 60.
- [113] H. Hauptman, J. Karlé: „The phases and magnitudes of the structure factors“, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 181.
- [114] J. Karlé, H. Hauptmann: „An Unified Algebraic Approach to the Phase Problem“, *Acta Crystallogr.* **1952**, 10, 267.
- [115] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews: „A Semi-Empirical Method of Absorption Correction“, *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 351.
- [116] R. H. Blessing: „An empirical correction for absorption anisotropy“, *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.

- [117] X-Red, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [118] X-Shape, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [119] O. Brümmer: „*Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1980**.
- [120] L. Reimer: „*Scanning Electron Microscopy*“, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [121] D. Newbury: „*Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*“, Plenum Press, New York, **1987**.
- [122] Bedienungsanleitung: „*PVSUPQ (EDAX-Analysensystem)*“ Philips, Eindhoven, Niederlande, **1986**.
- [123] Programmbeschreibung: „*EDAX-Analysensystem*“ Philips, Eindhoven, Niederlande, **1986**.
- [124] W. M. Elsasser: „Diffusion of slow neutrons by crystalline substances“, *C. R. Acad. Sci.* **1936**, 202, 1029.
- [125] D. P. Mitchell, P. N. Powers: „Bragg reflection of slow neutrons“, *Phys. Rev.* **1936**, 50, 486.
- [126] R. B. von Dreele in D. L. Bish, J. E. Post (Hrsg.): *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „*Modern Powder Diffraction*“, *The Mineralogical Society of America*, Washington, **1989**.
- [127] V. F. Sears: „An inelastic neutron scattering investigation“, *Neutron News*, **1992**, 3, 26.
- [128] H. M. Rietveld: „A profile refinement method for nuclear and magnetic structures“, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65.
- [129] H. M. Rietveld: „Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement“, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151.

- [130] D. M. Töbrens, N. Stüßer, K. Knorr, H. M. Meyer, G. Lampert: „E9: The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin Neutron Scattering Center”, *Mat. Science For.* **2001**, 378.
- [131] D. M. Töbrens, M. Tovar: „Peak shape at the axially focusing E9 powder diffractometer - theoretical and experimental description”, *Appl. Phys.* **2002**, A74, 136.
- [132] J.-E. Berg, P.-E. Werner: „On the use of Guinier-Hagg film data for structure analysis. The crystal structure of tetraammonium aa'-u-oxobis-{{gied'-u3(S)-malato-O(1),O(2),O(4),O(4')}}-di-u-oxabis[dioxomolybdate(VI)]-hydrate”, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 310.
- [133] A. K. Cheetham in R. A. Young (Hrsg.): „*The Rietveld Method*“, Oxford University Press, Oxford, U. K., **1993**, S. 276.
- [134] A. Boultif, D. Louer: „Trial and Error Method for the Automatic Indexing of Powder Diffraction Patterns - Variation of Parameters by Successive Dichotomy”, *J. Appl. Cryst.* **2004**, 37, 724.
- [135] P. M. deWolff: „A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing”, *J. Appl. Cryst.* **1968**, 1, 108.
- [136] G. S. Smith, R. L. Snyder: „FN: a criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing”, *J. Appl. Cryst.* **1979**, 12, 60.
- [137] T. Hahn: *International Tables for Crystallography*, Vol. A: „*Space Group Symmetry*“, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, **1995**, S. 42.
- [138] G. A. Pawley: „Unit-cell refinement from powder diffraction scans”, *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 357.
- [139] K. Brandenburg: „*Endeavour - Structure Solution from Powder Diffraction*”, Version 1.4, Crystal Impact GbR, Bonn, **2006**.
- [140] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen: „Combined Method for "Ab Initio" Structure Solution from Powder Diffraction Data”, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 864.

- [141] K. D. M. Harris, M. Tremayne: „Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data” *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2554.
- [142] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau: „Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung“, 6. Aufl., Vieweg Verlag, Wiesbaden, **2000**.
- [143] J. E. Post, D. L. Bish: *Reviews on Mineralogy*, Vol. 20: „Modern Powder Diffraction“, The Mineralogical Society of America, Washington, USA, **1989**, S 277.
- [144] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat: „A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence” *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 892.
- [145] R. Hoppe: „Über Madelungfaktoren“, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52.
- [146] R. Hoppe: „On the Madelung Part of Lattice Energy“, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50A, 555.
- [147] M. Serafin: *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1976**.
- [148] R. Hübenthal: MAPLE 4.0, Universität Gießen, **1993**.
- [149] R. Hoppe: „Madelung constants as a new guide to the structural chemistry of solids”, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, 6, 387.
- [150] R. D. Shannon: „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [151] R. Hoppe: „Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR)”, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
- [152] R. Hoppe: „Die Koordinationszahl - ein "anorganisches Chamäleon"“ *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7.
- [153] R. Hoppe, G. Meyer: „A comment on the description of structure of intermetallic phases”, *Z. Metallkunde*, **1980**, 71, 347.

- [154] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnik: *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [155] K. Nakamoto: „*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, Third Edition, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, USA, **1978**.
- [156] B. Wrackmeyer: „High-resolution NMR spectroscopy of solids. Cross polarization - magic angle spinning - NMR spectroscopy”, *Chem. unserer Zeit*, **1988**, 22, 100.
- [157] K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith: „Multinuclear Solid-State-NMR of Inorganic Materials”, Pergamon Press, Amsterdam, **2002**.
- [158] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow: „Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie“, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3224.
- [159] P. W. Atkins: „Physikalische Chemie“, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1996**.
- [160] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen: „SIMPSON. A general simulation program for solid-state NMR spectroscopy”, *J. Magn. Res.* **2000**, 147, 296.
- [161] S. Hayashi, K. Hayamizu: „High-resolution solid-state phosphorus-<sup>31</sup>P NMR of alkali phosphates”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 3061.
- [162] M. A. Dollase, M. Feike, H. Förster, T. Schaller, I. Schnell, A. Sebald, S. Steuernagel: „A 2D <sup>31</sup>P-MAS-NMR Study of Polycrystalline Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3807.
- [163] L. Griffiths, A. Root, R. K. Harris, K. J. Packer, A. M. Chippendale, F. R. Tromans: „Magic-angle Spinning Phosphorous-31 Nuclear Magnetic Resonance of Polycrystalline Sodium Phosphates”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2247.
- [164] B. Moreno, C. O. Rodrigues, B. N. Bailey, J. A. Urbina, S. N. J. Moreno, R. Docampo, E. Oldfield: „Magic-angle spinning <sup>31</sup>P-NMR-spectroscopy of condensed phosphates in parasitic protozoa: visualizing the invisible”, *FEBS Letters*, **2002**, 523, 207.
- [165] W. Hoffbauer: *persönliche Mitteilung*, Universität Bonn, **2008**.

- [166] F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya, D. L. Price: “ $^{31}\text{P}$  NMR study of magnesium phosphate glasses”, *J. Non-Crystalline Solids*, **2001**, 283, 88.
- [167] D. Ehrt, C. Jäger: „Investigations of solid state reactions of binary polyphosphate-fluoride systems by means of thermal analysis, x-ray diffraction and NMR spectroscopy. II. Systems strontium metaphosphate and strontium fluoride and calcium metaphosphate and calcium fluoride ( $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2 + \text{SrF}_2$  and  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{CaF}_2$ )”, *Z. Physik. Chem.* **1988**, 159, 89.
- [168] D. Ehrt, C. Jaeger: „Investigations of solid state reactions of binary polyphosphate-fluoride systems by means of thermal analysis, x-ray diffraction, and NMR spectroscopy. V. Reactions of strontium phosphate ( $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ ) with aluminum fluoride, calcium fluoride, and magnesium fluoride”, *Z. Physik. Chem.* **1989**, 162, 109.
- [169] F. Fayon, C. Bessada, J. -P. Coutures, D. Massiot: „High-resolution double quantum  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR study of the intermediate-range order in crystalline and glass lead phosphates”, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5212.
- [170] N. E. Rashid, B. L. Philips, S. H. Risbud: “Solid-state nuclear magnetic resonance study of the structure of lanthanum phosphate crystals and glasses” *J. Mat. Res.* **2000**, 15, 2464.
- [171] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**.
- [172] J. A. A Ketelaar, J. F. van Walsem: „Die Kristallstruktur des Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Caesiumpalladiumhexachlorids und -bromids“, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1938**, 57, 964.
- [173] A. F. Wells: „The crystal structure of palladous chloride  $\text{PdCl}_2$ ”, *Z. Kristallogr.* **1938**, 100, 189.
- [174] J. Waser, H. A. Levy, S. W. Peterson: „The Structure of  $\text{PdO}$ ”, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 661.
- [175] W. J. Moore, L. Pauling: „The crystal structures of the tetragonal monoxides of lead, tin, palladium, and platinum”, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1392.

- [176] R. J. Williams, D. R. Dillin, W. O. Milligan: „Structure refinement of potassium chloroplatinate by powder and single-crystal methods”, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 1369.
- [177] F. J. Ewing, L. Pauling: „The crystal structure of potassium chloroplatinate”, *Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 223.
- [178] M. Troemel, E. Lupprich: „Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  und  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 414, 160.
- [179] R. H. B. Mais, P. G. Owston, A. M. Wood: „The crystal structure of  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  and  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  with estimates of the factors affecting accuracy”, *Acta Crystallogr.* **1972**, 28, 393.
- [180] R. G. Dickinson: „The crystal structures of potassium chloroplatinate and of potassium and ammonium chloropalladates”, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 2404.
- [181] J. Donohue, W. N. Lipscomb: „The Crystal Structure of Hydrazinium Dichloride,  $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{Cl}_2$ ”, *J. Chem. Phys.* **1947**, 15, 115.
- [182] H. G. von Schnering, J. Chang, K. Peters, E. M. Peters, F. R. Wagner, Yu, Grin', G. Thiele: „Structure and bonding of the hexameric platinum(II) dichloride,  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ ”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 516.
- [183] M T. Falqui: “Struttura cristallina di alcuni alogenuri di elementi dell'ottavo gruppo. - Nota II. La struttura cristallina del cloruro platinico”, *Ann. Chim. Roma*, **1958**, 48, 1160.
- [184] F. Pertlik: „Die Kristallstruktur der monoklinen Form von  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Claudetit II)“, *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 755.
- [185] P. Ballirano, A. Maras: „Refinement of the crystal structure of arsenolite,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ”, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 177.
- [186] H. Worzala: „Die Kristallstruktur des Arsensäurehydrates  $(\text{H}_3\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “, *Acta Crystallogr.* **1968**, B24, 987.

- [187] K. H. Jost, H. Worzala, E. Thilo: „Die Struktur des  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_{1.6666}$ “, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 808.
- [188] M. Jansen: „Kristallstruktur von  $\text{As}_2\text{O}_5$ “, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 326.
- [189] G. E. R. Schulze: „Die Kristallstruktur von  $\text{BPO}_4$  und  $\text{BAsO}_4$ “, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *24*, 215.
- [190] M. Schmidt, B. Ewald, Yu. Prots, R. Cardoso-Gil, M. Armbrüster, I. Loa, L. Zhang, Ya-Xi Huang, U. Schwarz, R. Kniep: „Growth and characterization of  $\text{BPO}_4$  single crystals“ *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 655.
- [191] S. N. Achary, A. K. Tyagi: „Strong anisotropic thermal expansion in cristobalite-type  $\text{BPO}_4$ “, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3918.
- [192] H. N. Ng, C. Calvo: „X-ray study of the *alpha-beta* transformation of Berlinite  $\text{AlPO}_4$ “, *Can. J. Phys.* **1976**, *54*, 638.
- [193] R. C. L. Mooney: „The crystal structure of aluminum phosphate and gallium phosphate, low-cristobalite type“, *Phase Transitions* **1992**, *38*, 127.
- [194] J. W. Jr. Richardson, J.V. Smith, J. J Pluth: „Theoretical nets with 18-ring channels: enumeration, geometrical modelling, and neutron diffraction study of  $\text{AlPO}_4$ -54“, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8212.
- [195] J. W. Jr. Richardson, J.V. Smith, J. J Pluth: „Aluminophosphate number 5: Time-of-flight neutron powder diffraction study of calcined powder at 295K“, *Acta Crystallogr.* **1987**, *C43*, 1469.
- [196] J. W. Jr. Richardson, E. T. C. Vogt: „Structure determination and Rietveld refinement of aluminophosphatemolecular sieve  $\text{AlPO}_4$ -8“, *Zeolites*, **1992**, *12*, 13.
- [197] J. M. Bannett, R. M. Kirchner: „The structure of calcined  $\text{AlPO}_4$ -31: a new framework topology containing one-dimensional 12-ring pores“, *Zeolites*, **1992**, *12*, 338.



- [198] J. de Onate Martinez, L. B. McCusker, C. Bärlocher: „Characterization and structural analysis of differently prepared samples of dehydrated VPI-5“, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 34, 99.
- [199] H. N. Ng, C. Calvo: „Refinement of the crystal structure of the low-quartz modification of ferric phosphate“, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2064.
- [200] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas: „Lithium extraction / insertion in LiFePO<sub>4</sub>: an X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study“, *Solid State Ionics*, **2000**, 130, 41.
- [201] Y. Song, P. Yu. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham: „New iron(III) phosphate phases: crystal structure and electrochemical and magnetic properties“, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5778.
- [202] F. Machatschki: „Die Kristallstruktur von Tiefquarz SiO<sub>2</sub> und Aluminiumorthoarsenat AlAsO<sub>4</sub>“, *Z. Kristallogr.* **1936**, 94, 222.
- [203] H. Sowa: „The crystal structure of AlAsO<sub>4</sub> at high pressure“, *Z. Kristallogr.* **1991**, 194, 291.
- [204] E. Philippot, P. Armand, P. Yot, O. Cambon, A. Goiffon, G. J. McIntyre, P. Bordet: „Neutron and x-ray structure refinements between 15 and 1083K of piezoelectric gallium arsenate, GaAsO<sub>4</sub>: temperature and pressure behavior compared with other alpha-quartz materials“, *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 114.
- [205] A. Goiffon, J. C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot: „Etude comparée á diverses temperatures (173, 293 et 373K) des structures de type quartz alpha des phases M<sup>III</sup>X<sup>V</sup>O<sub>4</sub> (M<sup>III</sup> = Al, Ga et X<sup>V</sup> = P, As)“, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 384.
- [206] A. K. Cheetham, W. I. F. David, M. M. Eddy, R. J. B. Jakeman, M. W. Johnson, C.C. Torardi: „Crystal structure determination by powder neutron diffraction at the spallation neutron source, ISIS“, *Nature*, **1986**, 320, 46.
- [207] B. Bazan, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, A. T. Aguayo, M. I. Arriortua, T. Rojo: „Thermal transformation of (NH<sub>4</sub>)(Fe(AsO<sub>4</sub>)F) into the new textural porous orthorhombic Fe(AsO<sub>4</sub>) phase. Crystal structures, thermal behavior, spectroscopic and magnetic properties“, *Chem. Commun.* **2003**, 2003, 622.

- [208] J. Weidlein, U. Müller, K. Denicke: „*Schwingungsspektroskopie*“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1981**.
- [209] C. Farmer: „*The Infrared Spectra of Minerals*“, Mineralogical Society, London, **1974**.
- [210] T. Vosegaard, A. Malmendal, N. C. Nielsen: „The Flexibility of SIMPSON and SIMMOL for Numerical Simulations in Solid-and Liquid-State NMR Spectroscopy“ *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 1555.
- [211] P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick: „Gold(III)-oxide“, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1435.
- [212] J. P. Attfield, A. K. Cheetham, D. C. Johnson, C. C. Torardi: „Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a New Form of Chromium Orthoarsenate: *beta*-CrAsO<sub>4</sub>“, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3379.
- [213] P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick: „Gold(III)-chloride-oxide“, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 2380.
- [214] M. Ralle, M. Jansen: „Synthesis and crystal structure determination of LaAuO<sub>3</sub>“, *J. Solid State Chem.* **1993**, *105*, 378.
- [215] H. D. Wasel-Nielen, R. Hoppe: „Zur Kristallstruktur von Li<sub>3</sub>AuO<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>AuO<sub>4</sub>, KAuO<sub>2</sub> und RbAuO<sub>2</sub>“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *375*, 43.
- [216] F. A. Bannister, M. H. Hey: „Determination of minerals in platinum concentrates from the transvull by x-ray methods“, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1879.
- [217] W. J. Moore, L. Pauling: „The crystal structures of the tetragonal monoxides of lead, tin, palladium, and platinum“, *J. Amer. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1392.
- [218] T. F. Gaskell: „The structure of braggite and palladium sulphide“, *Z. Kristallogr.* **1937**, *96*, 203.
- [219] N. E. Brese, P. J. Squattrito, J. A. Ibers: „Reinvestigation of the structure of PdS“, *Acta Crystallogr.* **1985**, *C41*, 1829.

- [220] S. Asbrink, L. J. Norrby: „A Refinement of the crystal structure of copper(II)-oxide with a discussion of some exceptional E.s.d.'s”, *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 8.
- [221] N. E. Brese, M. O'Keeffe, B. L. Ramakrishna, R. B. von Dreele: „Low-temperature structures of CuO and AgO and their relationships to those of MgO and PdO”, *J. Solid state Chem.* **1990**, 89, 184.
- [222] D. N. Batchelder, R. O. Simmons: „Lattice constants and thermal expansivities of silicon and of calcium-fluoride between 6 and 322K”, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 2324.
- [223] D. R. Peacor: „High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion” *Z. Kristallogr.* **1973**, 138, 274.
- [224] J. T. S. van Aswegen, H. Verleger: „Röntgenographische Untersuchung des Systems ZnS - FeS“, *Phase Transition* **1992**, 38, 127.
- [225] M. Spieß, R. Gruehn: „H-ZnSO<sub>4</sub>, das erste Sulfat mit einer kubischen H-Cristobalit-Struktur“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 222.
- [226] D. Richman: „Vapor phase growth and properties of aluminum phosphide”, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115, 945.
- [227] S. N. Achari, O. D. Jayakumar, A. K. Tiagi, S. K. Kulshreshtha: „Preparation, phase transition and thermal expansion studies on low-cristobalite type Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0.0, 0.20, 0.50, 0.80 and 1.00)”, *J. Solid State Chem.* **2003**, 176, 37.
- [228] K. Selte, A. Kjekshus, A. F. Andresen: „Structural and magnetic properties of VP and VAs”, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 4057.
- [229] R. Glaum, R. Gruehn: „Beiträge zum thermischen Verhalten wasserfreier Phosphate: VI. Einkristallstrukturverfeinerung der Metall(III)-orthophosphate TiPO<sub>4</sub> und VPO<sub>4</sub>“, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 41.
- [230] K. Brandenburg: DIAMOND, Version 3.1f, Crystal Impact GbR, Bonn, **2008**.
- [231] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, W. H. Barnes: „The crystal structure of vanadium pentoxide”, *Z. Kristallogr.* **1961**, 115, 110.

- [232] J. A. A. Ketelaar: „Die Kristallstruktur des Vanadinpentoxyds“, *Nature*, **1936**, 95, 9.
- [233] G. Natta, M. Baccaredda: „Composti chimici interstiziali. Struttura del pentossido di antimonio idrato e di alcuni antimoniati“, *Gazz. Chim. Ital.* **1936**, 66, 308.
- [234] M. Jansen: „Kristallstruktur von  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ “, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 141.
- [235] U. Dehlinger: „Über die Kristallstruktur der Antimonoxyde“, *Z. Kristallogr.* **1927**, 66, 108.
- [236] F. C. Hawthorne, C. Calvo: „The crystal chemistry of the  $M^+\text{VO}_3$  ( $M^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Rb}, \text{and Cs}$ ) pyroxenes“, *J. Solid State Chem.* **1977**, 22, 157.
- [237] W. L. Roth: „The Structure of Mercuric Oxide“, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 277.
- [238] J. Beck, H. L. Keller, M. Rompel, L. Wimbert: „Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur der Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide  $\text{CuHgSeBr}$ ,  $\text{AgHgSBr}$  und  $\text{AgHgSI}$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2289.
- [239] J. Beck, M. Rompel: „Über Münzmetall-Quecksilber-Chalkogenidhalogenide II: Hydrothermalsynthese, Kristallstruktur und Phasenumwandlung von  $\text{CuHgSCl}$  und  $\text{CuHgSBr}$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 421.
- [240] F. d'Yvoire: „Aluminum and trivalent iron phosphates. I. The neutral aluminum orthophosphate“, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1762.
- [241] F. d'Yvoire: „Phosphates of trivalent Al and Fe. II. Monometallic orthophosphates“, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2277.
- [242] F. d'Yvoire: „Phosphates of trivalent Al and Fe. III. Comparison with the phosphates of Fe of the corresponding group“, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2283.
- [243] M. Bagieu-Beucher, J. C. Guitel: „Refinement of the crystal structure of scandium tetrametaphosphate:  $\text{Sc}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ “, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1439.
- [244] M. Bagieu-Beucher, J. C. Guitel: „Crystal structure of chromium hexametaphosphate:  $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ “, *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 2529.

- [245] H. van der Meer: „The crystal structure of a monoclinic form of aluminum metaphosphate,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ”, *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 2423.
- [246] N. Anissimova, R. Glaum: „Refinement of the superstructure of C-type gallium tris(metaphosphate),  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ ”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 2029.
- [247] J. Bentama, J. Durand: „Crystal structure of indium trimetaphosphate”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 556, 227.
- [248] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gerardin: „Structure Refinement and Magnetic Properties of C- $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  Studied by Neutron Diffraction and Mossbauer Techniques”, *J. Solid State Chem.* **1999**, 148, 455.
- [249] M. Groß, R. Glaum: „Refinement of the superstructure of C-type chromium(III) tris(metaphosphate),  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ”, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 2647.
- [250] O. V. Yakubovich, O. V. Dimitrova, G. V. Savina: „Synthesis and crystal structure of chromium polyphosphate  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ”, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1991**, 36, 267.
- [251] I. M. Watson, M. M. Borel, J. Chardon, A. Leclaire: „Structure of the trivalent molybdenum metaphosphate  $\text{Mo}(\text{PO}_3)_3$ ”, *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 253.
- [252] N. Middlemiss, F. C. Hawthorne, C. Calvo: „Crystal structure of vanadium(III) tris(metaphosphate)”, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 1673.
- [253] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky: „Titanium(III) tris(metaphosphate)”, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 1643.
- [254] A. I. Domanskii, Yu. F. Shepelev, Yu. I. Smolin, B. N. Litvin: „Crystal structure of the low-temperature form of scandium metaphosphate  $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3$ ”, *Kristallografiya*, **1982**, 27, 229.
- [255] C. Gleitzer: „Anhydrous iron phosphates and oxophosphates“, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 77.
- [256] R. Glaum: „Darstellung und Kristallisation von Phosphiden und wasserfreien Phosphaten der Übergangsmetalle mittels chemischer Transportreaktionen

- Thermochemische, röntgenographische und magnetochemische Untersuchungen“  
*Dissertation*, Universität Gießen, **1990**.
- [257] F. Reinauer, R. Glaum, R. Gruehn: „Preparation and chemical vapour transport of mixed valent titanium(III, IV)-phosphates. With a note on the crystal structure of titanium(IV)-orthophosphate  $Ti_5P_4O_{20}$ “, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31 779.
- [258] F. Reinauer: „Untersuchungen im Dreistoffsystem Titan / Phosphor / Sauerstoff mit einem Seitenblick auf Titan(III)-silicophosphat“, *Dissertation*, Universität Gießen, **1998**.
- [259] R. Bender: „Gleichgewichtsuntersuchungen im System Ta/P/O und Zr/P/O“, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1997**.
- [260] U. Kaiser: „Darstellung und Kristallisation von wasserfreien Germanium- und Vanadiumphosphaten“, *Dissertation*, Universität Gießen, **1996**.
- [261] M. Lenz: „Der chemische Transport von Wolfram,  $WO_2$  und den Phosphiden und Phosphaten des Molybdäns mit dem Transportmittel  $HgBr_2$  sowie Gleichgewichtsuntersuchungen im Dreistoffsystem Mo/P/O“, *Dissertation*, Universität Gießen, **1995**.
- [262] H. Mathis: „Präparative Untersuchungen im Dreistoffsystem W/P/O und Untersuchungen zum Transportverhalten von  $MoP_2$  und  $\beta$ - $WP_2$ “, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, **1994**.
- [263] M. Gerk: „Charakterisierung der magnetischen und elektronenspektroskopischen Eigenschaften von Phosphaten  $M_2P_2O_7$  ( $M^{2+} = Cr - Zn, Cd, Mg$ ) und  $MP_2O_7$  ( $M^{4+} = Ti, Ge, Sn, Zr$ ) sowie chemischer Transport der Diphosphate  $\alpha$ - $Mg_2P_2O_7$  und  $Mn_2P_2O_7$  und Kristallstrukturverfeinerung von  $\sigma$ - $Ni_2P_2O_7$ ,  $\beta$ - $Mn_3(PO_4)_2$  und  $\alpha$ - $Cr_2P_2O_7$ “, *Dissertation*, Universität Gießen, **1996**.
- [264] D. Özalp: „Darstellung und chemischer Transport von Phosphiden und Phosphaten des Kupfers. Eingrenzung der Bildungsenthalpien der Kupferphosphate“, *Dissertation*, Universität Gießen, **1993**.
- [265] S. Rundqvist: „Iridiumphosphide“ *Nature*, **1960**, 185, 31.

- [266] A. Kjekshus: „On the properties of binary compounds with the CoSb<sub>2</sub> type crystal Structure”, *Acta Chim. Scand.* **1971**, 25, 411.
- [267] S. Rundqvist, N. O. Ersson: „Structure and bonding in skutterudite-type phosphides”, *Arkiv för Kemi*, **1969**, 30, 103.
- [268] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard: „Structural studies of rutile-type metal dioxides”, *Acta Crystallogr.* **1997**, B53, 373.
- [269] L. Gmelin: „*Handbook of Inorganic Chemistry*“, Springer Verlag, Berlin, **1987**.
- [270] F. Canziani, F. Zingales: „Hydridotriphenylarsineiridium(III) complexes“, *Rend. 1<sup>st</sup> Lombardo Sci. Lettere*, **1962**, A96, 513.
- [271] S. Kida: „Preparation of *cis*- and *trans*-dichlorobis(ethylenediamine)iridium(III) chlorides“, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 2415.
- [272] D. A. Fine: „Iridium(III) and (IV)-chloride system in acid solution”, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2731.
- [273] M. Binnewies, E. Milke: „*Thermodynamic Data of Elements and Compounds*“, Universität Hannover, **1998**.
- [274] G. Kortüm, H. Lachmann: „*Einführung in die chemische Thermodynamik*“, VCH, Weinheim, **1981**.
- [275] W. E. Bell, M. Tagami: „*Study of Gaseous Oxides, Chloride, and Oxychloride of Iridium*“, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 640.
- [276] H. Schäfer, H. J. Heitland: „Gleichgewichtsmessungen im System Iridium-Sauerstoff“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, 304, 249.
- [277] O. Trappe, R. Glaum: *Abstracts P-A47*, 12<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Saint Malo, April 22-25, **1997**.
- [278] R. Glaum, O. Trappe: „*Das Computerprogramm CVTrans zur Modellierung chemischer Transportexperimente*“, (Programm und Beschreibung im Internet:

- <http://za0510pc5.chemie.uni-bonn.de/akglhome/cvt/cvtmain.htm>) Universität Gießen, **1995**.
- [279] G. Bergerhoff, I. D. Brown: „*Crystallographic Databases*”, edited by F. H. Allen, G. Bergerhoff and R. Sievers, **1987**, 77. Chester: International Union of Crystallography.
- [280] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, T. Degen: „Concerning Inorganic Crystal Structure Types“, *Acta Crystallogr.* **1999**, *B55*, 147.
- [281] R. S. Armstrong, J. K. Beattie, S. P. Best, B. W. Skelton, A. H. White: „Crystal structures of the  $\alpha$ -alums  $\text{CsM}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{rhodium or iridium}$ )”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1973.
- [282] M. W. Lufaso, H. C. zur Loyé: „Crystal Structures and Magnetic Properties of Mixed Iridium-Ruthenium Triple Perovskites. 1.  $\text{Ba}_3\text{MRuIrO}_9$  ( $M = \text{Lanthanide, Y}$ )“ *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9143.
- [283] A. Ferrari, C. Colla: „Iridionitrites of ammonium, potassium, rubidium, cesium, thallium and barium”, *Gazz. Chim. Ital.* **1933**, *63*, 507.
- [284] S. A. Gromilov, V. I. Alekseev, I. A. Baidina, S. P. Khramenko: „Crystal structure of sodium hexanitrorhodate(III), -iridate(III) and -cobaltate(III)”, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1992**, *37*, 615.
- [285] D. Babel, W. Ruedorff, R. Tschoepp: „Ternary oxides of transition metals. VI. Alkaline earth iridium(IV)-oxide-structure of dicalcium iridium(IV)-oxide”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *347*, 282.
- [286] J. F. Vente, D. J. W. Ijdo: „The orthorhombic fluorite related compounds  $\text{Ln}_3\text{IrO}_7$ ”, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1255.
- [287] M. Weil, M. Puchberger, J. Schmedt auf der Günne, J. Weber: „Synthesis, Crystal Structure, and Characterization (Vibrational and Solid State  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR Spectroscopy) of the High-Temperature Modification of Calcium-catenated Polyphosphate(V)”, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5067.
- [288] W. Ostwald, „*Die chemische Literatur*“, VDM Verlag, Saarbrücken, **2007**.



- [289] M. Schöneborn: „Gruppentheoretische Behandlung kristallchemischer und kristallographischer Probleme. Synthesen und Kristallstrukturen polynärer Phosphate und Silicophosphate des Titans“, *Dissertation*, Universität Bonn, **2008**.
- [290] B. Dickens, W. E. Brown: „Crystal structure of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  (silico-carnotite)“, *Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt.* **1971**, 16, 1.
- [291] G. Engel, U. Fischer: „Cadmium phosphate silicate ( $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ ) and cadmium phosphate germanate ( $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_2\text{GeO}_4$ ) with the silicocarnotite type structure“, *Z. Kristallogr.* **1985**, 173, 101.
- [292] K. Koenigstein, M. Jansen: „A simple route to silicon in octahedral oxygen coordination“, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1213.
- [293] R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk: „Beiträge zum Koordinationsverhalten von Oxidionen in anorganischen Feststoffen. III.  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  - Kristallzüchtung, Strukturverfeinerungen und Elektronenspektren von Mangan(II)-Phosphaten“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2800.
- [294] R. Glaum, A. Schmidt: „Cobalt silicon diphosphate,  $\text{Co}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 762.
- [295] M. Trojan, D. Brandova, J. Fabry, J. Hybler, K. Jurek, V. Petricek: „Structure of condensed cadmium(II) silicate phosphate“, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 2038.
- [296] A. Leclaire, M. Lamire, B. Raveau: „Molybdenum phosphosilicate ( $\text{Mo}_4\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ), a molybdenum(III)-phosphosilicate closely related to vanadium-phosphosilicate ( $\text{V}_3\text{P}_5\text{SiO}_{19}$ ): oxygen nonstoichiometry in silicophosphates“, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 1181.
- [297] A. Leclaire, B. Raveau: „Germanosilicophosphate ( $\text{Ge}_3\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ ): a cage structure closely related to the intersecting tunnel structure potassium molybdosilicophosphate ( $\text{KM}_3\text{P}_6\text{Si}_2\text{O}_{25}$ )“, *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 397.
- [298] G. Bissert, F. Liebau: „Kristallstruktur eines monoklinen Siliciumdiphosphats- einer Phase mit 6-fach koordiniertem Silicium“, *Naturwissenschaften*, **1969**, 57, 212.
- [299] H. Mayer, H. Voellenkle: „Die Kristallstruktur von  $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ “, *Monatsh. Chem.* **1972**, 103, 1560.

- [300] F. Rodi, D. Babel: „Erdalkaliiridium(IV)-oxide: Kristallstruktur von  $\text{CaIrO}_3$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 336, 17.
- [301] H. W. Schmalte, C. Gurtner, H. R. Oswald, A. Reller: „The crystal structure of  $\text{SrIrO}_3$ “, *Z. Kristallogr.* **1990**, 191, 239.
- [302] T. Siegrist, B. L. Chamberland: „The crystal structure of  $\text{BaIrO}_3$ “, *J. Less-Common Met.* **1991**, 170, 93.
- [303] J. Wilkens, H. Mueller-Buschbaum: „Zur Kenntnis von  $\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 79.
- [304] F. Machatschki, „*Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Kristallchemie*“, Springer-Verlag, Wien, **1946**.
- [305] A. F. Reid, C. Li, A. E. Ringwood: „High-pressure silicates pyrochlores,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ “, *J. Solid State Chem.* **1977**, 20, 219.
- [306] W. H. Zachariasen: „The structure of thortveitite,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ “, *Z. Kristallogr.* **1930**, 73, 1.
- [307] M. Schöneborn, R. Glaum: „Contributions on thermal behaviour and crystal chemistry of anhydrous phosphates. XXXXI. Refinement of the superstructure of  $\text{FeTi}_4(\text{PO}_4)_6$  - an example of a highly ordered member of the NASICON structure family“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1843.
- [308] F. A. Cotton, R. A. Walton: „*Multiple Bonds between Metal Atoms*“, Wiley Verlag, New York, **1982**.
- [309] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schöning, J. F. de Wet: „The Structure of Crystalline Chromous Acetate Revealing Paired Chromium Atoms“, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 501.
- [310] F. A. Cotton, B. A. Frenz, L. W. Shive: „Synthesis and structural characterization of sodium tetra-mue-sulfato-dirhenate(III) octahydrate“, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 649.

- [311] P. A. Koz'min, T. B. Larina, M. D. Surazhskaya, A. S. Kotel'nikova, N. S. Osmanov: „The synthesis and the crystal structure of the compound  $(\text{NH}_4)_2\text{Re}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ”, *Russ. J. Coord. Chem.* **1980**, 6, 1264.
- [312] F. A. Cotton, C. B. Harris: „The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate,  $\text{K}_2(\text{Re}_2\text{Cl}_8)(\text{H}_2\text{O})_2$ ”, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 330.
- [313] L. M. Dikareva, Yu. V. Zefirov, A. N. Zhilyaev, I. B. Baranovskii, M. A. Porai-Koshits: „The molecular structures of binuclear rhodium(II) complexes with different numbers of bridging sulphato-groups”, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1987**, 32, 118.
- [314] I. B. Baranovskii, R. N. Shchelokow: „Binuclear complexes of platinum metals with a metal-metal bond”, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1978**, 23, 3.
- [315] M. Pley: „Zur Umsetzung von Platin und Platinverbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure bei hohen Temperaturen - Mit einem Anhang zur Struktur von  $(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)_2$ “, *Dissertation*, Universität Köln, **2004**.
- [316] F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han: „Dinuclear, metal-metal-bonded platinum(III) compounds. 1. Preparation and structure of  $\text{K}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OSMe}_2)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ”, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2889.
- [317] H. L. Conder, F. A. Cotton, L. R. Falvello, S. Han, R. A. Walton: „Synthesis and properties of diplatinum(III) complexes containing the  $[\text{Pt}_2(\text{HPO}_4)_4(\text{B})_2]^{2-}$  anions ( $\text{B}$  = a heterocyclic tertiary amine) or the  $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_3(\text{py})_2]^-$  ion”, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1887.
- [318] A. Zipp: „The behavior of the *tetra-μ*-pyrophosphitodiplatinum(II) ion  $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$  and related species”, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 47.
- [319] J. D. Woollins, P. F. Kelly: „The preparation and properties of compounds containing platinum(III)”, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 115.
- [320] G. S. Muraveiskaya, V. E. Abashkin, O. N. Evstaf'eva, I. F. Golovaneva, R. N. Shchelokow: „Platinum(III)-phosphates with a metal-metal bond”, *Russ. J. Coord. Chem.* **1980**, 6, 463.

- [321] F. Rau, U. Klement, K. J. Range: „Crystal structure of *trans*-diaquatetrachloroplatinum(IV)-trihydrate,  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ”, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 606.
- [322] F. Rau, U. Klement, K. J. Range: „Crystal structure of oxonium-hexachloroplatinate(IV),  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_6$ ”, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 684.
- [323] K. J. Range, F. Rau, U. Klement, A. M. Heyns: „*beta*- $\text{PtO}_2$ : High pressure synthesis of single crystals and structure refinement”, *Mat. Res. Bull.* **1987**, 22, 1541.
- [324] T. Steiner: „Die Wasserstoffbrücke im Festkörper“, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50.
- [325] H. Thauern, R. Glaum: „Synthesis, crystal structure determination and vibrational spectra of indium(II) indium(III) oxidephosphate,  $(\text{In}_2)^{4+}(\text{In}^{3+})_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2463.
- [326] P. Stein, M. K. Dickson, D. M. Roundhill: „Raman and infrared spectra of binuclear platinum(II) and platinum(III) octaphosphite complexes. A characterization of the intermetallic bonding.“, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3489.
- [327] C. M. Che, W. P. Schaefer, H. B. Gray, M. K. Dickson, P. Stein, D. M. Roundhill: „Novel binuclear platinum(III) octaphosphite complexes”, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4253.
- [328] H. Völlenknecht, A. Wittmann, H. Nowotny: „Pyrophosphates of the type  $\text{Me}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$ ”, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 956.
- [329] L. O. Hagman, P. Kierkegaard: „Note on the structures of  $M^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$  ( $M^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Zr}, \text{and U}$ )”, *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 327.
- [330] M. Chaunac: „Crystallographic study of zirconium-pyrophosphate”, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 424.
- [331] C. H. Huang, O. Knop, D. A. Othen, F. W. D. Woodhams, R. A. Howie: „Pyrophosphates of tetravalent elements and a Moessbauer study of  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ”, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 79.

- [332] A. Magneli: „The crystal structure of lead metantimonate and isomorphous compounds”, *Arkiv Kemi*, **1941**, 15, 1.
- [333] S. M. Eicher, J. E. Greedan, K. Lushington: „The magnetic properties of iron tantalate ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ). Magnetic structure and low-dimensional behavior“, *J. Solid State Chem.* **1986**, 62, 220.
- [334] J. N. Reimers, J. E. Greedan, C. Stager, R. Kremer: „Crystal structure and magnetism in cobalt antimonate ( $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ ) and cobalt tantalate ( $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ )“, *J. Solid State Chem.* **1989**, 83, 20.
- [335] I. Krabbes, H. Langbein: „Herstellung von  $\text{CuTa}_2\text{O}_6$  - von der Trirutil- zur Perowskit-Struktur“, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51, 1605.
- [336] J. N. Reimers, J. E. Greedan, M. A. Subramanian: „Crystal structure and magnetism in  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ : Incommensurate long-range order“, *J. Solid State Chem.* **1989**, 79, 263.
- [337] R. Hill: „Structure of lead antimonate ( $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ ) and its relationship to the crystal chemistry of lead dioxide in antimonial lead-acid batteries“, *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, 12.
- [338] N. Bartlett, R. Maitland: „The crystal structure of palladium difluoride” *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 747.
- [339] D. Paus, R. Hoppe: „On the magnetic behavior of palladium difluoride and palladium zinc fluoride ( $\text{Pd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ ) solid solutions“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 207.
- [340] B. G. Müller: „High-pressure modifications of palladium difluoride and silver difluoride“, *Naturwissenschaften*, **1979**, 66, 519.
- [341] B. G. Müller: „Zur Struktur von  $\text{CaPdF}_4$ ,  $\text{CdPdF}_4$ ,  $\text{HgPdF}_4$  und HP- $\text{PdF}_2$ “, *J. Fluor. Chem.* **1982**, 20, 291.
- [342] Z. M. Fu, W. X. Li: „Phase transition, phase transition temperature and crystal structure of a new compound -  $\text{Ca}_2\text{PdWO}_6$ “, *Sci. China*, **1996**, 39, 981.
- [343] D. Orosel, M. Jansen: „ $\text{PdAs}_2\text{O}_6$ , das erste paramagnetische Palladiumoxid“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1131.

- [344] M. Weil: „ $\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{AsO}_4)_6$ , the first arsenate adopting the  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  structure type”, *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, 139.
- [345] D. B. Rogers, R. D. Shannon, J. L. Gillson: „Crystal growth and semiconductivity of palladium oxide“, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 314.
- [346] H. Görzel: „Chemische Transportexperimente und thermochemische Betrachtungen in den Systemen  $M/\text{P}/\text{O}/\text{Cl}$  ( $M = \text{Rh}, \text{Pd}$ )“, *Dissertation*, Universität Gießen, **1997**.
- [347] K. Panagiotidis, R. Glaum, W. Hoffbauer, J. Weber, J. Schmedt auf der Günne: „Die ersten Iridiumphosphate“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2922.
- [348] M. Hata, F. Marumo: „Structure of mercury sodium phosphate”, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 239.
- [349] M. Quarton, A. W. Kolsi: „Structure de l'orthophosphate double  $\text{NaCuPO}_4$ - $\alpha$ ”, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 664.
- [350] H. Effenberger: „Synthese und Kristallstruktur des rhombischen Kalium-kupfer(II)-phosphates  $\text{KCuPO}_4$ “, *Z. Kristallogr.* **1984**, 168, 113.
- [351] P. F. Henry, R. W. Hughes, S. C. Ward, M. T. Weller: „ $\text{RbCuPO}_4$  - a maximum copper tetrahedral framework adopting the zeotype ABW structure”, *Chem. Commun.* **2000**, 1959.
- [352] M. Quarton, M. T. Oumba: „Propriétés de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans la structure de  $\text{AgCuPO}_4$  -  $\beta$ ”, *Mat. Res. Bull.* **1983**, 18, 967.
- [353] P. Moser, H. M. Schwunck, W. Jung: „Die Schichtstruktur von  $\text{Tl}(\text{CuAsO}_4)$  und  $\text{Tl}(\text{CuPO}_4)$  mit Zwischenschichten aus Thallium(I) mit stereoaktivem Elektronenpaar“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1256.
- [354] R. Hundt: „KPLOT- Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen“, Version 9.0, Universität Bonn, **2005**.
- [355] A. L. Spek: „PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool”, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.

- [356] K. Panagiotidis, R. Glaum: „Ag<sub>2</sub>PdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, 84.
- [357] A. Arndt, M. S. Wickleder: „Pd(SeO<sub>3</sub>), Pd(SeO<sub>4</sub>) and Pd(Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): The First Palladium Oxoselenates”, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4335.
- [358] M. Fakhfakh, S. Ammar-Merah, N. Jouini: „The compound Tl<sub>4</sub>Cu<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, a new three-dimensional structure with interconnected tunnels”, *Solid State Sciences*, **2000**, 2, 587.
- [359] K. Panagiotidis, W. Hoffbauer R. Glaum: „Netzwerkbildung aus Planquadraten und Tetraedern am Beispiel polynärer Palladiumphosphate MPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Ca, Cd, Hg), MPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb) und PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>”, *Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck*, **2009**.
- [360] W. H. Zachariasen, „Bond lengths in oxygen and halogen compounds of *d* and *f* elements” *J. Less Common Metals*, **1978**, 62, 1.
- [361] N. E. Brese, M. O’Keeffe: „Bond-valence parameters for solids”, *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- [362] D. F. Mullica, H. O. Perkins, D. A. Grossie, L. A. Boatner, B. C. Sales: „Structure of dichromate-type lead pyrophosphate Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, *J. Solid State Chem.* **1986**, 62, 371.
- [363] K. H. Jost: „Die Struktur des Bleipolyphosphats (Pb(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>x</sub> und allgemeiner Überblick über Polyphosphatstrukturen“, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1539.
- [364] S. Rozsa, H. U. Schuster: „K<sub>2</sub>PdP<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>PtAs<sub>2</sub>, two further compounds with a MP<sub>2</sub>(As<sub>2</sub>)-chain-structure”, *Z. Naturforsch.* **1981**, B36, 1666.
- [365] K. Krogmann, H. D. Hausen: „Violettes Kaliumtetracyanoplatinat, K<sub>2</sub>(Pt(CN)<sub>4</sub>)X<sub>0.3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2.6</sub> (X = Cl, Br)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 67.
- [366] K. Aurivillius, C. Stalhandske: „Reinvestigation of the crystal structures of HgSO<sub>4</sub> and CdSO<sub>4</sub>”, *Z. Kristallogr.* **1980**, 153, 121.
- [367] B. El Bali, A. Boukhari, J. Aride, F. Abraham: „The crystal structure of SrNi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4/2</sub>“, *J. Solid State Chem.* **1993**, 104, 453.

- [368] N. Faza, W. Treutmann, D. Babel: „Struktur- und magnetochemische Untersuchungen an den ternären Phosphaten  $Ba_2M^{II}(PO_4)_2$  ( $M^{II} = Mn, Co$ ) und Strukturverfeinerung von  $BaNi_2(PO_4)_2$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 687.
- [369] A. A. Belik, M. Azuma, A. Matsuo, M. H. Whangbo, H. J. Koo, J. Kikuchi, T. Kaji, S. Okubo, H. Ohta, K. Kindo, M. Takano: „Investigation of the crystal structure and the structural and magnetic properties of  $SrCu_2(PO_4)_2$ “, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6632.
- [370] A. Moqine, A. Boukhari, J. Darriet: „Crystal structure and magnetic properties of  $BaCu_2(PO_4)_2$  phosphate“, *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 362.
- [371] A. G. Nord, T. Stefanidis: „The cation distribution in two  $(Co, Mg)_3(PO_4)_2$  solid solutions“, *Z. Kristallogr.* **1980**, 153, 141.
- [372] B. El Bali, A. Boukhari, E. M. Holt, J. Aride: „Strontium dicobalt orthophosphate“ *J. Cryst. Spectr. Res.* **1993**, 23, 1001.
- [373] Z. Bircsak, W. T. A. Harrison: „Barium cobalt phosphate,  $BaCo_2(PO_4)_2$ “, *Acta Crystallogr.* **1998**, C54, 1554.



## PUBLIKATIONSLISTE

---

K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer und H. Görzel, „*Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Charakterisierung von Palladium(II)-diphosphat Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2371.

K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, „*New Anhydrous Phosphates of Noble Metals*“, *Phosp. Res. Bull.* **2005**, 19, 77.

K. Panagiotidis, R. Glaum, W. Hoffbauer, J. Weber und J. Schmedt auf der Günne, „*Die ersten Iridiumphosphate*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2922.

K. Panagiotidis, R. Glaum, „*Ag<sub>2</sub>PdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*“, *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, 84.

K. Panagiotidis, R. Glaum, „*Synthesis, Crystal Structure and Raman spectrum of K<sub>2</sub>[(Pt<sub>2</sub>)(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] containing (Pt<sub>2</sub>)<sup>6+</sup>-ions*“, *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, 18.

K. Panagiotidis, W. Hoffbauer und R. Glaum, *Netzwerkbildung aus Planquadraten und Tetraedern: Polynäre Palladiumphosphate MPd<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M: Ca, Cd, Hg), MPdP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (M: Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Pb) und PbPdSi(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, im Druck.

K. Panagiotidis, R. Glaum, O. Prokhnenko und H. Borrmann, „*Network Formation from square-planar [Au<sup>III</sup>O<sub>4</sub>] and Tetrahedral [XO<sub>4</sub>] Groups - Syntheses, Characterization and Crystal Structures of AuXO<sub>4</sub> (X = P, As)*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, in Vorbereitung.

## POSTERBEITRÄGE

---

K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer

„*New Anhydrous Phosphates of Noble Metals*“

5<sup>th</sup> International Symposium of Inorganic Phosphorous Materials, Kasugai, Aichi, Japan, **2005**.

K. Panagiotidis, R. Glaum, M. Schöneborn

„*Novel Phosphates of the Noble Metals*“

11<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Caen, Frankreich, **2007**.

## FORTBILDUNGEN

---

„Neutronenstreuung für Kristallographen“ des DGK-Arbeitskreises „Neutronenstreuung“, GKSS Forschungszentrum, Geesthacht, Oktober **2007**.

„27<sup>th</sup> Tutorial on Neutron Scattering“ am Hahn-Meitner Institut, Berlin, Februar **2007**.

„4. Kieler Workshop“ „Fehler, Fallen und Probleme in der Einkristallstrukturanalyse“ der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ und des DGK-Arbeitskreises „Molekülverbindungen“, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts Universität, Kiel, Juli **2006**.

„Grundlagen der Einkristallstrukturanalyse“ der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“, Universität Paderborn, September **2004**.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2005 bis April 2009 am

Institut für Anorganische Chemie

der

Rheinischen Friedrich - Wilhelms-Universität Bonn

unter Leitung von Professor Dr. R. Glaum durchgeführt.

Mein erster Dank gilt meinem hochverehrten Doktorvater Herrn Prof. Dr. R. Glaum für das hochinteressante und reizvolle Thema meiner Arbeit. Seine immer währende Geduld, wie auch die fachliche und persönliche Unterstützung habe ich während der letzten vier Jahre sehr zu schätzen gewusst. Durch seine Anregungen, Erläuterungen und Kritiken hat er mich zu einer selbstständigen Arbeitsweise geführt, in der ich stets die Freiheit besaß, meine eigenen Vorstellungen umzusetzen.

Herrn Prof. Dr. J. Beck danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Für die kompetente Erstellung der Einkristalldatensätze danke ich Dr. Gregor Schnakenburg, Dr. Jörg Daniels, Axel Pelka (Kappa-CCD bzw. IPDS 2T) sowie Dr. Marcos Schöneborn (CAD4).

Marcos Schöneborn bin ich darüber hinaus zu besonderem Dank verpflichtet, da er stets darauf bedacht war, mich durch unzählige Telefonate und noch viel mehr ICQ-Mitteilungen aus dem fernen Taiwan in die Tiefen der Kristallographie einzuweisen.

Für eine Reihe weiterer durchgeführter Messungen danke ich Dr. Wilfried Hoffbauer, Dr. Jörn Schmedt auf der Günne ( $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR) und Doris Ernsthäuser (Schwingungsspektren). Herrn Dr. Ralf Weisbarth danke ich für die geduldige Einweisung im Umgang mit REM/EDX.

Meinen ehemaligen Forschungspraktikanten Oliver Bauer, Kai Stumpf, Henning Arp, Alexander Kleinsmann und Michael Schneider danke ich für Ihre Arbeiten und wertvollen Ergebnisse.

Der DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit ebenso wie der UMICORE AG für ihre großzügigen Edelmetallspenden.

Besonderer Dank gilt auch meinen Arbeitskreiskollegen Eva Hammer, Emma Mosimov, Rebecca Groher, Christin Vielmuth, Katharina Gerber, Christian Litterscheid, Sven Titlbach und Volker Dittrich für die harmonische Zeit und die stets freundschaftliche Zusammenarbeit. Bei meinem Laborkollegen Saiful Islam möchte ich mich besonders für die stets gute Arbeitsatmosphäre bedanken.

Der größte Dank gilt meiner Familie für ihre wunderbare Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung.