

DIPLOMARBEIT

Symmetriebeziehungen in Fluorophosphaten, -arsenaten und - antimonaten

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums

Masterstudium Technische Chemie

eingereicht von

Markus Rotter

ausgeführt am Fachbereich Röntgenzentrum

der Fakultät für Technische Chemie der Technischen Universität Wien

Betreuung

Betreuer/in: Privatdoz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Berthold Stöger

Wien, 25.05.2020

(Unterschrift Verfasser/in)

(Unterschrift Betreuer/in)

Danksagung

In Erster Linie gebührt mein Dank Privatdozent Berthold Stöger, der mich in einem Moment am Rande der Verzweiflung aufgefangen und mir mit dieser Diplomarbeit, die Möglichkeit des Abschlusses ermöglicht hat. Seine Betreuung war die Beste die ich je erleben durfte, sein Fachwissen und sein Ehrgeiz komplizierte Problemstellungen zu lösen sind enorm. Weiters war er stets bemüht mir die Theorie genauestens zu erklären, wenn ich mal wieder mitten im Wald stand.

Des Weiteren danke ich Prof. Matthias Weil dafür, dass wir immer auf einen grünen Zweig kamen, wenn es um die Belegung des Einkristalldiffraktometers ging und dass er immer mit guten Einfällen mir aus der Misere half.

Ebenfalls großer Dank gebührt meinem Sugar Daddy Dipl.-Ing. Werner Artner. Er ist die gute Seele des Röntgenzentrums, die es am Laufen hält und er bestellte mir sämtliche Laborausrüstung, die ich für meine Diplomarbeit gebraucht habe und eventuell gebraucht hätte.

Bei meinen Freunden und Studienkollegen bedanke ich mich dafür, dass sie mir die Zeit des Arbeitens und überwiegend die Zeit als ich nichts zu Arbeiten hatte, versüßten.

Ein großer Dank an meine Brettspielgruppe, die das Entgegenfiebern aufs Wochenende, auf Dienstag verschoben haben.

Besonderer Dank gilt auch meiner Familie, die mir durch finanzielle Unterstützung, die Möglichkeit gaben, mein Studium ohne die Notwendigkeit eines Nebenjobs zu bewältigen.

Zum Schluss aber nicht Zuletzt möchte ich mich auch bei meiner hinreißenden, zuckersüßen Freundin bedanken. Wir sind ungefähr zu Beginn meiner Arbeit zusammengekommen und ich hoffe sie bleibt mir so lange wie mein damit einhergehender Titel. Ich liebe dich, du machst mich glücklicher als jeder andere Mensch.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem Symmetrieabstieg und den Symmetriebeziehungen von Phosphaten, Arsenaten und Antimonaten und deren fluorierter Derivate. Bezüglich der Wahl der Kationen wurden vorwiegend Methylamine gewählt, welche durch Variierung des Methylierungsgrades spezifische Punktsymmetrien in die Strukturen einbringen. Des Weiteren wurden auch Guanidin und Rubidium als Kation eingesetzt.

Durch Bestimmung der Topologien (mittels gerichteter Multigraphen) der über Wasserstoffbrücken verknüpften Anionen konnte eine erste Kategorisierung der Strukturen getroffen werden. Weiters wurden die mehrdimensional periodischen Topologien in eindimensional periodische Netzfragmente zerlegt, um Beziehungen zwischen Topologien verschiedener Dimensionen herzustellen, wie sie bei verwandten Strukturen mit verschiedenem Protonierungsgrad der Anionen auftreten können (Kapitel 3.2). In einem nächsten Schritt wurden die Topologien anhand ihrer Stabsymmetrie kategorisiert. Dabei wurden die Stäbe von hypothetischen Aristotypen abgeleitet, deren Stabgruppe die gemeinsame Obergruppe der Symmetrien der einzelnen Stäbe ist (Kapitel 3.3). Schlussendlich wurden anhand dieser Kategorisierung Symmetriebeziehungen zwischen den einzelnen Kristallstrukturen erstellt, auch wenn deren Symmetrien nicht in einer klassischen Gruppe/Untergruppe-Beziehung stehen (Kapitel 3.4 und 3.5).

Es konnten in der Versuchsreihe die verschiedensten Arten von Symmetriebeziehungen nachgewiesen werden.

Isotypie von Phosphor/Arsen Derivaten wurde bei $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4$, $\text{Gu}_2\text{HXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)_3(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) beobachtet (Kapitel 3.4.1, 3.4.2, 4.1 und 5).

Minimale Ober-/maximale Untergruppenbeziehungen bei temperaturbedingten Phasenübergängen wurden anhand von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ von $P\ 2_1/n$ nach $P\ 2_1/n$ (Kapitel 4.4), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ von $P\ 2_1/n$ nach $P\ n$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ von $P\ 2_1/n$ nach $P\ n$ nachgewiesen (Kapitel 4.2).

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ ($P\ \frac{2_1\ 2_1\ 2_1}{n\ m\ a}$) und die HT Phasen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) ($P\ 2_1/n$) sind chemisch unterschiedliche Verbindungen, mit verwandten Strukturen, deren Symmetrie in einer minimalen Ober-/maximalen Untergruppenbeziehung stehen (Kapitel 3.4.2).

Eine komplexere Ober-/Untergruppenbeziehung über mehrfache translationengleiche und klassengleiche Symmetrieabstiege wurde beim temperaturbedingten Phasenübergang von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ beobachtet. Dabei wird die Punktsymmetrie von $R\ \bar{3}m$ auf $C\ m$ reduziert, die c Achse versiebenfacht und die b Achse verdoppelt (Kapitel 3.5.6).

Durch die Reaktionsbedingungen steuerbarer Polytypismus wurde in RbSbO_3 nachgewiesen. Neben kristallinen Domänen aus zwei Polytypen (MDO_1 mit $R\ \bar{3}$ und MDO_2 mit $R\ \bar{3}c$) wurden auch fehlgeordnete Domänen beobachtet. Während die aus einer RbF Schmelze entstandenen Kristalle nur aus MDO_2 bestehen, bilden sich bei einer Festkörperreaktion ohne RbF Überschuss Alloxwillinge aus MDO_1 und MDO_2 . Weitere Experimente mit fluoridfreien Edukten lassen darauf schließen, dass MDO_1 eine metastabile Phase ist, welche sich durch einen fluorierten Übergangszustand bildet und sich langsam zu MDO_2 umsetzt (Kapitel 3.5.8).

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ bildet inkommensurabel modulierte Kristalle, welche den Extremfall einer Überstruktur darstellen. Der \mathbf{q} -Vektor ist $\begin{pmatrix} 0 \\ 0,70084 \\ 0,5 \end{pmatrix}$ und die Struktur kann mittels Einbettung in den 3+1 dimensionalen Superraum mittels Superraumgruppensymmetrie beschrieben werden (Kapitel 3.5.3).

Abstract

This work deals with the symmetry reduction and the symmetry relationships of phosphates, arsenates and antimonates and their fluorinated derivatives. With regard to the choice of cations, methylamines were predominantly chosen, which introduce building blocks with specific point symmetry into the structures by varying the degree of methylation. Guanidine and rubidium were likewise used as the cation.

By determining the topologies (using directed multigraphs) of the anions linked via hydrogen bonds, a first categorization of the structures was performed. Moreover, the multidimensional periodic topologies were decomposed into one-dimensional periodic network fragments to establish the relationship of related topologies with different periodicities as they may occur in related structures with different degrees of protonation (Chapter 3.2). The different rod topologies were then classified by the actual symmetries, whereby the rod structures were derived from hypothetical aristotypes. The rod groups of these aristotypes represent the common super group of the symmetry of all members in the family (Chapter 3.3). Finally, using this rod symmetry classification, structural relationships were established, which go beyond classical group/subgroup relationships (Chapter 3.4 and 3.5).

Numerous types of symmetry relationships were observed in this work.

Isotypical structures of phosphorus/arsenic derivatives were observed in $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4$, $\text{Gu}_2\text{HXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ and $(\text{MeNH}_3)_3(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ($\text{X} = \text{P, As}$) (Chapter 3.4. 1, 3.4.2, 4.1 and 5).

Minimum super/maximum subgroup relationships were observed for temperature-related phase transitions of $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ from $P\text{ }cnb$ to $P\text{ }2_1/n$ (Chapter 4.4), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ from $P\text{ }2_1/n$ to $P\text{ }n$ and $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ from $P\text{ }2_1/n$ to $P\text{ }n$ (Chapter 4.2).

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ ($P\text{ } \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$) and the HT phases of $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($\text{X} = \text{P, As}$) ($P\text{ }2_1/n$) are chemically different compounds, yet with related structures, whose symmetry have a minimum super/maximum subgroup relationship (Chapter 3.4.2).

A more complex super/subgroup relationship via multiple *translationengleiche* and *klassengleiche* symmetry reduction steps were observed for the temperature-related phase transition of $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$. The point symmetry is reduced from $R\text{ } \bar{3}m$ to $C\text{ }m$, the c axis is enlarged by a factor of seven and the b axis is doubled (Chapter 3.5.6).

Polytypism, which could be controlled by the choice of reaction conditions, was observed for RbSbO_3 . In addition to crystalline domains of two polytypes (MDO_1 with $R\text{ } \bar{3}$ and MDO_2 with $R\text{ } \bar{3}c$), disordered domains were also observed. Whereas the crystals formed from an RbF melt consist only of MDO_2 , a solid state reaction without an excess of RbF afforded allotwins composed of MDO_1 and MDO_2 . Further experiments without fluoride containing reagents suggest that MDO_1 is a metastable phase, which is formed from a fluorinated intermediate product and slowly converts to MDO_2 (Chapter 3.5.8).

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ forms incommensurably modulated crystals, which represent the extreme case of a superstructure. The \mathbf{q} vector is $\begin{pmatrix} 0 \\ 0,70084 \\ 0,5 \end{pmatrix}$ and the structure can be described by embedding it in 3+1 dimensional superspace. (Chapter 3.5.3).

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Zusammenfassung	IV
Abstract.....	VII
1. Einleitung.....	1
1.1 Theorie	1
1.1.1 Symmetrie.....	1
1.2 Motivation	6
1.2.1 Isoelektronische Gruppen	6
1.2.2 Symmetrie der Ionen.....	8
1.2.3 Chemie der Fluorophosphate/-arsenate/-antimonate	10
2 Experimenteller Teil.....	11
2.1 Allgemein	11
2.1.1 Verwendete Chemikalien.....	11
2.1.2 Verwendete Geräte.....	11
2.1.3 Verwendete Software.....	12
2.2 Synthese	12
2.2.1 Säure/Basen-Reaktionen.....	12
2.2.2 Hydrothermalreaktionen.....	15
2.2.3 Festkörperreaktionen	16
2.2.4 Fluorierungsreaktionen	17
2.3 Verfeinerung	18
2.3.1 (MeNH ₃)AsF ₄ (OH) ₂	18
2.3.2 GuH ₂ PO ₄	19
3 Ergebnisse.....	19
3.1 Reaktionen.....	19
3.1.1 Säure Base Reaktionen.....	19
3.1.2 Festkörperreaktionen	20
3.1.3 Fluorierungsreaktionen	20
3.2 Topologien der Wasserstoffbrückennetzwerke	20
3.2.1 Tetraedrische Anionen.....	22
3.2.2 Oktaedrische Anionen	42
3.3 Stabsymmetrie.....	46
3.3.1 z-Topologie.....	47
3.3.2 <i>doppel</i> z-Topologie.....	51

3.3.3 zz-Topologie	52
3.3.4 zzmz-Topologie	53
3.3.5 c-Topologie	55
3.3.6 <i>doppel c</i> -Topologie.....	58
3.3.7 <i>doppel bs</i> -Topologie.....	60
3.3.8 <i>doppel sxs</i> -Topologie	62
3.3.9 z1-3z-Topologie.....	63
3.4 Strukturen mit tetraedrischen Anionen	64
3.4.1 Diguanidiniumsalze.....	64
3.4.2 Dimethylammoniumsalze.....	65
3.4.3 Monoguanidiniumsalze.....	72
3.4.4 Methylammoniumsalze und (Me ₃ NH)HSO ₄	73
3.5 Strukturen mit oktaedrischen Anionen.....	79
3.5.1 (MeNH ₃)AsF ₄ (OH) ₂	79
3.5.2 (MeNH ₃)AsF ₅ OH.....	80
3.5.3 (Me ₂ NH ₂)AsF ₄ (OH) ₂	83
3.5.4 (Me ₂ NH ₂)AsF ₅ OH.....	85
3.5.5 (Me ₂ NH ₂) ₂ As ₂ F ₈ O ₂	87
3.5.6 (Me ₃ NH)AsF ₄ (OH) ₂	88
3.5.7 (Me ₃ NH)AsF ₅ OH.....	91
3.5.8 RbSbO ₃	93
3.5.9 RbSbO(OH) ₄	100
4 Zusammenfassung	102
4.1 Raumgruppentyp	102
4.2 N-H...O.....	103
4.3 Höchste dimensionale Periodizität.....	104
4.4 Anzahl und Topologien von Stäben.....	104
5 Conclusio	106
6 Referenzen.....	107



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

1. Einleitung

1.1 Theorie

1.1.1 Symmetrie

Symmetrie ist die Eigenschaft eines Objektes durch eine Bewegung auf sich selbst abgebildet zu werden. Diese Bewegung nennt sich Symmetrieoperation.

1.1.1.1 Bewegung

Bewegungen sind Abbildungen des Euklidischen Raums, die Längen (und dadurch auch Winkel) erhalten. Sie können in 3x3 Matrizen und einem Translationsvektor (relativ zum gewählten Koordinatensystem) beschrieben und hintereinander ausgeführt werden.

Bewegungen können gegliedert werden in

- Punktoperationen

haben keine intrinsische Translation, was bedeutet es gibt zumindest einen fixen Punkt im Raum (muss nicht auf dem Objekt selbst liegen) welcher durch die Operation auf sich selbst abgebildet wird.

- Eigentliche Rotationen Determinante = 1
 - Identität..... I
 - Rotation..... $\frac{360^\circ}{\sigma}$ in Kristallen $\sigma \in \{2; 3; 4; 6\}$
- Uneigentliche Rotationen Determinante = -1
 - Inversion..... \bar{I}
 - Spiegelung..... $m (\bar{\sigma})$ $\sigma = 2$
 - Höhere Rotoinversionen $\bar{\sigma}$ $\sigma \in \{3; 4; 6\}$

Enantiomorphe (chirale) Objekte besitzen keine uneigentliche Symmetrieoperation, da einmalige Inversion, Spiegelung oder höhere Rotoinversion sie in eine enantiomere Form überführen, welche sich wie ein Spiegelbild zum Original verhält (linke vs. rechte Hand). Durch erneute Anwendung einer beliebigen uneigentlichen Rotation kann das ursprüngliche Enantiomer zurückerhalten werden.

- nicht Punktgruppenoperationen

können durch die Kombination einer Punktoperation und einer intrinsischen Translation parallel zum geometrischen Element dargestellt werden. Bei diesen Operationen bleibt kein Punkt erhalten.

- Translation..... t
- Schraubung..... σ_m $\sigma \in \{2; 3; 4; 6\}; m \in \mathbb{N} \mid m < \sigma$
- Gleitspiegelung..... $n/a/b/c$

1.1.1.2 Gruppen

Die Menge aller Symmetrieoperationen eines Objekts bildet mit der Verknüpfung dessen Symmetriegruppe. Eine Kristallstruktur ist dreidimensional diskret periodisch. Das heißt, dass Translationen in drei linear unabhängigen Richtungen existieren, es aber keine verschwindend kleinen vom Nullvektor verschiedenen Translationsvektoren gibt. Die Symmetriegruppe eines solchen Objekts wird als Raumgruppe bezeichnet. Die Translationen eines Kristalls bilden das Translationengitter. Es kann gezeigt werden, dass ein Gitter und daher ein Kristall nur 1, 2, 3, 4 und 6-fache Rotationen und die davon abgeleiteten

Rotoinversionen, Schraubungen und Gleitspiegelungen besitzen kann. Es gibt dennoch unendlich verschiedene Raumgruppen, die sich durch die Metrik des Gitters unterscheiden. Abstrahiert man von der Metrik, erhält man 230 kristallographische Raumgruppentypen (Wondratschek I., 2016). Gewisse Schraubenachsen existieren in enantiomorphen Paaren: $3_1/3_2$, $4_1/4_3$, $6_1/6_5$ und $6_2/6_3$. Ignoriert man diese Händigkeit, erhält man die 219 affinen Raumgruppentypen. Ignoriert man weiter den intrinsischen Anteil der Schraubungen und Gleitspiegelungen gelangt man zu den 73 arithmetischen Kristallklassen, welche die möglichen Kombinationen aus den 32 Kristallklassen (Punktgruppentypen) (Diagramm 1) und 14 Bravaisgittern sind. Die Bravaisgitter und Kristallklassen können auf Basis ihrer Punktsymmetrie zu sieben Gittersystemen bzw. zu sieben Kristallsystemen zusammengefasst werden. Der fundamentale Unterschied dabei ist, dass die einen die Punktsymmetrie des Gitters und die anderen die Punktsymmetrie des Kristalls beschreiben. Ein hexagonaler (sechsfache Achse) sowie ein trigonaler (dreifache Achse) Kristall können im hexagonalen Gittersystem vorliegen. Ein trigonaler Kristall kann, im Gegensatz zu einem hexagonalen Kristall, auch im rhomboedrischen Gittersystem vorliegen, da das rhomboedrische Gitter nur eine trigonale Punktgruppe besitzt. Um diesem Missverständnis vorzubeugen gibt es die Möglichkeit, sie gemeinsam den sechs Kristallfamilien zuzuordnen, welche aber selten verwendet wird.

Abgesehen vom dreidimensional periodischen Fall der 230 kristallographischen Raumgruppentypen, kann man auch zweidimensional periodischen Fall in 80 Schichtgruppen, im eindimensional periodischen Fall in 75 Stabgruppen, oder im nulldimensional periodischen Fall in 32 kristallographische Punktgruppen unterteilen. Alle diese Symmetriegruppen werden über die Hermann-Mauguin Notation eindeutig benannt (Hahn, 2006b).

- kristallographischen Raumgruppentypen

$$P \frac{4_2}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2}{c}$$

Dabei bedeutet das große P eine dreidimensionale Periodizität und eine nicht-zentrierte (primitive) Aufstellung. Andere Beispiele für Bravais-Symbole wären z.B. C (C -zentriert), I (innenzentriert) oder F (flächenzentriert). 4_2 gibt an, dass eine vierfache Schraubenachse mit intrinsischer Translation entlang der Hälfte ($2/4 = 1/2$) des kürzesten Gittervektors vorhanden ist. n steht für eine Gleitspiegelebene mit intrinsischer Translation, entlang der Diagonalen einer Fläche der Elementarzelle. Die Notation von $\frac{4_2}{n}$ gibt an, dass die vierfache Schraubenachse normal auf die Gleitspiegelebene steht. m repräsentiert eine Spiegelebene, welche in diesem Fall normal auf die zweifache Schraubenachse 2_1 steht. 2 beschreibt eine zweifache Drehachse welche in diesem Fall normal auf die Gleitspiegelebene steht, welche eine intrinsische Translation der halben c -Achse der Elementarzelle besitzt. Oft wird obiges Symbol in der verkürzten Schreibweise $P \frac{4_2}{n} mc$ verwendet, da aus den Gleitspiegelungen auf die Schraubungen und Rotationen geschlossen werden kann.

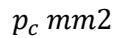
- Schichtgruppen

$$p_c \frac{2}{m} \frac{2_1}{a} \frac{2}{n}$$

Das kleine p ($/c$) ist der zweidimensionalen Periodizität vorbehalten, das Subskript zeigt an zu welcher Richtung die Ebene, in der sich die Translationen befinden, normal steht.

Ansonsten wird die Hermann-Mauguin Notation genauso angewandt wie schon bei den kristallographischen Raumgruppentypen.

- Stabgruppen



Das kleine *kursive p* (bei Stabgruppen gibt es keine Notwendigkeit einer Zentrierung, da immer der kürzeste Translationsvektor als Basisvektor gewählt wird) gibt an, dass es sich hierbei um eine eindimensionale Periodizität handelt, das Subskript gibt die Richtung der Translation an. Ansonsten wird die Hermann-Mauguin Notation genauso angewandt wie schon bei den kristallographischen Raumgruppentypen und den Schichtgruppen.

- Punktgruppen



Das Fehlen eines Bravais-Symbols deutet auf eine Punktgruppe hin. Die Hermann-Mauguin Notation wird genauso angewandt wie schon bei den kristallographischen Raumgruppentypen, den Schichtgruppen und den Stabgruppen.

1.1.1.3 Bedeutung

Die korrekte Bestimmung der Raumgruppe ist ein essentieller Aspekt der Strukturanalyse, die es ermöglicht durch die mathematischen Formalismen der Gruppentheorie, Beziehungen zwischen einzelnen Symmetrien, Punktgruppen und/oder Raumgruppen herzustellen. So können Kristallstrukturmodelle auf endlich viele Parameter reduziert werden, insbesondere die Lage- und Auslenkungsparameter der Atome in der asymmetrischen Einheit. Im Gegenzug führt die Annahme einer falschen Symmetrie zu schlecht bestimmten Kristallstrukturen. Eine zu niedrige Symmetrie bewirkt korrelierende und daher schlecht bestimmte Parameter. Eine zu hohe Symmetrie täuscht nicht-existierende Fehlordnung vor. Weiters ermöglicht eine Analyse von Gruppe/Untergruppe-Beziehungen die Vorhersage von entstehenden Zwillingsdomänen bei einem durch Phasenübergang induzierten Symmetrieabstieg.

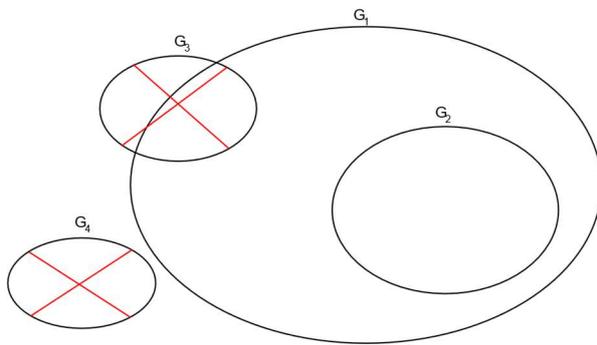
1.1.1.4 Anwendung

Die Symmetrie eines Kristalls bestimmt einerseits ob physikalische Eigenschaften auftreten können und andererseits auch die Richtungen in denen diese Eigenschaften ausgeprägt sein können. Dafür verantwortlich ist in den meisten Fällen die Punktsymmetrie (Kristallklasse). Viele physikalische Eigenschaften werden durch Tensoren beschrieben. Die Tensor-Elemente werden durch die vorhandenen Punktsymmetrien beschränkt. So ist z.B. eine Voraussetzung eines Einkristalls um Piezo-/Ferro- und/oder Pyroelektrizität zu generieren, kein Inversionszentrum zu besitzen, um hingegen Frequenzverdoppelung zu erzeugen, darf er weiters auch nicht die Kristallklasse 432 besitzen (Klapper & Hahn, 2006). Biogsamkeit, Scherbarkeit, Sprödigkeit und eine Vielzahl anderer Eigenschaften werden ebenfalls aufgrund der Kristallklasse unterschiedlich beeinflusst (Reddy *et al.*, 2005).

Diese Eigenschaften miteinander gezielt hervorzurufen/unterdrücken oder gar beliebig zu variieren wird „Crystal Engineering“ genannt (Desiraju, 2007), es gewinnt immer mehr an Bedeutung und ist bei weitem noch nicht vollständig untersucht. Ein weiterer wichtiger Punkt ist hierbei auch die Untersuchung und Nachvollziehbarkeit der Kristallisation (Parveen *et al.*, 2005).

1.1.1.5 Symmetrieabstieg

Ein Symmetrieabstieg liegt vor, wenn zwei Kristallstrukturen eng verwandt sind, sich allerdings in ihrer Symmetrie so unterscheiden, dass die Elemente der einen Symmetriegruppe eine strikte Teilmenge der Elemente der anderen Symmetriegruppe sind. Somit ist, wie in Schema 1 dargestellt, G_2 eine Untergruppe von G_1 , jedoch nicht G_3 , da sie zusätzlich weitere Symmetrieoperationen beinhaltet, die G_1 nicht hat und G_4 nicht, da sie mit G_1 disjunkt ist. Des Weiteren haben die Untergruppen auch dasselbe neutrale Element wie die Obergruppe. Da Gruppen im Allgemeinen unendlich viele Elemente besitzen können wird die "Größe" einer Untergruppe mit dem Konzept des Index charakterisiert. Der Index gibt an, welchen Bruchteil an Ordnung in einer Gruppe-/Untergruppe Beziehung erhalten bleibt (z.B. $[G_1:G_2] = 3 \rightarrow$ jede dritte Operation von G_1 bleibt in G_2 erhalten). Der Index einer Unter-/Obergruppen-Beziehung ist immer ganzzahlig (Hungerford, 1974).



Schema 1: Darstellung der Mathematischen Gruppentheorie einer Untergruppe

Zu Symmetrieabstiegen kommt es zum Beispiel bei Phasenübergängen oder in Strukturen von unterschiedlichen Stoffen, die ähnlich zueinander bezüglich ihrer Chemie und/oder Geometrie sind.

Raumgruppen (und subperiodische Gruppen wie Schicht- oder Stabgruppen) sind ein Beispiel für Gruppen der Ordnung unendlich (da aus einer Translation unendlich viele Translationen generiert werden) und daher wird das Ausmaß eines Symmetrieabstiegs mittels des Index charakterisiert.

Ist der Index eine Primzahl handelt es sich gezwungenermaßen um eine maximale Untergruppe / minimale Obergruppe was bedeutet, dass es keine von G_1 und G_2 verschiedene Gruppe gibt, welche Obergruppe von G_2 und gleichzeitig Untergruppe von G_1 ist. Der Umkehrschluss ist nicht automatisch gegeben, da es sich zum Beispiel bei dem Symmetrieabstieg von der Punktgruppe 23 zu 3 ebenfalls um eine maximale Untergruppe handelt mit dem Index von vier. Da es endlich viele kristallographische Punktgruppentypen gibt (nämlich 32) kann man deren Gruppe/Untergruppe-Beziehung vollständig in einem Hasse-Diagramm angeben. (Diagramm 1).

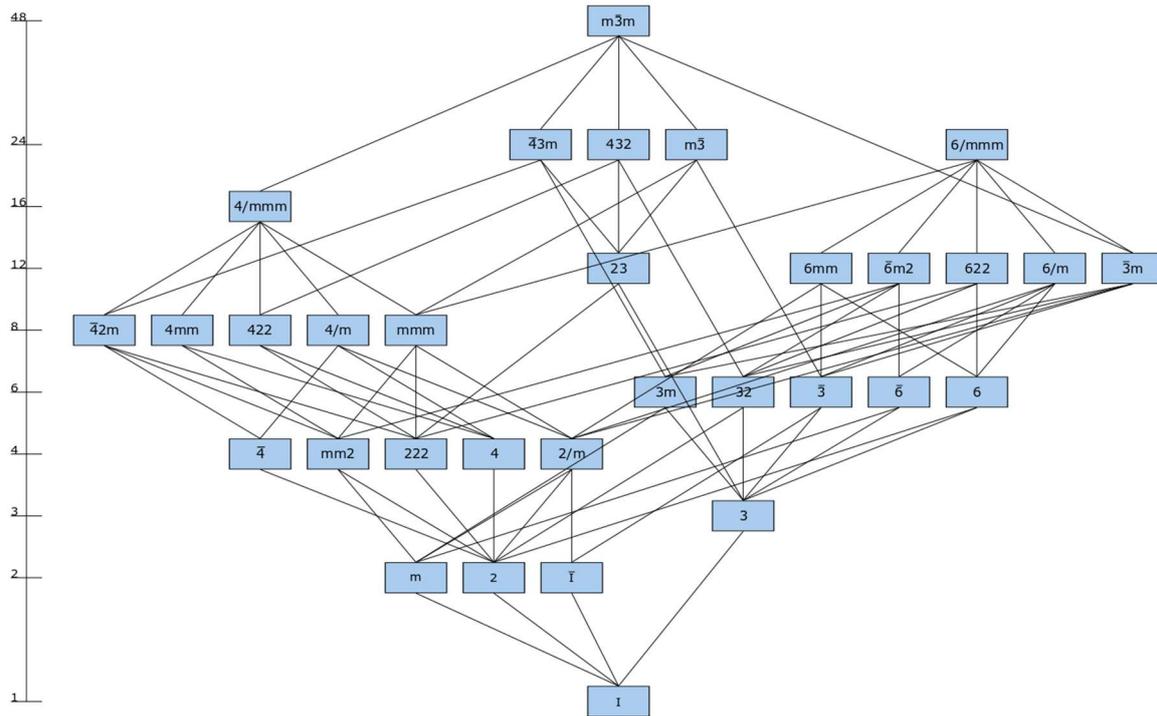


Diagramm 1: Die 32 kristallographischen Punktgruppentypen; Linien kennzeichnen maximale Gruppen/Untergruppen-Beziehungen

Nach dem Hermann Theorem (Hermann, 1929) müssen maximale Untergruppen durch einen *klassengleichen* oder *translationsgleichen* Symmetrieabstieg aus der minimalen Obergruppe entstanden sein. Ein translationsgleicher Symmetrieabstieg ist dann gegeben, wenn sich die Symmetrie der Punktgruppe ändert, aber nicht das Translationengitter. Im Gegenzug erhält ein klassengleicher Symmetrieabstieg die Punktgruppe (Kristallklasse) ändert allerdings das Translationengitter. Ist zusätzlich auch der Raumgruppentyp dabei gleich geblieben spricht man von einem isomorphen Symmetrieabstieg, da Raumgruppen vom gleichen Typ isomorph sind (Biberbach, 1911). Der Extremfall des klassengleichen Symmetrieabstiegs ist die inkommensurable Modulation, was bedeutet, dass mindestens eine Zellachse im Prinzip unendlich lange wird, da das Objekt nie wieder durch Translation in diese Richtungen auf sich selbst abgebildet wird. Inkommensurabel modulierte Strukturen sind in diesen Richtungen quasiperiodisch. Das heißt, dass durch Translation um einen von null verschiedenen Vektor eine beliebig kleine, aber niemals vollständige Deckung erreicht werden kann. Umso besser die Übereinstimmung, desto weiter muss translatiert werden. Inkommensurabel modulierte Strukturen mit d Modulationsrichtungen können im $3+d$ -dimensionalen Raum eingebettet werden. In diesem Superraum ist die Struktur periodisch und die Symmetrie kann durch eine $3+d$ -dimensionale Superraumgruppe beschrieben werden. Der Realraum wird im Gegenzug durch einen Schnitt durch den Superraum erhalten.

1.1.1.6 Wyckoff-Positionen

Die Lagesymmetrie eines Punktes in einem Kristall sind alle Symmetrieoperationen des Kristalls, die diesen Punkt auf sich selbst abbilden. Ein (nicht unendliches) Objekt, welches sich auf einem bestimmten Punkt der Lagesymmetrie M aufhält muss folglich auch mindestens die Symmetrie, die diese Position vorschreibt einhalten. Punkte mit der Lagesymmetrie 1 werden unter der "allgemeinen Lage" zusammengefasst. Für endliche Objekte, die auf der allgemeinen Lage liegen, gibt es daher keine Einschränkungen bezüglich ihrer Symmetrie oder ihrer Orientierung. Alle Punkte mit derselben Lagesymmetrie werden

zu einer Wyckoff-Position zusammengefasst, wenn sie mit einer Operation des Kristalls konjugiert sind. Dies bedeutet, dass die Symmetriegruppen der Lagesymmetrien durch die Kristallsymmetrie aufeinander abgebildet werden. Die allgemeine Lage bildet daher eine einzelne Wyckoff-Position. Im Falle von Fehlordnung können Objekte auch höhere Wyckoff-Positionen als ihre eigentliche Punktgruppe erlaubt besetzen. Die Lagesymmetrie wird dann in die Symmetrie des Objekts „multipliziert“ und man beobachtet eine Überlagerung verschiedener Orientierungen.

Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs von Molekülsymmetrie und Wyckoff-Position wird das Beispiel der Kristallstrukturen von H_2O diskutiert.

Im Falle von H_2O (ideale Punktgruppe $mm2$) kann sich das Molekül Aufgrund seiner Untergruppensymmetrie nur an Wyckoff-Positionen mit der im rechten Diagramm 2 angegebenen Symmetrien befinden (Siehe Diagramm 1). Somit sind in der $P6_3cm$ -Modifikation die H_2O Symmetrien von $m..$ und $.m.$ realisiert (Bernal & Fowler, 1933), in der Modifikation $P4_12_12$ sind die $..2$ und 1 Symmetrien realisiert (Kamb & Prakash, 1968). Es gibt keine publizierten Nachweise über eine kristalline Modifikation von H_2O , bei der es das volle Potential seiner Punktgruppensymmetrie ausnutzt und es die Position $mm2$ besetzt. In dem Hydrat $Na_2Ce(Si_6O_{14}(OH)) \cdot nH_2O$ liegt H_2O allerdings zum Beispiel auf einer $mm2$ Lage (Shumyatskaya, N.G., Voronkov, A.A., Pyatenko, 1980). Im Falle einer Fehlordnung kann das H_2O Molekül wie zum Beispiel in der Modifikation $P4_2/nmc$ auch an höhersymmetrischen Lagen liegen (Kamb, 1965).

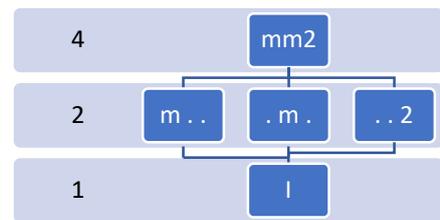


Diagramm 2: Die Punktgruppe von H_2O und dessen Untergruppen. Die Symbole repräsentieren orientierte Punktgruppen: ein Punkt bedeutet keine Symmetrie in dieser Richtung

1.2 Motivation

Wie schon vorher erwähnt, ist Symmetrie technologisch und theoretisch essentiell. Im Falle von Crystal Engineering wird daran gearbeitet spezifische Eigenschaften hervorzuheben, hervorzurufen oder zu unterdrücken. Außerdem ist Symmetrieabstieg von theoretischem Interesse, da nicht alle Symmetrieabstiege einfach durch Gruppe/Untergruppe-Beziehung beschrieben werden können (Ehrmann *et al.*, 2019). In dieser Arbeit geht es um Symmetrieverwandtschaften die dadurch erzeugt werden, dass kristallchemisch verwandte Gruppen mit verschiedener Punktsymmetrien eingesetzt werden.

1.2.1 Isoelektronische Gruppen

Es ist zu erwarten, dass der Einsatz isoelektronischer Gruppen (Isoelektronisch = gleiche Elektronenkonfiguration und gleiche Geometrie) zu einem Symmetrieabstieg führt, falls eine hochsymmetrische Gruppe durch eine niedrigsymmetrische ersetzt wird und dadurch die Lagesymmetrie im Kristall nicht mehr erfüllt werden kann. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Kristallchemie isoelektronischer Gruppen ähnlich genug ist, damit sie analoge Kristallstrukturen bilden können. Andererseits, sollten die bevorzugten Koordinationen sich auch leicht unterscheiden, damit die niedersymmetrische Gruppe nicht fehlordnet und deshalb die Raumgruppensymmetrie erhalten bleibt. Die Entscheidung fiel auf folgende Gruppen:

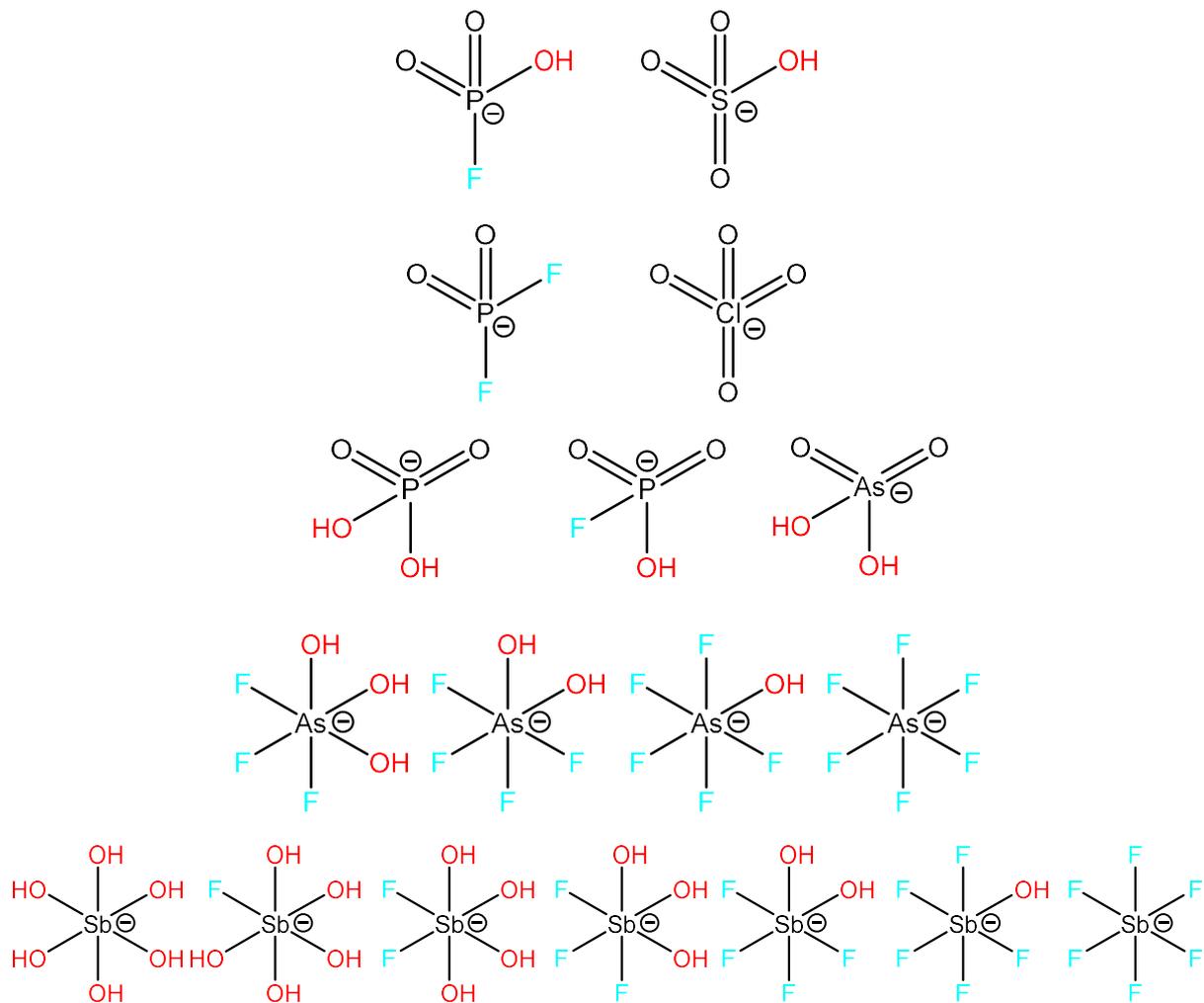


Abbildung 1: In dieser Arbeit eingesetzte Anionen

Der Austausch von F und OH ist zwar genau genommen nicht isoelektronisch, es werden aber dennoch ähnliche Strukturen erwartet. Weiters kann im Bezug auf Wasserstoffbrückenbindungen OH als Donor fungieren, jedoch ist dies nicht für F möglich. F kann nur als Akzeptor von Wasserstoffbrückenbindungen fungieren wobei zu sagen ist, dass O und OH stärkere Akzeptoren sind.

Der Grund für deren Auswahl war die einfache Synthese und die bereits zugrunde liegenden Arbeiten an den Beispielen BaPO_3F (Stöger *et al.*, 2013) und $\text{KAsF}_5(\text{OH})$ und $\text{KAsF}_4(\text{OH})_2$ (Peterková *et al.*, 1998).

Als Kationen wurden organische Amine gewählt, da hiermit ebenfalls Baugruppen von verschiedener Punktsymmetrie eingesetzt werden können. Des Weiteren sind Ammoniumionen starke Wasserstoffbrückendonoren und es ist zu erwarten, dass sich Wasserstoffbrückennetze bilden, deren dynamisches Verhalten oft die Ursache von Phasenübergängen mit Gruppe/Untergruppebeziehungen sind.



Abbildung 2: In dieser Arbeit eingesetzte Kationen

1.2.2 Symmetrie der Ionen

Unter der Annahme, dass die Hydroxygruppen eine homogene radiale Ausbreitung besitzen, kann man Überlegungen zu Punktgruppensymmetrie der Arsenationen (und analog zu den Phosphat-, Antimonat- und Ammoniumionen) anstellen und weiters welche Wyckoff-Positionen sie im jeweiligen Kristall einnehmen können.

Fluoroarsenate sind oktaedrisch, der ideale Oktaeder hat die $m\bar{3}m$ Symmetrie. Die durch partielle Substitution mit Hydroxidgruppen davon abgeleiteten Derivate sind mit ihrer Symmetrie in Abbildung 3 wiedergegeben. Zu beachten ist, dass in der Regel nur zwei F Atome durch OH substituiert werden können, bevor tetraedrische Arsenateinheiten erhalten werden. In seltenen Fällen kann auch einfaches Arsenat oktaedrisch vorliegen (Schwendtner & Kolitsch, 2007; Schroffenegger et al. 2019), allerdings nur in kondensierten Arsenationen. Andererseits liegen Antimonate(V) und Fluoroantimonate im Allgemeinen in oktaedrischer Form vor und existieren in allen Substitutionsgraden. Sie besitzen die gleichen Punktsymmetrien wie die Fluoroarsenate in Abbildung 3. Phosphate, Fluorophosphate und Arsenate haben tetraedrische Symmetrie. Der perfekte Tetraeder hat $\bar{4}3m$ Symmetrie. Das einzige Anion in dieser Arbeit, welches diese Symmetrie aufweist ist das Perchlorat, alle anderen sind mindestens einmal Protoniert (Tabelle 1)

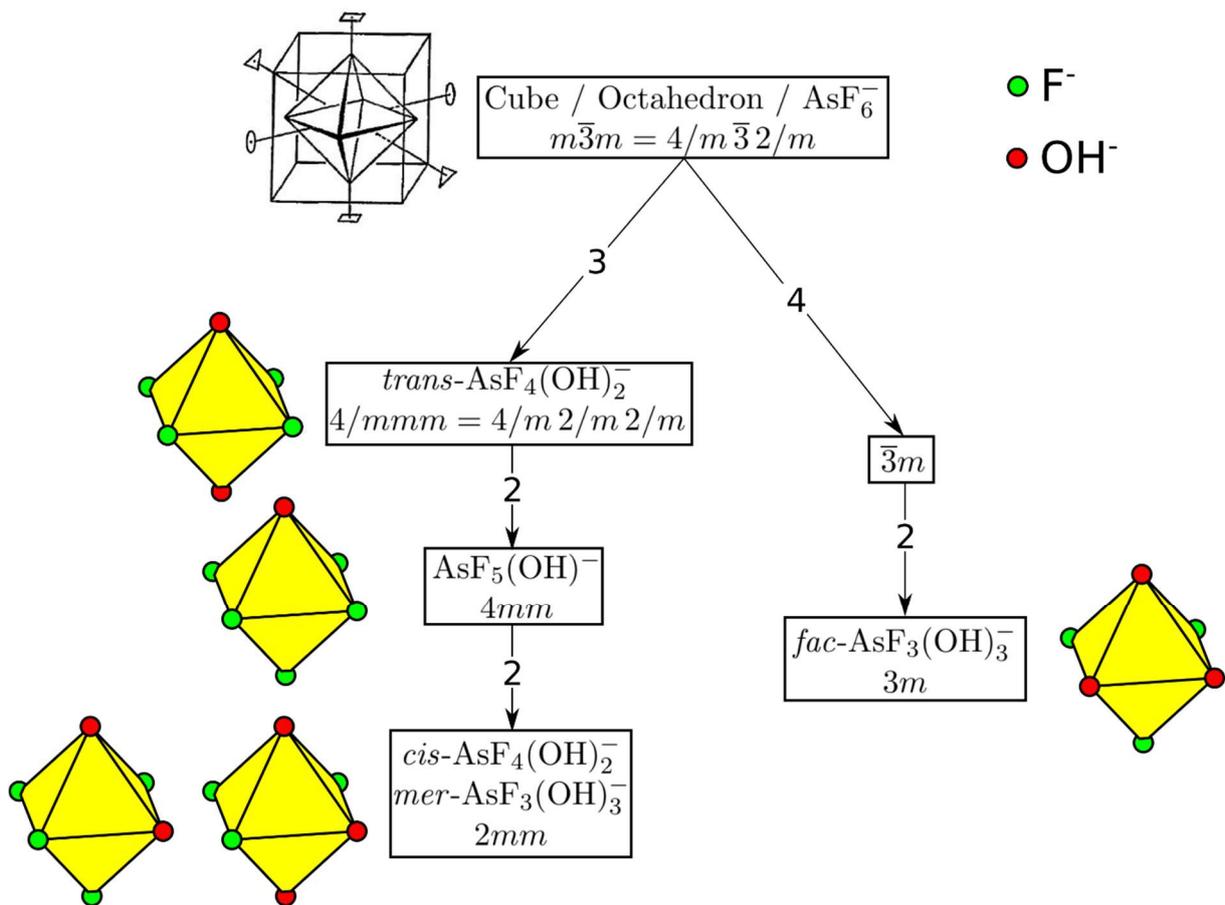


Abbildung 3: Punktgruppenschema bei unterschiedlichem Fluorierungsgrad des As(V) Anions inklusive Indizes zwischen den Ober-/Untergruppen

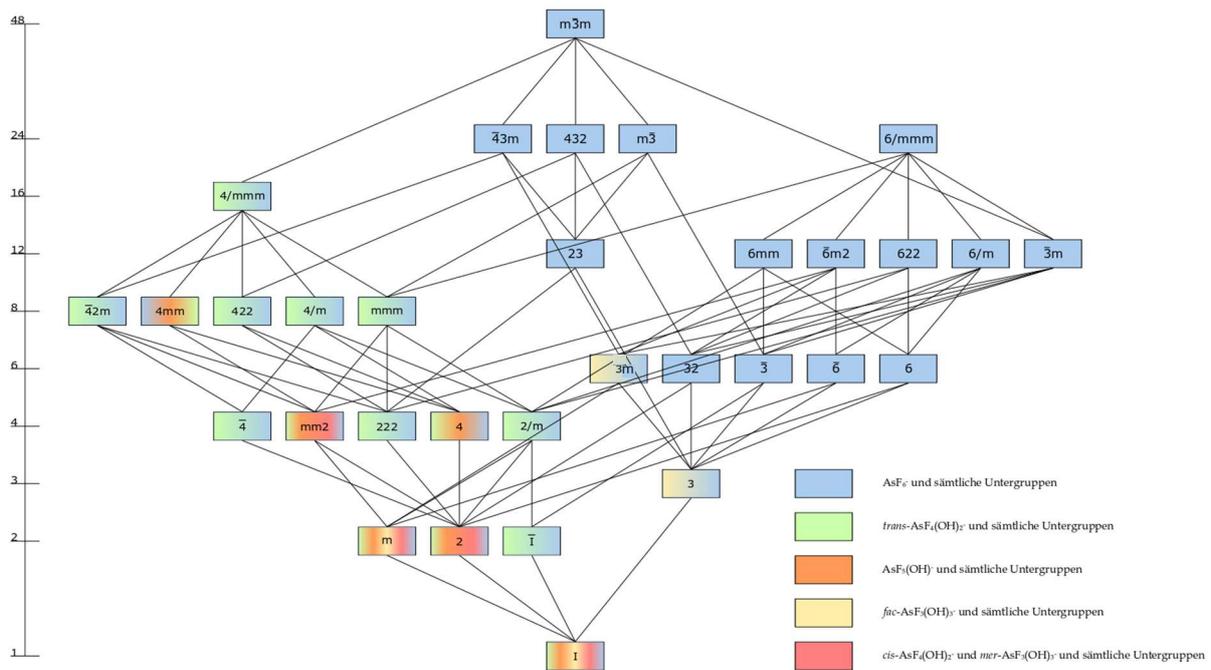


Diagramm 3: Gruppe/Untergruppe-Beziehungen der 32 kristallographischen Punktgruppen. Farblich markiert die möglichen Punktgruppen der oktaedrischen Fluoroarsenationen.

Tabelle 1: Punktgruppen der Symmetriebestimmenden Ionen

	Formel	Punktgruppe
Kationen	NH_4^+	$\bar{4}3m$
	$(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+$	$3m$ oder 3
	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$mm2$
	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$3m$ oder 3
	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	$\bar{4}3m$
Anionen	PO_4^{-3}	$\bar{4}3m$
	HPO_4^{-2}	m
	PO_3F^{-2}	$3m$
	H_2PO_4^-	$mm2$
	HPO_3F^-	m
	$\text{PO}_2\text{F}_2^{-2}$	$mm2$
	SO_4^{-2}	$\bar{4}3m$
	HSO_4^-	m
	ClO_4^-	$\bar{4}3m$
	AsO_4^{-3}	$\bar{4}3m$
	HAsO_4^{-2}	m
	H_2AsO_4^-	$mm2$
	AsF_6^-	$\begin{matrix} 4 & 2 \\ - & 3 \\ m & m \end{matrix}$
	HASOF_5^-	$4mm$
	$\text{cis-H}_2\text{AsO}_2\text{F}_4^-$	$mm2$
	$\text{trans-H}_2\text{AsO}_2\text{F}_4^-$	$\begin{matrix} 4 & 2 & 2 \\ - & m & m & m \end{matrix}$
	SbF_6^-	$\begin{matrix} 4 & 2 \\ - & 3 \\ m & m \end{matrix}$

HSbOF_5^-	$4mm$
$\text{cis-H}_2\text{SbO}_2\text{F}_4^-$	$mm2$
$\text{trans-H}_2\text{SbO}_2\text{F}_4^-$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
$\text{mer-H}_3\text{SbO}_3\text{F}_3^-$	$mm2$
$\text{fac-H}_3\text{SbO}_3\text{F}_3^-$	$3m$
$\text{cis-H}_4\text{SbO}_4\text{F}_2^-$	$mm2$
$\text{trans-H}_4\text{SbO}_4\text{F}_2^-$	$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
$\text{H}_5\text{SbO}_5\text{F}_1^-$	$4mm$
H_6SbO_6^-	$\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$

1.2.3 Chemie der Fluorophosphate/-arsenate/-antimonate

Die Oxo-Verbindungen wurden durch einfache Säure/Base-Reaktionen hergestellt. Da die fluorierten Säuren nicht einfach erhältlich sind oder sie nicht stabil sind, wird hier kurz auf deren Herstellung eingegangen.

Die Herstellung fluorierter Phosphate wurde bereits über unterschiedlichste Herangehensweisen realisiert:

- Fluorophosphorige Säure mit Metallfluoriden unter Abspaltung von HF (Berndt, 1974).
- $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ - oder $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ -Lösungen mittels Metallsalzen und anschließender Fällung (Zeibig *et al.*, 1991; Stöger *et al.*, 2013; Weil *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2020).
- Kationentausch (Prescott *et al.*, 2001; Durand *et al.*, 1987; Granier *et al.*, 1975).
- Hydrothermalreaktion von Alkalifluorid, P_2O_5 und HPF_6 (Han & Smith, 1999a).
- Umkristallisieren von käuflich erworbenen Fluorophosphaten (Berndt & Sylvester, 1972; Prescott *et al.*, 2001).

Die Herstellung fluorierter Arsenate wurde ebenfalls über unterschiedlichste Herangehensweisen realisiert:

- Umkristallisieren von käuflich erworbenen Fluoroarsenaten (Loss & Röhr, 1998).
- Kristallisation aus wasserfreier HF (Preut *et al.*, 1991).
- Reaktion von Supersäuren (AsF_5) (Christe & Sawodny, 1967; Pointner *et al.*, 2006; Fir *et al.*, 2001; Bernhardt *et al.*, 1999; Tarlton & McKay, 1958; Minkwitz *et al.*, 2000).
- Fluorierung von Arsenaten mittels Flusssäure (Peterková *et al.*, 1998).
- Fluorierung von Arsenaten mittels wasserfreier HF (Wiebcke *et al.*, 1986).

Die Herstellung fluorierter Antimonate wurde nach gefundenen Informationen ausschließlich über die Reaktion von Supersäuren (SbF_5) (Minkwitz *et al.*, 2000; Tarlton & McKay, 1958; Lehmann *et al.*, 2008; Christe *et al.*, 1984) realisiert. In dieser Arbeit wurde Die Umsetzung von Arsenaten und Phosphaten mit HF_{aq} (48%) gewählt.

2 Experimenteller Teil

2.1 Allgemein

2.1.1 Verwendete Chemikalien

Table 2: Verwendete Chemikalien

Verwendete Chemikalien	Summenformel	Konz. [%]	Solvens
Phosphorsäure	H ₃ PO ₄	80	H ₂ O
Arsensäure	H ₃ AsO ₄	80	H ₂ O
Methylamin	CH ₃ NH ₂	33	EtOH
Dimethylamin	(CH ₃) ₂ NH	40	H ₂ O
Trimethylamin	(CH ₃) ₃ N	45	H ₂ O
Guanidiniumcarbonat	[(NH ₂) ₃ C] ₂ CO ₃		
Antimon(V)oxid	Sb ₂ O ₅		
Rubidiumfluorid	RbF		
Rubidiumhydroxid	RbOH	50	H ₂ O
Rubidiumcarbonat	Rb ₂ CO ₃		
Flusssäure	HF	48	H ₂ O

2.1.2 Verwendete Geräte

Table 3: Verwendetes Labormaterial

Gerät	Marke	Modell	Verwendungszweck
Einkristalldiffraktometer	Bruker	APEX II	Strukturaufklärung mittels Mo K α Strahlung und CCD Detektor unter trockenem Stickstoffstrom
Pulverdiffraktometer	Panalytical	X'Pert Pro	Phasenanalyse mittels Cu K α _{1,2} Strahlung und X'celerator Multichannel Detektor
NMR	Bruker	AVANCE-250	¹⁹ F{ ¹ H}-NMR Messungen
Glasexsikkator			Evakuierung der Produkte ohne HF
Plastikexsikkator			Evakuierung der Produkte mit HF
Platintiegel			Reaktionsgefäß für Reaktionen mit HF und für Festkörperreaktionen mit F
Korundtiegel			Festkörperreaktionen ohne F
Membranpumpe	ILMVAC	115042-02	Unterdruckatmosphäre
Teflonbehälter			Reaktionsgefäß für Hydrothermalreaktionen
Stahlautoklav			Überdruckgefäß
Plastikpipetten			Überführen von Proben mit HF
Muffelofen			Festkörpersynthesen

2.1.3 Verwendete Software

Tabelle 4: Verwendete Software

Name	Version	Entwickler	Nutzung
Apex			Auswertung der Kristalldaten
ShellXle		Christian B. Hübschle	Verfeinerung der Kristalldaten
ICSD-Desktop			Suchmaschine für bestehende Kristalldaten
Mercury	4.0.0		Visualisierung von Kristallstrukturen
Diamond	4.0		Visualisierung von Kristallstrukturen
Highscore	4.8.0.25518		Verifizierung von Pulverdiffraktogrammen
Data Viewer	1.9a		Vergleichen von Pulverdiffraktogrammen
Inkscape	0.92	Inkscape	Vektorbildbearbeitungsprogramm
ChemDraw	16.0.1.4 (77)	PerkinElmer	Zeichnen von chemischen Strukturen
Mendeley	1.19.4	Mendeley	Referenz Manager
Word	Office 365	Microsoft	Dokumentenerstellung
Excel	Office 365	Microsoft	Tabellenerstellung
Acrobat Reader	2020.006.20034	Adobe	PDF-Viewer

2.2 Synthese

2.2.1 Säure/Basen-Reaktionen

In dieser Versuchsreihe wurden die Phosphor- und Arsensäure mit den freien Aminen und Guanidiniumcarbonat im molaren Verhältnis von 1:1, 1:2 und 1:3, die Schwefelsäure mit allen Basen im molaren Verhältnis von 1:1, 1:2 und die Perchlorsäure mit allen Basen im molaren Verhältnis von 1:1 umgesetzt, berechnet auf 1 g theoretisches Produkt.

2.2.1.1 (MeNH₃)H₂PO₄

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit 33% ethanolischem Methylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.2 (MeNH₃)₃(HPO₄)(H₂PO₄)

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit 33% ethanolischem Methylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.3 (Me₂NH₂)H₂PO₄

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit 40% wässrigem Dimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1, 1:2 bzw. 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.4 $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit 45% wässrigem Trimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1, 1:2 bzw. 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation mit flüssigem Stickstoff eingefroren und evakuiert (Lyophilisierung). Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.5 GuH_2PO_4

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit Guanidiniumcarbonat in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.6 $\text{Gu}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit Guanidiniumcarbonat in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:2 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.7 $\text{Gu}_3\text{PO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$

84% Phosphorsäure wurde gemeinsam mit Guanidiniumcarbonat in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.8 $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit 33% ethanolischem Methylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.9 $(\text{MeNH}_3)_3(\text{HAsO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit 33% ethanolischem Methylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.10 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit 40% wässrigem Dimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1, 1:2 bzw. 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.11 $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit 45% wässrigem Trimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1, 1:2 bzw. 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.12 GuH_2AsO_4

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit Guanidiniumcarbonat in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.13 $\text{Gu}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit Guanidiniumcarbonat in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:2 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.14 $\text{Gu}_3\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

80% Arsensäure wurde gemeinsam mit Guanidiniumcarbonat in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:3 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Nacht das restliche Lösungsmittel verdunstet. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal mit Ethanol gewaschen, und in Wasser

umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.15 (MeNH₃)HSO₄

98% Schwefelsäure wurde gemeinsam mit 33% ethanolischem Methylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.16 (Me₃NH)HSO₄

98% Schwefelsäure wurde gemeinsam mit 45% wässrigem Trimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.17 (MeNH₃)ClO₄

70% Perchlorsäure wurde gemeinsam mit 33% ethanolischem Methylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation evakuiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.18 (Me₂NH₂)ClO₄

70% Perchlorsäure wurde gemeinsam mit 40% wässrigem Dimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation evakuiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.19 (Me₃NH)ClO₄

70% Perchlorsäure wurde gemeinsam mit 45% wässrigem Trimethylamin in ein 100 ml Becherglas im Verhältnis 1:1 eingewogen und mit 10 ml destilliertem Wasser verdünnt.

Die Reaktion wurde am Heizrührer eingeeengt und über Schwefelsäure im Exsikkator bis zur endgültigen Kristallisation evakuiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.2 Hydrothermalreaktionen

Da die Antimonsäure als Sb₂O₅ in wässrigen Lösungen ausfällt, konnte für die Synthese keine Säure-/Basenreaktion angewandt werden.

Die Hydrothermalreaktionen wurden in 10 ml Teflonreaktionsgefäßen durchgeführt, welche sich innerhalb eines Stahlautoklaven befanden.

2.2.2.1 RbSbO(OH)₄

50% Rubidiumhydroxid wurde im überstöchiometrischen Verhältnis von 1,1:1, 2:1 und pur (8 ml) zu 0,3 g Sb₂O₄ zugegeben und auf ~8 ml mit Wasser aufgefüllt. Anschließend wurden die

Reaktionsgefäße in den Autoklaven gegeben und der Autoklav verschlossen. Die Reaktionszeit betrug 50 h bei 220° C (~473 K).

Die Reaktionslösung wurde abdekantiert und unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.3 Festkörperreaktionen

Sämtliche Reaktionen wurden mit dem folgenden Heizprogramm gefahren:

Tabelle 5: Standardheizprogramm aller Festkörper-/Flussreaktionen

Dauer [h]	Intervall [min]	Heizrate [° C/h]	T [° C]
0	0	0	180
2	120	60	300
7	300	15	375
11	240	3,75	390
23	720	17,50	600
35	720	16,67	800
59	1440	8,33	1000

Es wurde eine langsame Heizrate im Bereich von 380° C (~653 K) gewählt, da Sb_2O_5 dort seinen Zersetzungspunkt hat.

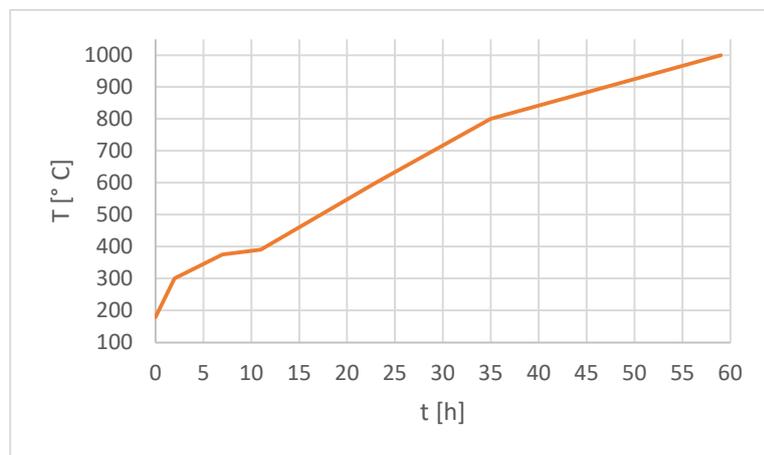


Diagramm 4: Grafische Darstellung des Standardheizprogramms der RbSbO_3 Festkörper-/Flussreaktionen (Tabelle 4)

Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.3.1 RbSbO_3

Bei der Umsetzung von RbF mit Sb_2O_5 fiel die Wahl der Verhältnisse auf $\text{RbF} : \text{Sb}_2\text{O}_5$ von 2:1 ($\text{Rb}:\text{Sb}$ 1:1) und 12:1 ($\text{Sb}:\text{F}$ 1:6). Aufgrund der eingesetzten Menge an RbF (S_m : 795 °C ~1068 K) kam es im Verhältnis 2:1 zu einer Festkörperreaktion und im Falle von 12:1 zu einer Flussreaktion.

Die Beschaffenheit der somit hergestellten Produkte war im Falle der Pulverreaktion ein mikrokristalliner Feststoff, während bei der Schmelzreaktion eine erstarrte Schmelze erhalten wurde.

Die Versuche wurden mit Rb_2CO_3 (Zers.: $837\text{ }^\circ\text{C}$ $\sim 1110\text{ K}$) wiederholt, jedoch zersetzt sich Rb_2CO_3 bei Normaldruck bevor es schmilzt, was dazu führte, dass keine Flussreaktion bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($\sim 1273\text{ K}$) stattfinden konnte.

2.2.4 Fluorierungsreaktionen

Sämtliche Fluorierungsreaktionen wurden in einem 15 ml Platintiegel durchgeführt und in Plastikdosen mit Schraubverschluss zur Kristallisation gebracht um den Kontakt mit Borosilikatglas zu vermeiden. Weiters waren alle Produkte hygroskopisch und mussten daher unter Luftausschluss gelagert werden.

Die zuvor hergestellten Phosphate und Arsenate (Kapitel 2.2.1) wurden als Edukte verwendet.

2.2.4.1 $(\text{MeNH}_3)\text{HPFO}_3$

5 ml 48% Flusssäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ im Platintiegel vermengt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingeeengt. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.4.2 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{HPFO}_3$

5 ml 48% Flusssäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ im Platintiegel vermengt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingeeengt. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.4.4 GuHPFO_3

5 ml 48% Flusssäure wurde zusammen mit 0,3 g GuH_2PO_4 im Platintiegel vermengt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingeeengt. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.4.5 $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

5 ml 48% Flusssäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$ im Platintiegel vermengt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingeeengt. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.4.6 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

4 ml 24% Flusssäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ im Platintiegel vermengt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingeeengt. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.4.6 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_5\text{OH}$

5 ml 48% Flußsäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ im Platintiegel vermischt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingedampft. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.8 $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

4 ml 24% Flußsäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$ im Platintiegel vermischt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingedampft. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.9 $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$

5ml 48% Flußsäure wurde zusammen mit 0,3 g $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$ im Platintiegel vermischt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingedampft. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.2.1.10 $\text{Gu}_8[\text{HAsF}_5\text{O}]_5[\text{F}]_3 \cdot 2\text{HF}$

5ml 48% Flußsäure wurde zusammen mit 0,3 g GuH_2AsO_4 im Platintiegel vermischt und auf ca. die Hälfte des Volumens auf dem Heizrührer eingedampft. Nach Überführung in eine Plastikdose im Plastikexsikkator über KOH wurde unter Vakuum die restliche Reaktionslösung abgezogen und bis zur endgültigen Kristallisation lyophilisiert. Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

2.3 Verfeinerung

Im Prinzip waren alle Strukturen einfach zu verfeinern und es konnte in der Regel gut OH von F bestimmt werden und sogar die Wasserstoffatome verfeinert werden. Jedoch widmet sich dieses Kapitel den Problemfällen, welche sich im Zuge der Arbeit aufgetreten sind.

2.3.1 $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

Aufgrund der schlechten Kristallisationseigenschaften von $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ konnte die genaue Zuordnung von Sauerstoffen und Fluoriden auch hinsichtlich ihrer ähnlichen e-Anzahl nicht ausschließlich über ihre Besetzungs- und Schwingungsparameter geklärt werden. Jedoch könnte über die Abstände der Bindungspartner der Zentralatome und potentielle Anordnung für Wasserstoffbindungen ein zufriedenstellendes Modell verfeinert werden.

Von den Bindungslängen wären fünf Positionen für Sauerstoffe in Frage gekommen (O1, O4, O5, O7 und O11). Da die Verfeinerung nicht genau genug war um die Wasserstoffe der Hydroxidgruppen zu bestimmen, wurden sie wie aus den bisher bekannten Verbindungen, als Wasserstoffbrückenbindend mit einem Winkel von Donor über Wasserstoff zu Akzeptor von idealisierten 180° (Gerade) und einer Distanz von $0,87 \text{ \AA}$ vom Donor angenommen.

Als Hilfsmittel wurden die Winkel von den Arsenen über die Sauerstoffe zu idealisierten Wasserstoffen berechnet. Dieser beträgt im idealisierten Zustand 108° (Tetraeder), aufgrund der tetraedrischen Anordnung der zwei Bindungen und den zwei e⁻ Paaren am Sauerstoff. Die Abweichung der tatsächlichen Winkel wurde als Bestimmungsmaß für die Wahrscheinlichkeit der Zuordnung des Wasserstoffs zu seinem Donor und als Grund der Besetzung der Position von O5 als Fluorid (F5) herangezogen.

Übrig blieben die in Tabelle 6 logischen Möglichkeiten für die Positionen der Sauerstoffe und möglichen Wasserstoffbrückenbindungen.

Tabelle 6: Wasserstoffbrückenwinkel in $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$, geordnet nach Abweichung vom idealen Winkel.

Donor	Akzeptor	Winkel	Abweichung von Optimalen 108°	Besetzung der Hs
O11	O4	108,03	0,03°	1
O7	O1	108,19	0,19°	0,5
O1	O1	110,12	2,12°	0,5
O4	O1	100,62	7,38°	1
O7	O7	116,22	8,22°	0,5
O1	O7	121,87	13,87°	0,5

2.3.2 GuH_2PO_4

Die Struktur des Guanidiniumphosphats GuH_2PO_4 (Němec *et al.*, 2017) wurden erneut bestimmt, da die publizierte Modellierung der Lage der Wasserstoffatome angezweifelt wird. Ihre Position ist nicht zu einem weiteren Sauerstoffatom koordiniert, sondern wahllos den Sauerstoffen zugeordnet. In der aus den neuen Daten abgeleiteten Struktur, sind hingegen alle Wasserstoffe an den erwarteten Positionen. In Tabelle 7 sind die Abstände der vorliegenden GuH_2PO_4 Struktur (Němec *et al.*, 2017) und die im Zuge dieser Masterarbeit verfeinerten Struktur gegenübergestellt.

Tabelle 7: Vergleich von Wasserstoffbrückengeometrien (Němec *et al.*, 2017) vs. Eigenmessung

	O-H...O [Å]	O-H [Å]	H...O [Å]	∠ [°]		O-H...O [Å]	O-H [Å]	H...O [Å]	∠ [°]
O3-H1...O7	2,536	0,820	1,753	158,880	O3B-HO3B...O4A	2,522	0,887	1,635	177,460
O4-H2...O1	2,539				O3A-HO3A...O4B	2,530	0,916	1,618	173,680
O6-H3...O2	2,574				O2B-HO2B...O1B	2,581	0,858	1,726	173,700
O8-H4...O5	2,566				O2A-HO2A...O1A	2,574	0,874	1,702	175,100

3 Ergebnisse

3.1 Reaktionen

Hier werden nun die Ergebnisse der Synthesen zusammengefasst, auf die Wasserstoffbrückentopologien wird in Kapitel 3.2 und auf die Strukturen wird näher in Kapitel 3.3-5 eingegangen.

3.1.1 Säure Base Reaktionen

Es zeigt sich anhand der Säure- und Basenstärke der eingesetzten Edukte, dass es sich dabei um schwache Säuren und Basen handelt ($\text{p}K_b$ bzw. $\text{p}K_s > 0$). Nur $(\text{NH}_2)_2\text{CNH}$ (Guanidin) war stark genug um die Säuren im Mischungsverhältnis 3:1 komplett zu deprotonieren. Interessant

hingegen ist, dass obwohl die Reihenfolge der Basenstärke $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N}$ ist, sich die Edukte in den Verhältnissen von Tabelle 8 auskristallisierten, dies würde allerdings eher auf eine Basenstärke der Reihenfolge von $\text{MeNH}_2 > \text{Me}_2\text{NH} > \text{Me}_3\text{N}$ schließen lassen. Dies widerspricht dem allgemeinen Verständnis von alkylierten Aminen, welche auf Grund ihres Höheren Substitutionsgrades in der Regel basischer werden. Zu erklären ist dies mittels des Löslichkeitsprodukts. Salze mit einer hohen Kristallisationsenthalpie besitzen ein geringes Löslichkeitsprodukt und kristallisieren daher auch in Formen aus, die man aufgrund der Säure/Basenstärken nicht vermuten würde.

Tabelle 8: Säure- oder Basenstärke der eingesetzten Edukte

Säure/Base	$\text{p}K_b$	$\text{p}K_{s_1}$	$\text{p}K_{s_2}$	$\text{p}K_{s_3}$
MeNH_2	3,36			
Me_2NH	3,29			
Me_3N	4,19			
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0,40			
H_3PO_4		2,16	7,21	12,32
H_3AsO_4		2,26	6,76	11,29

Tabelle 9: Verhältnisse der Edukte im kristallinen Produkt

	H_3PO_4	H_3AsO_4
MeNH_2	1:1 und 3:2	1:1 und 3:2
Me_2NH	1:1	1:1
Me_3N	1:2	1:2

3.1.2 Festkörperreaktionen

RbSbO_3

Bei der Umsetzung von RbF mit Sb_2O_5 konnte wiederholt ein Polytypismus festgestellt werden.

Durch die Wahl der eingesetzten Verhältnisse $\text{RbF} : \text{Sb}_2\text{O}_5$ von 2:1 (Rb:Sb 1:1) oder 12:1 (Sb:F 1:6) kam es auf Grund der Menge an eingesetztem RbF (S_m : 795 °C) im Verhältnis 2:1 zu einer Festkörperreaktion und im Falle von 12:1 zu einer Flusreaktion.

Aus RbF Schmelze und Rb_2CO_3 entstanden derselbe Polytyp, während bei der RbF Festkörperreaktion eine orientierte Verwachsung zweier Polytypen entstand (Kapitel 3.5.8).

3.1.3 Fluorierungsreaktionen

Die Fluorierungsreaktionen erwiesen sich als Herausforderung, da durch die wässrige Flusssäure sich ein H_2O zu HF Gleichgewicht einstellte, welches nicht ausschließlich über die Konzentration zum Startpunkt der Reaktion, sondern auch über das Verdampfungsverhältnis der Komponenten, und den bereits erfolgten Substitutionsgrad einstellt. Daher kam es vorwiegend bei den $\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ und AsF_5OH Salzen zu Schwierigkeiten bezüglich ihrer Unterscheidbarkeit, da die Hydroxid- und Fluoridbestimmung meist nicht eindeutig war.

3.2 Topologien der Wasserstoffbrückennetzwerke

Bei den Strukturen der Versuchsreihe kam es wie erwartet zu O-H...O, N-H...O, O-H...F und N-H...F Wasserstoffbrückenbindungen, welche den Großteil der strukturbestimmenden

Eigenschaften ausmachen (Dannenberg, 1998). Den Kern der Strukturen bilden hier die O-H...O und teilweise auch die O-H...F Wasserstoffbrückenbindungen, sie sind es welche wiederkehrende n-dimensional periodische Netzwerke bilden, wohingegen die N-H...O und N-H...F Wasserstoffbrückenbindungen sich von außen an diese Netze anlagern oder sie untereinander verknüpfen (im Falle von 1 und 2 dimensional periodischen Netzwerken).

Um die Klassifizierung der Symmetrie zu vereinfachen, wird zuerst ausschließlich die Topologie der Anionen-Netzwerke mit den O-H...O und O-H...F Wasserstoffbrückenbindungen in Betracht gezogen.

Die Netzwerke werden als Graphen dargestellt, wobei die Anionen Knoten und die Wasserstoffbrückenbindungen Kanten sind. Um die Donor- und Akzeptor-Wirkung der Wasserstoffbrückenbindung zu signalisieren und die Möglichkeit der Mehrfachbindung zwischen zwei Anionen besteht, werden sie genau genommen als gerichtete Multigraphen dargestellt. Die Konnektivität eines Knoten ist dabei die Summe der ein- und ausgehenden Pfeile.

Der Donor einer Wasserstoffbrückenbindung ist der Teil, der das Wasserstoffatom für diese Bindung zur Verfügung stellt, der Akzeptor hingegen ist jener, auf den das Wasserstoffatom hingerrichtet ist.

Zu Zwecken der Vereinheitlichung werden in den folgenden Unterkapiteln folgende Symbole benutzt:

A..... Anion {H₂PO₄⁻; HPO₄²⁻; PO₄³⁻; HPFO₃; H₂AsO₄⁻; HAsO₄²⁻; AsO₄³⁻; HAsFO₃; HAsF₄O₂; AsF₅O; AsF₆; HSO₄⁻; ClO₄⁻}

P Phosphat oder Fluorophosphat {H₂PO₄⁻; HPO₄²⁻; PO₄³⁻; HPFO₃}

As Arsenat oder Fluoroarsenat {H₂AsO₄⁻; HAsO₄²⁻; AsO₄³⁻; HAsFO₃; HAsF₄O₂; AsF₅O; AsF₆}

O..... Kristallwasser {H₂O}

S..... freie Kristallsäure der jeweiligen Anionenspezies {H₃PO₄; H₃AsO₄}

H..... Wasserstoff

Z Zentralatom {A; P; As; O; S}

-> eine Wasserstoffbrückenbindung von Donor zu Akzeptor

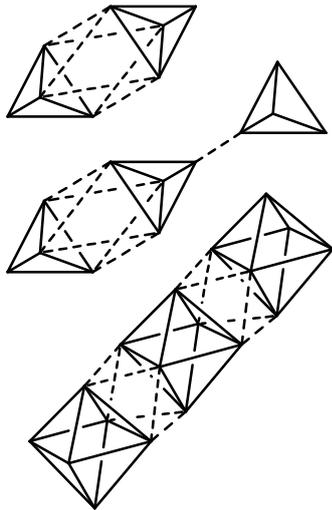
=> zwei Wasserstoffbrückenbindungen von Donor zu Akzeptor

<-> eine Wasserstoffbrückenbindung mit fehlgeordnetem Wasserstoff

2A->2B...Wasserstoffbrückenbindung von Sauerstoff 2 des nicht symmetrieequivalenten Zentralatoms A zum Sauerstoff 2 des nicht symmetrieequivalenten Zentralatoms B.

Das Verhältnis von $\frac{[H]}{[Z]}$, den Wasserstoffen der Anionen zu den Zentralatomen, ist dimensionsbestimmend bei der Periodizität der Graphen. Wobei $\frac{[H]}{[Z]} > 3$ nur noch von den oktaedrisch koordinierten Anionen der gewählten Versuchsreihe eingenommen wird.

Tabelle 10: theoretisch mögliche Dimensionen bei unterschiedlich durchschnittlicher Wasserstoffatome, Vorkommen in tetraedrischer (t) und oktaedrischer (o) Punktsymmetrie; unter Ausschluss von Ringschlüssen



Schema 2: minimale Dimension bei $\frac{[H]}{[Z]}$ von 3, 3,5 und 6; unter Ausschluss von Ringschlüssen

$\frac{[H]}{[Z]}$	Dimensionen
0	$0_{t,o}$
0,5	$0_{t,o}$
1	$0_{t,o}; 1_{t,o}$
1,5	$0_{t,o}; 1_{t,o}; 2_{t,o}; 3_{t,o}$
2	$0_{t,o}; 1_{t,o}; 2_{t,o}; 3_{t,o}$
2,5	$0_{t,o}; 1_{t,o}; 2_{t,o}; 3_{t,o}$
3	$0_{t,o}; 1_{t,o}; 2_{t,o}; 3_{t,o}$
3,5	$1_{t,o}; 2_{t,o}; 3_{t,o}$
4	$1_o; 2_{t,o}; 3_{t,o}$
4,5	$1_o; 2_o; 3_o$
5	$1_o; 2_o; 3_o$
5,5	$1_o; 2_o; 3_o$
6	$1_o; 2_o; 3_o$

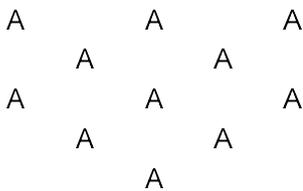
3.2.1 Tetraedrische Anionen

Wie erwähnt gibt es einen Zusammenhang zwischen $\frac{[H]}{[Z]}$ und der Dimensionalität der Verknüpfungen. Es werden nun die einzelnen Netzwerke nach ihrer Dimensionalität geordnet diskutiert. Es werden auch Teilgraphen diskutiert um strukturelle Verwandtschaften zwischen Strukturen mit verschiedener Anzahl an Wasserstoffatomen zu beschreiben.

Weiters wird schon etwas vorgegriffen auf Kapitel 3.3, da in den folgenden Tabellen zwecks Übersicht schon die Raum-, Ebenen- und Stabgruppen eingetragen sind.

3.2.1.1 nicht periodische Anionensysteme

- Isoliert



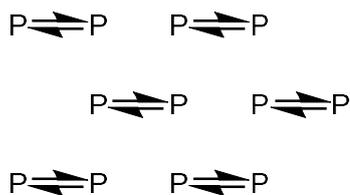
Schema 3: Anordnung isolierter Anionen

Da Perchlorate (ClO_4) keine Wasserstoffe besitzen, liegen diese Anionen-Systeme in Form von isolierten Ionen vor. Sie haben somit die Topologie von K_1 , einem vollständigen Graphen mit einem Element.

Tabelle 11: Verbindungen mit isolierter Topologie; in der Spalte Punktgruppe wird ausschließlich die ideale Punktgruppe des Anions angegeben

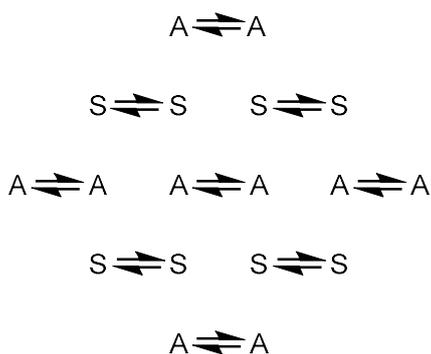
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Punktgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{MeNH}_3)\text{ClO}_4$	$P 2_1/c$	100	8	$\bar{4}3m$	0	K_1
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$	$P nma$	270	4	$\bar{4}3m$	0	K_1

- Doppelpaare



Schema 4: Verknüpfungen der Doppelpaare gleicher Objekte

Im Falle des GuHPFO_3 bildet das Phosphat verknüpft durch ein symmetrieäquivalentes Phosphat ein Paar, indem sie sich mit jeweils einem Wasserstoffatom mit einer Konnektivität von zwei Wasserstoffbrückenbindungen gegenseitig verbinden. Auch diese Topologien sind nicht periodisch.



Schema 5: Verknüpfungen der Doppelpaare von Anion und Säurespezies

Bei den unfluorierten Salzen der Trimethylammoniumionen bilden sowohl die Anionen der einfach deprotonierten Säuren wie auch die freien Kristallsäuren Paare. Unterscheidet man nicht mehr Säure von Ion, sondern betrachtet das gemeinsame Zentralatom als gleichartig und damit auch ihre sie verknüpfenden Wasserstoffbrückenbindungen, haben sie durchschnittlich 2,5 Wasserstoffe und bilden ein dreidimensional periodisches Netz (mehr dazu in Kapitel 3.1.1.3).

Die unfluorierten Salze der Trimethylammoniumionen haben Kristallsäure in der Struktur eingebaut, deshalb sollte der $\frac{[H]}{[Z]}$ Faktor für eine korrekte Einschätzung der möglichen Dimension gemittelt werden.

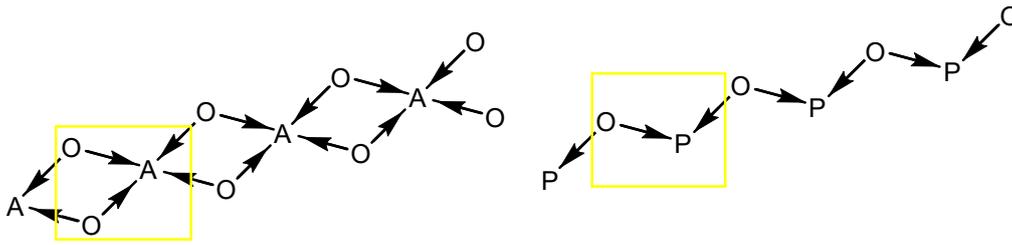
Tabelle 12: Verbindungen mit doppel Paar Topologie; in der Spalte Punktgruppe wird ausschließlich die ideale Punktgruppe des Anionenpaare angegeben

Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Punktgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	$P \bar{1}$	100	4	I	2; 3	Paare
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$	$P \bar{1}$	100	2	I	2; 3	Paare
GuHPFO_3	$P 2_1/c$	100	4	I	1	Paare

3.2.1.2 Eindimensional periodische Anionensysteme

Die Nomenklatur der eindimensional periodischen Netze wurde von (Han & Smith, 1999a,b,c) übernommen. Dazu werden die Richtungen der Wasserstoffbrückenbindungen und Mehrfachkanten ignoriert, also die gerichtete Multigraphen auf einfache Graphen reduziert. Da nicht alle Graphen eindimensionalen Netzen entsprechen (z.B. falls Anionen durch mehr als eine Wasserstoffbrückenbindung vernetzt sind) wurden in solchen Fällen die Notation logisch erweitert (*bz*, *zzmz*, *doppel c*, *doppel bs*, *doppel sxs*, *doppel z*).

- bz und z über H_2O verknüpft



Schema 6: Verknüpfungen der H_2O verknüpften von Anionenspezies, Elementarzelle in gelb markiert

Bei $Gu_3PO_4 \cdot 3/2H_2O$ und $Gu_3AsO_4 \cdot 2H_2O$ besteht ebenfalls wie bei den Perchloraten keine Wasserstoffbrückenwechselwirkung zwischen den Anionen, da sie ebenfalls keine H-Donoratome besitzen. Jedoch haben sie über das Kristallwasser durchschnittlich zwei/einen Wasserstoff/e mit dem sie sich über



Quotientengraph 1: bz (links) und z (rechts) Topologien, die durch H_2O -Verknüpfung der Anionen entstehen

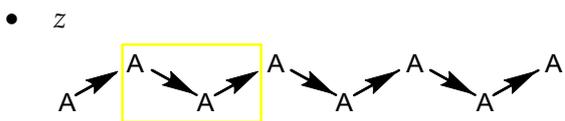
Wasserstoffbrückenbindungen zu Stäben ausbilden können.

Da man es bei periodischen Wasserstoffbrückennetzwerken mit unendlichen Graphen zu tun hat bietet der Quotientengraph die Möglichkeit alle translatorisch äquivalenten Einheiten zu einer Ecke im Graphen zusammen zu fassen. Sie spiegeln somit die Einheiten in der Elementarzelle wider. Kanten die zwei verschiedene Elementarzellen verknüpfen sind dabei mit ihrem Translationsanteil in Koordinatenschreibweise beschriftet (Diestel, 2017). Weiters erlauben es die Quotientengraphen auch Überlegungen anzustellen, wie man Graphen in Graphen niedrigerer Periodizität teilen kann, indem man einzelne Kanten entfernt.

Im Falle des Phosphats sind beide Spezies in der Kristallstruktur enthalten, jedoch bildet das Arsenat nur die bz Form aus.

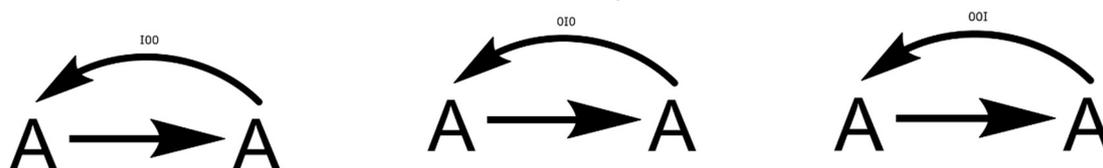
Tabelle 13: Verbindungen mit über H_2O verknüpfter Topologie; die Stabgruppe gibt die eigentliche Symmetrie im Kristall an

Formel	Raumgruppe	T [K]	z	Stabgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$Gu_3PO_4 \cdot 3/2H_2O$	Cc	296	4	$p_a I$	1	z
				$p_a I$	1,25	bz
$Gu_3AsO_4 \cdot 2H_2O$	Cc	100	4	$p_a I$	1,25	bz



Schema 7: Verknüpfungen der z verknüpften Anionen

Anionen, mit $\frac{[H]}{[Z]}$ von eins, sofern sie nicht Paare bilden, bilden die z-Topologie mit einer einzelnen Wasserstoffbrückenbindung.

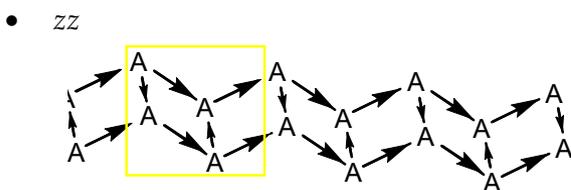


Quotientengraph 2: z Topologien mit verschiedenen Orientierungen bezüglich der Elementarzelle. Alle drei gegebenen Orientierungen wurden beobachtet.

Anhand des Quotientengraphen erkennt man die sich wiederholende Sequenz von zwei Einheiten und dass das Entfernen einer Kante die Periodizität bricht.

Tabelle 14: Verbindungen mit z Topologie. Da GuHSO_4 aus der Literatur bezogen wurde ist die gemessene Temperatur nicht bekannt (Dera, P. , Katrusiak, A. , Szafranski, 2000)

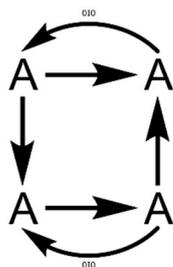
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Stabgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$	$P 2_1/c$	100	4	$p_c Icl$	1	z
$(\text{MeNH}_3)\text{HPFO}_3$	$P 2_1/a$	100	2	$p_b \bar{I}$	1	z
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$	$P 2_1/c$	100	8	$p_b I$	1	z
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{HPFO}_3$	$P 2_1/c$	100	4	$p_c Icl$	1	z
$\text{Gu}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{4} 2_1/c$	296	8	$p_c cII$	1	z
$\text{Gu}_2\text{HASO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P\bar{4} 2_1/c$	295	8	$p_c cII$	1	z
GuHSO_4	$P 2_1/n$?	4	$p_a 2_1II$	1	z



Schema 8: Verknüpfungen der zz verknüpften Anionen

Diese spezielle Topologie entsteht durch die Kombination von zwei z-Topologien, mit einem $\frac{[H]}{[Z]}$ von 1,5 wobei die Anionen eine Konnektivität von drei Wasserstoffbindungen haben.

Diese Topologie wird in den gemischtprotonierten Phosphaten/Arsenaten des Methylammoniums beobachtet. In diesem Fall wird ein $\frac{[H]}{[Z]}$ von 1,5 Verhältnis durch eine 1:1 Zusammensetzung aus einfach- und doppelt-deprotonierter Säure realisiert.



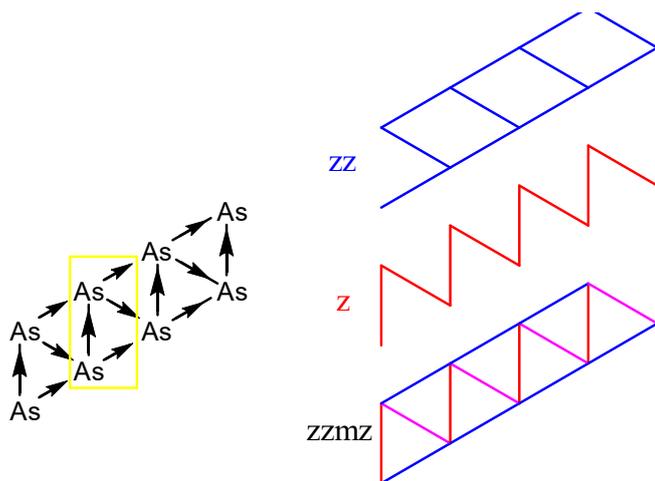
Quotientengraph 3: zz Topologie

Anhand des Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus vier Einheiten besteht und dass zwei verschiedene Kanten entfernt werden müssen um die Periodizität zu brechen.

Tabelle 15: Verbindungen mit zz Topologie

Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Stabgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{MeNH}_3)_3(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$P 2_1/n$	120	4	$p_b I 2_1 I$	1,5	zz
$(\text{MeNH}_3)_3(\text{HAsO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$	$P 2_1/n$	100	8	$p_b I 2_1 I$	1,5	zz

- zzmz



Schema 9: Verknüpfungen der zzmz (m steht für merged) verknüpften Arsenationen mit den entsprechenden Unternetzen zz und z.

Die zzmz-Topologie ist eine Eigenart des Methylammoniumdihydrogenarsenats $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$. In diesem Fall besitzt die Struktur einen $\frac{[H]}{[Z]}$ Faktor von zwei und eine Konnektivität von vier Wasserstoffbrückenbindungen. Es ist die einzige Struktur in der Versuchsreihe, die trotz einem $\frac{[H]}{[Z]}$ von zwei oder mehr nur eine eindimensionale Topologie besitzt.



Quotientengraph 4: zzmz Topologie, welche nur in $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$ beobachtet wurde

Anhand des Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus zwei Einheiten besteht und wie bei der zz -Topologie drei verschiedene Kanten entfernt werden müssen um die Periodizität zu brechen.

Das Phosphor-Analogon bildet Ebenen (mehr dazu in Kapitel 3.1.1.2).

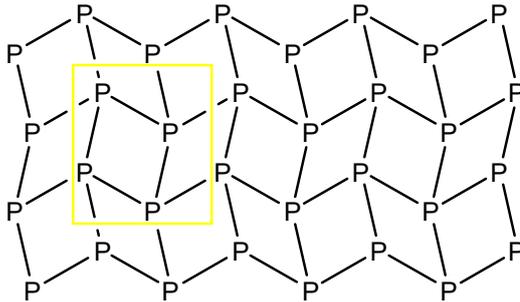
Tabelle 16: Verbindungen mit $z\bar{z}mz$ Topologie

Formel	Raumgruppe	T [K]	z	Stabgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{MeNH}_3)_2\text{AsO}_4$	$P 2_1/c$	100	4	$p_b 12_11$	2	$z\bar{z}mz$

3.2.1.3 Zweidimensional periodische Anionensysteme

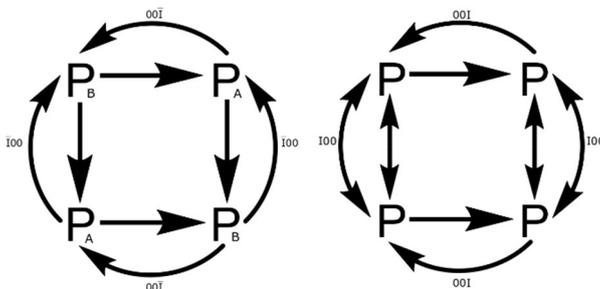
Die Netze werden, falls möglich, nach der Knoten-Nomenklatur für platonische/archimedische Netze benannt. Die platonischen Netze sind planare Graphen, deren Knoten und Kanten topologisch äquivalent sind. Die elf archimedischen Netze sind hingegen planare Graphen, bei denen ausschließlich die Knoten topologisch äquivalent sind. Die Knotennomenklatur listet für einen Knoten (stellvertretend für alle Knoten) die Größe (Basis) und Anzahl der angrenzenden Polygone (Exponent) (Martinez, 1973; Qin *et al.*, 2014; Farnell *et al.*, 2018). Wie schon zuvor werden zur Beschreibung der Netze die gerichteten Multigraphen auf einfache Graphen reduziert.

- Quadratisches Netz (4^4)



Schema 10: Verknüpfungen der 4^4 verknüpften Phosphate

Mit einem $\frac{[H]}{[Z]}$ von zwei und einer Konnektivität von vier Anionen-Wasserstoffbrückenbindungen bildet das Anionennetzwerk von $(\text{MeNH}_3)_2\text{PO}_4$ einen ebenen Graphen.



Quotientengraph 5: Die beiden Ausprägungen des quadratischen Netzes der Anionen in der Tief- (links) und Hochtemperaturform (rechts) von $(\text{MeNH}_3)_2\text{PO}_4$ unter Berücksichtigung der Richtungen der Wasserstoffbrückenbindungen.

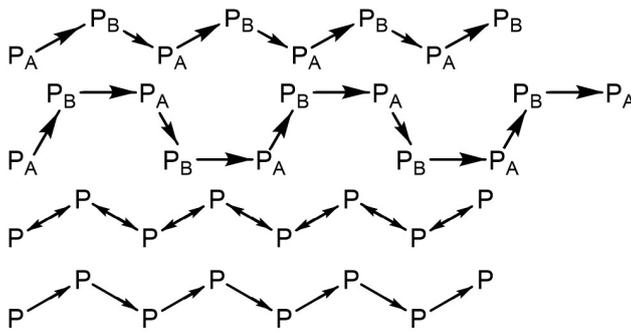
Anhand des Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus vier Einheiten besteht.

Im Gegensatz dazu bildet das As-Analogon eine eindimensionale *zzmz*-Struktur.

Tabelle 17: Verbindungen mit 4^4 Topologie

Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Schichtgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$	$P 2_1/n$	100	8	$p_b n$	2	4^4
	$P bcn$	340	8	$p_b cn2$	2	4^4

Durch Elimination von Kanten, das heißt durch das Entfernen von Wasserstoffbrückenbindungen, kann die zweidimensionale Topologie auf verschiedene Arten in eindimensionale Stäbe zerlegt werden, wie sie im vorigen Abschnitt besprochen werden. Die zweidimensionalen periodischen Ebenen werden somit in unterschiedliche Stäbe zerlegt. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden systematisch abgehandelt, wobei nicht jede Elimination automatisch eine resultierende Stabtopologie zur Folge hat (wie in Tabelle 18 ersichtlich). Durch diesen Prozess können strukturelle Zusammenhänge zwischen Strukturen mit verschiedener Anzahl an Wasserstoffen beschrieben werden (z.B. $[\text{HSO}_4]^{2-}$ vs. $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$).



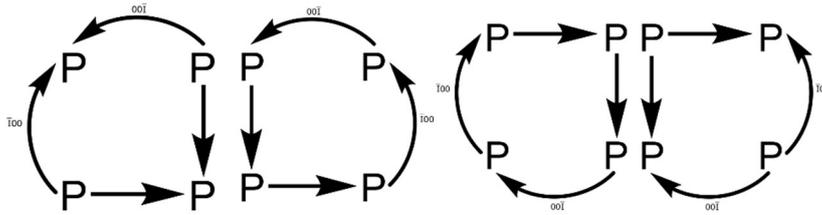
Schema 11: Netzfragmente eindimensionaler Periodizität der TT Phase (oben) und HT Phase (unten) von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$

Die ausgeordneten Wasserstoffe in der Tieftemperaturphase (einfache Pfeile der ersten beiden Netzfragmente) führen dazu, dass die Symmetrie im Vergleich zur Hochtemperaturphase (doppelte Pfeile des dritten Netzfragments) herabgesetzt ist. Dies äußert sich darin, dass eine der Wasserstoffbrückenbindungen nun in nicht mehr symmetrieäquivalente zwei Wasserstoffbrückenbindungen unterteilt werden kann. Somit kann das zweidimensional periodische Netz in mehrere Stäbe zerlegt werden.



Quotientengraph 6: Verschiedene mögliche z Untertopologien der Tief- (links) und Hochtemperaturphasen (rechts) von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$.

Die zusätzlichen Stäbe, welche bei der Tieftemperaурphase auf Grund der nicht symmetrieäquivalenten Phosphate nicht existieren, haben wie anhand des Quotientengraphen erkennbar ist, die sich wiederholende Sequenz von vier Einheiten, welche dem Netz c entspricht.

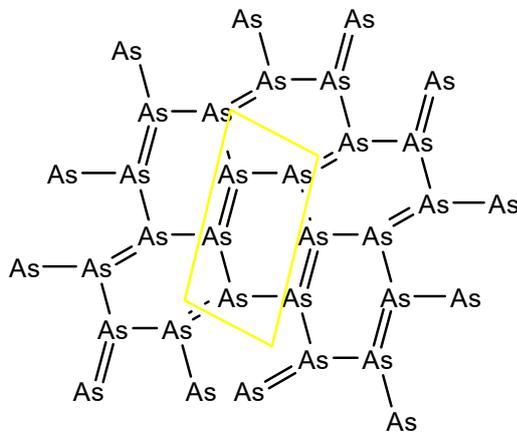


Quotientengraph 7: c Topologie der Tieftemperaturphase von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$

Tabelle 18: eindimensional periodische Netzfragmente der Ebenen von Nieder- und Hochtemperaturphase von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$; und Angabe der entfernten Wasserstoffe

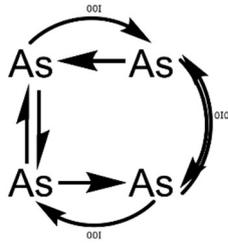
Schichtgruppe	Stabgruppe	Topologie	ohne	Verknüpfung
$p_b n$	$p_c I$	z	$2A \rightarrow 2B \cup 4B \rightarrow 4A$	$3A \rightarrow 1B; 3B \rightarrow 1A; 3A \rightarrow 1B; \dots$
	$p_a I$	z	$3A \rightarrow 1B \cup 3B \rightarrow 1A$	$2A \rightarrow 2B; 4B \rightarrow 4A; 2A \rightarrow 2B; \dots$
	$p_{(a+c)} n$	c	$2A \rightarrow 2B \cup 3B \rightarrow 1A$	$3A \rightarrow 1B; 4B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 1B; \dots$
	$p_{(a+c)} n$	c	$3A \rightarrow 1B \cup 4B \rightarrow 4A$	$2A \rightarrow 2B; 3B \rightarrow 1A; 2A \rightarrow 2B; \dots$
	$p_{(a-c)} n$	c	$3B \rightarrow 1A \cup 4B \rightarrow 4A$	$2A \rightarrow 2B; 3A \rightarrow 1B; 2A \rightarrow 2B; \dots$
	$p_{(a-c)} n$	c	$2A \rightarrow 2B \cup 3A \rightarrow 1B$	$3B \rightarrow 1A; 4B \rightarrow 4A; 3B \rightarrow 1A; \dots$
$p_b cn2$	$p_c Icl$	z	$4 \leftarrow 4 \cup 2 \leftarrow 2$	$3 \rightarrow 1; 3 \rightarrow 1; \dots$
	$p_a II2$	z	$3 \rightarrow 1$	$2 \leftarrow 2; 4 \leftarrow 4; 2 \leftarrow 2; \dots$

- Honigwaben Netz (6^3)



Schema 12: Verknüpfungen der 6^3 verknüpften Arsenate in GuH_2AsO_4 ; Richtung der Wasserstoffbrückenbindungen zwecks Übersichtlichkeit nicht betrachtet

Mit einem $\frac{[H]}{[Z]}$ von zwei und einer Konnektivität von vier Anionen-Wasserstoffbrückenbindungen bildet GuH_2AsO_4 eine Ebene, welche in zwei Arten von Stäben zerlegt werden kann.



Quotientengraph 8: Honigwaben Topologie von GuH_2AsO_4

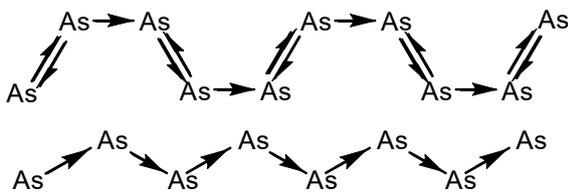
Anhand des Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus vier Einheiten besteht.

Das P-Analogon hingegen bildet eine dreidimensional periodische Topologie (Kapitel 3.1.1.4).

Tabelle 19: Verbindung mit Honigwaben Topologie

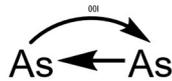
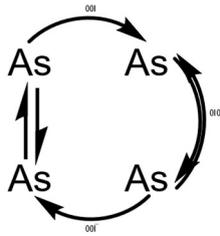
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Schichtgruppe	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
GuH_2AsO_4	$P 2_1/c$	295	4	$p_a I 2_1/c I$	2	6^3

Durch Elimination von Wasserstoffbrückenbindungen, kann das 6^3 Netz in unterschiedliche Stäbe zerlegt werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden systematisch abgehandelt, wobei nicht jede Elimination automatisch eine resultierende Stabtopologie zur Folge hat.



Schema 13: Netzfragmente (doppel c oben und z unten) mit eindimensionaler Periodizität in GuH_2AsO_4

Die Unterscheidung zwischen den Netzen *doppel c* und *z* ist in der herkömmlichen Topologie (bei der man mehrfache Verbindungen zwischen zwei Knoten und die Richtung der Wasserstoffbrückenbindungen ignoriert) nicht gegeben, da die klassische Topologie nur die Verknüpfung, aber nicht deren Art betrachtet. Jedoch werden sie in dieser Arbeit unterschieden, da sie im Kapitel „3.2.1 Stabsymmetrie“ fundamentale Unterschiede aufweisen.



Quotientengraph 9: doppel c (links) und z Topologie (rechts)

Der rechts abgebildete Quotientengraph, entspricht dem eindimensionalen z-Netz, welches in Kapitel 3.2.1.2 beschrieben wurde.

Tabelle 20: eindimensional periodische Netzfragmente der Ebene von GuH_2AsO_4

Stabgruppe	Topologie	ohne	Verknüpfung
$p_b I2_1I$	doppel c		3=>1; 4->2; 3=>1...
$p_c Icl$	z	3=>1	4->2; 4->2;...

3.2.1.4 Dreidimensional periodische Anionensysteme

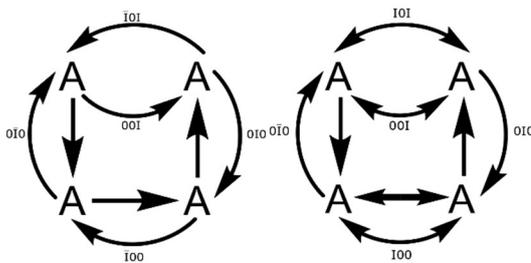
Aufgrund der Komplexität der 3D-Netzwerke, werden sie in dieser Arbeit nicht einzeln benannt, sondern nur ihre Quotientengraphen und ihre Zerlegungen.

Voraussetzung für das Entstehen von dreidimensional periodischen Netzen ist ein $\frac{[H]}{[Z]} > 1$ und eine Konnektivität von mindestens drei Wasserstoffbindungen an mindestens einem der Anionen des Quotientengraphen vorhanden ist.

Die dreidimensional periodischen Topologien können auf verschiedene Arten in Ebenen zerlegt werden, welche wiederum in Stäbe zerlegt werden können. Durch Kategorisierung dieser Untergraphen können strukturelle Beziehungen zu den vorher beschriebenen Netzen hergestellt werden.

Die Phosphate und Arsenate der jeweiligen Kationensalze der folgenden Strukturen sind isotyp (ausgenommen Guanidiniumsalz) und können verglichen werden, weswegen in diesem Kapitel nach Kationen und nicht wie in den vorhergehenden Kapiteln nach Topologien kategorisiert wird.

- (Me_2NH_2) Salze
Das Dimethylammoniumdihydrogenphosphat und -arsenat sind nicht nur isotyp, sondern weisen sogar analoge Phasenübergänge auf.



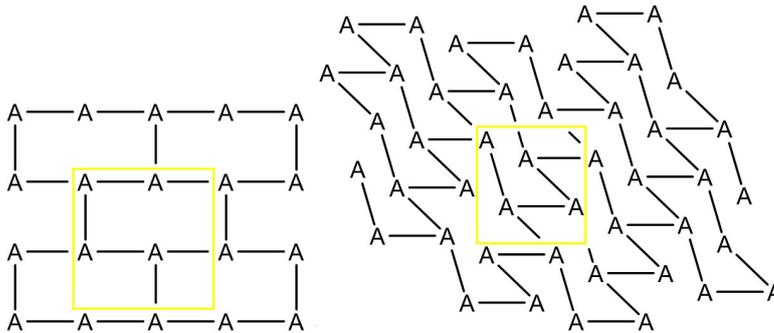
Quotientengraph 10: dreidimensionale Topologien der Tief- (links) und Hochtemperaturphase (rechts) von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$)

Anhand des Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus vier Einheiten besteht.

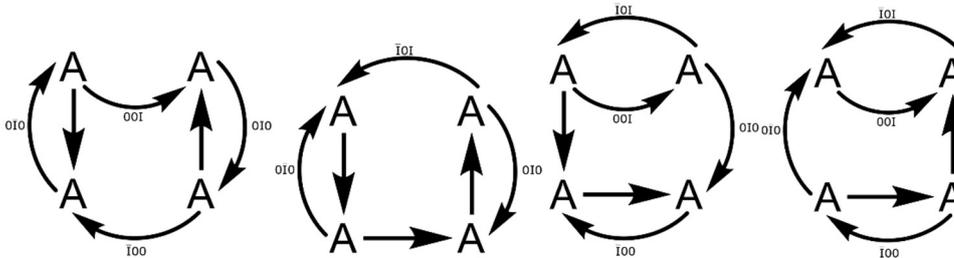
Tabelle 21: Verbindungen, die dreidimensional periodische Topologie von Quotientengraph 10 aufweisen

Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$	Pn	100	4	2	3D-Netzwerk
	$P2_1/n$	200	4	2	3D-Netzwerk
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$	Pn	100	4	2	3D-Netzwerk
	$P2_1/n$	300	4	2	3D-Netzwerk

Die Topologie der zweidimensionalen Netzfragmente ist die des Honigwabennetzes. Es wurde stellvertretend eine andere Aufstellung in Schema 14 gewählt, da diese die im Kristall vorliegende Geometrie besser veranschaulicht.



Schema 14: Verknüpfungen der 6^3 verknüpften Anionen in den Netzfragmenten mit zweidimensionaler Periodizität

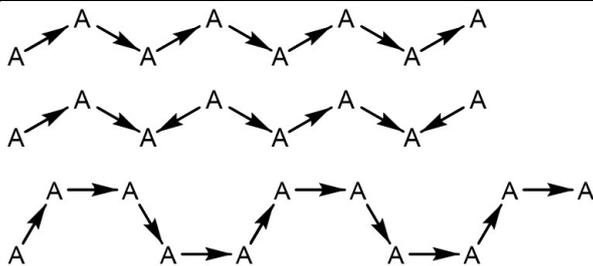


Quotientengraph 11: Verschiedene Realisierungen der Honigwaben-Netzfragmente in zweidimensionaler Periodizität der Tieftemperaturphasen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$)

Bei der Tieftemperaturphase kann aufgrund der ausgeordneten Wasserstoffe das 3D-Netzwerk, in vier verschiedene Ebenen zerlegt werden. Diese können wiederum in acht verschiedene Stäbe zerlegt werden können.

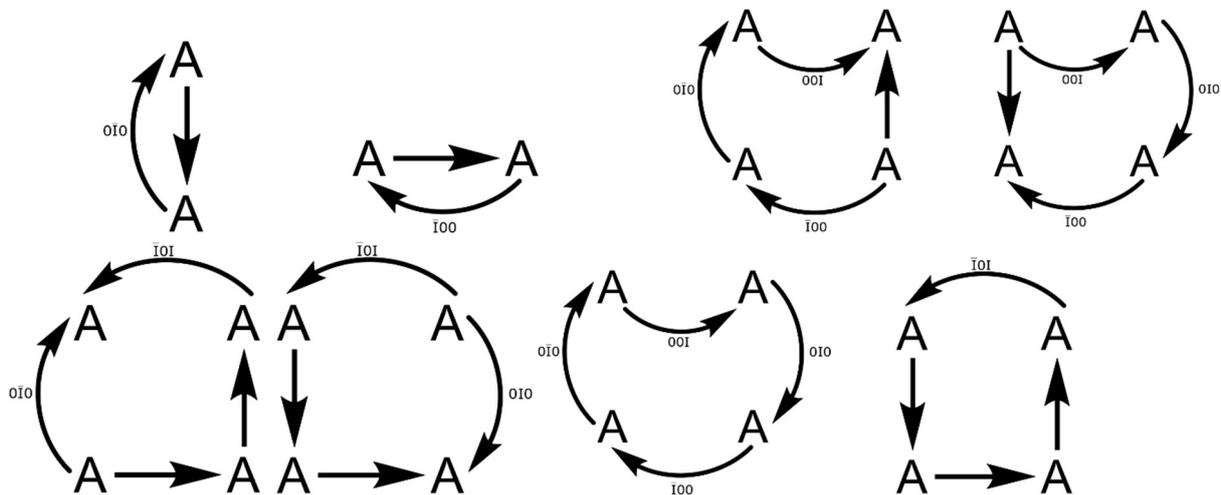
Tabelle 22: zweidimensional periodische Netzfragmente der Tieftemperaturphasen

Raumgruppe	Schichtgruppe	Topologie	ohne	Stab
Pn	$P(bx(a-c))n$	6^3	$2A \rightarrow 2B$	1
				3
				4
	$P(bx(a+c))n$	6^3	$4B \rightarrow 4A$	1
				5
				6
	$p(b)n$	6^3	$3B \rightarrow 1A$	2
				7
	$p(b)n$	6^3	$3A \rightarrow 1B$	2
				8



Schema 15: eindimensional periodische Netzfragmente der Tieftemperaturphasen von $(Me_2NH_2)H_2XO_4$ ($X=P, As$)

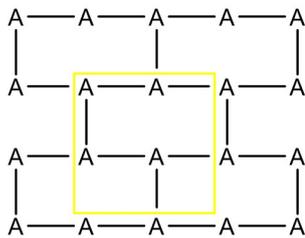
Aufgrund der in Schema 15 dargestellten multiplen asymmetrischen Anionen wird die Periodizität der z Topologie auf vier erhöht, dies ist auch in den Quotientengraphen 12 der Stäbe drei bis sechs zu sehen.



Quotientengraph 12: Netzfragmente mit eindimensionaler Periodizität der Tieftemperaturphasen von $(Me_2NH_2)H_2XO_4$ ($X=P, As$)

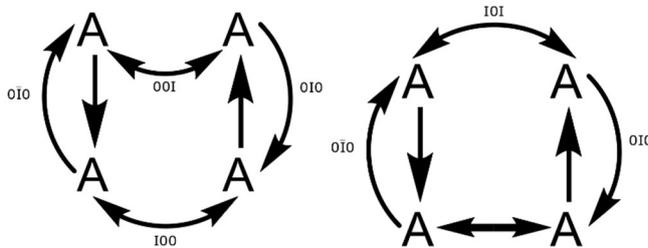
Tabelle 23: eindimensional periodische Netzfragmente der Tieftemperaturphase von $(Me_2NH_2)H_2XO_4$ ($X=P, As$)

Stab	Stabgruppe	Topologie	Verknüpfung
1	$p_b I$	z	$3B \rightarrow 1A; 3A \rightarrow 1B; 3B \rightarrow 1A; \dots$
2	$p_a I$	z	$2A \rightarrow 2B; 4B \rightarrow 4A; 2A \rightarrow 2B; \dots$
3	$p_{((a+b)-c)} I$	z	$3A \rightarrow 1B; 4B \rightarrow 4A; 3B \rightarrow 1A; 4B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 1B; \dots$
4	$p_{(a-(b+c))} I$	z	$3A \rightarrow 1B; 4B \rightarrow 4A; 3B \rightarrow 1A; 4B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 1B; \dots$
5	$p_{(a+b+c)} I$	z	$2A \rightarrow 2B; 3A \rightarrow 1B; 2A \rightarrow 2B; 3B \rightarrow 1A; 2A \rightarrow 2B; \dots$
6	$p_{(b-(a+c))} I$	z	$2A \rightarrow 2B; 3A \rightarrow 1B; 2A \rightarrow 2B; 3B \rightarrow 1A; 2A \rightarrow 2B; \dots$
7	$p_{(a-c)} I$	c	$4B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 1B; 4B \rightarrow 4A; \dots$
8	$p_{(a+c)} I$	c	$2A \rightarrow 2B; 3B \rightarrow 1A; 2A \rightarrow 2B; \dots$



Schema 16: Verknüpfungen der 6^3 verknüpften Anionen in den Netzfragmenten mit zweidimensionaler Periodizität

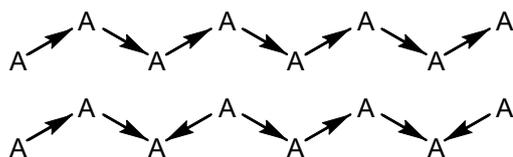
Bei der Hochtemperaturphase sind aufgrund der fehlgeordneten Wasserstoffe die 3->1 Bindungen nicht mehr zu unterscheiden und können somit nicht mehr voneinander unabhängig eliminiert werden. Das 3D-Netzwerk kann somit in zwei Ebenen und einen Stab zerlegt werden. Die Ebenen können wiederum in fünf unterschiedliche Stäbe zerlegt werden.



Quotientengraph 13: Netzfragmente mit zweidimensionaler Periodizität der Hochtemperaturphasen von $(Me_2NH_2)H_2XO_4$ ($X=P, As$)

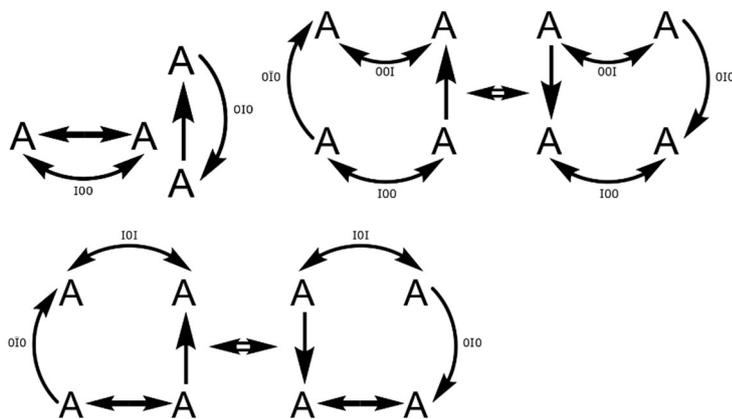
Tabelle 24: zweidimensional periodische Netzfragmente der Hochtemperaturphasen von $(Me_2NH_2)H_2XO_4$ ($X=P, As$)

Raumgruppe	Schichtgruppe	Topologie	ohne	Stab
$P 2_1/n$	$P(bx(a-c)) 2_1/n$	Ziegel	2<->2	1
				3
				4
	$P(bx(a-c)) 2_1/n$	Ziegel	4<->4	1
				5
				6



Schema 17: eindimensional periodische Netzfragmente der Hochtemperaturphasen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$)

In der Hochtemperaturphase sind die Quotientengraphen 3 und 4 zueinander isomorph genauso wie die Quotientengraphen 5 und 6, nicht zu verwechseln mit den Stäben mit den Nummern 3; 4 und 5; 6. Denn in der Richtung des Stabes 3 und 4 sind jeweils beide Quotientengraphen (3 und 4) vorhanden, genauso gilt dies für die Richtung der Stäbe 5 und 6 und die Quotientengraphen 5 und 6.

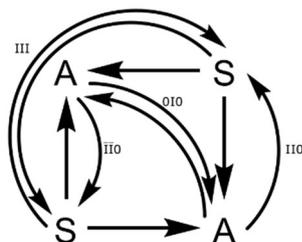


Quotientengraph 14: eindimensional periodische Netzfragmente der Hochtemperaturphasen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$); Doppelpfeile signalisieren strukturellen Isomorphismus

Tabelle 25: eindimensional periodische Netzfragmente der Hochtemperaturphasen

Stab	Stabgruppe	Topologie	Verknüpfung
1	$p_b I 2_1 I$	z	$3 \rightarrow 1; 3 \rightarrow 1; \dots$
2	$p_a \bar{I}$	z	$2 \rightarrow 2; 4 \rightarrow 4; 2 \rightarrow 2; \dots$
3	$p_{((a+b)-c)} \bar{I}$	z	$4 \rightarrow 4; 3 \rightarrow 1; 4 \rightarrow 4; \dots$
4	$p_{(a-(b+c))} \bar{I}$	z	$4 \rightarrow 4; 3 \rightarrow 1; 4 \rightarrow 4; \dots$
5	$p_{(a+b+c)} \bar{I}$	z	$2 \rightarrow 2; 3 \rightarrow 1; 2 \rightarrow 2; \dots$
6	$p_{(b-(a+c))} \bar{I}$	z	$2 \rightarrow 2; 3 \rightarrow 1; 2 \rightarrow 2; \dots$

- Saure Trimethylammoniumphosphate und -arsenate



Quotientengraph 15: dreidimensionales periodisches Netzes von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_3\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$)

Tabelle 26: Verbindungen, welche die dreidimensional periodische Topologie von Quotientengraph 15 aufweisen

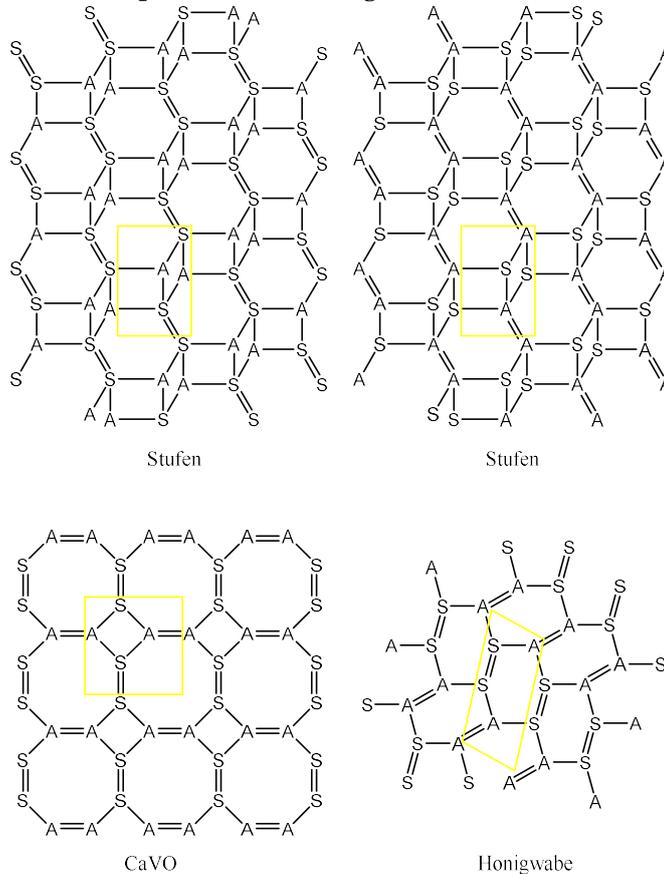
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	$P\bar{1}$	100	4	2,5	3D-Netzwerk
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$	$P\bar{1}$	100	2	2,5	3D-Netzwerk

Auf Grund der hier bereits sehr niedrigen triklinen Symmetrie, kann das 3D-Netzwerk auf fünf Arten in ebene Graphen zerlegt werden, diese können wiederum auf 17 Arten in acht Stäbe zerlegt werden (Tabelle 27).

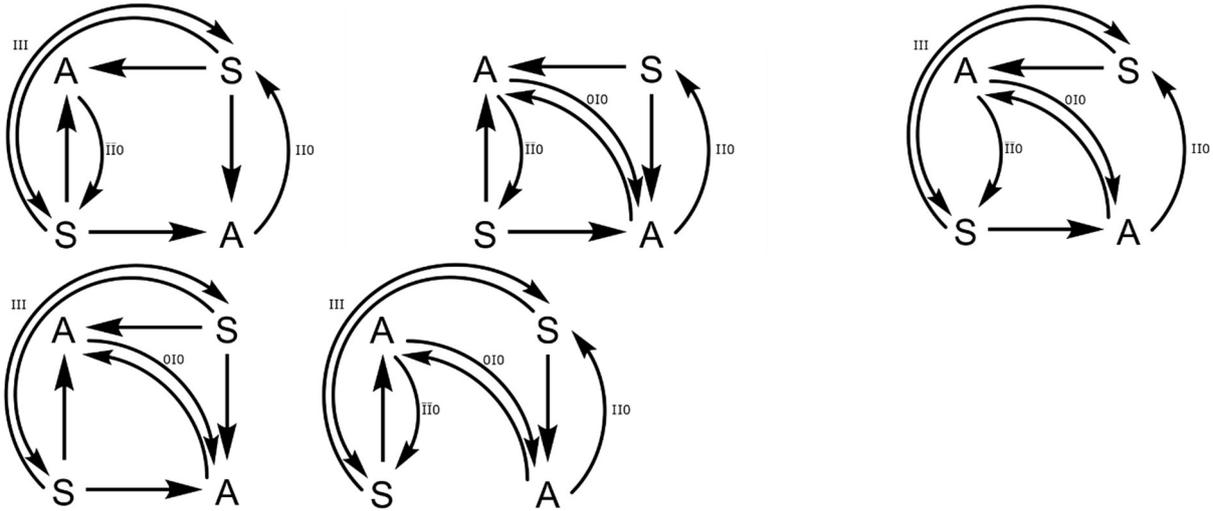
Werden die Anionen und ihre dazugehörigen Kristallsäuren gemeinsam betrachtet haben sie aufgrund einem $\frac{[H]}{[Z]}$ von 2,5 eine Konnektivität von 5 Wasserstoffbrückenbindungen.

Die in den Netzfragmenten mit zweidimensionaler Periodizität vorkommenden Stufen sind keine archimedischen Netze, weil nicht alle Knoten über dieselbe Anzahl von Kanten verbunden sind. Ihre Darstellung erinnert an die Basaltsäulen in gewissen Bereichen des Giant's Causeway in Irland.

Verzichtet man auf die Unterscheidung von Anion und Kristallsäure bilden die zwei letzten Netze in Schema 18 das archimedische Netz CaVO und das schon öfters erwähnte platonische Honigwabennetz (Farnell et al., 2018).



Schema 18: Verknüpfungen der Stufen, CaVO und Honigwabe verknüpften Anionen und Kristallsäuren in den Netzfragmenten mit zweidimensionaler Periodizität

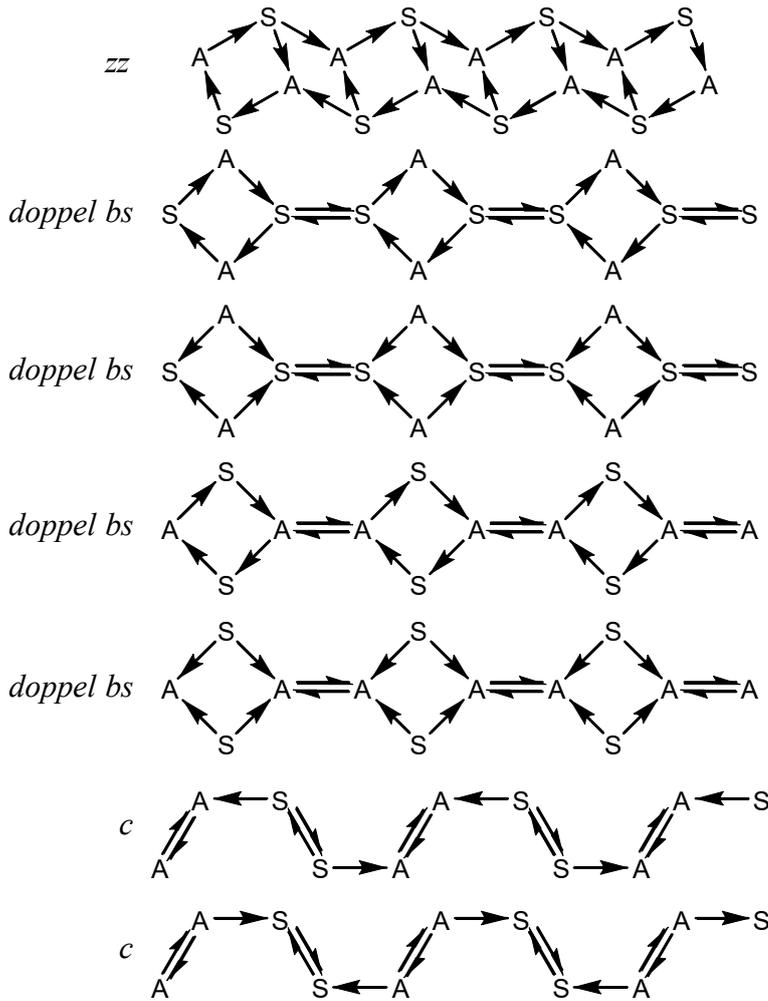


Quotientengraph 16: Netzfragmente mit zweidimensionaler Periodizität der Topologie Stufen, CaVO und Honigwabe von $(Me_3NH)H_2XO_4 \cdot H_3XO_4$ ($X=P, As$)

$(Me_3NH)H_2XO_4 \cdot H_3XO_4$ ($X=P, As$) kann in fünf verschiedene Ebenen zerlegt werden. Welche wiederum in acht verschiedene Stäbe zerlegt werden können.

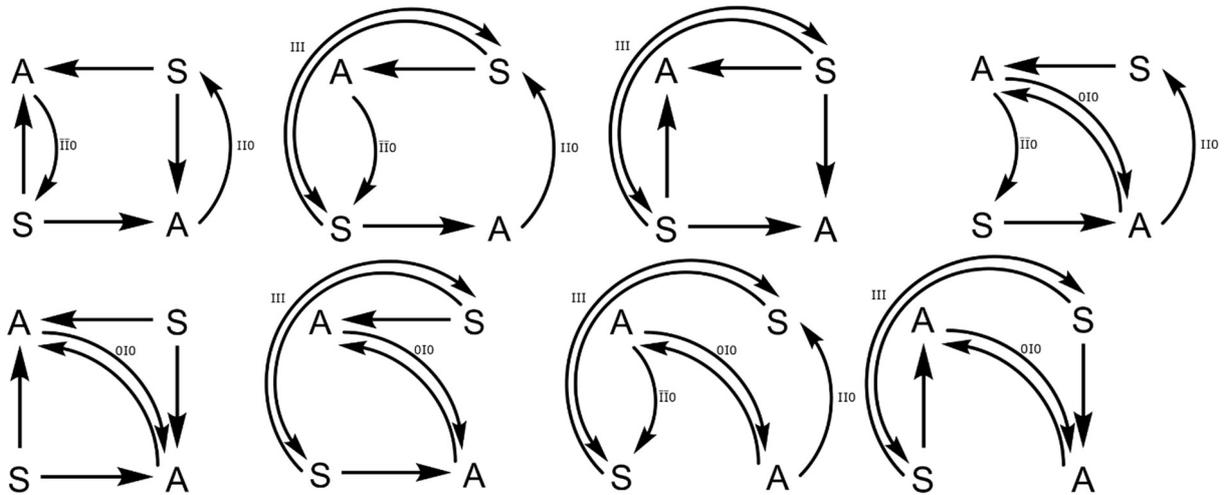
Tabelle 27: zweidimensional periodische Netzfragmente von $(Me_3NH)H_2XO_4 \cdot H_3XO_4$ ($X=P, As$)

Raumgruppe	Schichtgruppe	Topologie	ohne	Stab
$P \bar{I}$	$P_{((a+b)xc)} \bar{I}$	Stufen	2A=>1A	1
				2
				3
	$P_{(axb)} \bar{I}$	Stufen	2S=>1S	1
				4
				5
	$P_{(axc)} \bar{I}$	Weinregal	4S->4A	2
				4
				6
				7
	$P_{((a+c)xb)} \bar{I}$	Weinregal	3A->1S	3
				5
				6
				8
	$P_{((a-c)x(b+c))} \bar{I}$	Hexagonal	3S->1A	1
7				
8				



Schema 19: eindimensional periodische Netzfragmente der Topologie *zz*, *doppel bs* und *doppel c* von $(Me_3NH)H_2XO_4 \cdot H_3XO_4$ ($X=P, As$)

Zu bemerken ist das diese zweidimensional periodischen Netzfragmente sich ausschließlich aus eindimensional periodischen Netzfragmenten mit einer Periodizität von vier zerlegen lassen.

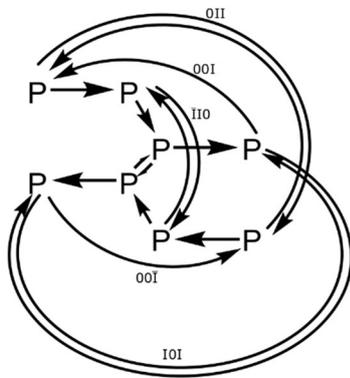


Quotientengraph 17: Netzfragmente mit eindimensionaler Periodizität der Topologie *zz*, *doppel bs* und *doppel c* von $(Me_3NH)H_2XO_4 \cdot H_3XO_4$ ($X=P, As$)

Tabelle 28: eindimensional periodische Netzfragmente von $(Me_3NH)H_2XO_4 \cdot H_3XO_4$ ($X=P, As$)

Stab	Stabgruppe	Topologie	Verknüpfung
1	$p_{(a+b)} \bar{I}$	zz	$2^*(3A \rightarrow 1S; 4S \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 1S; \dots)$ über $3S \rightarrow 1A$ quervernetzt
2	$p_c \bar{I}$	doppel bs	$2S \rightarrow 1S; 3A \rightarrow 1S$ und $3S \rightarrow 1A; 3S \rightarrow 1A$ und $3A \rightarrow 1S; 2S \rightarrow 1S; \dots$
3	$p_{(a+b+c)} \bar{I}$	doppel bs	$2S \rightarrow 1S; 3S \rightarrow 1A$ und $4S \rightarrow 4A; 4S \rightarrow 4A$ und $3S \rightarrow 1A; 2S \rightarrow 1S; \dots$
4	$p_a \bar{I}$	doppel bs	$2A \rightarrow 1A; 3A \rightarrow 1S$ und $3S \rightarrow 1A; 3S \rightarrow 1A$ und $3A \rightarrow 1S; 2A \rightarrow 1A; \dots$
5	$p_b \bar{I}$	doppel bs	$2A \rightarrow 1A; 3S \rightarrow 1A$ und $4S \rightarrow 4A; 4S \rightarrow 4A$ und $3S \rightarrow 1A; 2A \rightarrow 1A; \dots$
6	$p_{(a+c)} \bar{I}$	doppel c	$2A \rightarrow 1A; 3S \rightarrow 1A; 2S \rightarrow 1S; 3S \rightarrow 1A; 2A \rightarrow 1A; \dots$
7	$p_{(a-c)} \bar{I}$	doppel c	$2A \rightarrow 1A; 3A \rightarrow 1S; 2S \rightarrow 1S; 3A \rightarrow 1S; 2A \rightarrow 1A; \dots$
8	$p_{(a+2b+c)} \bar{I}$	doppel c	$2A \rightarrow 1A; 4S \rightarrow 4A; 2S \rightarrow 1S; 4S \rightarrow 4A; 2A \rightarrow 1A; \dots$

- Guanidinium Salze



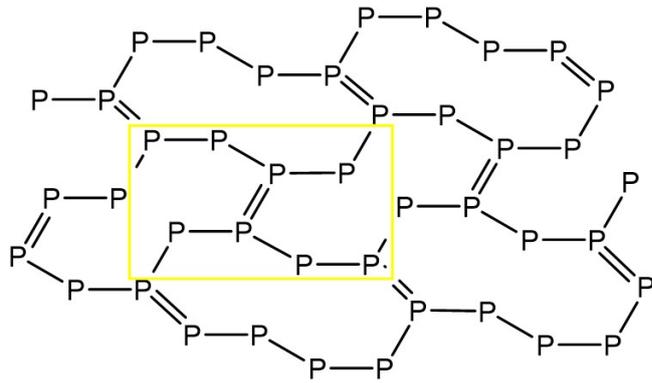
Quotientengraph 18: dreidimensional periodisches Netz von GuH_2PO_4

Anhand des komplexen Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus acht Einheiten besteht. Dies war die einzige Struktur in der Versuchsreihe, welche eine solch große Anzahl an nicht translatorisch äquivalenten Einheiten hatte.

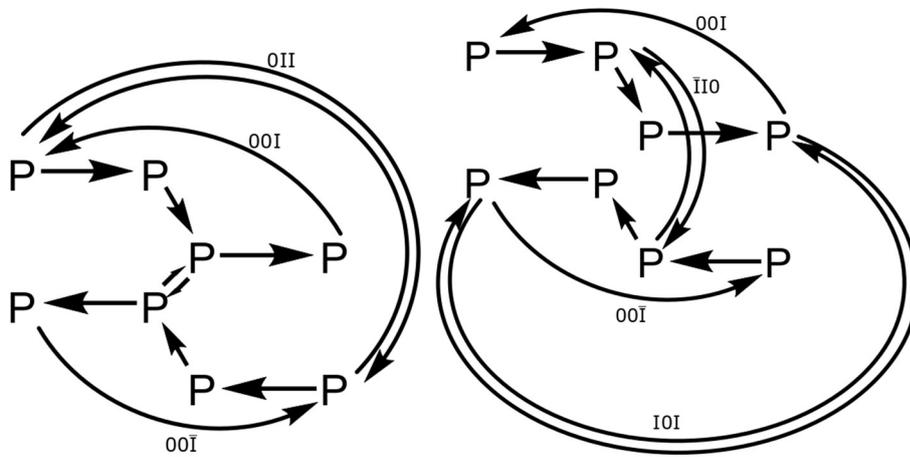
Tabelle 29: Verbindung, welche die dreidimensional periodische Topologie von Quotientengraph 18 aufweist

Formel	Raumgruppe	T [K]	z	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
GuH_2PO_4	$P 2_1/c$	100	8	2	3D-Netzwerk

Das nicht-archimedische Netz in Schema 20 wird hier Doppelhonigwabennetz genannt. Man kann es aus dem Honigwabennetz erzeugen indem man Kanten entfernt, sodass Schleifen aus zehn Knoten entstehen, welche sich in zwei unterschiedlichen Orientierungen abwechselnd anordnen.



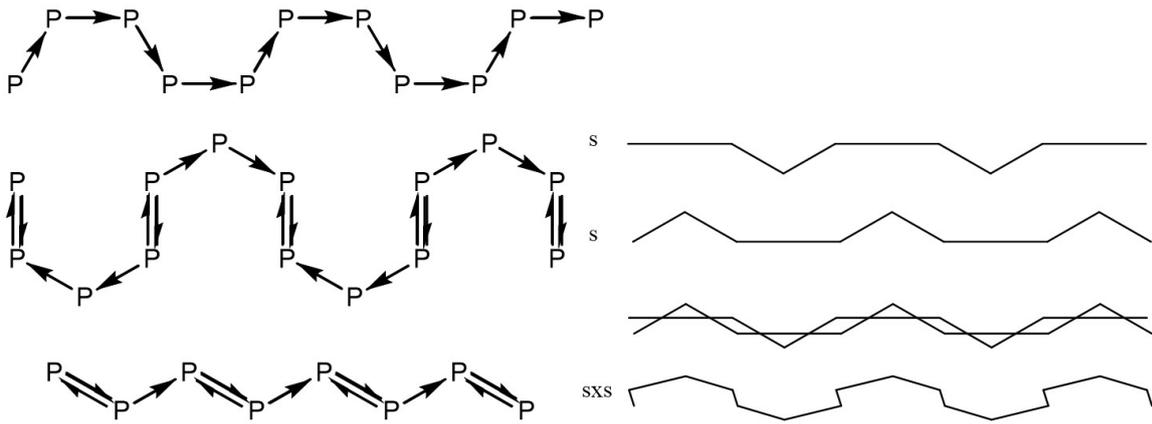
Schema 20: Verknüpfungen der Doppelhonigwaben verknüpften Phosphate in den Netzfragmenten mit zweidimensionaler Periodizität



Quotientengraph 19: Netzfragmente mit zweidimensionaler Periodizität der Topologie Doppelhonigwaben von GuH_2PO_4

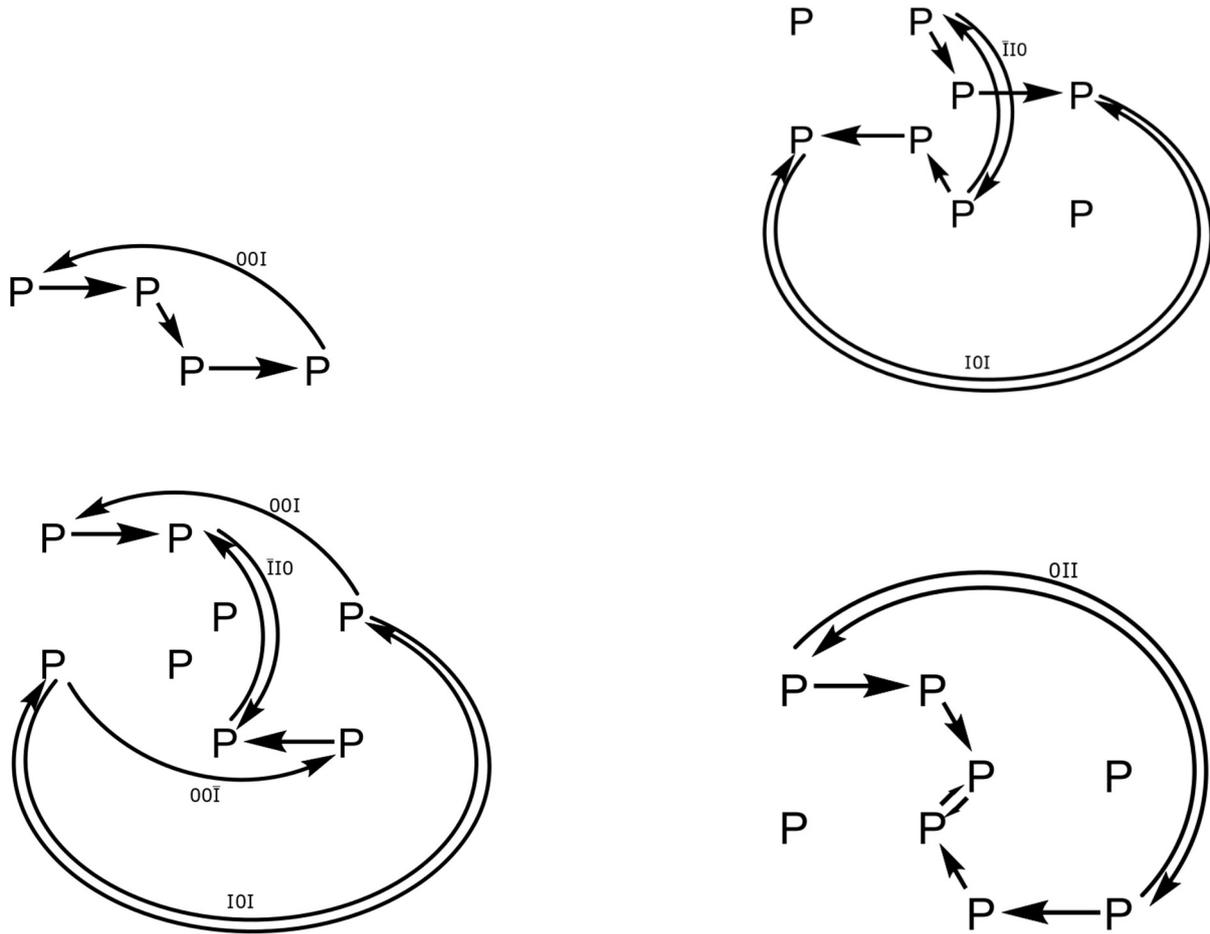
Tabelle 30: zweidimensional periodische Netzfragmente von GuH_2PO_4

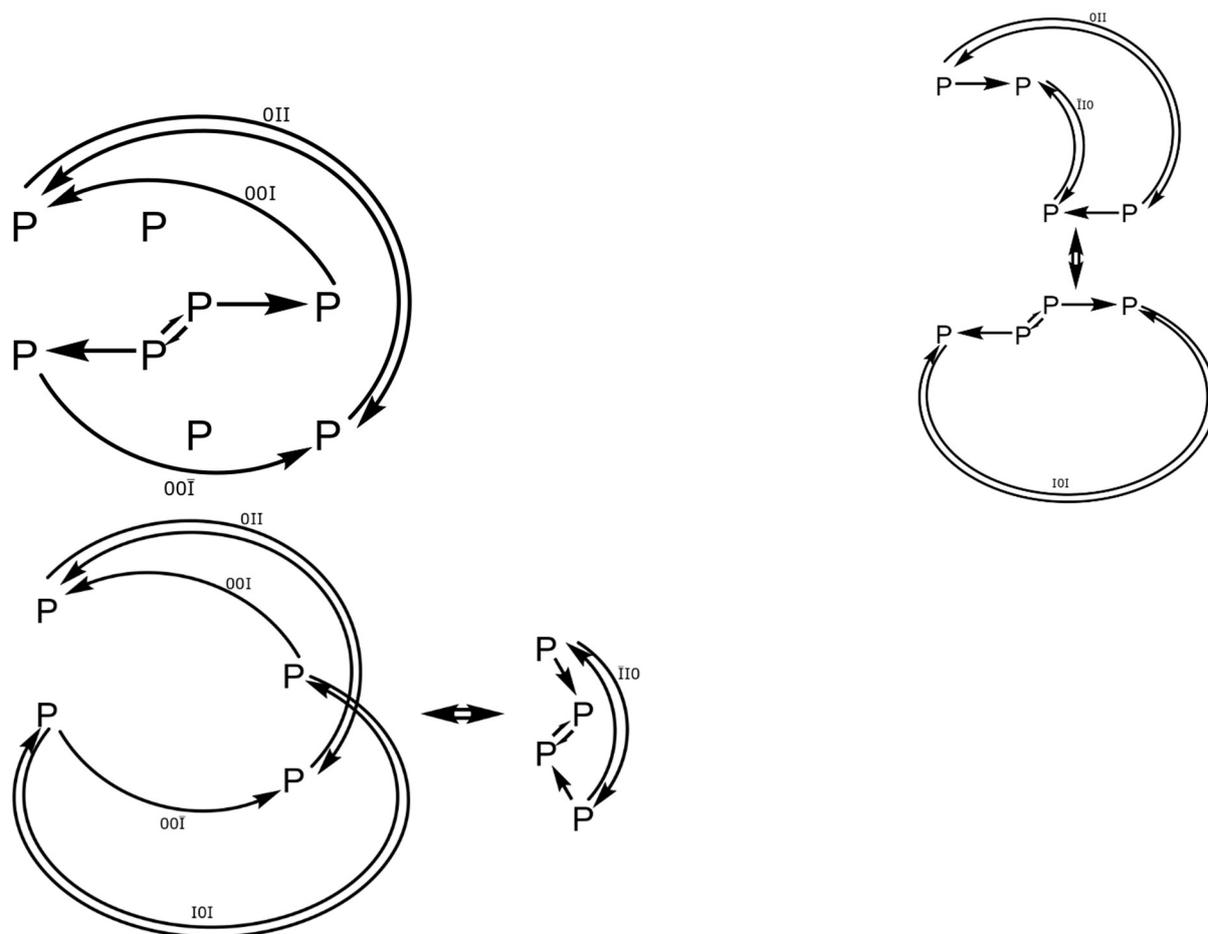
Raumgruppe	Schichtgruppe	Topologie	ohne	Stab
$P 2_1/c$	$p(bxc) I 2_1/c I$	Doppelwaben	$2A \Rightarrow 1A$	1
				2
				3
$P 2_1/c$	$p(bxc) I 2_1/c I$	Doppelwaben	$2B \Rightarrow 1B$	1
				4
				5



Schema 21: eindimensional periodische Netzfragmente der Topologie *c*, doppel *sxs* und doppel *z* von GuH_2PO_4

Keiner der Stäbe enthält alle Phosphate der Elementarzelle. Das zweidimensionale Netzfragment ist somit das niedrig-dimensionalste Netzwerk, welches alle Phosphate enthält.





Quotientengraph 20: Netzfragmente mit eindimensionaler Periodizität der Topologie c , doppel sxs und doppel z von GuH_2PO_4

Die Ebenen können in 5 unterschiedliche Stäbe zerlegt werden (Quotientengraph 20 1-5) Die Stäbe 6 und 7 sind dabei aus der Zerlegung des dreidimensional periodischen Netzes direkt entstanden; sie sind an keinem Aufbau der zweidimensional periodischen Netzfragmente beteiligt.

Tabelle 31: eindimensional periodische Netzfragmente von GuH_2PO_4

Stab	Stabgruppe	Topologie	Verknüpfung
1	$p_c I c I$	c	$3A \rightarrow 4B; 3B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 4B; \dots$
2	$p_{(b+c)} \bar{I}$	doppel sxs	$2A \Rightarrow 1A; 3A \rightarrow 4B; 3B \rightarrow 4A; 2A \Rightarrow 1A; 3B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 4B; 2A \Rightarrow 1A; \dots$
3	$p_{(b-c)} \bar{I}$	doppel sxs	$2A \Rightarrow 1A; 3A \rightarrow 4B; 3B \rightarrow 4A; 2A \Rightarrow 1A; 3B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 4B; 2A \Rightarrow 1A; \dots$
4	$p_{(b+c)} \bar{I}$	doppel sxs	$2B \Rightarrow 1A; 3A \rightarrow 4B; 3B \rightarrow 4A; 2B \Rightarrow 1A; 3B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 4B; 2B \Rightarrow 1A; \dots$
5	$p_{(b-c)} \bar{I}$	doppel sxs	$2B \Rightarrow 1A; 3A \rightarrow 4B; 3B \rightarrow 4A; 2B \Rightarrow 1A; 3B \rightarrow 4A; 3A \rightarrow 4B; 2B \Rightarrow 1A; \dots$
6	$p_{(a+c)} \bar{I}$	doppel z	$2A \Rightarrow 1A; 3B \rightarrow 4A; 2B \Rightarrow 1B; 3B \rightarrow 4A; 2A \Rightarrow 1A; \dots$
7	$p_{(a-b)} \bar{I}$	doppel z	$2A \Rightarrow 1A; 3A \rightarrow 4B; 2B \Rightarrow 1B; 3A \rightarrow 4B; 2A \Rightarrow 1A; \dots$

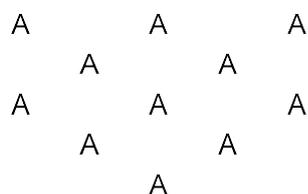
3.2.2 Oktaedrische Anionen

Nach den Topologien der tetraedrischen Anionen werden nun die oktaedrischen behandelt. Da es Probleme bei der Zuordnung von Hydroxid bzw. Fluorid bei einigen Strukturen gab sind die vorgestellten Topologien teilweise spekulativ. Jedoch sind die oktaedrischen Verknüpfungen der Wasserstoffbrückennetzwerke in der Regel einfacher als die der tetraedrischen.

In Folge von komplexeren Strukturen wurde auch in diesem Kapitel eine neuartige Netztopologie aufgrund ihres zugrundeliegenden Graphens benannt.

3.2.2.1 Nulldimensional periodische Anionensysteme

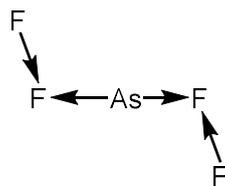
- Isoliert



Schema 22: Anordnung isolierter Objekte

Betrachtet man nur die HAsF_5OH -Oktaeder ergibt sich für die $\text{Gu}_8[\text{HAsF}_5\text{O}]_5[\text{F}]_3 \cdot 2\text{HF}$ Struktur keine Verknüpfung der Oktaeder. Die Topologie wird also formal, wie schon bei den Perchloraten, durch eine Vereinigung von K_1 Graphen beschrieben.

Die isolierte Topologie ist ein Teil der $\text{Gu}_8[\text{HAsF}_5\text{O}]_5[\text{F}]_3 \cdot 2\text{HF}$ Struktur. Falls man jedoch wieder HF als Kristallsäure und die Fluoridanionen in das Wasserstoffbrückennetzwerk miteinbezieht, wie schon in Kapitel 3.1.1.2, erhält man den in Schema 23 abgebildeten Graphen, welcher dennoch nicht periodisch ist.

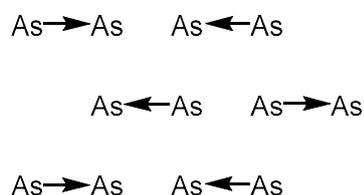


Schema 23: Verknüpfungen isolierter Objekte mit Fluoridanionen und HF

Tabelle 32: Verbindungen mit isolierter Topologie

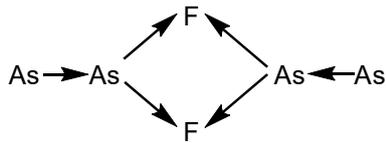
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Punktgruppe	Topologie
$\text{Gu}_8[\text{HAsF}_5\text{O}]_5[\text{F}]_3 \cdot 2\text{HF}$	$P 2_1/n$	100	2	\bar{I}	Isoliert
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PF}_4$	$P 2_1/c$	100	4	\bar{I}	Isoliert

- Paare



Schema 24: Verknüpfungen der Paare gleicher Objekte

Die Paartopologie ist ebenfalls in der Struktur von $\text{Gu}_8[\text{HAsF}_5\text{O}]_5[\text{F}]_3 \cdot 2\text{HF}$ ausgebildet. Würde man jedoch wieder die Fluoridanionen in das Wasserstoffbrückennetzwerk miteinbeziehen, wie schon in Kapitel 3.1.1.2, erhält man endliche Graphen wie in Schema 25 abgebildet.



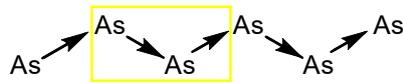
Schema 25: Verknüpfungen der Paare mit Fluoridanionen und HF

Tabelle 33: Verbindungen mit Paar Topologie

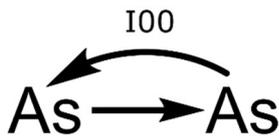
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Stabgruppe	Topologie
$\text{Gu}_8[\text{HAsF}_5\text{O}]_5[\text{F}]_3 \cdot 2\text{HF}$	$P 2_1/n$	100	2	keine Stäbe	Paare

3.2.2.2 Eindimensional periodische Anionensysteme

- z



Schema 26: Verknüpfungen der z verknüpften Anionen



Quotientengraph 21: z Topologie

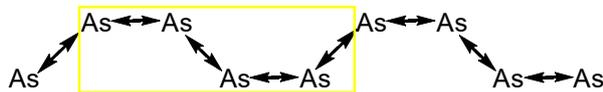
Die Verknüpfung der oktaedrischen Anionen in $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HAsF}_5\text{O}$ kann wie schon bei den Anionen in Kapitel 3.1.1.2 ebenfalls als z-Netz angesehen werden. Diese Strukturen besitzen somit die gleiche Wasserstoffbrückentopologie.

Tabelle 34: Verbindungen mit z Topologie

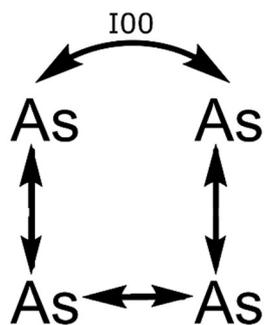
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Stabgruppe	Topologie
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{HAsF}_5\text{O}$	$P 2_1/n$	100	4	$p I 2_1 I$	z

- c

Wie auch schon bei den tetraedrischen Anionen besteht die c-Topologie aus einer Periode von vier Arsenationen.



Schema 27: Verknüpfungen der c verknüpften Anionen



Quotientengraph 22: *c* Topologie

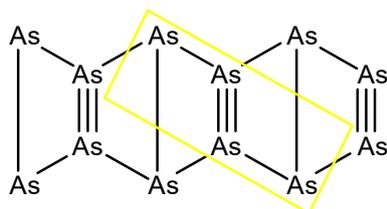
Das in dieser Arbeit nur bei den tetraedrischen Anionen bei höherdimensional verknüpften Netzen vorkommende Netzfragment, kommt bei den Fluoroarsenaten auch als eindimensional periodisches Netz vor.

Tabelle 35: Verbindungen mit *c* Topologie

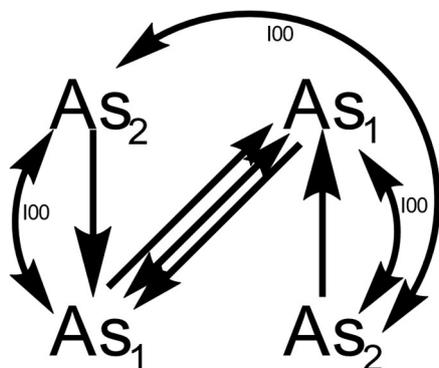
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Stabgruppe	Topologie
$(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$	$P\bar{1}$	100	4	$p\bar{1}$	<i>c</i>
$(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$	$P\bar{1}$	100	4	$p\bar{1}$	<i>c</i>

- *z1-3z*

Der Name dieser Topologie von $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{AsF}_4\text{O}_2$ setzt sich zusammen aus zwei gegenläufigen *z* Topologien, welche abwechselnd mittels einer oder drei Wasserstoffbrückenbindungen quervernetzt sind. Der zugrundeliegende einfache Graph entspricht der *zz*-Topologie



Schema 28: Verknüpfungen der *z1-3z* verknüpften Anionen



Quotientengraph 23: von *z1-3z*

Tabelle 36: Verbindung mit z1-3z Topologie

Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	Stabgruppe	Topologie
(MeNH ₃)AsF ₄ (OH) ₂	$P\bar{I}$	100	4	$p\bar{I}$	z1-3z

3.3 Stabsymmetrie

In diesem Kapitel wird nun nach der topologischen Kategorisierung von Kapitel 3.1 auf die Symmetrie der Anionennetzwerke im Detail eingegangen. Es wird der Einfachheit halber nur die Stabsymmetrie analysiert.

Eindimensionale periodische Objekte im dreidimensionalen Raum besitzen Stabgruppensymmetrie. Es gibt wie in der Einleitung bereits erwähnt 80 Typen von Stabgruppen. Die Notation erfolgt gemäß Literatur (B. Kopský V., 2010).

Die unterschiedlichen Stabsymmetrien derselben Topologien lassen sich von einem gemeinsamen Aristotyp maximaler Symmetrie ableiten (White & ZhiLi, 2003). Wohlgermerkt wären dabei aber auch die Wasserstoffe an den Sauerstoffen und in den Wasserstoffbrückenbindungen fehlgeordnet. In keiner der untersuchten Strukturen ist die volle Symmetrie ihres jeweiligen Aristotyps realisiert.

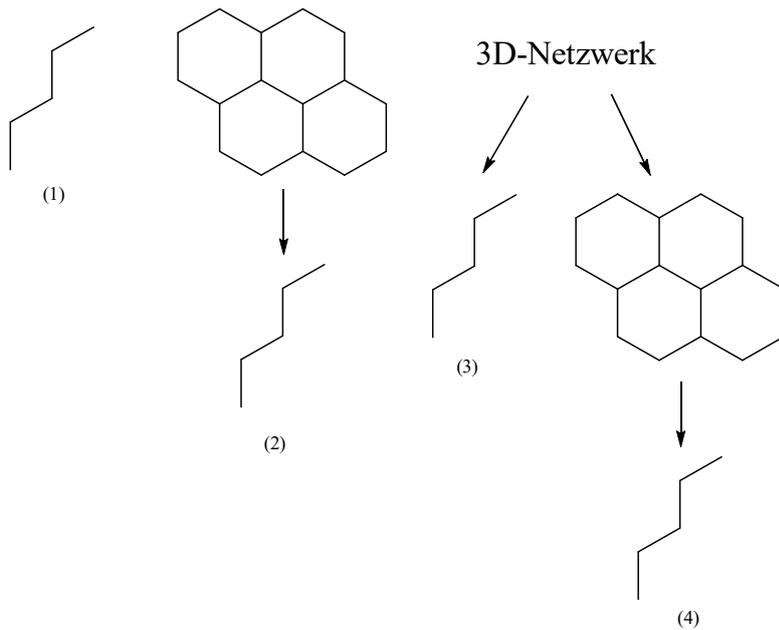
Die Stäbe haben dabei ihren Ursprung aus (Schema 29):

1. tatsächlichen Stäben...(1)
2. Stäben aus Zerlegung von tatsächlichen Ebenen...(2)
3. Stäben aus Zerlegung von dreidimensionalen Netzwerken...(3)
4. Stäben aus Zerlegung von Ebenen aus Zerlegung von dreidimensionalen Netzwerken...(4)

Alle beschriebenen Stäbe der tetraedrischen Anionen können durch translationengleichen Symmetrieabstieg von einer idealisierten hochsymmetrischen Form beschrieben werden. Bei den Stäben der oktaedrischen Anionen kommt es zusätzlich zu Überstrukturen und somit zu dem Verlust von Translationssymmetrie.

Tetraeder werden im Folgenden Kapitel als Dreiecke dargestellt. Gleichschenkelige (aber nicht gleichseitige) Dreiecke bedeuten, dass auf die Seite des Tetraeders nicht lotrecht geblickt wird. Dunklere Farben bedeuten eine Translation normal auf die Zeichenebene. Die Farbe Gelb signalisiert, dass ein Tetraeder an der Zeichenebene gespiegelt wurde (Hinterseite). Es gibt zu jedem Aristotyp (höchstsymmetrische Struktur einer Familie; idealisierte Struktur) (White & ZhiLi, 2003) zwei Abbildungen, welche die Symmetrie entlang der Stabachse und normal darauf zeigen. Die verwendeten Symbole der Symmetrieelemente werden gemäß (Hahn, 2016) angewendet.

Phasen, die einen temperaturabhängigen Dimorphismus besitzen, werden mit blassblau (Tiefemperatur, TT) und blassrot (Hochtemperatur, HT) gekennzeichnet.



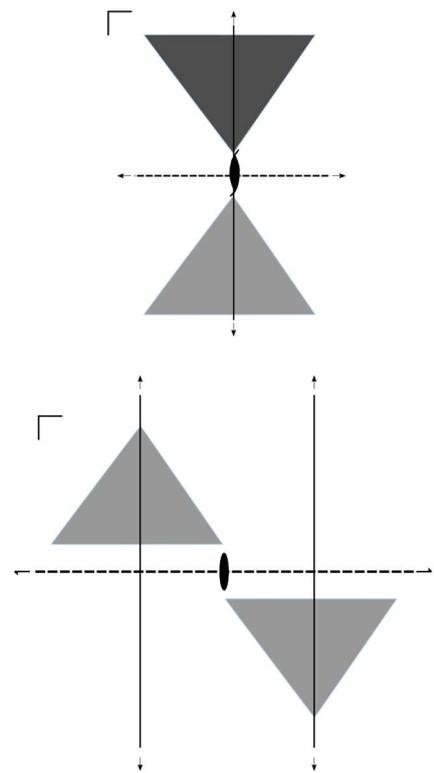
Schema 29: Schematische Darstellung der Ursprünge der Stabsymmetrien

3.3.1 z-Topologie

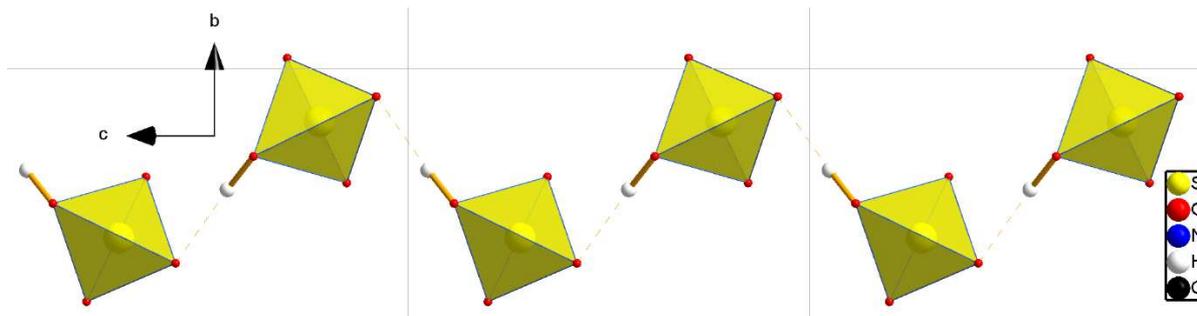
Die Symmetrie der Stäbe tetraedrischer Anionen mit z-Topologie kann maximal die Stabgruppe $p\ mcm$ oder in langer Form $p\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{c}\ \frac{2_1}{m}$ einnehmen. In diesem Aristotyp sind die Wasserstoffatome fehlgeordnet und die tetraedrischen Ionen liegen auf einer $m2m$ Lage (siehe Aristotyp 2). Deshalb könnte z.B. ein HPO_3F^- Ion mit der Punktgruppe von m im Aristotypen nur fehlgeordnet vorliegen.

In Diagramm 5 sind die Punktgruppen aller möglichen Hettotypen dargestellt. Tatsächlich wurden Hettotypen von Index vier und acht bezogen auf die Symmetrie dieses Aristotypen nachgewiesen. Die Punktgruppen dieser Hettotypen sind in Diagramm 5 gelb hinterlegt.

Die Stabgruppen von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ und der Tieftemperaturphasen von $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{XO}_4$ ($\text{X}=\text{P,As}$) stehen dabei in einer minimalen Ober-/maximalen Untergruppenbeziehung (von $p\ Icl$, $p\ \bar{I}$, $p\ II2_1$ und $p\ II2$ zu $p\ I$).



Aristotyp 1: der z-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen



Stabstruktur 1: $(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$; Beispiel für eine z-Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

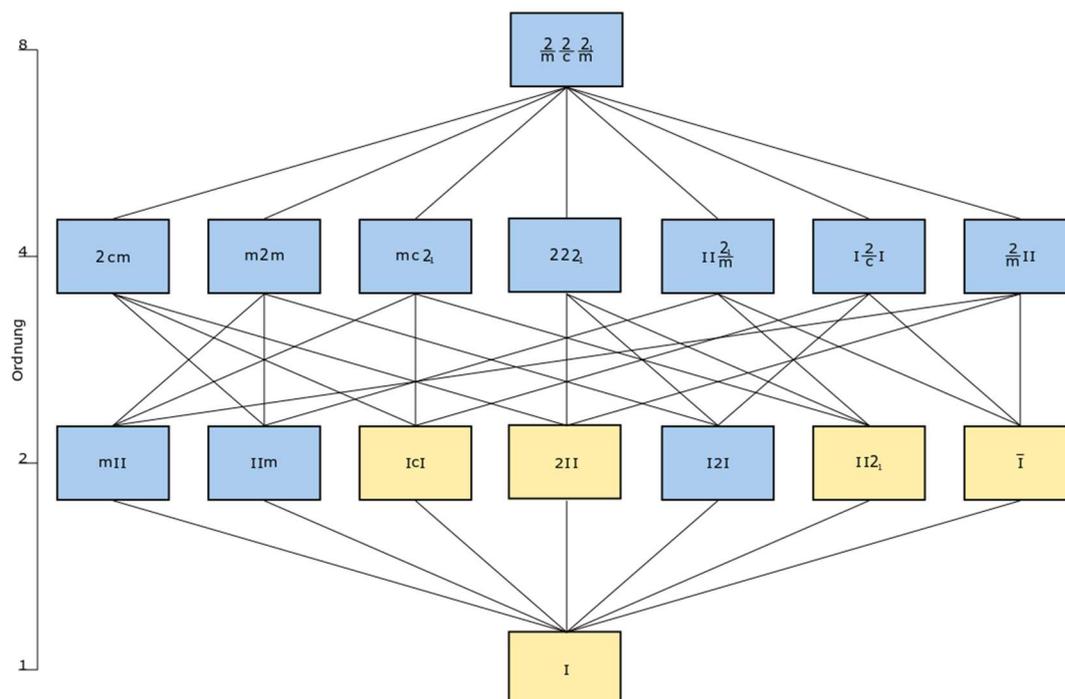
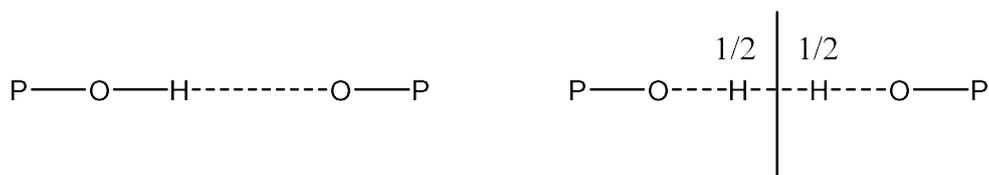


Diagramm 5: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit z-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretenden Punktgruppen sind gelb markiert

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$, sowie $\text{Gu}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Gu}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind zueinander isotyp.

An den Farben in Tabelle 37 ist am ersten Blick der temperaturbedingte Phasenübergang bei $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ (von $P bcn$ auf $P 2_1/n$), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ (von $P 2_1/n$ auf $P n$) und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ (von $P 2_1/n$ auf $P n$) zu erkennen. Bei den Hochtemperaturphasen sind die Wasserstoffatome ebenso wie im Aristotypen fehlgeordnet, allerdings in $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ um eine zweifache Drehachse und in $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ um das Inversionszentrum. Beim Abkühlen ordnen die Wasserstoffbrücken aus, was zu einem Symmetrieabstieg von Index zwei führt hervorgerufen durch den Verlust der Drehachse, bzw. des Inversionszentrums (Schema 30). Dies hat Auswirkung auf die Stabgruppe und damit auf die Raumgruppe.



Schema 30: ausgeordneter (links) und fehlgeordneter (rechts) Zustand der Wasserstoffe

Weiters konnte auch ein Symmetrieabstieg bei den Trimethylaminen erzielt werden. Indem man das Anion gegen eine Hydrogensulfatgruppe tauscht, reduziert sich die Symmetrie der Stabgruppe um einen Index von zwei.

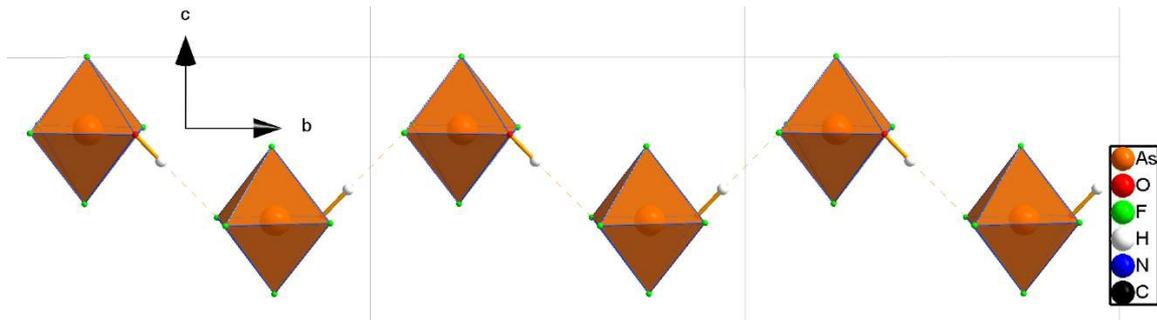
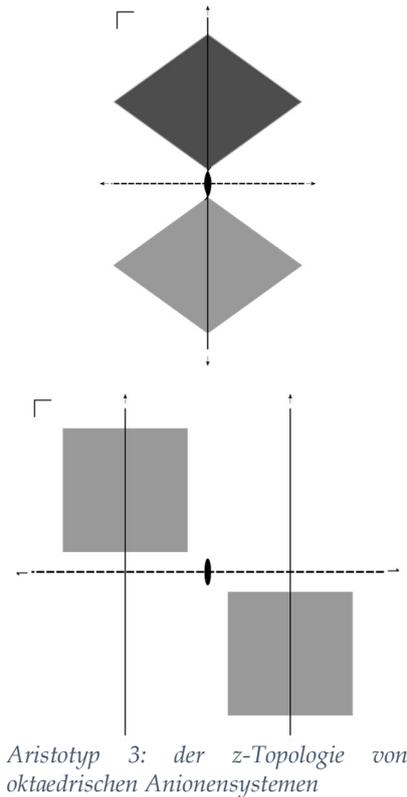
Durch die in Kapitel 3.2.1.3 diskutierte Zerlegung von Schichten in Stäbe können Symmetriebeziehungen zwischen 2D- und 1D-Topologien hergestellt werden.

Tabelle 37: Auflistung der Stäbe aus tetraedrischen Anionensystemen mit z-Topologie mit blasblauer Tieftemperaturphase und blasser Hochtemperaturphase

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
(MeNH ₃)HSO ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> <i>lcl</i>	<i>z</i>	(1)
(MeNH ₃)HPFO ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>p</i> \bar{I}	<i>z</i>	(1)
(Me ₃ NH)HSO ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(1)
(Me ₂ NH ₂)HPFO ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> <i>lcl</i>	<i>z</i>	(1)
Gu ₂ HPO ₄ *H ₂ O	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> <i>lcl</i>	<i>z</i>	(1)
Gu ₂ HAsO ₄ *H ₂ O	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> <i>lcl</i>	<i>z</i>	(1)
GuHSO ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>p</i> <i>ll</i> 2 ₁	<i>z</i>	(1)
GuH ₂ AsO ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> <i>lcl</i>	<i>z</i>	(2)
(MeNH ₃)H ₂ PO ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
	<i>P</i> <i>bcn</i>	<i>p</i> <i>lcl</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>ll</i> 2	<i>z</i>	(2)
(Me ₂ NH ₂)H ₂ XO ₄ (X=P, As)	<i>P</i> <i>n</i>	<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> <i>l</i>	<i>z</i>	(2)
	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>p</i> <i>ll</i> 2 ₁	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> \bar{I}	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> \bar{I}	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> \bar{I}	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> \bar{I}	<i>z</i>	(2)
		<i>p</i> \bar{I}	<i>z</i>	(2)

Im Falle der oktaedrischen Anionen hat der Aristotyp der z-Topologie denselben Stabgruppentyp $p mcm$. Die möglichen Punktgruppen der Hettotypen sind daher ebenfalls in Diagramm 5 gegeben.

In dieser Arbeit wurde die z-Topologie bei oktaedrischen Anionensystemen nur im Fall von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HAsF}_5\text{O}$ beobachtet. Hier nimmt der Stab die $p II2_1$ Symmetrie ein, wobei die Translationsymmetrie erhalten bleibt. Dies entspricht einem translationengleichen Symmetriestieg von Index vier.



Stabstruktur 2: $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$; Die einzige in dieser Arbeit beobachtete z-Topologie von Stäben aus oktaedrischen Anionen.

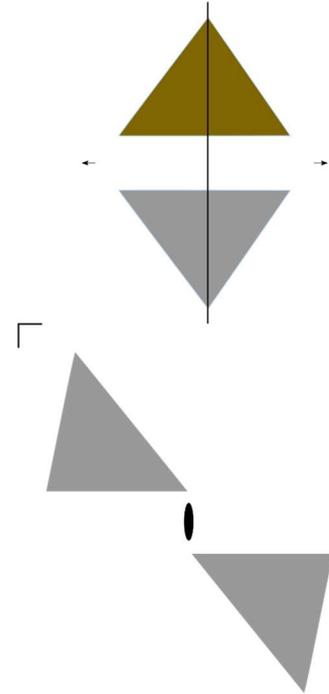
Tabelle 38: Auflistung der Stäbe aus oktaedrischen Anionensystemen mit z-Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$	$P 2_1/n$	$p II2_1$	z	(1)

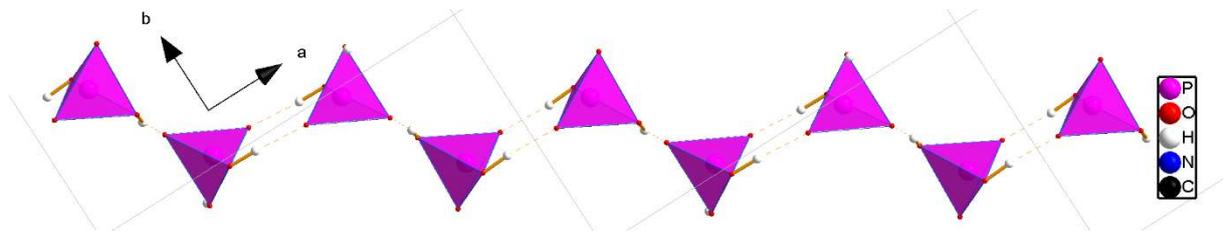
3.3.2 doppel z-Topologie

Der idealisierte Aristotyp der Stäbe aus tetraedrischen Anionen mit *doppel z*-Topologie hat die Stabgruppe $p \frac{2}{m} II$. Rein mathematisch betrachtet, ist dies eine Untergruppe der Stabgruppe des Aristotyps der *z*-Topologie. Trotz dieser vermeintlichen Gruppe/Untergruppe Beziehung sind diese Wasserstoffnetzwerke strukturell nicht verwandt.

Der einzig beobachtet Stab mit dieser Topologie (in GuH_2PO_4) wird durch translationengleichen Symmetrieabstieg vom Index zwei erhalten. Hierbei verlieren die H_2PO_4^- Einheiten ihre Spiegelsymmetrie. Benachbarte Einheiten bleiben allerdings durch Inversion verknüpft was einer Stabsymmetrie von $p \bar{I}$ entspricht.



Aristotyp 4: der doppel *z*-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen



Stabstruktur 3: GuH_2PO_4 ; Beispiel für eine doppel *z*-Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

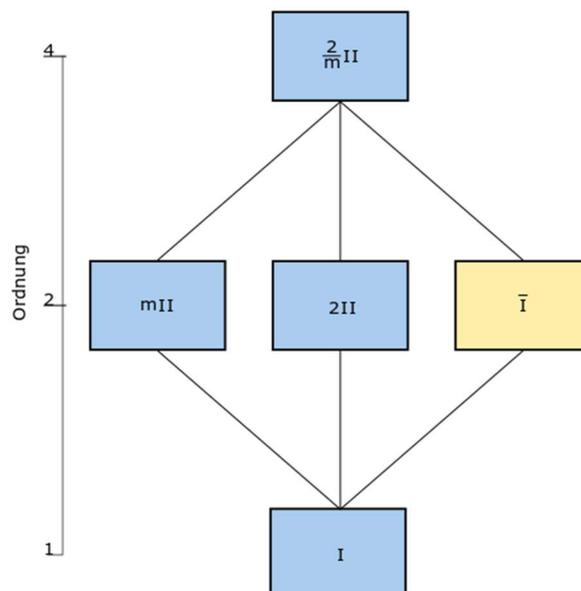


Diagramm 6: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit doppel *z*-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretende Punktgruppe ist gelb markiert

Tabelle 39: Auflistung der Stäbe aus tetraedrischen Anionensystemen mit doppel z-Topologie

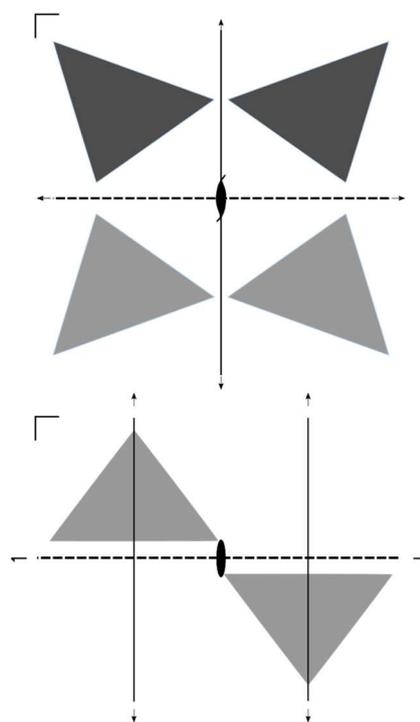
Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
GuH ₂ PO ₄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>p</i> $\bar{1}$	doppel z	(3)
		<i>p</i> $\bar{1}$	doppel z	(3)

3.3.3 zz-Topologie

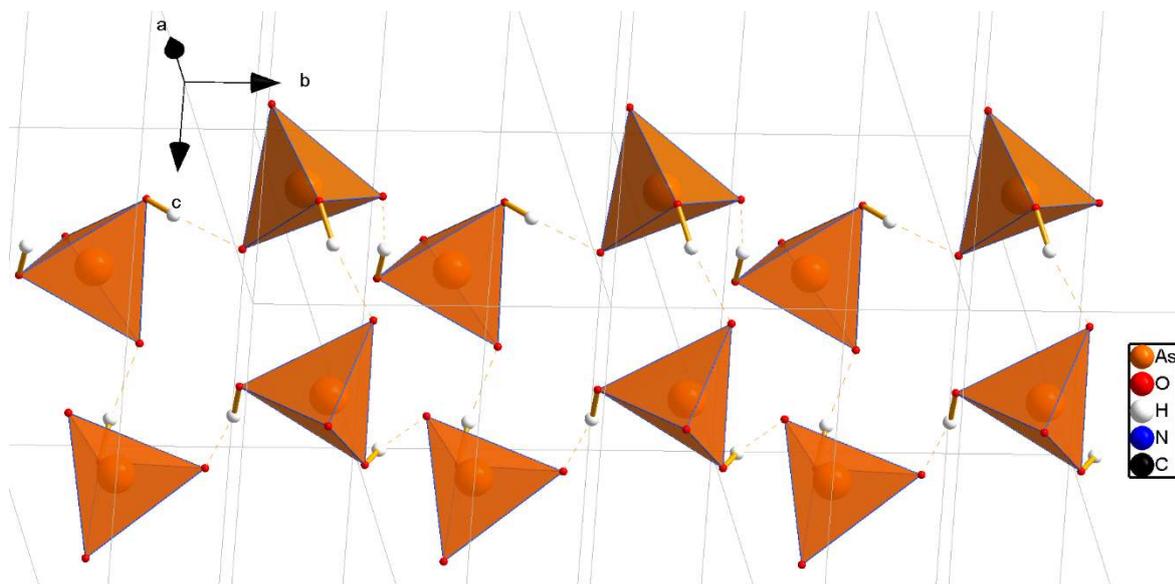
Der idealisierte Aristotyp der Stäbe aus tetraedrischen Anionen mit zz-Topologie hat die Stabgruppe $p \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2}{m}$.

Die Symmetrie der Stäbe mit zz-Topologie in der Versuchsreihe ist ausschließlich auf die in Gelb markierten Punktgruppen der Stäbe in Diagramm 7 beschränkt. Sie befinden sich nicht in einer Ober-/Untergruppenbeziehung, da sie ausgehend von dem Aristotyp unterschiedliche Symmetrieeoperationen verloren haben.

In beiden Fällen liegen die Anionen auf der allgemeinen Lage, allerdings sind sich benachbarte Anionen bei (Me₃NH)H₂PO₄*H₃PO₄ und (Me₃NH)H₂AsO₄*H₃AsO₄ durch Inversion, während sie bei (Me₃NH)H₂PO₄*H₃PO₄ und (Me₃NH)H₂PO₄*H₃AsO₄ durch eine 2₁Schraubung verknüpft sind.



Aristotyp 5: der zz-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen



Stabstruktur 4: (MeNH₃)₃(HAsO₄)(H₂AsO₄); Beispiel für eine zz-Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

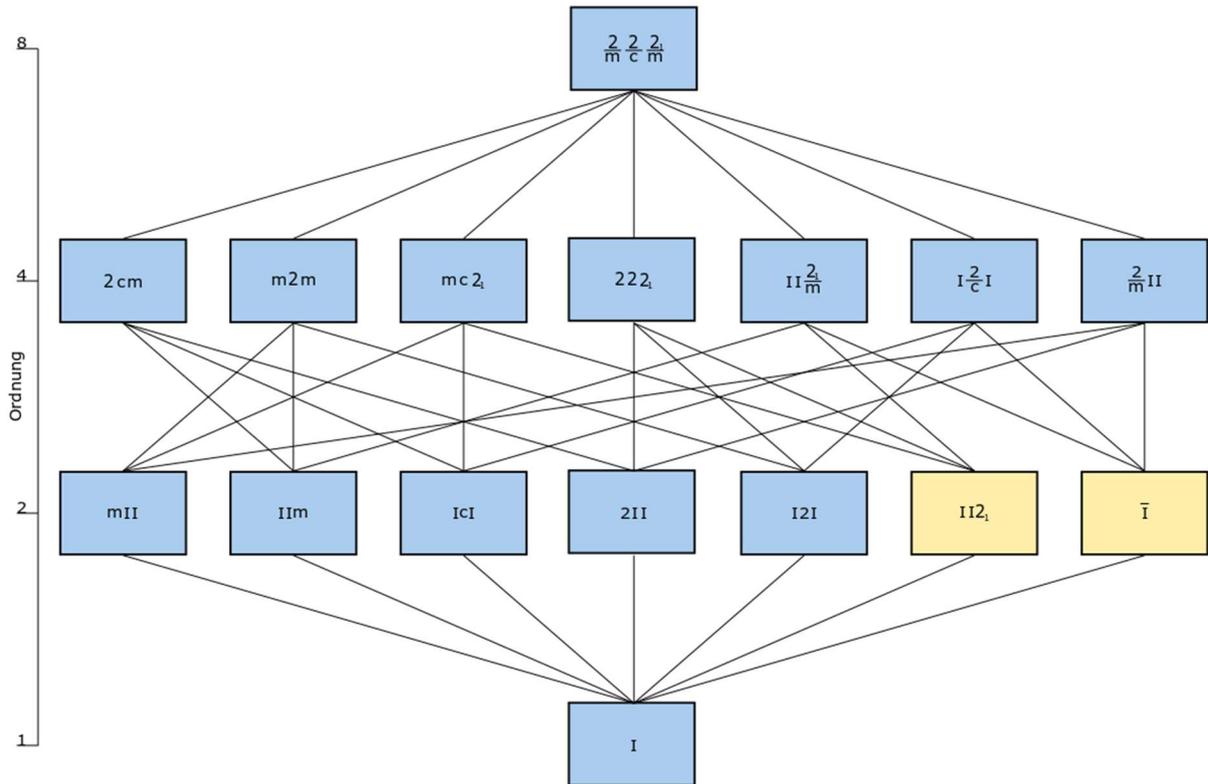


Diagramm 7: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit zz-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretenden Punktgruppen sind gelb markiert

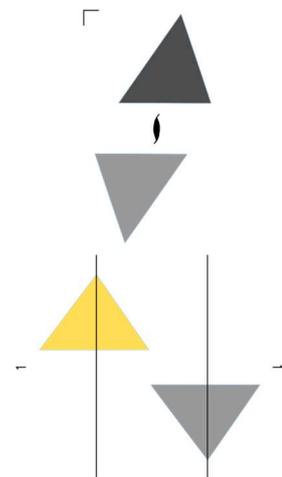
Tabelle 40: Auflistung der Stäbe aus tetraedrischen Anionensystemen mit zz-Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
$(\text{MeNH}_3)_3(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$	$P 2_1/n$	$p II 2_1$	zz	(1)
$(\text{MeNH}_3)_3(\text{HAsO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$	$P 2_1/n$	$p II 2_1$	zz	(1)
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	$P \bar{I}$	$p \bar{I}$	zz	(2)
$(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$	$P \bar{I}$	$p \bar{I}$	zz	(2)

3.3.4 zzmz-Topologie

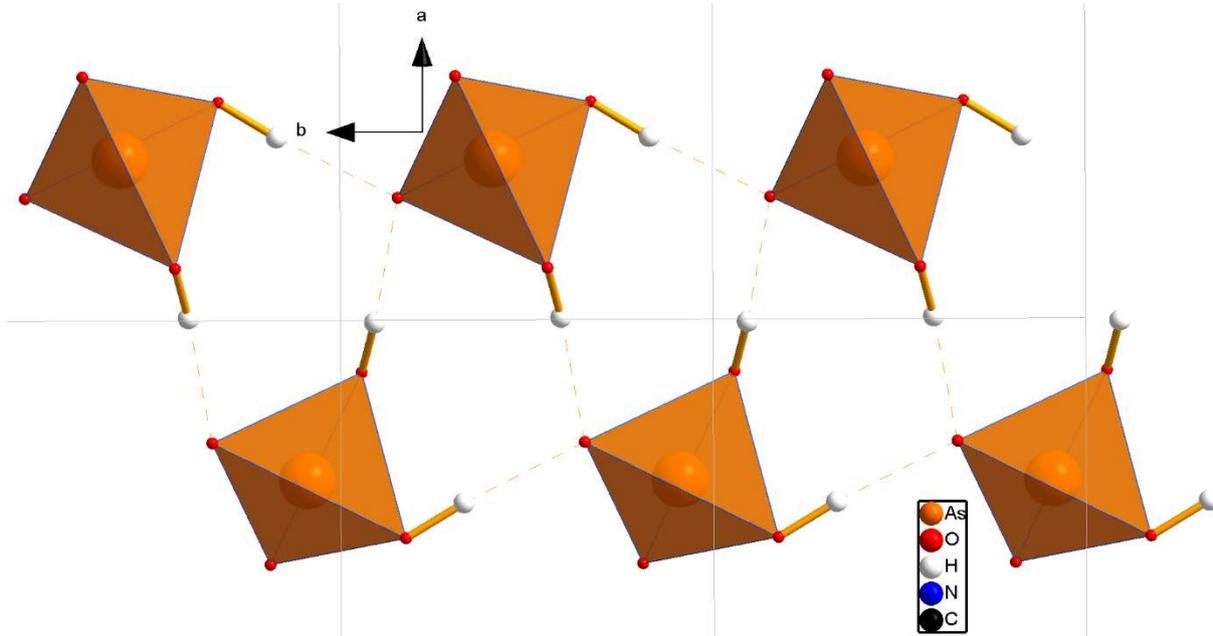
Der Aristotyp der Stäbe aus tetraedrischen Anionen mit zzmz-Topologie hat die Stabgruppe $p II \frac{2_1}{m}$. Obwohl dies rein mathematisch betrachtet eine Untergruppe der Stabgruppe des z-Topologie Aristotypen darstellt, sind diese Wasserstoffnetzwerke strukturell nicht verwandt.

Es gab nur einen Stab mit der zzmz-Topologie (in Diagramm 8 gelb markiert) bei dem im Gegensatz zum Aristotyp die Ionen nicht auf einer Spiegelebene liegen. Die 2_1 Schraubenachse, welche benachbarte Einheiten verknüpft, bleibt allerdings erhalten. Insgesamt handelt es sich daher um einen translationengleichen Symmetrieabstieg von Index zwei. Um die Aristotyp-Symmetrie in $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$ zu realisieren, müsste das Wasserstoffatom,



Aristotyp 6: der zzmz-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen

welches Einheiten in Stabrichtung verknüpft, fehlgeordnet sein (Stabstruktur 5). Das zweite Wasserstoffatom, welches die zwei Teilstäbe verknüpft, wäre theoretisch auf der Spiegelebene lokalisiert, bzw. müsste um die Spiegelebene fehlgeordnet sein. Dies erscheint wenig realistisch und daher ist es nicht verwunderlich, dass in diesem Fall die ideale Aristotyp-Struktur nicht nachgewiesen werden kann.



Stabstruktur 5: $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$; Beispiel für eine $zmmz$ -Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

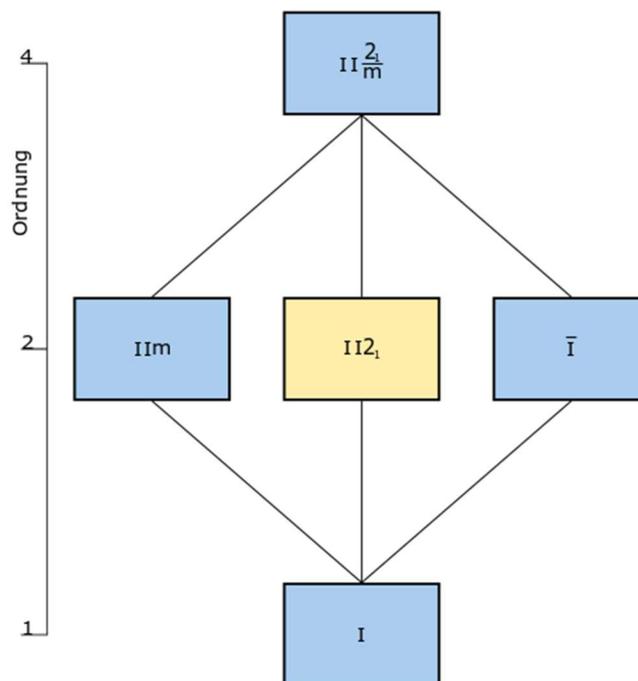


Diagramm 8: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit $zmmz$ -Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretende Punktgruppe ist gelb markiert

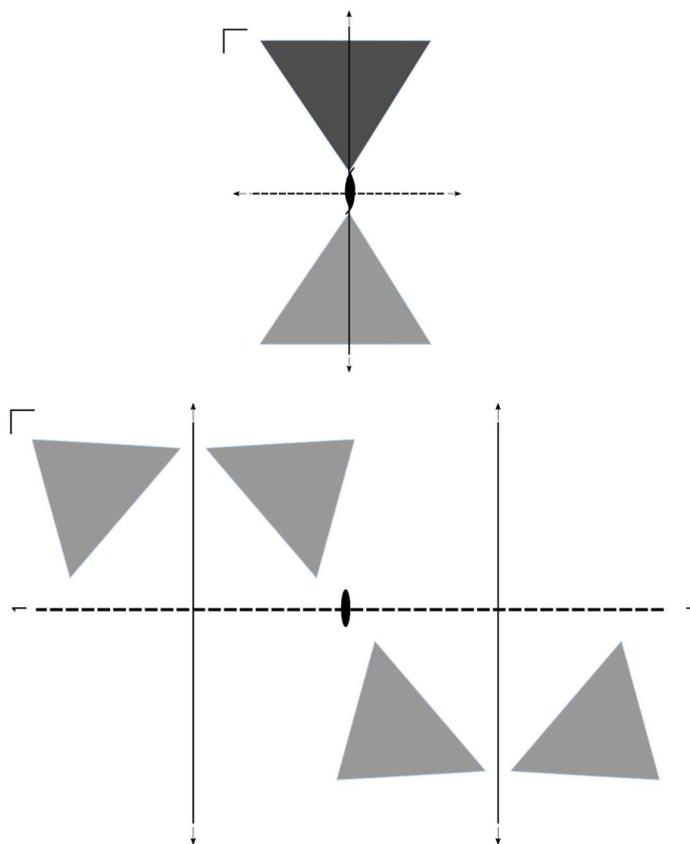
Tabelle 41: Auflistung des Stabes aus tetraedrischen Anionensystemen mit zzmz-Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
$(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$	$P 2_1/c$	$p I I 2_1$	zzmz	(1)

3.3.5 c-Topologie

Im Falle der tetraedrischen Anionen hat der Aristotyp der Stäbe mit c -Topologie die Stabgruppe $p \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$. Hierbei liegen die Anionen auf einer Spiegelebene, die parallel zur Stabausbreitungsrichtung ist. Benachbarte Anionen sind abwechselnd durch die $[2 \dots]$ und $[\dots 2]$ Symmetrieeoperationen verknüpft. Daher besitzen diese Stäbe die doppelte Periodizität verglichen mit den bisher besprochenen Stäben (vier statt zwei Anionen in einer Stabelementarzelle).

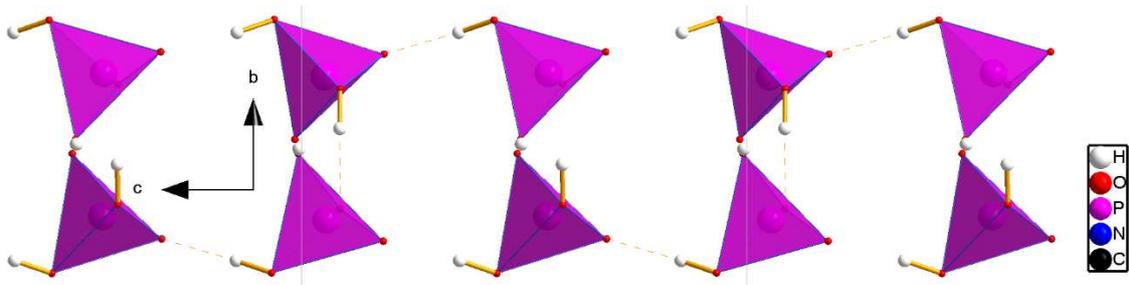
Der gleiche Stabgruppentyp wurde schon für die z - und zz -Topologien beschrieben. Mathematisch betrachtet kann die Stabgruppe daher durch isomorphen Symmetriestieg von Index zwei abgeleitet werden. Strukturell sind die Stäbe allerdings nicht verwandt.



Aristotyp 7: der zzmz-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen

Die Symmetrie der Stäbe mit c -Topologie in der Versuchsreihe ist ausschließlich auf die zwei in Gelb markierten Punktgruppen in Diagramm 9 beschränkt. Es handelt sich also um translationengleiche Symmetriestiege von Index vier und acht. In beiden Fällen geht die Spiegelsymmetrie der Anionen verloren. Wäre diese realisiert, müssten die Wasserstoffbrücken in Stabrichtung fehlgeordnet sein (siehe Stabstruktur 6).

Die Stabgruppen von $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P,As}$) stehen dabei in einer minimalen Ober-/maximalen Untergruppenbeziehung (von $p I c I$ zu $p I$), jedoch nicht die Raumgruppen der Kristallstrukturen selbst. Dies zeigt, dass eine reine Betrachtung der Raumgruppensymmetrie oft nicht ausreicht um strukturelle Zusammenhänge zu beschreiben.



Stabstruktur 6: $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{PO}_4$; Beispiel für eine c -Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

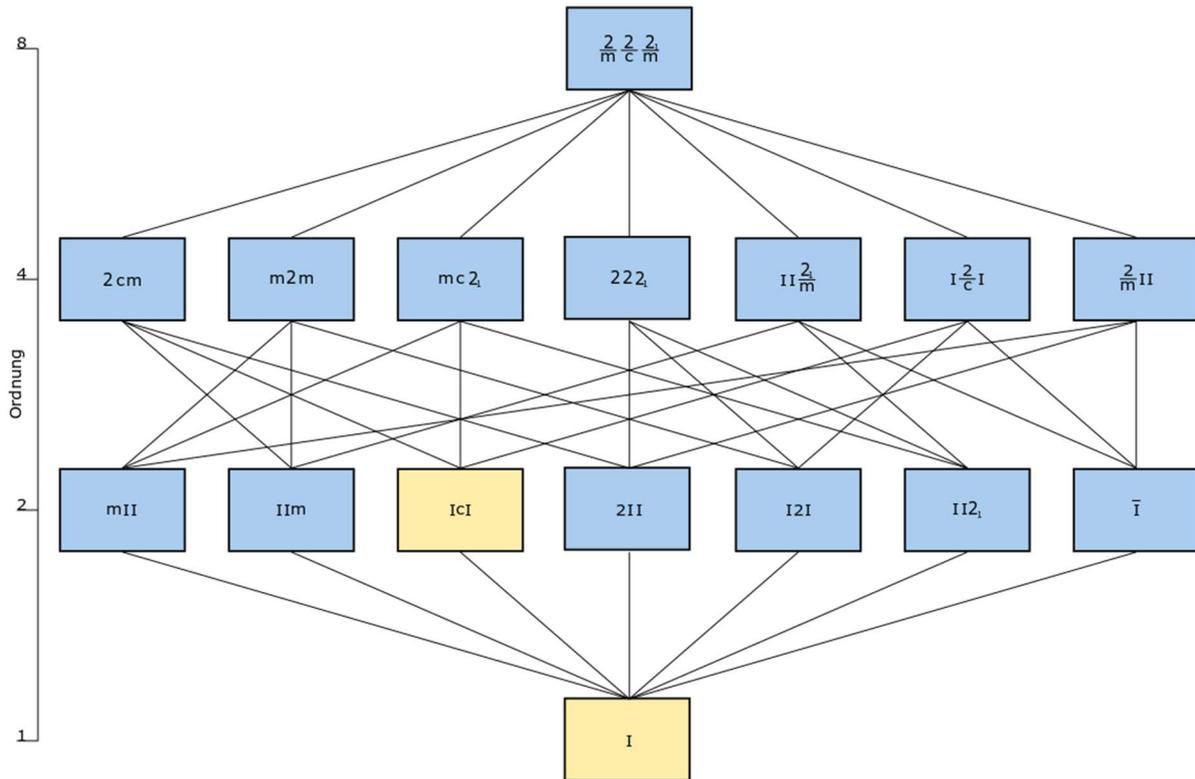


Diagramm 9: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit c -Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretenden Punktgruppen sind gelb markiert

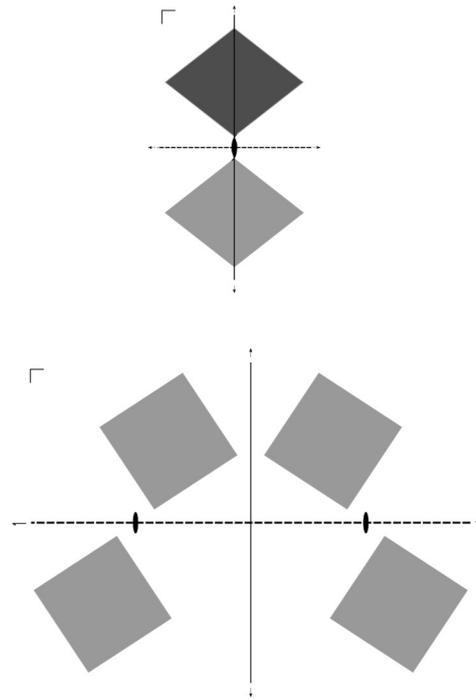
Tabelle 42: Auflistung der Stäbe aus tetraedrischen Anionensystemen mit c -Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
$(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	$P 2_1/n$	$p 1c1$	c	(2)
		$p 1c1$	c	(2)
		$p 1c1$	c	(2)
		$p 1c1$	c	(2)
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	$P n$	$p 1$	c	(4)
		$p 1$	c	(4)
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$	$P n$	$p 1$	c	(4)
		$p 1$	c	(4)

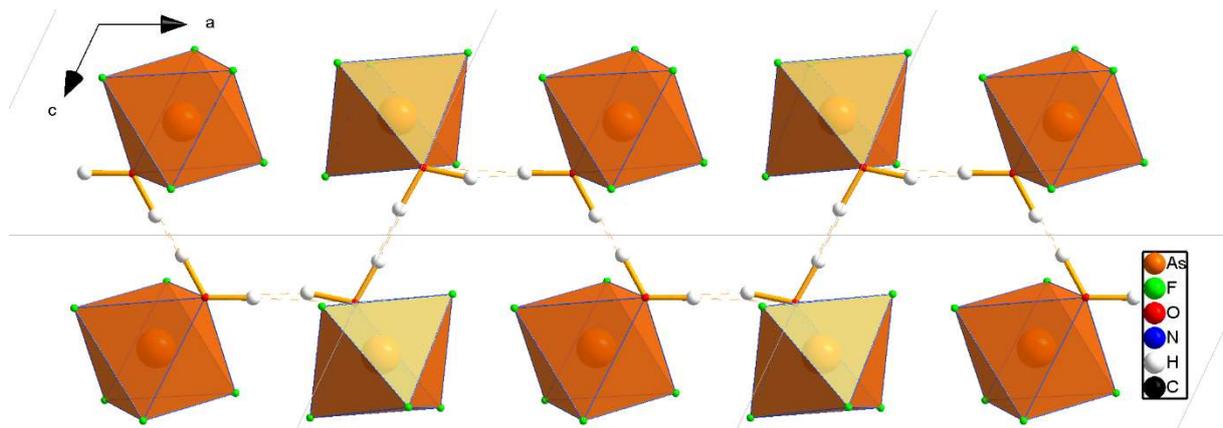
Im Falle der oktaedrischen Anionen hat der Aristotyp der c -Topologie dieselbe Stabgruppe $pmcm$, und ebenfalls wieder doppelte Periodizität verglichen mit den z - und zz -Topologien. Die Symmetrie und die Verknüpfung von benachbarten Anionen sind analog zu den tetraedrischen Anionen.

Der einzige Stab der Versuchsreihe, deren c -Topologie diese Symmetrie aufweist hat die Stabgruppe $p\bar{I}$, dies entspricht einem translationengleichen Symmetrieabstieg vom Index vier.

Da in diesem Fall die Inversionssymmetrie zwischen benachbarten Ionen erhalten bleibt, sind die Wasserstoffbrückenbindungen um dieses Inversionszentrum fehlgeordnet. Ein vermuteter Phasenübergang beim Kühlen zur Stabgruppe pI konnte nicht nachgewiesen werden.



Aristotyp 8: der c -Topologie von oktaedrischen Anionensystemen



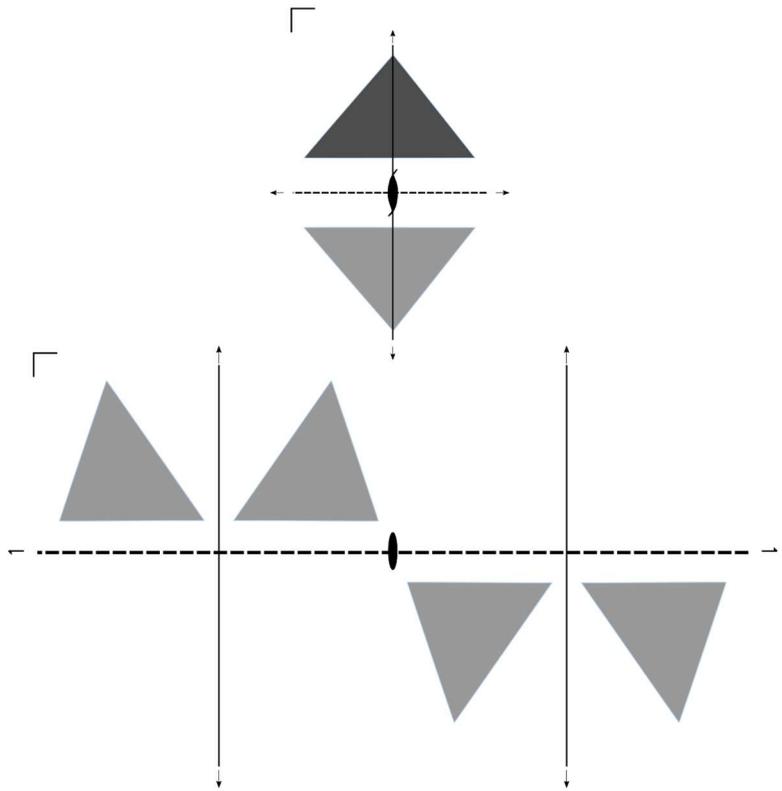
Stabstruktur 7: $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$; Einziger Fall der c -Topologie bei oktaedrischen Anionen.

Tabelle 43: Auflistung der Stäbe aus oktaedrischen Anionensystemen mit c -Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
$(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$	$P\bar{I}$	$p\bar{I}$	c	(1)

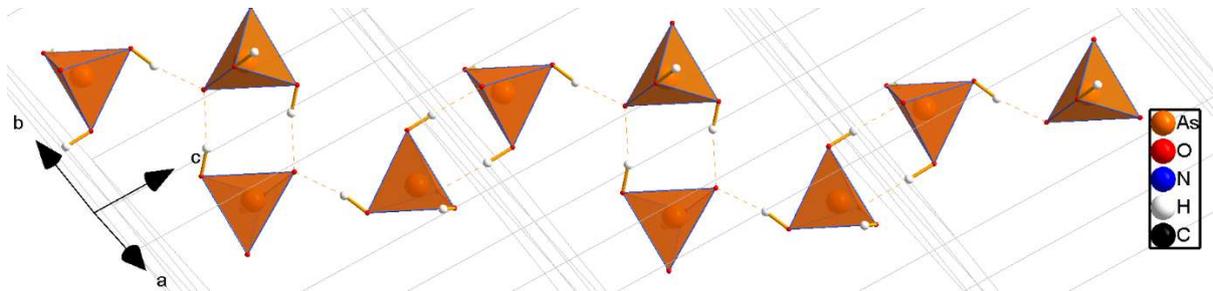
3.3.6 doppel c-Topologie

Der Aristotyp der Stäbe der tetraedrischen Anionen mit doppel c-Topologie haben die Stabgruppe $p \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$. Dies entspricht derselben Symmetrie und Periodizität wie bei der c-Topologie besprochen wurde. Die Anionen liegen auf einer Spiegelebene und sind abwechselnd durch die [2 . .] und [. 2 .] Operationen verknüpft. Der Unterschied zu c-Topologie ist rein geometrischer Natur und liegt in der Orientierung der Tetraeder.



Aristotyp 9: der doppel c-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen

Die zwei nachgewiesenen Hettotypen (gelb markiert in Diagramm 10), werden durch einen translationengleichen Symmetrieabstieg von Index vier erhalten. Sie stehen allerdings nicht in einer Gruppe/Untergruppe-Beziehung.



Stabstruktur 8: $(Me_3NH)H_2AsO_4 \cdot H_3AsO_4$; Beispiel für eine doppel c-Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

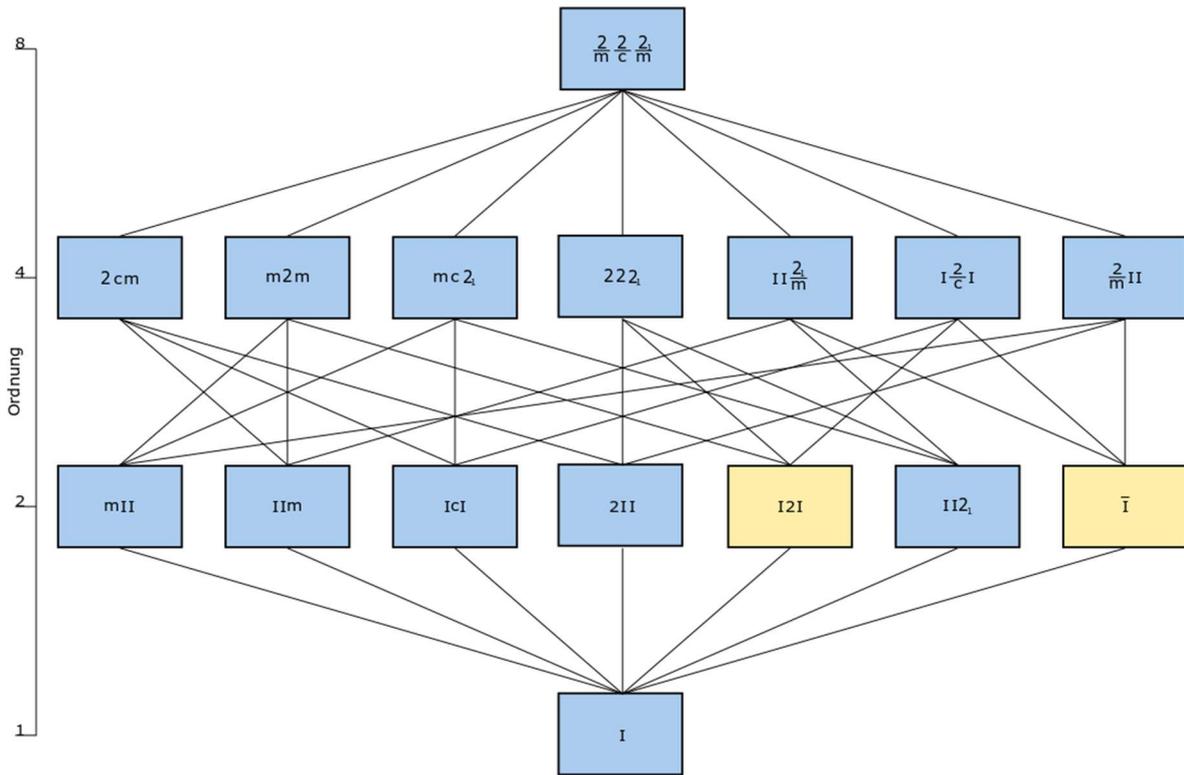


Diagramm 10: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit doppel c-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretenden Punktgruppen sind gelb markiert

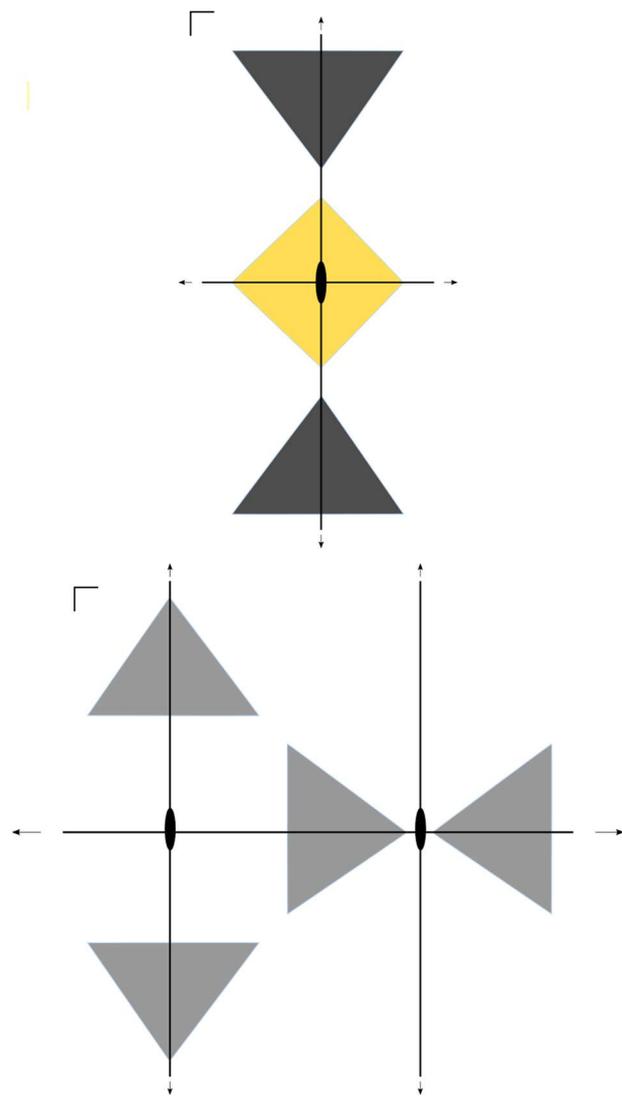
Tabelle 44: Auflistung der Stäbe aus oktaedrischen Anionensystemen mit doppel c-Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
<chem>GuH2AsO4</chem>	$P 2_1/c$	$p I12_1$	doppel c	(2)
<chem>(Me3NH)H2PO4*H3PO4</chem>	$P \bar{I}$	$p \bar{I}$	doppel c	(4)
		$p \bar{I}$	doppel c	(4)
		$p \bar{I}$	doppel c	(4)
<chem>(Me3NH)H2AsO4*H3AsO4</chem>	$P \bar{I}$	$p \bar{I}$	doppel c	(4)
		$p \bar{I}$	doppel c	(4)
		$p \bar{I}$	doppel c	(4)

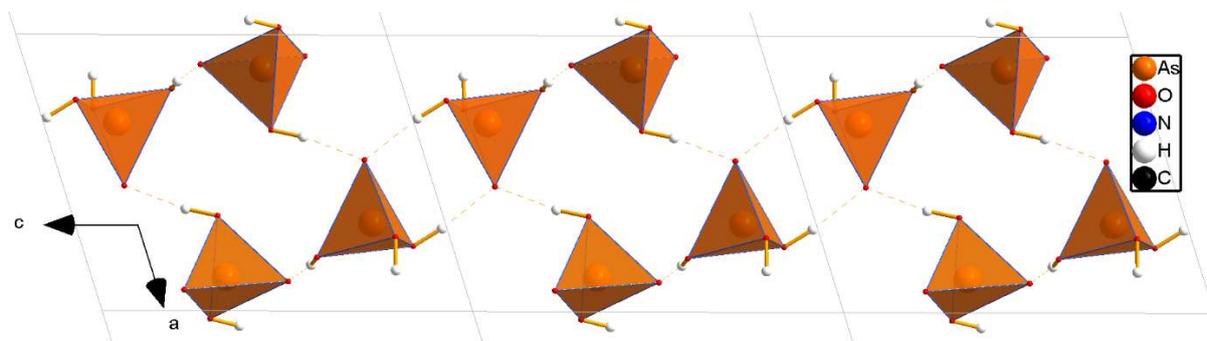
3.3.7 doppel bs-Topologie

Der Aristotyp der Stäbe der tetraedrischen Anionen mit *doppel bs*-Topologie besitzt die Stabgruppe $p \frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$. Dies ist der erste besprochene Stab-Aristotyp in dem zwei nicht durch Symmetrie verknüpfte Anionen vorkommen. Beide Anionen besetzen eine *mm2* Lage, allerdings mit unterschiedlicher Orientierung im Bezug auf den Stab: In einem Fall ist die zweifache Achse parallel, im anderen normal zur Ausbreitungsrichtung des Stabes.

Die *doppel bs*-Topologie wurde nur in den isotypen Verbindungen $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$ beobachtet (gelb markiert in Diagramm 11). Hierbei besitzen die Stäbe eine $p \bar{1}$ Symmetrie, was einem translationengleichen Symmetrieabstieg von Index vier entspricht. Beide kristallographisch verschiedenen tetraedrischen Anionen haben die volle $\frac{2}{m}$ Symmetrie eingebüßt und liegen in diesem Fall auf einer allgemeinen Lage. Benachbarte Anionen sind zum Teil durch Inversion verknüpft, was in diesem Fall allerdings nicht bedeutet, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk fehlgeordnet ist. Denn die betroffenen Einheiten sind durch jeweils zwei Wasserstoffbrücken verbunden, die durch die Inversion aufeinander abgebildet werden (siehe Stabstruktur 9).



Aristotyp 10: der *doppel bs*-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen



Stabstruktur 9: $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4$; Beispiel für eine *doppel bs*-Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

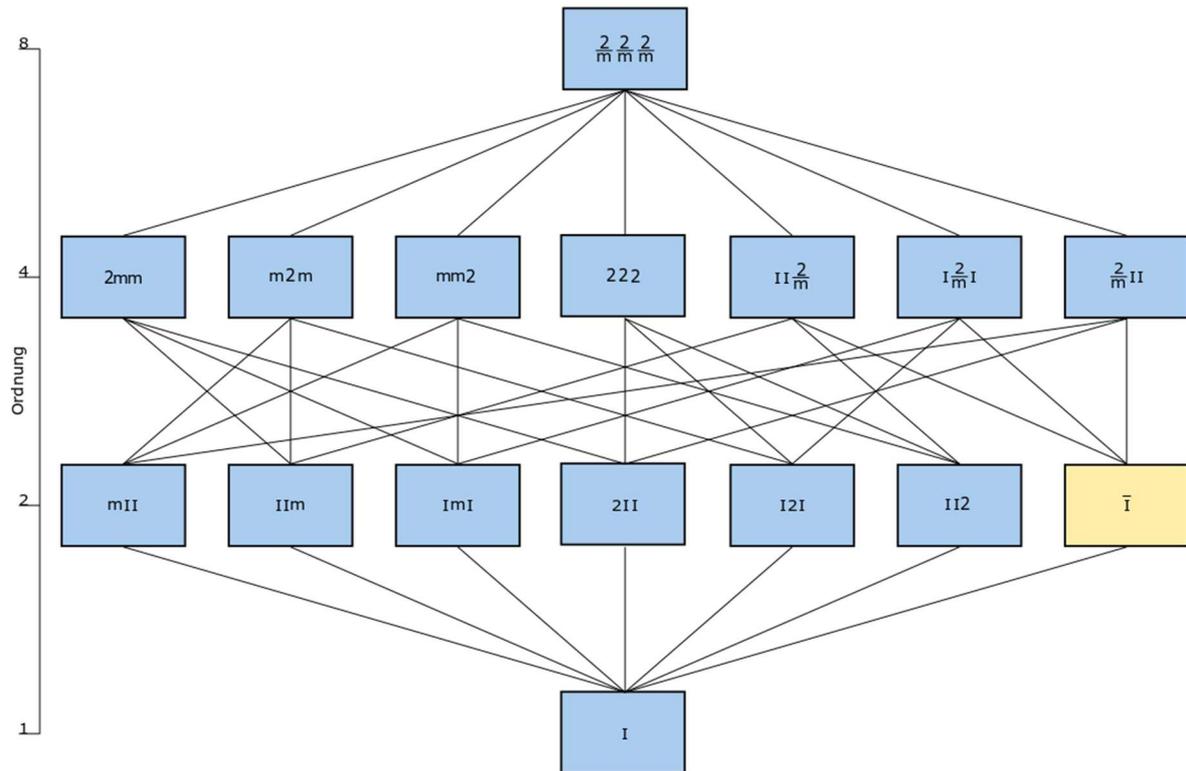


Diagramm 11: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit doppel bs-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretende Punktgruppe ist gelb markiert

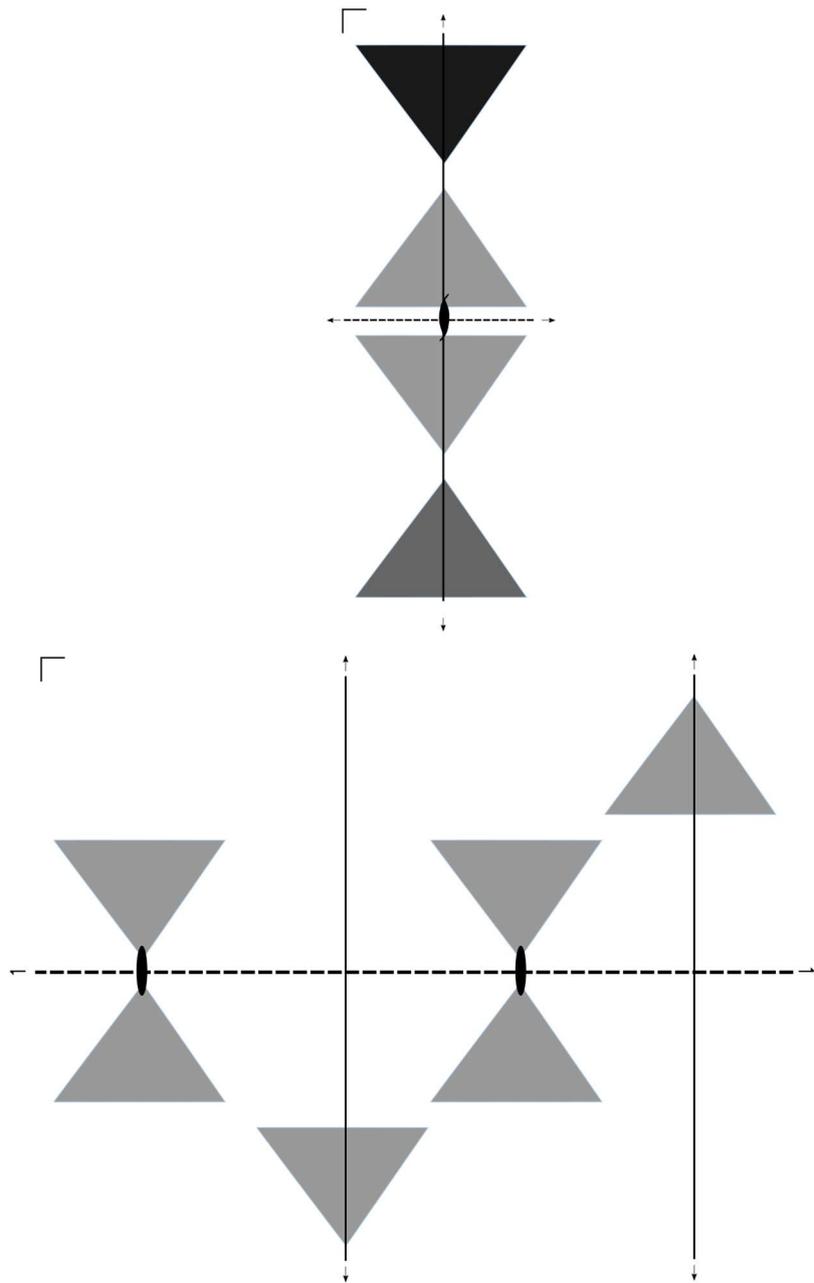
Tabelle 45: Auflistung der Stäbe aus oktaedrischen Anionensystemen mit doppel bs-Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
(Me ₃ NH)H ₂ PO ₄ *H ₃ PO ₄	$P \bar{I}$	$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
(Me ₃ NH)H ₂ AsO ₄ *H ₃ AsO ₄	$P \bar{I}$	$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel bs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel bs	(4)

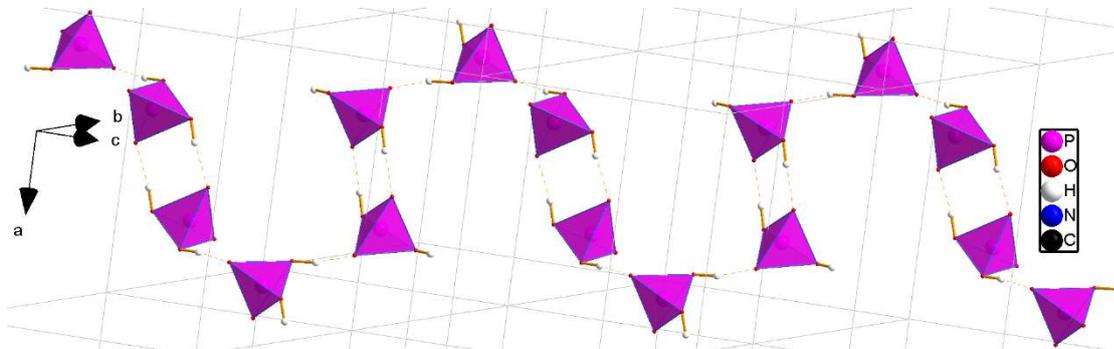
3.3.8 doppel sxs-Topologie

Der Aristotyp der Stäbe der tetraedrischen Anionen mit *doppel sxs*-Topologie besitzt die Stabgruppe $p \frac{2}{m} \frac{2}{c} \frac{2_1}{m}$. Wie schon bei der *doppel bs*-Topologie besitzt der Aristotyp zwei kristallographisch unterscheidbare Anionen. Diese besetzen eine $\frac{2}{m}$ und eine $m2m$ Lage.

Es wurde nur ein Fall der *sxs*-Topologie betrachtet (GuH_2PO_4). Hierbei nehmen die Stäbe die $p\bar{1}$ Stabsymmetrie ein, was einem translationengleichen Symmetrieabstieg vom Index vier entspricht. Beide Anionen liegen auf der allgemeinen Lage. Wie schon bei der *doppel bs*-Topologie sind benachbarte Anionen durch Inversion verknüpft, ohne dass das Wasserstoffbrückennetzwerk fehlgeordnet werde. Dies ist erneut darauf zurückzuführen, dass die Anionen durch zwei Wasserstoffbrücken verknüpft sind (siehe Stabstruktur 10).



Aristotyp 11: der *doppel sxs*-Topologie von tetraedrischen Anionensystemen



Stabstruktur 10: GuH_2PO_4 ; Beispiel für eine *sxs*-Topologie eines über Wasserstoffbrücken vernetzten Stabes

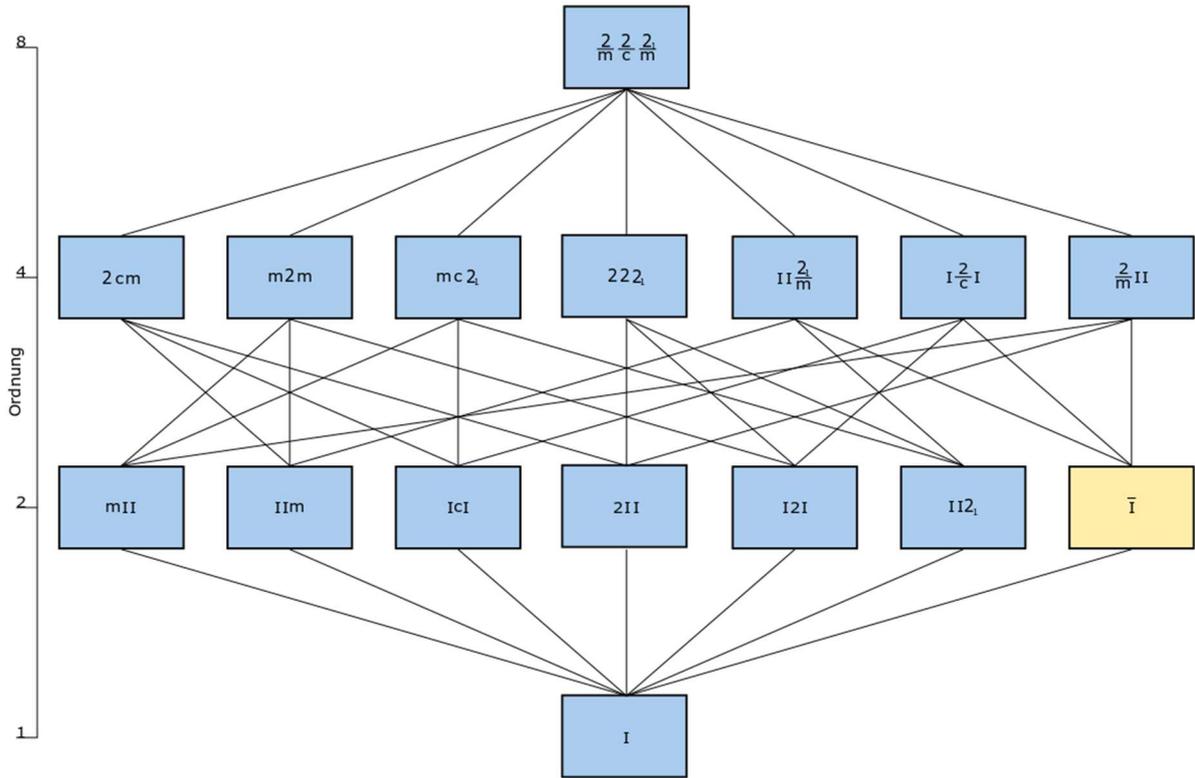


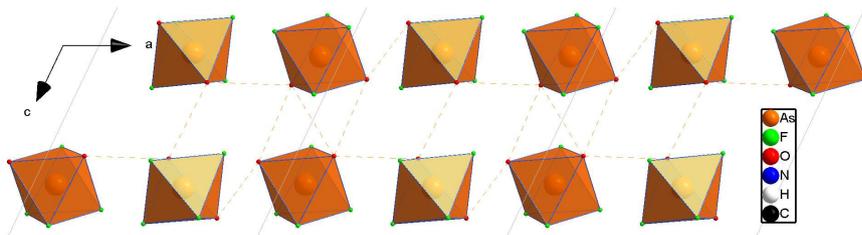
Diagramm 12: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit doppel sxs-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretenden Punktgruppen sind gelb markiert

Tabelle 46: Auflistung der Stäbe aus oktaedrischen Anionensystemen mit doppel sxs-Topologie

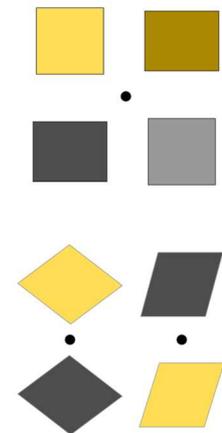
Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
GuH ₂ PO ₄	$P 2_1/c$	$p \bar{I}$	doppel sxs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel sxs	(4)
		$p \bar{I}$	doppel sxs	(4)

3.3.9 z1-3z-Topologie

Als einzige der beschriebenen Topologien, kann die z1-3z-Topologie, die in (MeNH₃)AsF₄(OH)₂ vorkommt, nicht ohne weiteres von einem hochsymmetrischen Aristotypen abgeleitet beschrieben werden. Ohne starke Idealisierung, liegen die Oktaeder in zwei verschiedenen Orientierungen vor, die so angeordnet sind, dass die Stäbe nur $p \bar{I}$ Symmetrie besitzen.



Stabstruktur 11: Vorschlag für die Wasserstoffbrückenvernetzung von (MeNH₃)AsF₄(OH)₂; z1-3z-Topologie



Aristotyp 12: der z1-3z-Topologie von (MeNH₃)AsF₄(OH)₂

Tabelle 47: Auflistung des Stabes aus oktaedrischen Anionensystem mit z1-3z-Topologie

Formel	Raumgruppe	Stabgruppe	Topologie	Ursprung
(MeNH ₃)AsF ₄ (OH) ₂	$P 2_1/c$	$p \bar{I}$	z1-3z	(1)

Diagramm 13: mögliche Punktgruppen der Stäbe mit z1-3z-Topologie; die tatsächlich in der Versuchsreihe auftretende Punktgruppe ist gelb markiert

3.4 Strukturen mit tetraedrischen Anionen

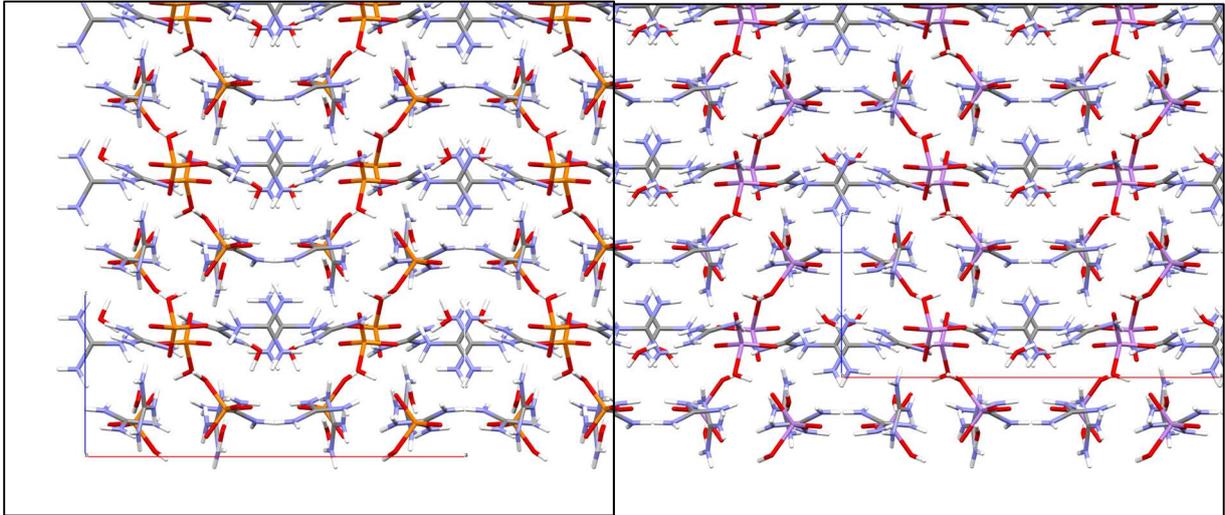
Nachdem die Symmetrie der Stäbe geklärt wurde, wird nun das Augenmerk auf die daraus aufgebauten Strukturen gelegt. Dabei werden strukturell verwandte Strukturen zusammengefasst und besprochen. Weiters wird auf die Symmetriebeziehungen durch chemische Variation und Phasenübergänge eingegangen. Die strukturellen Zusammenhänge werden dabei in Diagrammen gegenübergestellt. In diesem Kapitel werden die Strukturen mit tetraedrischen Anionen, in den nachfolgenden Kapiteln 3.5 und 3.6 die Strukturen der oktaedrischen Fluoroarsenate und Oxoantimonate abgehandelt.

3.4.1 Diguanidiniumsalze

Im Falle der Monohydrate der Diguanidiniumsalze (Gu₂HPO₄*H₂O (Němec *et al.*, 2017) und Gu₂HAsO₄*H₂O (Drozd *et al.*, 2005)) sind die zwei Strukturen zueinander isotyp und unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Zellparametern. Die leichte Vergrößerung der *a* und *c* Parameter und dadurch des Volumens kann durch den größeren Platzanspruch der Arsenat-Einheit erklärt werden.

Tabelle 48: Daten der Kristallstrukturen von Gu₂HPO₄*H₂O und Gu₂HAsO₄*H₂O

Gu ₂ HPO ₄ *H ₂ O		Gu ₂ HAsO ₄ *H ₂ O	
tetragonal	$P \bar{4} 2_1/c$	tetragonal	$P \bar{4} 2_1/c$
a=b	16,8502 Å	a=b	17,114 Å
c	7,2529 Å	c	7,3500 Å
$\alpha=\beta=\gamma$	90°	$\alpha=\beta=\gamma$	90°
V	2059,31 Å ³	V	2152,73 Å ³
Z	8	Z	8



Kristallstruktur 1: in Projektion entlang [010] von $\text{Gu}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $\text{Gu}_2\text{HASO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rechts) und deren nahtlosem isotypen Übergang

Eine Übersicht der Strukturellen Verhältnisse der Diguanidiniumsalze ist in Diagramm 14 gegeben.

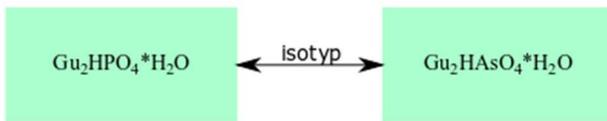


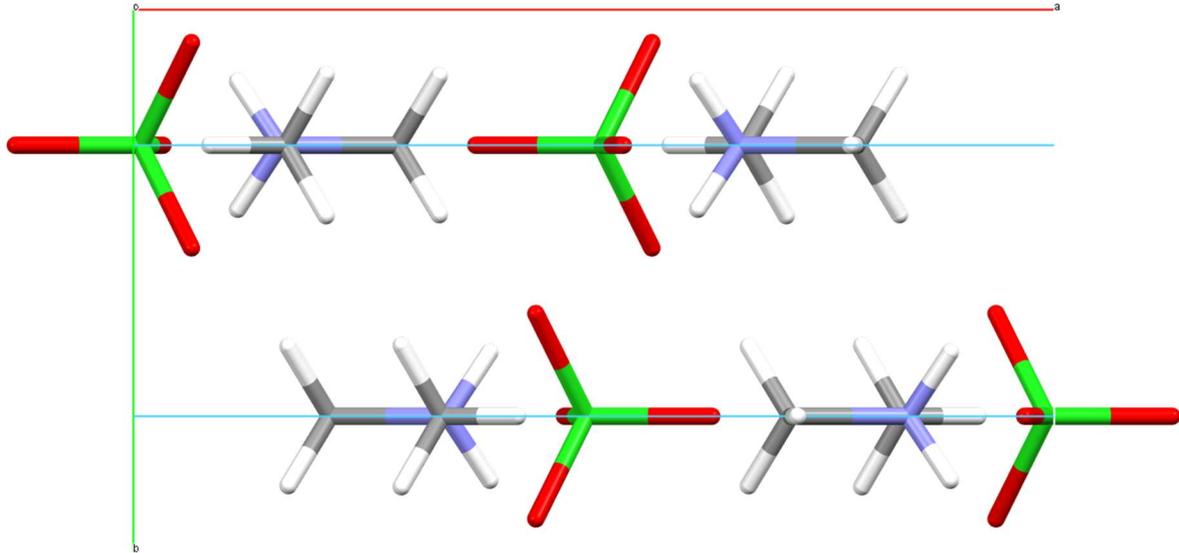
Diagramm 14: Ähnlichkeitsverhältnisse zwischen Diguanidiniumsalzen; Doppelpfeile verbinden isotype Strukturen

3.4.2 Dimethylammoniumsalze

Als Prototyp dieser Strukturfamilie kann das Perchlorat $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ angesehen werden, wenn auch die Strukturverwandtschaften zum Teil nicht sehr eng sind.

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ kristallisiert im orthorhombischen Raumgruppentyp $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ und weist damit die höchste Punktsymmetrie der Familie auf. Die anderen Dimethylammoniumsalze besitzen nur monokline oder trikline Symmetrie.

Sowohl Kationen als auch Anionen liegen auf einer speziellen Lage mit der Symmetrie $.m.$ und haben somit eine Multiplizität von vier.



Kristallstruktur 2: $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ in Projektion entlang $[001]$; mit blauer Spiegelebene [m.]

Wie schon in Kapitel 3.4.1 beschrieben, haben auch die Dimethylammoniumsalze der Dihydrogenphosphate (H_2PO_4) und der Dihydrogenarsenate (H_2AsO_4) zueinander isotype Kristallstrukturen und unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Zellparametern. Die marginalen Unterschiede können wieder auf den größeren Platzanspruch der Arsenatgruppen zurückgeführt werden.

Beide Phasen haben einen temperaturabhängigen Dimorphismus, wobei sich die Phasenübergangstemperaturen um nur 8 K unterscheiden. Sowohl die beiden Hoch- als auch die beiden Tieftemperaturphasen sind isotyp.

Über Pulverdiffraktometrie-messungen bei unterschiedlichen Temperaturen - mit 5 K Temperaturintervallen und 30 min Akklimatisationszeit zwischen den Winkel 15° und $55^\circ 2\theta$ - konnte ein Phasenübergang in der Struktur von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ bei $\sim -8^\circ \text{C}$ (265 K) festgestellt werden.

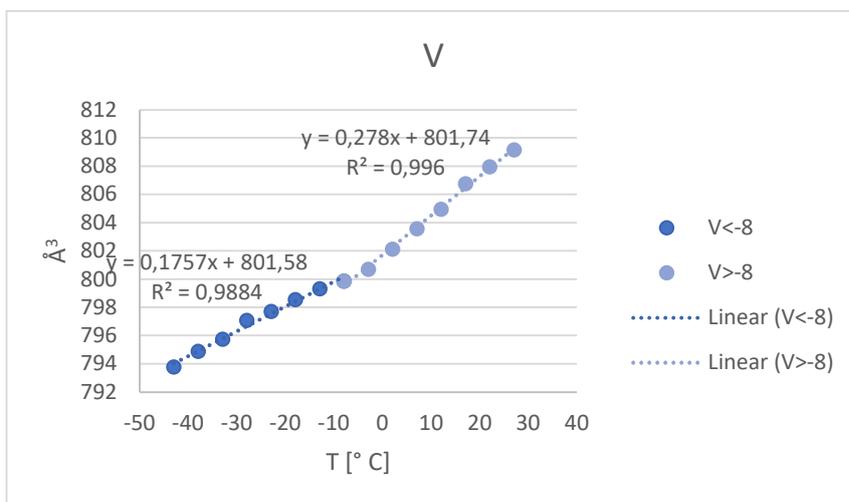


Diagramm 15: $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$; Temperaturabhängige Volumberechnung der Einheitszelle aus den Gitterkonstanten a , b , c und β über die Formel: $V = a * b * c * \sin \beta$

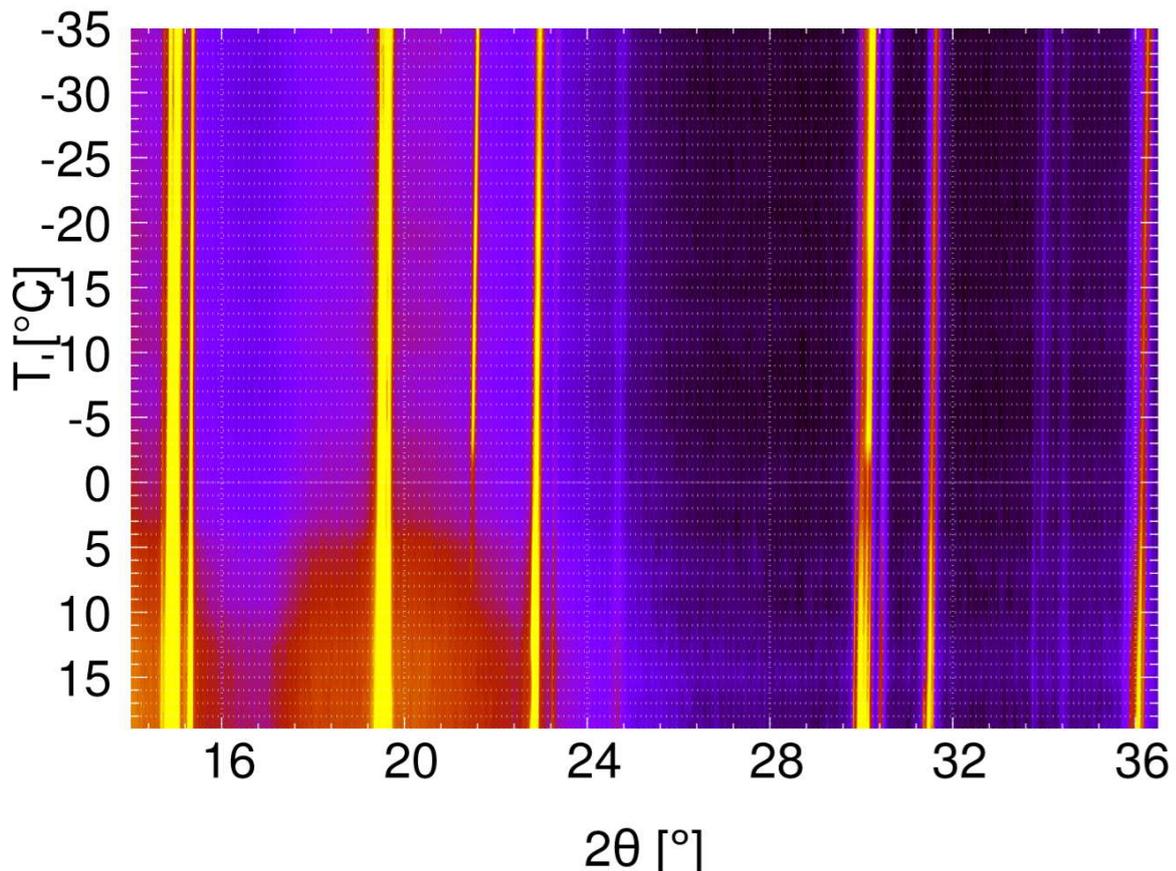
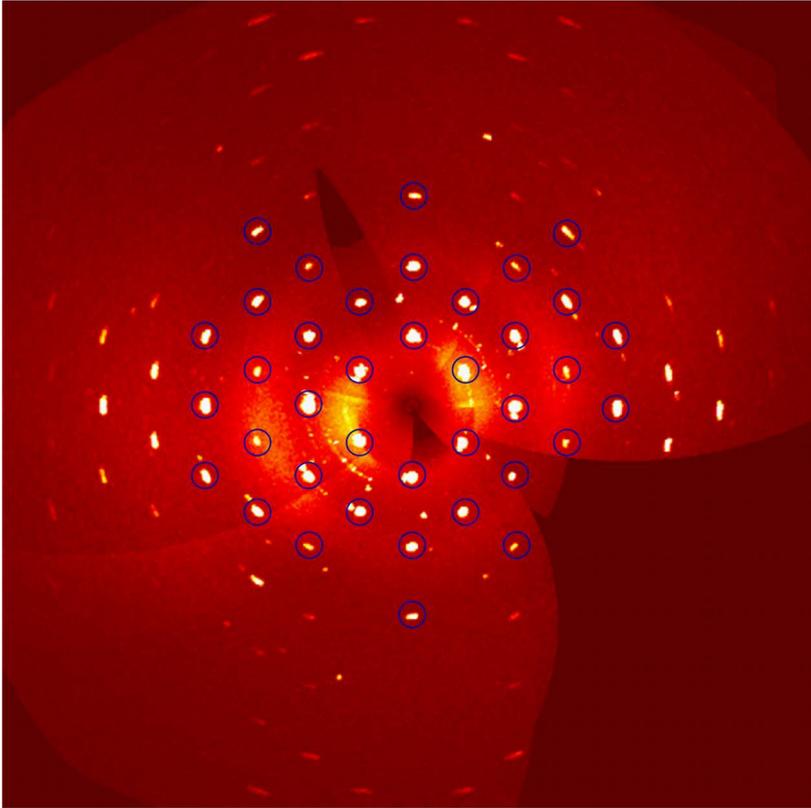


Abbildung 4: Pulverdiffraktogramme von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Symmetrie von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ ist eine minimale Obergruppe ($P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$) der Symmetrie der HT Phasen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$) ($P 2_1/n$), welche minimale Obergruppen von den TT Phasen ($P n$) sind.

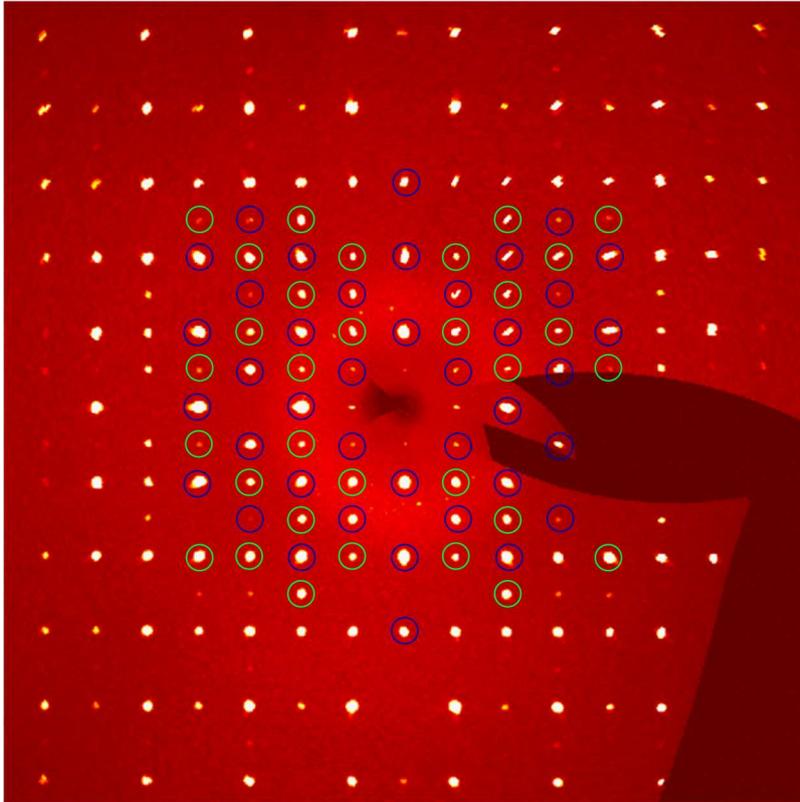
Durch den Verlust der Spiegelebene liegen die Ionen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$) HT Phase und auch der TT Phase nur mehr auf der allgemeinen Lage (Punktgruppensymmetriereduktion von $[. m .]$ zu I).

Aufgrund der zwei Gleitspiegelebenen und der zwei darauf normal stehenden zweifachen Schraubenachsen (Kapitel 1.1.1.2) von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ ($P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$) sieht man in den Präzessionsaufnahmen (Rekonstruktion von zweidimensionalen Schnitten durch den reziproken Raum aus Intensitätsdaten), dass es zu systematischen Auslöschungen in der $hk0$ -Ebene kommt und zwar an den Positionen im reziproken Raum bei $\frac{h+k}{2} \notin \mathbb{Z}$ (Präzessionsaufnahme 1). Die zweifache Schraubenachse, welche normal auf die Spiegelebene steht, hat in diesem Fall keine zusätzlichen Auslöschungsbedingungen, da die Auslöschungen schon durch die Gleitspiegelebene realisiert sind.



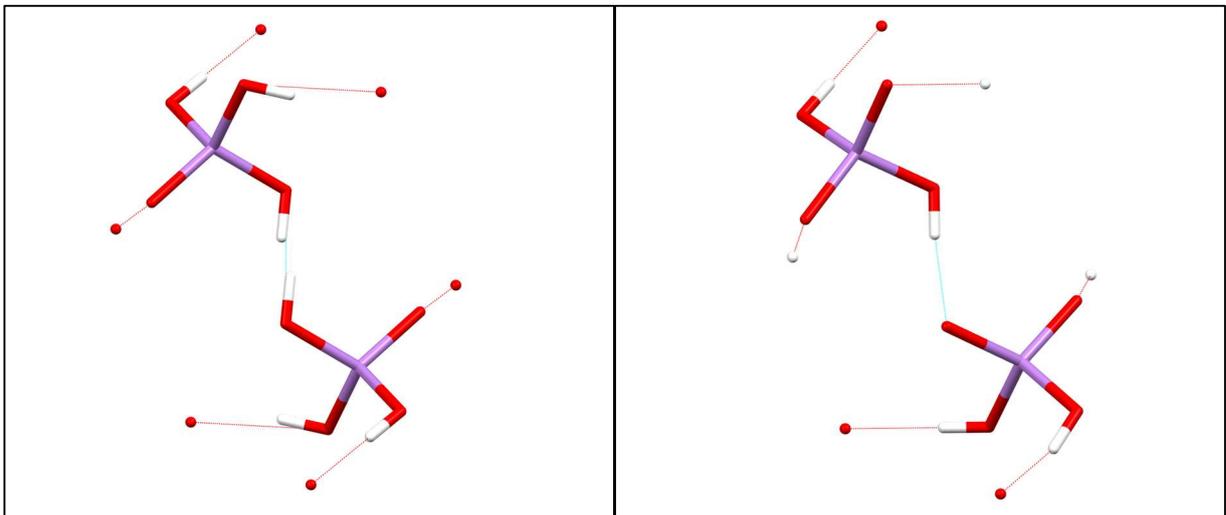
Präzessionsaufnahme 1: $[hk0]$ $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ bei 100 K; dazugehöriges Reflexmuster von $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ in blau eingezeichnet; Auslöschungsbedingungen bei $\frac{h+k}{2} \notin \mathbb{Z}$

Durch den Symmetrieabstieg von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($X=\text{P}, \text{As}$) (HT) auf $(P \frac{2_1}{n})$ kann man in Präzessionsaufnahme 2 erkennen, dass nun aufgrund der fehlenden $[\frac{2_1}{a}]$ Symmetrie die Auslöschungsbedingungen weniger geworden sind und sich nur noch auf $k = 0 \cap \frac{h}{2} \notin \mathbb{Z} \cup h = 0 \cap \frac{k}{2} \notin \mathbb{Z}$ der $hk0$ -Ebene beziehen. Die Auslöschungsverletzungen der nicht mehr vorhandenen $[\frac{2_1}{a}]$ Schraubenachse sollten theoretisch vorhanden sein, jedoch fallen sie mit den Auslöschungsbedingungen der $[n..]$ Gleitspiegelebene zusammen. Die Auslöschungsverletzungen in Bezug auf die $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ Symmetrie von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ sind in diesem Fall sehr stark, da von der orthorhombischen Symmetrie abgewichen wird (wie oben angemerkt sind die strukturellen Verwandtschaften gering).

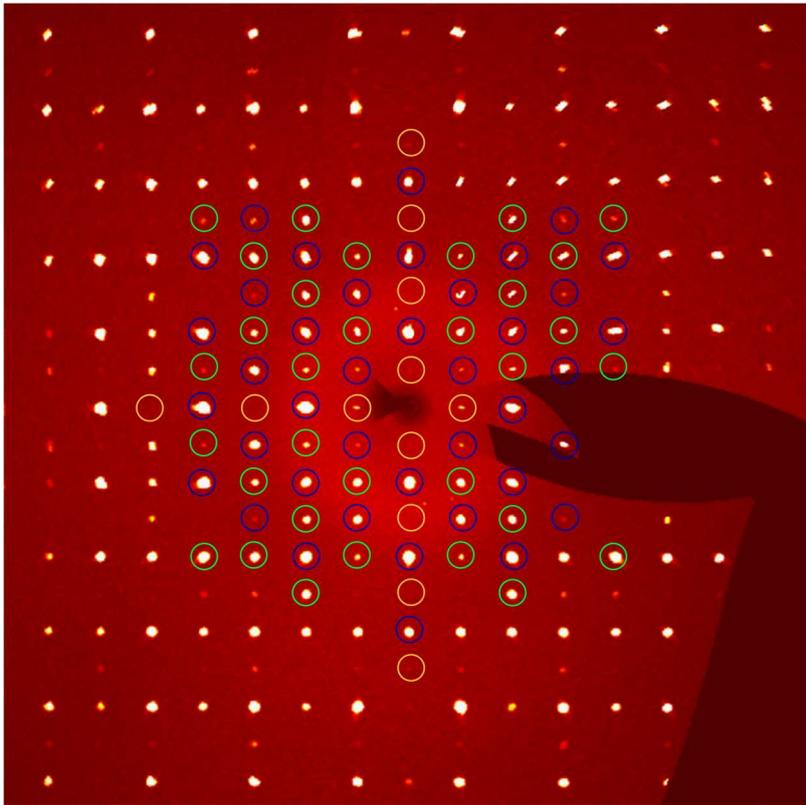


Präzessionsaufnahme 2: $[hk0]$ $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ bei 250 K (HT); dazugehöriges Reflexmuster von $P \frac{2_1 2_1 2_1}{n m a}$ in blau eingezeichnet inklusive zusätzlicher Reflexe auf Grund von verlorengegangener Symmetrieoperationen auf $P 2_1/n$ in grün eingezeichnet; Auslöschungsbedingungen bei $k=0 \cap h/2 \notin \mathbb{Z} \cup h=0 \cap k/2 \notin \mathbb{Z}$

Durch den Symmetrieabstieg von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) (TT) auf $(P n)$ kommt es zur Auslöschungsverletzung der Reflexe (Präzessionsaufnahme 3), die der $[\cdot 2_1 \cdot]$ Achse entsprechen. Diese Reflexe sind extrem schwach, da die Struktur der Tieftemperaturphasen nur marginal von derjenigen der Hochtemperaturphasen durch Ausordnung der Wasserstoffe entlang der Wasserstoffbrückenbindungen über das Inversionszentrum abweicht (Kapitel 3.3.1). Insbesondere sind die Positionen der starken Streuer (P, As) kaum vom Symmetrieabstieg betroffen.

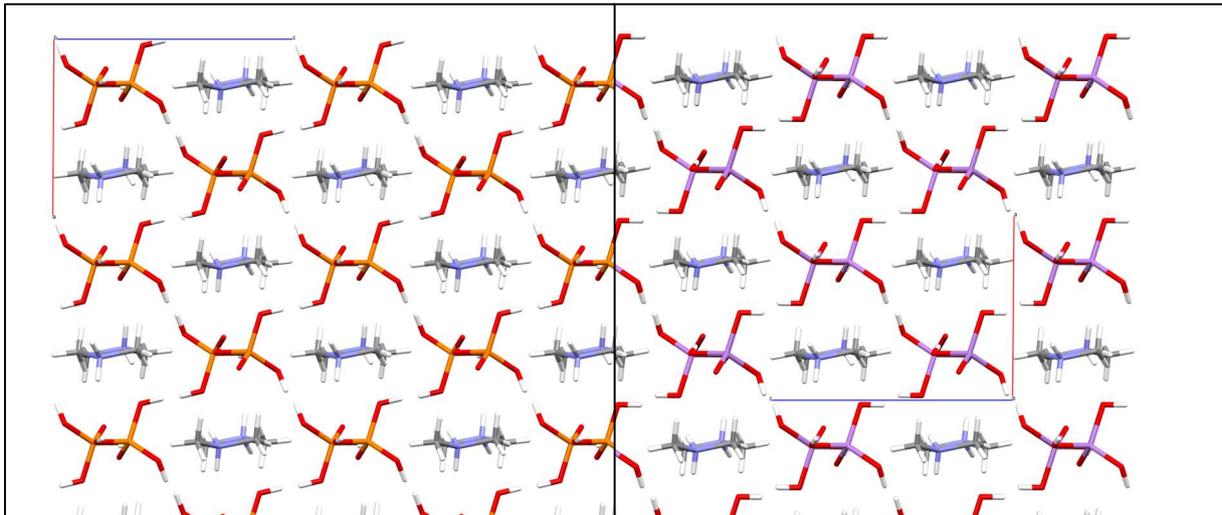


Ausschnitt einer Kristallstruktur 1: $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ mit fehlgeordneten Wasserstoffen (links; HT Phase) und ausgeordneten Wasserstoffen (rechts, TT Phase); mit Wasserstoffbrückenbindungen in Hellblau (rot; endständig); selbe Projektionsrichtung



Präzessionsaufnahme 3: $[hk0]$ $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ bei 250 K (HT); dazugehöriges Reflexmuster von $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ in blau eingezeichnet inklusive zusätzlicher Reflexe auf Grund von verlorengegangener Symmetrieeoperationen auf $P 2_1/n$ in grün eingezeichnet und inklusive zusätzlicher Reflexe auf Grund von verlorengegangener Symmetrieeoperationen auf $P n$ in gelb; ohne Auslöschungsbedingungen.

Wie zu erwarten, ist das Zellvolumen der HT-Phasen größer als das der TT-Phasen (positiver Ausdehnungskoeffizient). Die thermische Ausdehnung spiegelt sich in allen drei Achsenlängen wider.



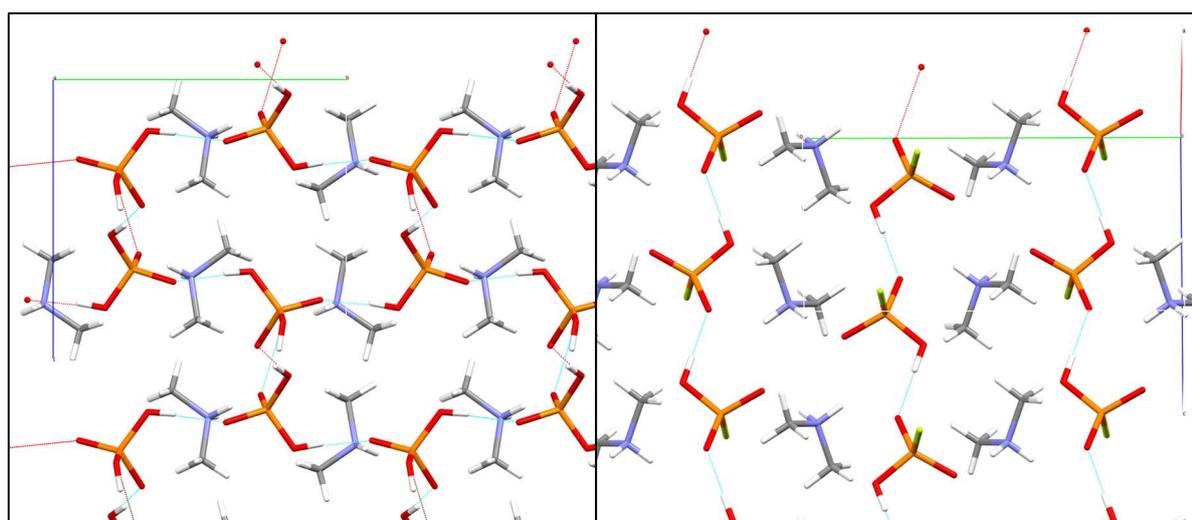
Kristallstruktur 3: Nahtloser Übergang der isotypen Strukturen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ (HT; links) zu $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ (HT'; rechts) in Projektion entlang $[010]$.

Tabelle 49: Daten der Kristallstrukturen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ der TT und HT Phasen

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ [TT]		$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ [TT]	
monoklin	Pn	monoklin	Pn
a	6,938 Å	a	7,1639 Å
b	9,492 Å	b	9,7547 Å
c	9,172 Å	c	9,3499 Å
$\alpha=\gamma$	90°	$\alpha=\gamma$	90°
β	90,328°	β	90,569°
V	604,017 Å ³	V	653,55 Å ³
Z	4	Z	4

$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ [HT]		$(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ [HT]	
monoklin	$P2_1/n$	monoklin	$P2_1/n$
a	6,9886 Å	a	7,1917 Å
b	9,559 Å	b	9,7857 Å
c	9,2585 Å	c	9,4011 Å
$\alpha=\gamma$	90°	$\alpha=\gamma$	90°
β	90,336°	β	90,4704°
V	618,494 Å ³	V	661,588 Å ³
Z	4	Z	4

Die Struktur des Fluorophosphats $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{HPO}_3\text{F}$ kann aus Schichten parallel zu (101) die stark jenen der Dihydrogenphosphate und -arsenate ähneln (Kristallstruktur 4) beschrieben werden. Allerdings unterscheidet sich die Anordnung der Schichten aufgrund der anders ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen. Sowohl Anionen als auch Kationen liegen auf allgemeinen Lagen. Topologisch unterscheiden sie sich dadurch, dass der z-Stab der HT Phase mit der Stabsymmetrie $pI12_1$ sich durch einen Symmetrieabstieg in der TT Phase auf $p\bar{1}$ umwandelt (Kapitel 3.2).



Kristallstruktur 4: Ähnlichkeit von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ (TT; links; in Projektion entlang [100]) und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{HPO}_3\text{F}$ (monolayer; rechts; in Projektion entlang [101]); mit Wasserstoffbrückenbindungen in Hellblau (rot; endständig)

Eine Übersicht der strukturellen Verhältnisse der Dimethylammoniumsalze ist in Diagramm 16 gegeben.

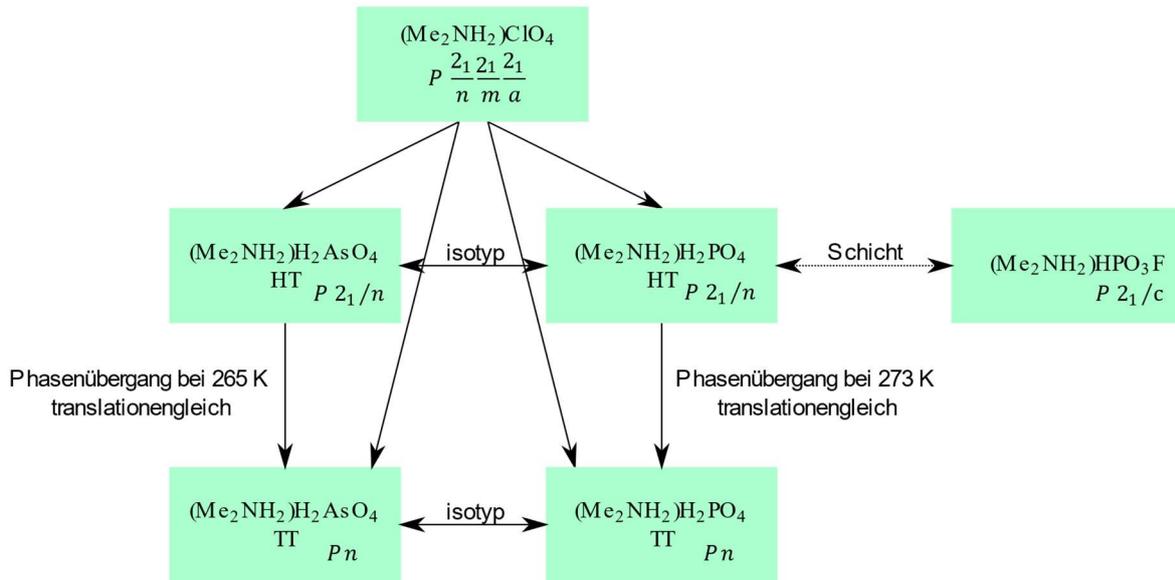
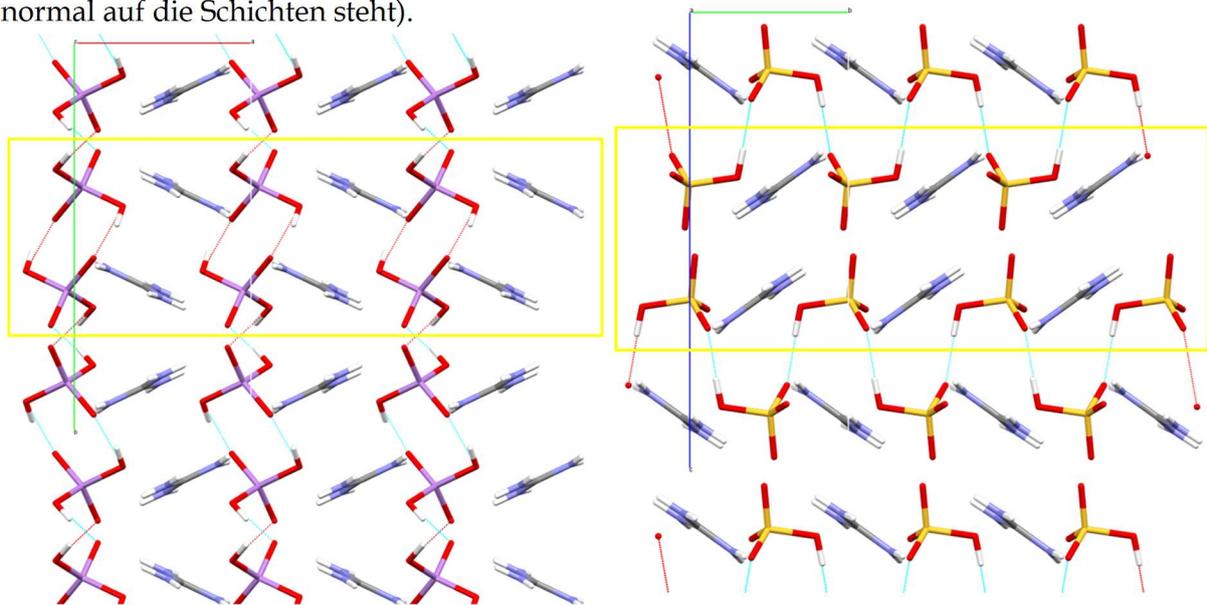


Diagramm 16: Ähnlichkeitsverhältnisse zwischen Dimethylammoniumsalzen; unbeschriftete Pfeile kennzeichnen Ober-/Untergruppenbeziehung; Doppelpfeile mit *isotyp* beschriftet kennzeichnen Isotypen; gepunktete Doppelpfeile mit *Schicht* beschriftet kennzeichnen ähnliche Schichten mit unterschiedlichen Stapelordnungen

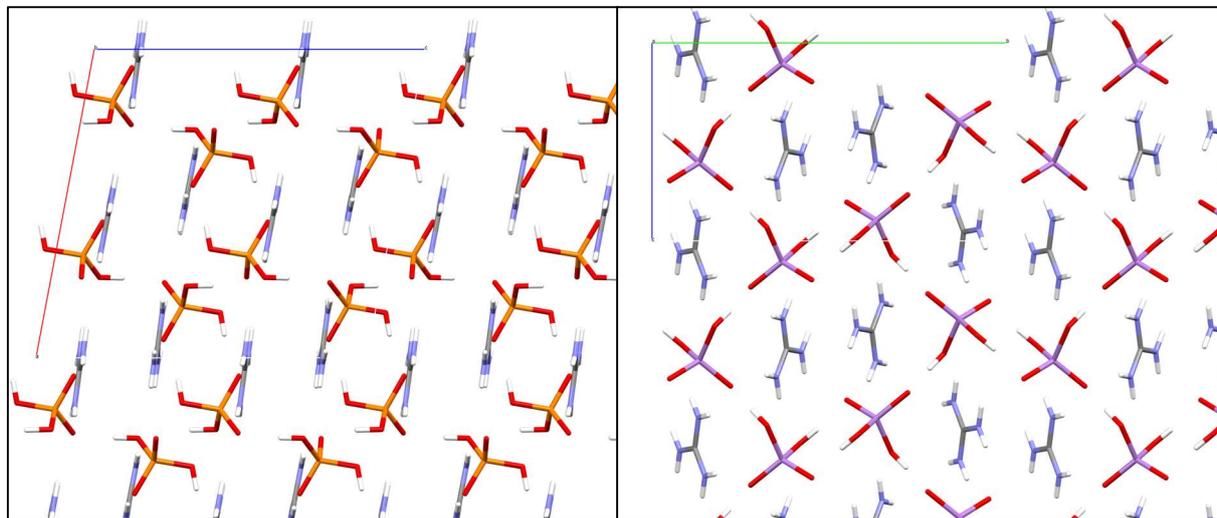
3.4.3 Monoguanidiniumsalze

GuH₂AsO₄ und das GuHSO₄ bestehen ebenfalls aus ähnlichen Schichten, welche sich auf Grund der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenorientierung unterschiedlich zueinander anordnen. Wie in Kristallstruktur 5 zu sehen ist, werden jeweils ein Schichtpaar der GuHSO₄ Struktur relativ zu den darüber und darunterliegenden Schichten um einen halben Gittervektor *a* verschoben. Dies ermöglicht es der Struktur Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung der *b* Achse auszubilden (entlang der Schichten). Im Gegensatz dazu ist die Verschiebung der GuH₂AsO₄ Struktur kaum ausgeprägt und deswegen seine Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung der *b* Achse verknüpft (wobei *b* in diesem Fall normal auf die Schichten steht).



Kristallstruktur 5: Unterschiede der Schichtreihenfolge von GuH₂AsO₄ (links; in Projektion entlang [001]) und GuHSO₄ (rechts; in Projektion entlang [100]); mit Wasserstoffbrücken der Anionen in hellblau (rot; endständig); Schichtpaar mit gelb umrandet

GuH_2PO_4 ähnelt den beiden anderen, in diesem Kapitel bereits erwähnten Strukturen in kleinster Weise. Während das GuH_2AsO_4 und GuHSO_4 die z-Topologie gemeinsam haben, haben sie keine Topologie gleich mit GuH_2PO_4 (Kapitel 3.2). Dies ist bemerkenswert, da in den meisten anderen hier beschriebenen Strukturen ($(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4$ und $\text{Gu}_2\text{HXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$)) Phosphate und Arsenate zueinander isotyp sind.



Kristallstruktur 6: Unterschied der Strukturen von GuH_2AsO_4 (rechts; in Projektion entlang $[100]$) und GuH_2PO_4 (links; in Projektion entlang $[010]$)

Eine Übersicht der Strukturellen Verhältnisse der Monoguanidiniumsalze ist in Diagramm 17 gegeben.

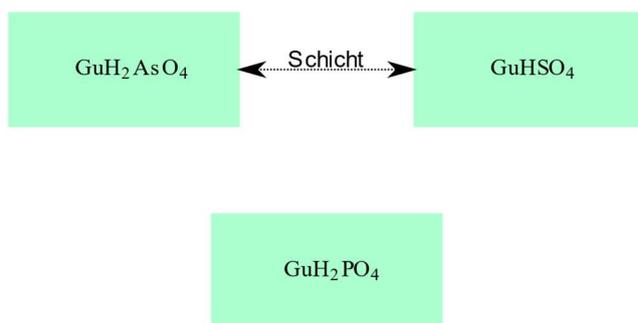
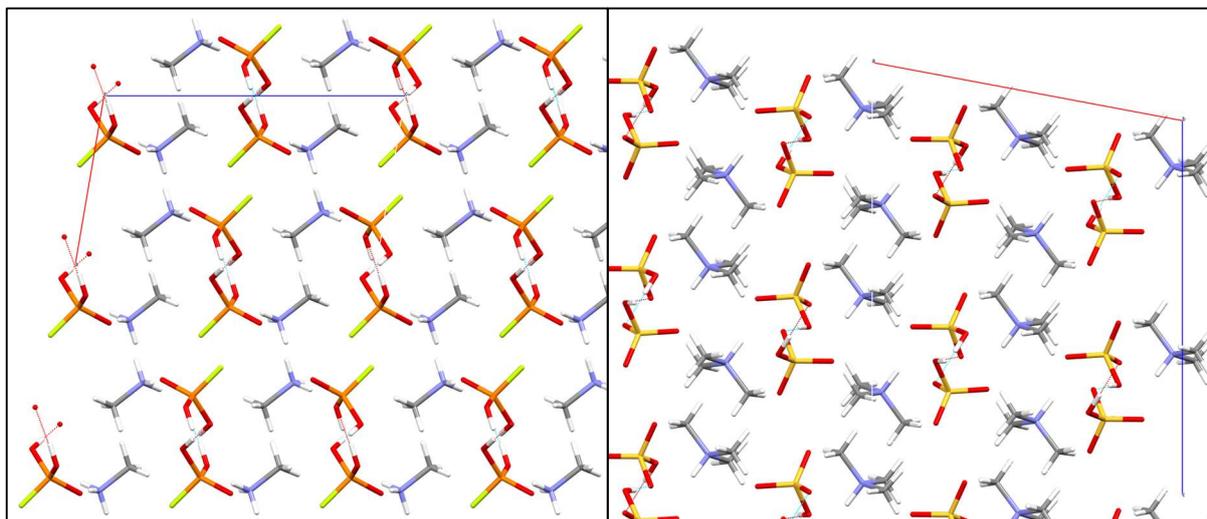


Diagramm 17: Ähnlichkeitsverhältnisse zwischen Monoguanidiniumsalze; gepunktete Doppelpfeile mit Schicht beschriftet kennzeichnen ähnliche Schichten mit unterschiedlichen Stapelordnungen

3.4.4 Methylammoniumsalze und $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$

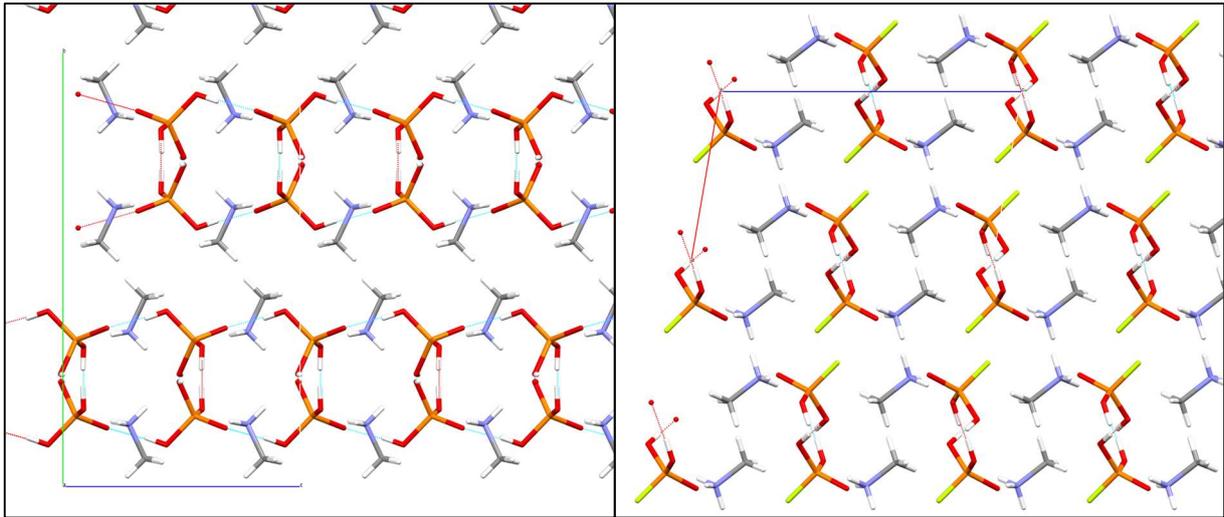
In diesem Kapitel wird nun auf die vielfältigen Strukturbeziehungen innerhalb der Gruppe der Methylammoniumsalze ($(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ (Dimorph, HT und TT Phase), $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$, $(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$, $(\text{MeNH}_3)\text{ClO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$) eingegangen. Trotz des deutlich größeren Kations wird hier $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ ebenfalls dieser Strukturfamilie zugerechnet, da es größere Ähnlichkeiten zu den Strukturen dieser Familie als zu den anderen Trimethylammoniumsalzen aufweist.

In der Tat sind die Strukturen von $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ und von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ erstaunlicherweise trotz deutlich verschiedener Kationen kristallchemisch verwandt. Ihre jeweils drei Projektionen entlang der Achsen sehen, abgesehen von den offensichtlichen Unterschieden (Methylamin/Trimethylamin und Fluorophosphat/Sulfat), nahezu ident aus. In beiden Fällen verlaufen die durch Wasserstoffbrückenbindungen erzeugten Stäbe in die b Richtung, dabei sind die z -Stäbe der $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ Struktur auf einer speziellen Lage mit der Symmetrie $\bar{1}$ während die z -Stäbe der $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ Struktur auf einer allgemeinen Lage liegen und die Kationen sich abwechselnd mit ihrer Ammoniumgruppe zueinander orientieren. Die beiden Strukturen besitzen den gleichen Raumgruppentyp $P 2_1/c$ und alle Ionen sitzen auf allgemeinen Lagen. Die Strukturen sind daher als isopunktal anzusehen (Lima-de-Faria *et al.*, 1990). Maßgeblich ist jedoch, dass in Bezug auf die gegebenen Projektionen und in der Standardaufstellung $P 2_1/c$ die a - und c -Achsen vertauscht sind und sie deshalb schon, gezwungenermaßen aufgrund ihres Raumgruppentyps ($P 2_1/c$) nicht als isostrukturell angesehen werden können. Trotz der deutlich verschiedenen Geometrie ist anzumerken, dass Me_3NH^+ und MeNH_3^+ dieselbe idealisierte Punktgruppe $3m$ besitzen und vielleicht daher in diesem Fall ähnliche Positionen einnehmen können.



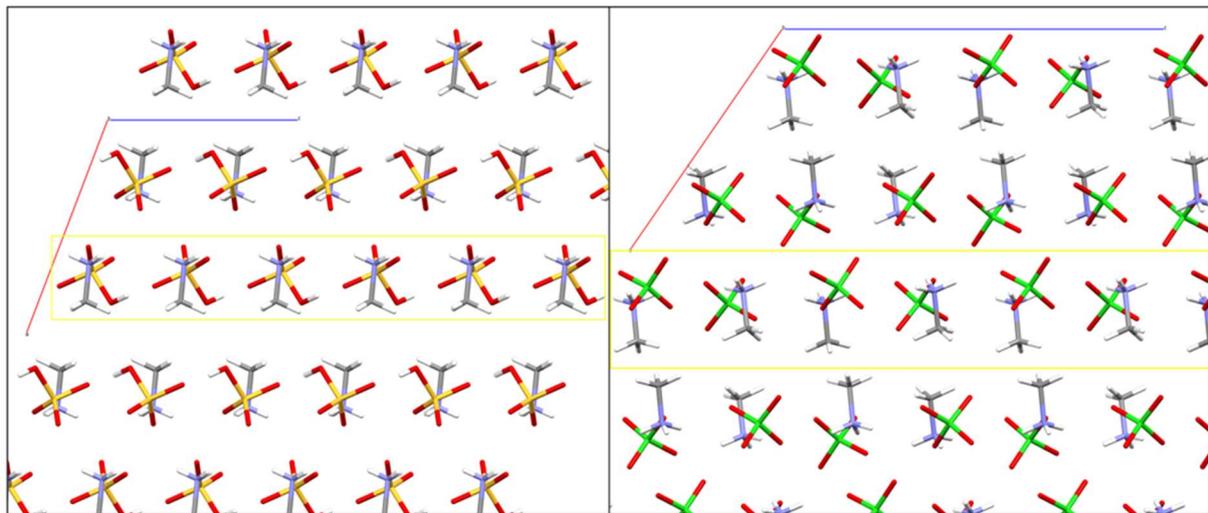
Kristallstruktur 7: in Projektion entlang $[010]$ Ähnlichkeit von $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ (links) und $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ (rechts); mit Wasserstoffbrücken der Anionen in hellblau (rot; endständig)

$(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ und das $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ haben ähnliche Schichten welche zueinander unterschiedlich verschoben sind ähnlich wie in Kapitel 3.4.3 (GuH_2AsO_4 und GuHSO_4). Mit dem Unterschied, dass ihre Methylamine bei der Struktur von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ sich mit der NH_3 Gruppe zugewandt sind während sie bei der Struktur von $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ sich mit der CH_3 Gruppe zugewandt sind.



Kristallstruktur 9: Ähnlichkeit von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ (links; in Projektion entlang $[100]$) und $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ (rechts; in Projektion entlang $[010]$); mit Wasserstoffbrücken der Anionen in hellblau (rot; endständig)

$(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)\text{ClO}_4$ weisen zwar keine strukturelle Ähnlichkeit zu den anderen Methylammoniumverbindungen auf. Sie weisen zueinander allerdings eine geringe Ähnlichkeit auf. Obwohl das Perchlorat eine Art Modulation der Position seiner Anionen in c Richtung aufweist, besitzen beide Schichten monokline $p1c1$ Symmetrie.



Kristallstruktur 8: in Projektion entlang $[010]$ geringe Ähnlichkeit von $(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$ (links) und $(\text{MeNH}_3)\text{ClO}_4$ (rechts) mit gelb umrandeten Schichten

Bei $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ wurde mittels Einkristalldiffraktometrie ein temperaturabhängiger Dimorphismus festgestellt. Mittels Pulverdiffraktometrie-messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in Intervall von 2 K mit 30 min Akklimatisationszeit zwischen den Winkel $7^\circ - 58^\circ 2\theta$ konnte die Phasenübergangstemperatur auf $\sim 55^\circ \text{C}$ (328 K) eingeschätzt werden.

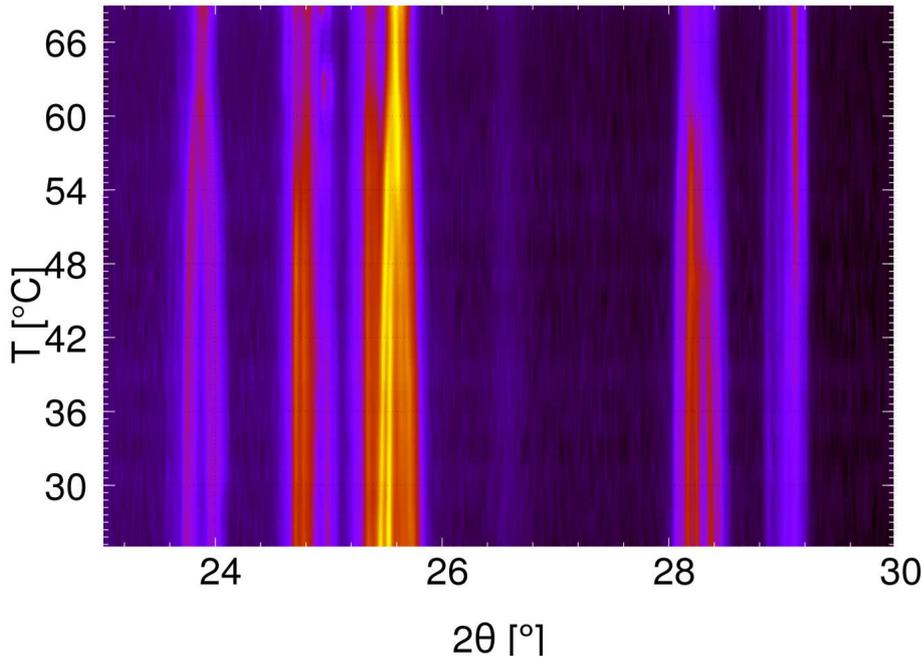


Abbildung 5: Pulverdiffraktogramme von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ bei unterschiedlichen Temperaturen

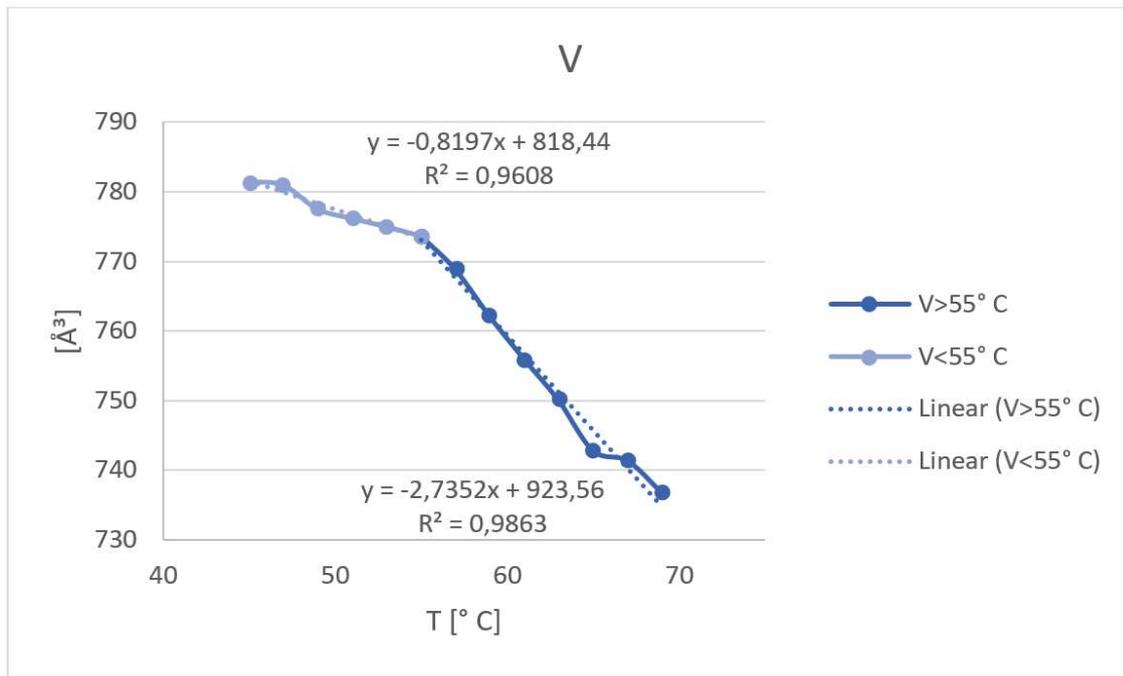
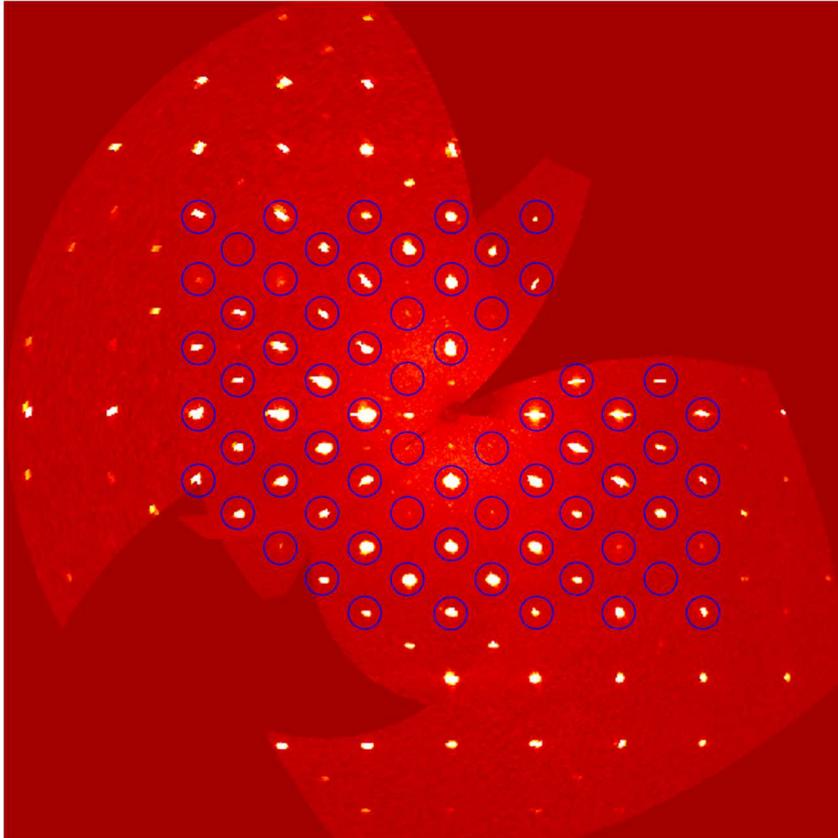


Diagramm 18: $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$; Temperaturabhängige Volumsberechnung der Einheitszelle aus den Gitterkonstanten a , b , c und β über die Formel: $V = a * b * c * \sin\beta$

Hierbei ist die Symmetrie der HT Phase eine minimale Obergruppe ($P \frac{2_1 2_1 2}{c n b}$) der Symmetrie der TT Phase ($P 2_1/n$).

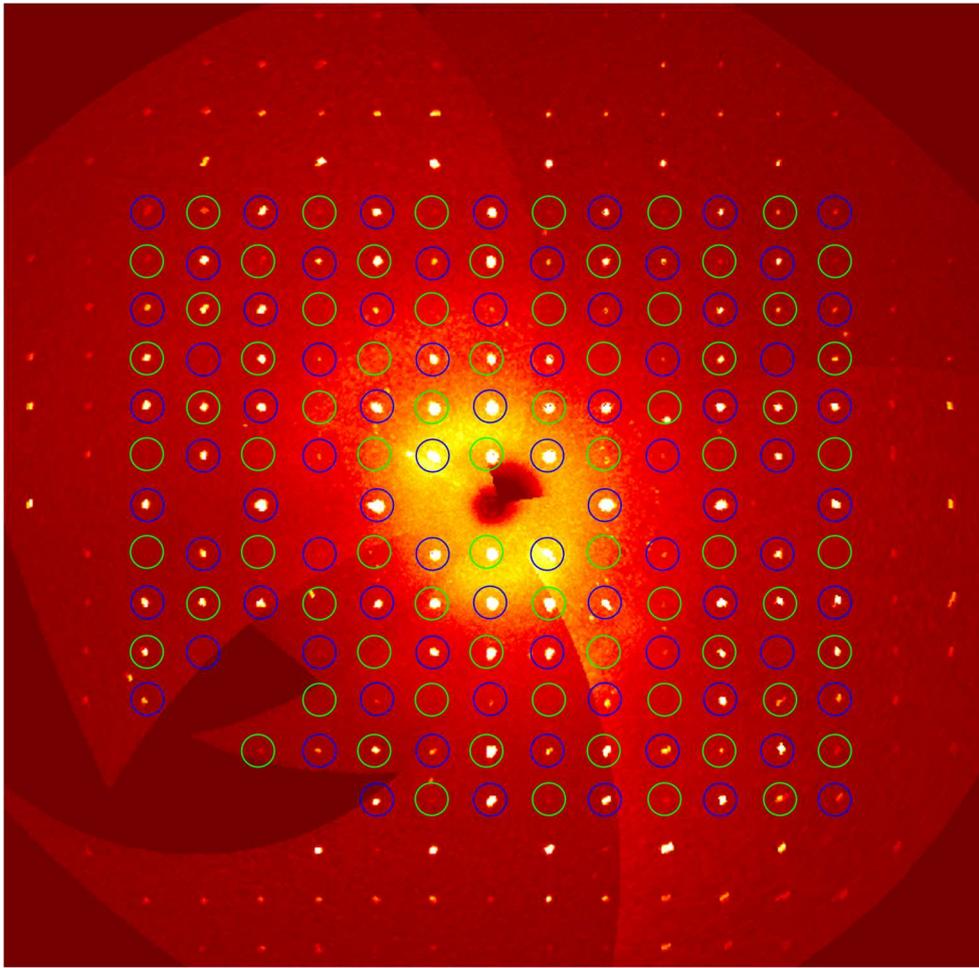
Aufgrund der zwei Gleitspiegelebenen und der zwei darauf normal stehenden zweifachen Schraubenachsen (Kapitel 1.1.1.2) der HT Phase von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ ($P \frac{2_1 2_1 2}{c n b}$) sieht man in den Präzessionsaufnahmen, dass es zu systematischen Auslöschungen in der $h0l$ -Ebene kommt und zwar an den Positionen im reziproken Raum bei $\frac{h+l}{2} \notin \mathbb{Z}$ (Präzessionsaufnahme

4). In der $0kl$ -Ebene zu systematischen Auslöschungen bei $\frac{l}{2} \notin \mathbb{Z}$ während in der $hk0$ -Ebene alle $\frac{k}{2} \notin \mathbb{Z}$ Positionen von systematischen Auslöschungen betroffen sind.



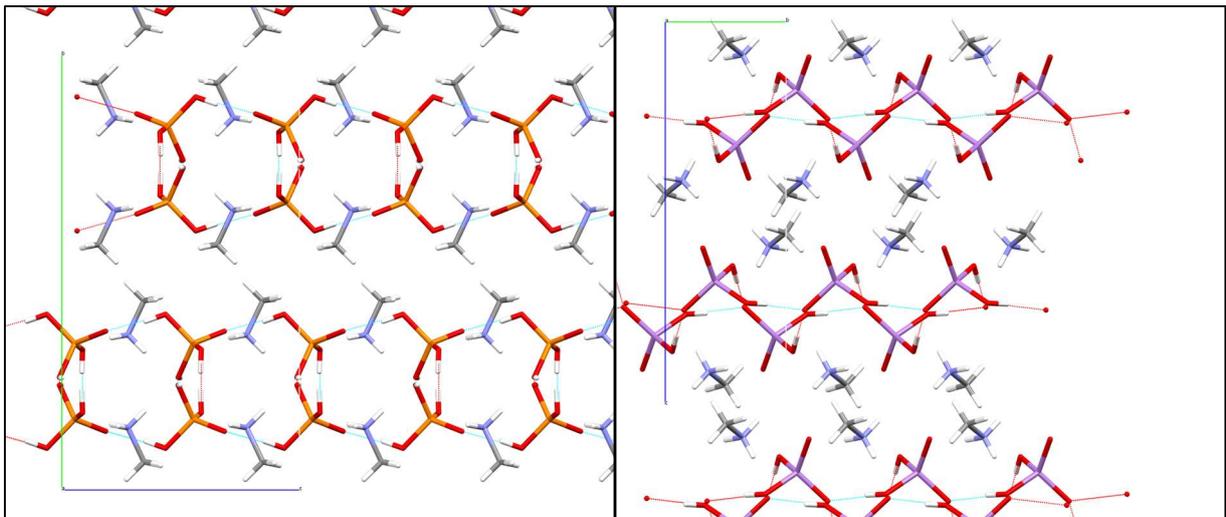
Präzessionsaufnahme 4: $[h0l]$ $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ HT Phase bei 340 K; dazugehöriges Reflexmuster von $P \frac{2_1 2_1 2}{c n b}$ in blau eingezeichnet; Auslöschungsbedingungen bei $\frac{h+l}{2} \notin \mathbb{Z}$

Durch den Symmetrieabstieg von $P \frac{2_1 2_1 2}{c n b}$ auf $P 2_1/n$ kann man in Präzessionsaufnahme 5 erkennen, dass nun aufgrund der fehlenden $\frac{2_1}{c}$ Symmetrie die Auslöschungsbedingungen weniger geworden sind und sich nur noch auf $l = 0 \wedge \frac{h}{2} \notin \mathbb{Z} \vee h = 0 \wedge \frac{k}{2} \notin \mathbb{Z}$ der $hk0$ -Ebene beziehen. Man erkennt nur eine schwache Auslöschungsverletzung, der Symmetrieabstieg durch ausgeordnete Wasserstoffe nur eine äußerst subtile Reorientierung der H_2PO_4 Gruppen bewirkt. Insbesondere die Lage der P-Atome ist praktisch nicht vom Symmetrieabstieg betroffen (Kapitel 3.3.1).



Präzessionsaufnahme 5: $[h0l]$ $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ TT Phase bei 100 K; dazugehöriges Reflexmuster von $P \frac{2_1 2_1 2}{c n b}$ in blau eingezeichnet; Auslöschungsbedingungen bei $(h+1)/2 \notin \mathbb{Z}$ inklusive zusätzlicher Reflexe auf Grund von verlorengangener Symmetrioperationen auf $P 2_1/n$ in grün eingezeichnet; Auslöschungsbedingungen bei $l=0 \cap h/2 \notin \mathbb{Z} \cup h=0 \cap l/2 \notin \mathbb{Z}$

$(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ hat trotz gleichen Kations keine Ähnlichkeit mit den anderen Methylaminen, es hat auch keinen beobachtbaren Phasenübergang wie sein Phosphat analogon.



Kristallstruktur 10: in Projektion entlang $[100]$; Unterschied der Strukturen von $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (links) und $(\text{MeNH}_3)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$ (rechts); mit Wasserstoffbrücken der Anionen in hellblau (rot; endständig)

Man könnte sich eine Isotypie erwarten gemäß den Strukturen $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4$ und $\text{Gu}_2\text{HXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$), jedoch kommt es hier zu grundsätzlich unterschiedlichen Topologien (Kapitel 3.2).

Zusammenfassend, sind die strukturellen Verhältnisse in dieser Strukturfamilie durchaus überraschend. So sind $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ näher verwandt als $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ und $(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$, obwohl die letzteren isoelektronisch sind und erstere verschiedene Anzahl an Wasserstoffbrücken besitzen (Kapitel 1.2.1). Scheinbar können in die Struktur zusätzliche Wasserstoffe eingefügt werden, was zu einer höherdimensionalen Topologie führt. Weiters ist schon wie in Kapitel 3.4.3 die Struktur von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{AsO}_4$ deutlich verschieden. Anscheinend ist die leichte Vergrößerung einzelner Ionen in diesen Fällen strukturbestimmend.

Eine Übersicht der strukturellen Verhältnisse der Methylammoniumsalze und $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ ist in Diagramm 19 gegeben.

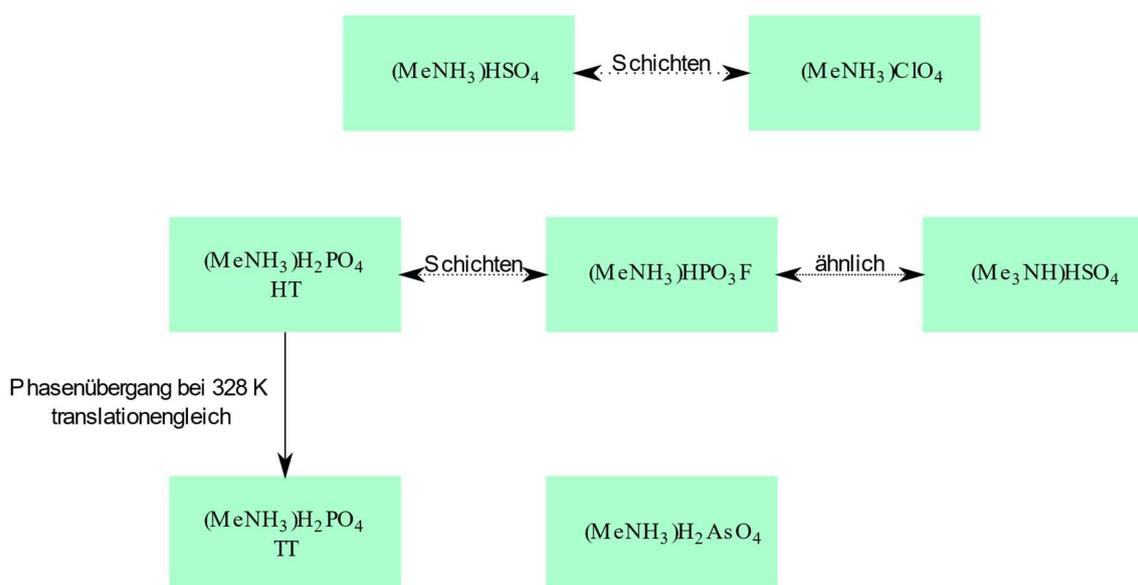


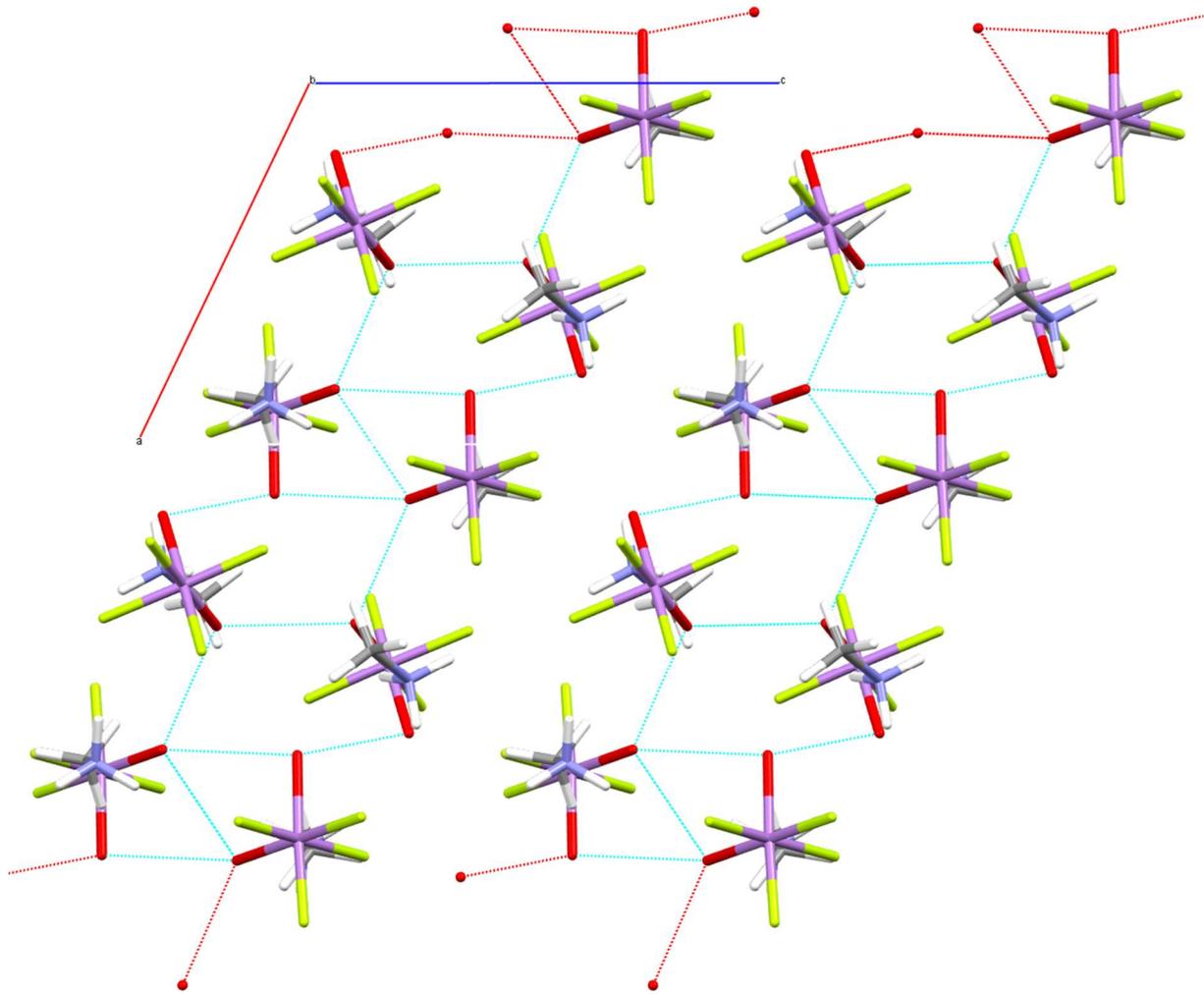
Diagramm 19: Ähnlichkeitsverhältnisse zwischen Methylammoniumsalzen und $(\text{Me}_3\text{NH})\text{HSO}_4$; unbeschriftete Pfeile kennzeichnen Ober-/Untergruppenbeziehung; gepunktete Doppelpfeile mit Schicht beschriftet kennzeichnen ähnliche Schichten mit unterschiedlichen Stapelordnungen; gepunktete Doppelpfeile mit ähnlich beschriftet kennzeichnen nahezu isotype Strukturen mit unterschiedlicher Chemie

3.5 Strukturen mit oktaedrischen Anionen

In diesem Kapitel werden die Strukturen zum Großteil einzeln besprochen, da teilweise die Qualität der Datensätze nicht zur genauen Unterscheidung von Hydroxid-/Fluoridgruppen ausreichte, Wasserstoffe nicht verfeinert werden konnten oder auf Grund von mehrfachen Überstrukturen bis hin zur Inkommensurabilität die Verfeinerung erschwert wurde.

3.5.1 $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

Im Falle von *cis* $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ konnten die Wasserstoffe zwar nicht lokalisiert werden, aber auf Grund von intermolekularen Abständen ist es nahe liegend, dass sich die Grundstruktur ähnlich zu $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$ (Kapitel 3.5.2) verhält. Die zweite Hydroxidgruppe wird dabei *cis*-ständig vermutet, da die *trans*-Position keinerlei Sinn ergibt, da sie mit der zweiten Hydroxidgruppe zum Ammonium zeigt, welche sich nicht als Wasserstoffbrückenakzeptor eignet.



Kristallstruktur 11: in Projektion entlang $[010]$; $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$; mit Wasserstoffbrücken der Anionen in hellblau (rot; endständig)

Es wird vermutet, dass die Hydroxidgruppen, welche nicht an der c -Topologie beteiligt sind ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, die aber auf Grund der Kristallgüte und der einhergehenden Messung nicht eindeutig bestimmt werden können.

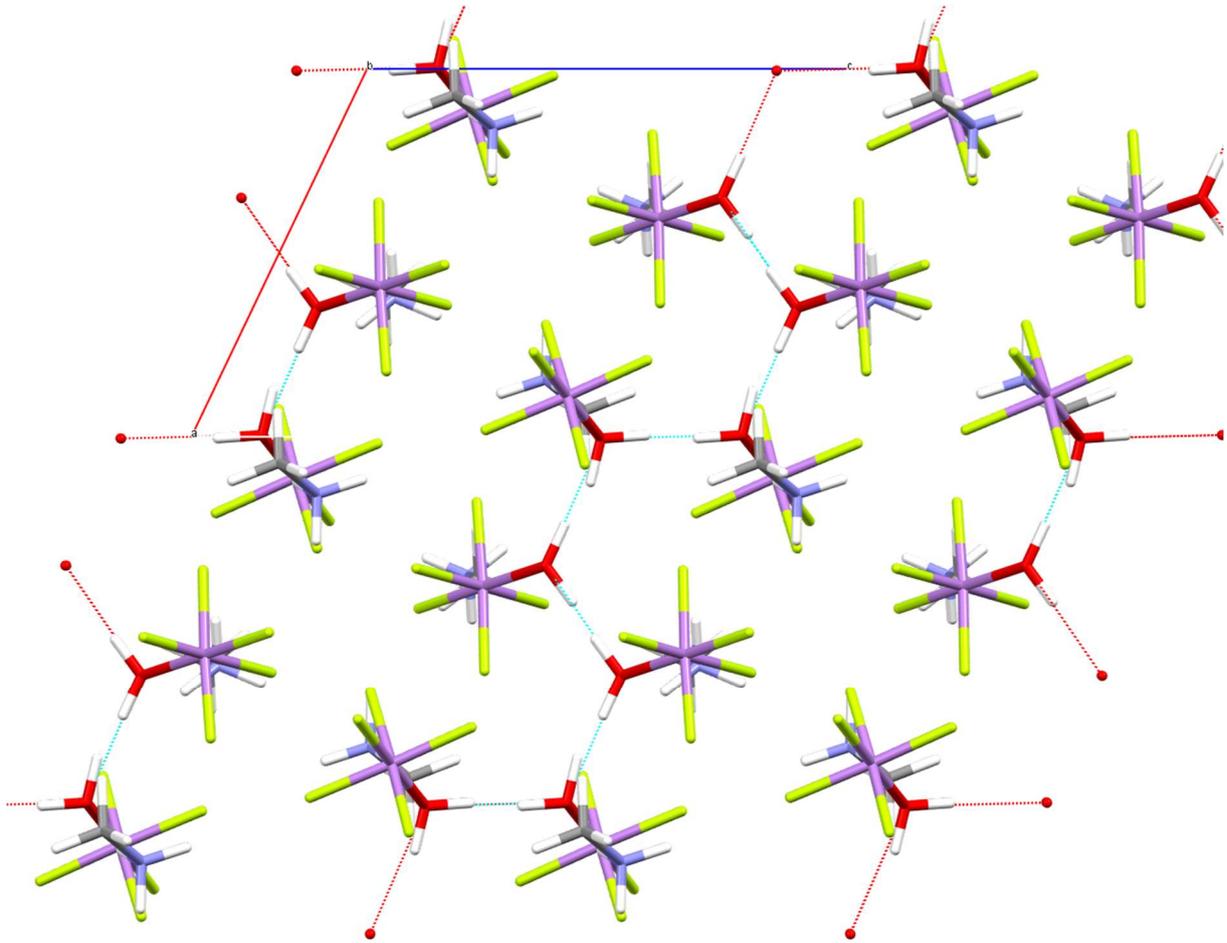
Sämtliche Ionen liegen auf einer allgemeinen Lage, jedoch besitzen die wasserstoffbrückenverknüpften Anionenstäbe der $z1-3z$ -Topologie Inversionssymmetrie.

Weiters dürfte in gelöstem Zustand die *cis*-Form in die *trans*-Form übergehen, da die NMR-Messungen Rückkoppelungen mit dem Arsenat zeigen, die nur bei Punktgruppen höherer Ordnung vermutet werden (analog wie in Kapitel 3.5.3).

3.5.2 $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$

$(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$ weist einen temperaturabhängigen Trimorphismus auf. Selbst in der TT Phase (100 K) sind die Wasserstoffe entlang der Wasserstoffbrückenbindungen über das Inversionszentrum fehlgeordnet.

Sowohl die Anionen, als auch die Kationen liegen auf einer allgemeinen Lage, jedoch besitzen die wasserstoffbrückenverknüpften Anionenstäbe der c -Topologie Inversionssymmetrie.



Kristallstruktur 12: in Projektion entlang $[010]$; $(\text{MeNH}_3)\text{PF}_5\text{OH}$; mit Wasserstoffbrücken der Anionen in hellblau (rot; endständig)

Über Pulverdiffraktometrie messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in Intervall von 2 K mit 30 min Akklimatisationszeit zwischen den Winkel $10^\circ - 33^\circ 2\theta$ konnten zwei Phasenübergänge bei $\sim -9^\circ \text{C}$ (266 K) und bei $\sim 3^\circ \text{C}$ (278 K) festgestellt werden, welche mittels Einkristalldiffraktometrie jedoch nicht nachgewiesen werden konnten.

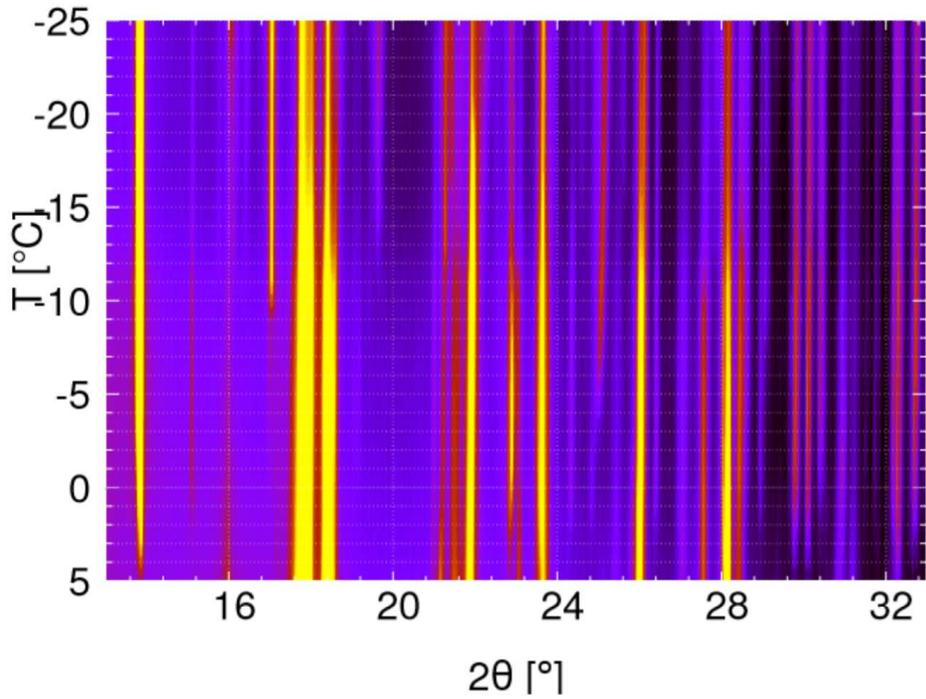


Abbildung 6: Pulverdiffraktogramme von $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Der erste Phasenübergang bei $\sim -9^\circ\text{C}$ ist von 1. Ordnung, was den Sprung der Volumsänderung erklärt.

Ein weiterer Messpunkt der noch bei der Grobbestimmung des Phasenübergangs ermittelt wurde (selbe Probe), ist in der Messreihe beigegefügt um die Linearität der Phase über $\sim 3^\circ\text{C}$ zu bestätigen.

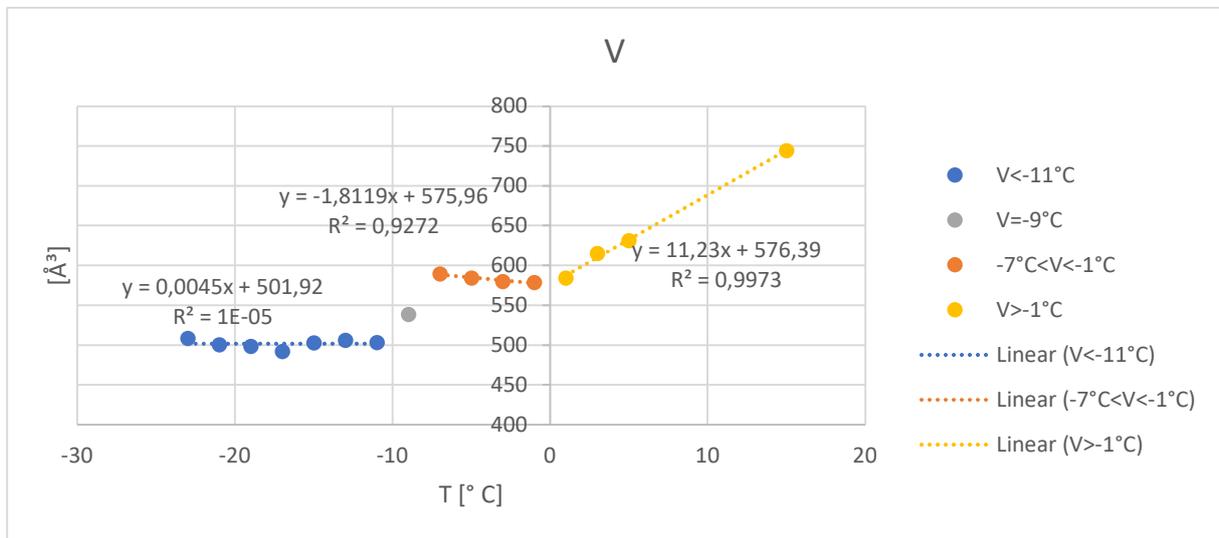
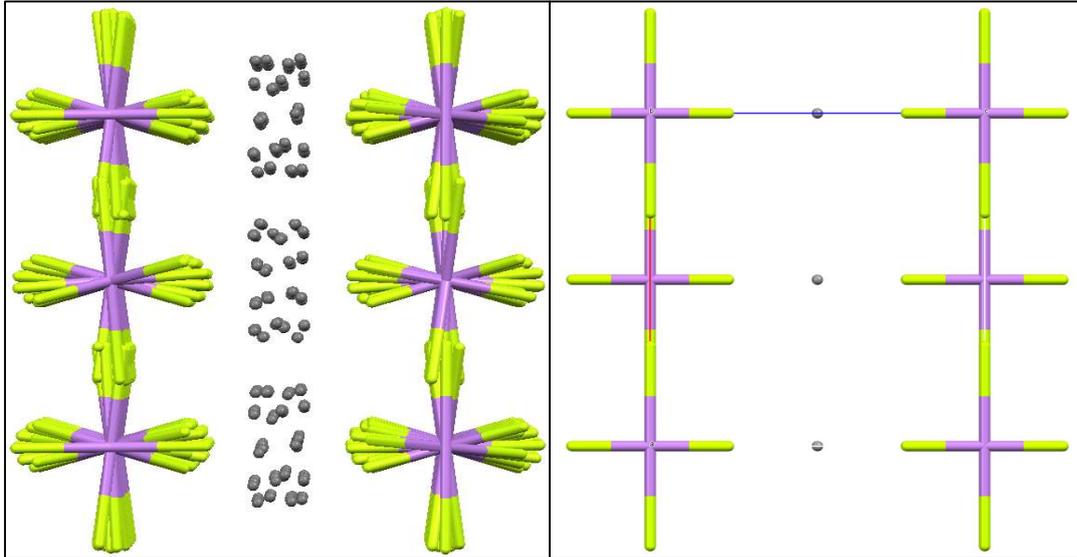


Diagramm 20: $(\text{MeNH}_3)\text{AsF}_5\text{OH}$; Temperaturabhängige Volumsberechnung der Einheitszelle aus den Gitterkonstanten a , b , c und β über die Formel: $V = a * b * c ((1 - \cos 2\alpha - \cos 2\beta - \cos 2\gamma) + 2 \cos \alpha * \cos \beta * \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}$

3.5.3 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

Die gemessenen Einkristalle wiesen eine Inkommensurabilität (Kapitel 1.1.1.5) auf. Die genaue Unterscheidung von Fluoriden und Hydroxidgruppen oder die exakte Struktur konnten jedoch nicht bestimmt werden.

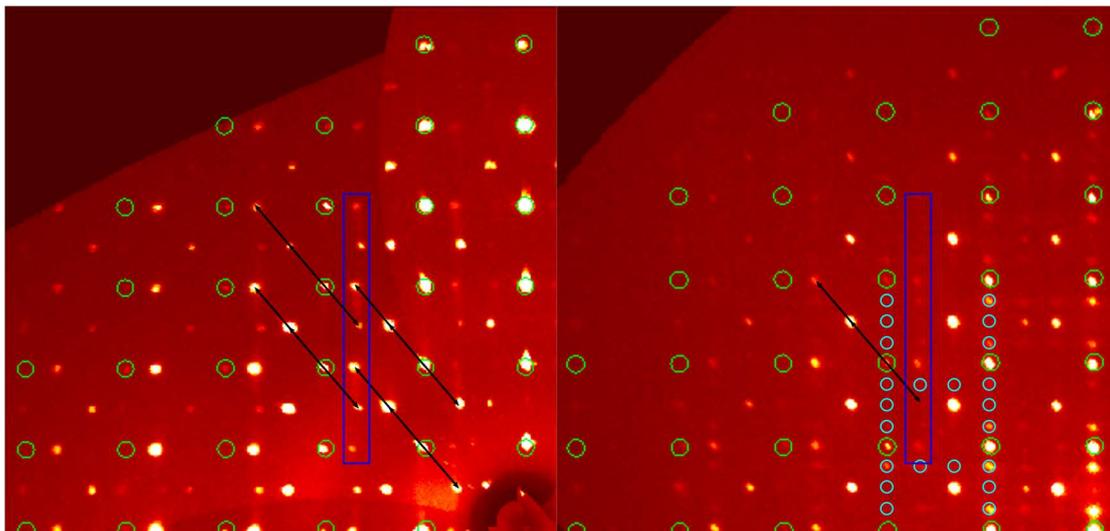


Kristallstruktur 13: in Projektion entlang $[010]$; inkommensurable Struktur von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ (links) und Basisstruktur (rechts); keine vollständige Lösung der Struktur

Aufgrund der Präzessionsaufnahmen konnte ermittelt werden, dass neben der inkommensurablen Phase eine weitere Phase existiert, welche eine 3×4 fache Überstruktur besitzt.

Der \mathbf{q} -Vektor der Satellitenreflexe der inkommensurablen Phase ist $\begin{pmatrix} 0 \\ 0,70084 \\ 0,5 \end{pmatrix}$. Sie sind bis

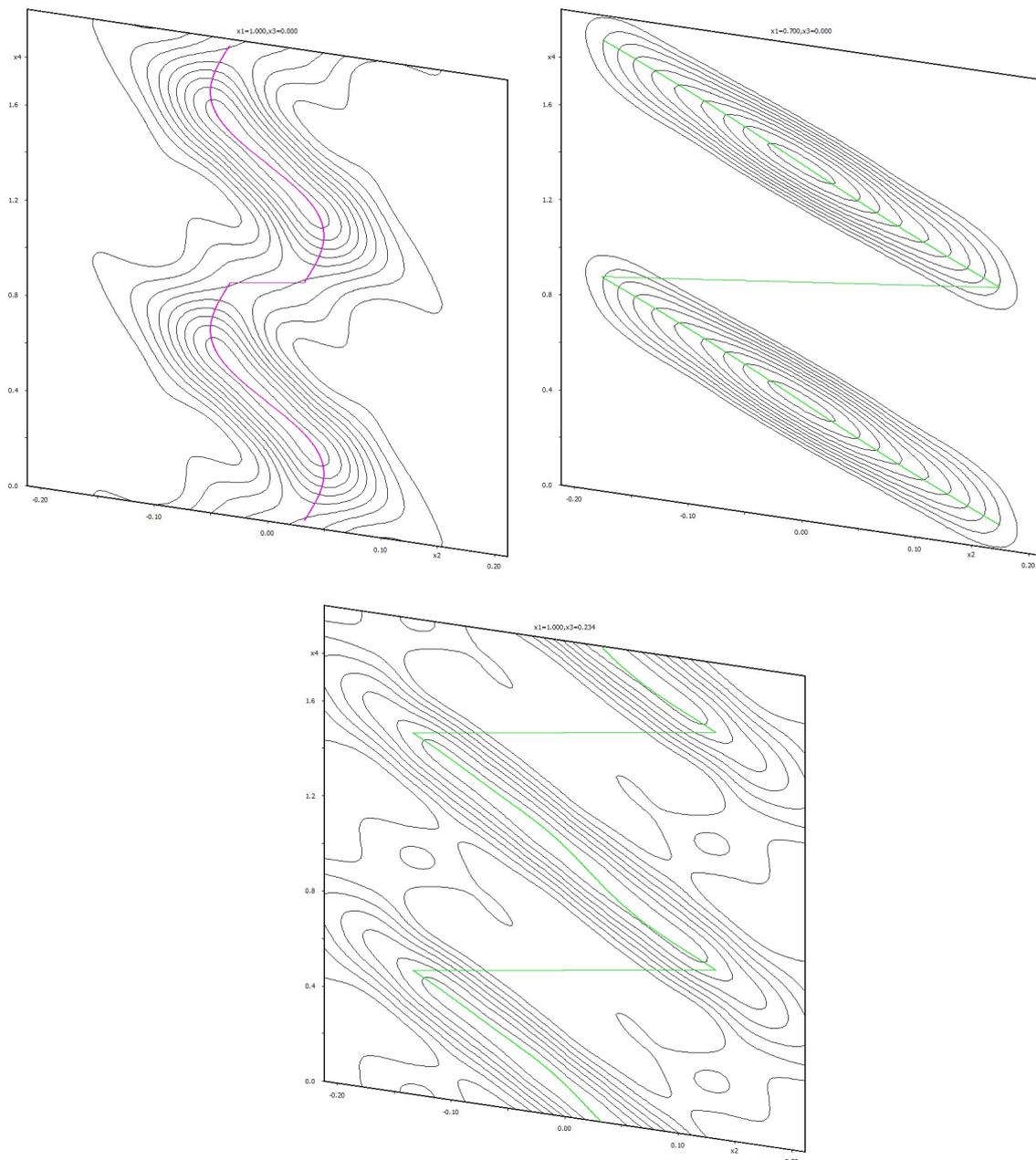
zum zweiten Satelliten ausgeprägt und überlappen auf Grund der Inkommensurabilität auch in theoretischer unendlicher Verlängerung nie wieder exakt mit den Hauptreflexen. Dies ist gut zu erkennen an der Tendenz der Reflexe nicht in einer Geraden zu liegen (Präzessionsaufnahme 6; blaues Kästchen).



Präzessionsaufnahme 6: von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ $[0kl]$ (links) und $[4kl]$ (rechts); Hauptreflexe sind grün eingekreist; Pfeile kennzeichnen den \mathbf{q} -Vektor zu den Satelliten; blaues Kästchen verdeutlicht die Abweichung der Reflexe von einer geraden Linie; hellblaue Kreise verdeutlichen die Überstrukturreflexe

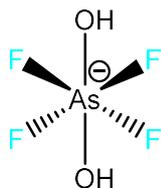
Die zwölffache Überstruktur ist zu erkennen an der Präzessionsaufnahme, die Überstruktur Reflexe sind in k Richtung vierfach und in l Richtung dreifach vorhanden. Jedoch macht dies eine Auswertung schwierig, da die Positionen der Satelliten beider Strukturen überlappen.

Um die inkommensurable Phase zu bestimmen wurde ein 3+1-dimensionaler Lösungsansatz gewählt. Die Modulation der Lageparameter wurde durch sogenannte "x-harmonics" beschrieben. Dies ist ein Funktionensatz der durch Gram-Schmidt Orthogonalisierung einer Sägezahnfunktion und harmonischen Wellen erhalten wird. Vereinfacht gesagt, wird eine Sägezahnfunktion mit Sinuswellen überlagert. Die Amplitude der Modulationswellen ist erstaunlich hoch, was die starke Intensität der Satelliten erster und zweiter Ordnung erklärt. Oft sind die Satelliten erster Ordnung sogar intensiver als die Hauptreflexe.

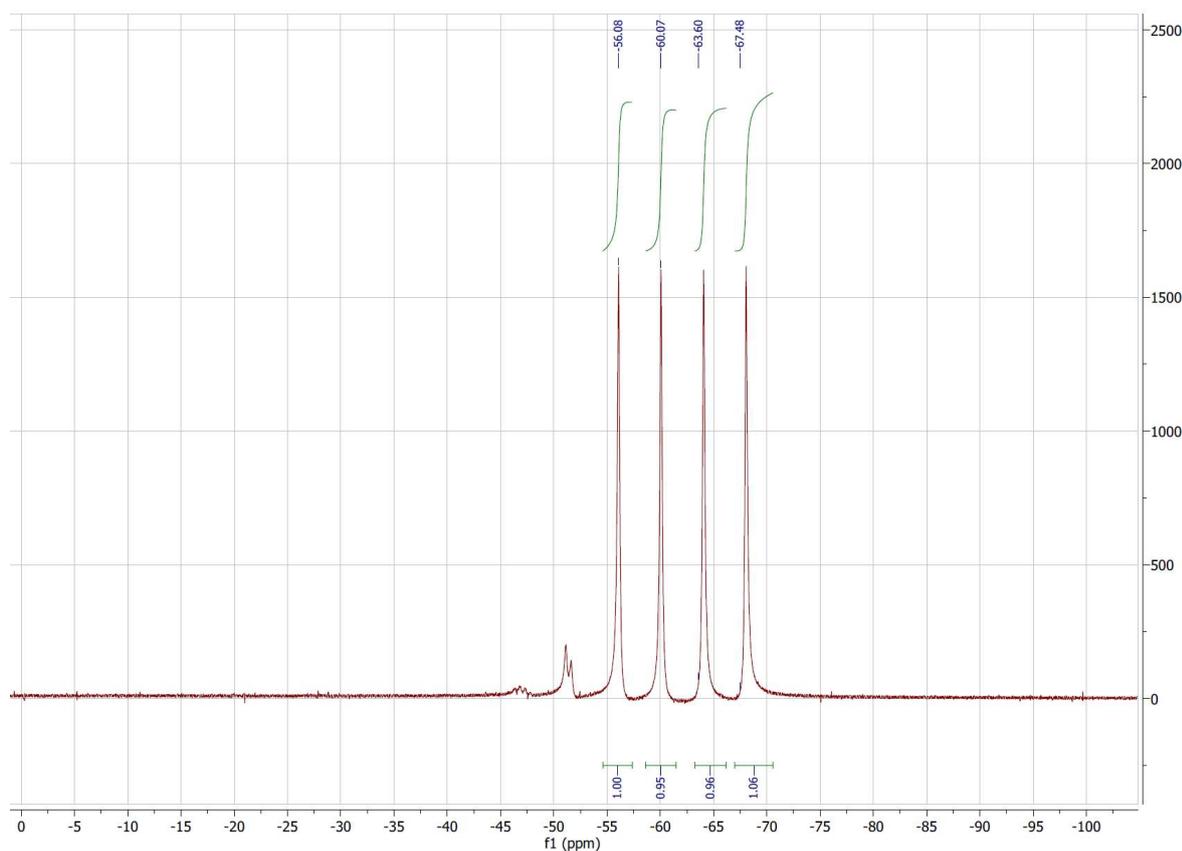


Superraumschnitt 1: [3+1] Superraum Breite von 4 Å um die Arsenposition (links oben) um die Fluorid 1 Position (rechts oben) und um die Fluorid 2 Position (mittig unten)

Da es über Einkristalldiffraktometrie schwer ist, Fluoride von Hydroxiden zu unterscheiden (gleiche e^- Anzahl), wurde versucht den Fluorierungsgrad der Arsenspezies über ^{19}F -NMR-Spektroskopie und anschließende Integration zu bestimmen. Es handelte sich dabei um einen NMR Versuch in Lösung. Zu Beginn war nicht klar ob eine *cis/trans* Isomerisierung stattfindet, jedoch war es eindeutig aus den NMR-Spektren zu schließen, da die vierfach fluoridierte *trans* Spezies mit ihren Fluoriden auf Grund ihrer hohen Punktsymmetrie $4/m\bar{m}m$ mit dem Arsenat rückkoppelt, was zu einer typischen Aufspaltung des Signals in ein scheinbares Quartett von gleicher Intensität führt, wie es auch bei AsF_6^- (Punktgruppe $m\bar{3}m$) der Fall ist (Klapötke, 1989).



Schema 31: *trans*- $\text{AsF}_4(\text{OH})_2^-$ mit symmetrieäquivalenten Fluoriden



NMR 1: $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (235 MHz, DMSO, 20° C): δ -61,84 (m, $J=830$ Hz)

Da eine stöchiometrische Umsetzung nicht möglich ist sieht man auf NMR 1 auch den Rest von fünffach fluoriertem Arsenat.

3.5.4 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_5\text{OH}$

Es konnten keine Einkristalle hergestellt werden, welche für Einkristalldiffraktion geeignet wären. Über Pulverdiffraktometrie-messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in Intervall von 2 K mit 30 min Akklimatisationszeit zwischen den Winkel 15° - 55° 2 θ konnte jedoch ein Phasenübergang bei exakt 0° C (273 K) festgestellt werden.

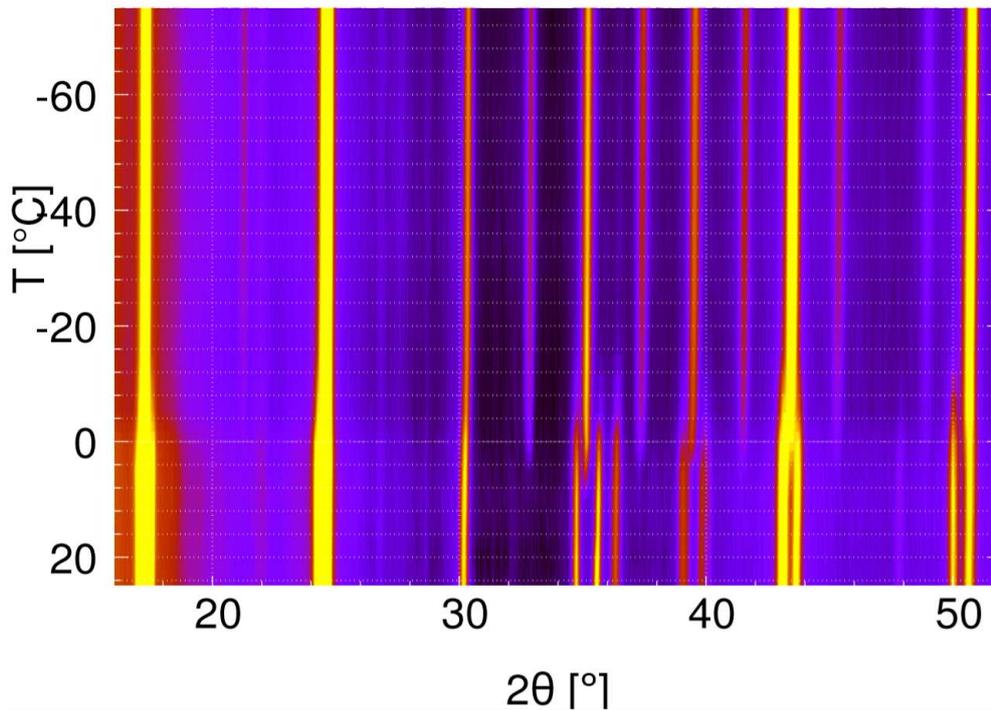
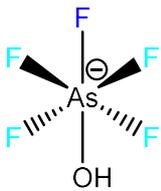
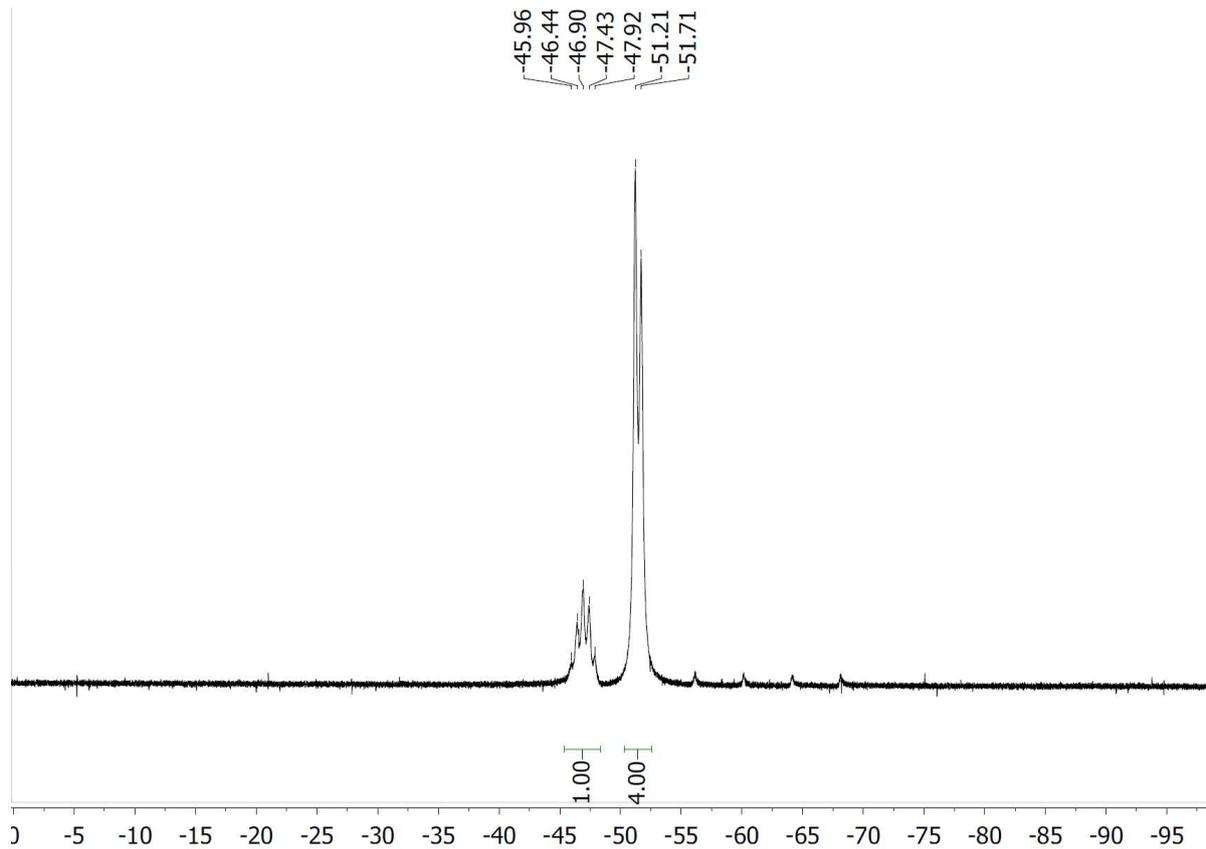


Abbildung 7: Pulverdiffraktogramme von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_5\text{OH}$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Aufspaltung der fünffach fluorierte Spezies folgt, im Gegensatz den vier- und sechsfach fluorierten Anionen, üblichen ^1H -NMR-Regeln. Wie in NMR 2 verdeutlicht, sind vier Fluoride symmetrieäquivalent während das transständige, gegenüber dem Hydroxid sich von ihnen im magnetischen Dipolmoment unterscheidet. Dies führt dazu, dass es zur Aufspaltung kommt und ein Quintett und ein Duplett im Integrationsverhältnis von 1:4 (NMR 2) erhalten werden.



Schema 32: AsF_5OH^- mit symmetrieäquivalenten Fluoriden in denselben Blautönen



NMR 2: $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$; $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (235 MHz, DMSO, 20° C): δ -46,90 (m, $J=125$ Hz), δ -51,46 (d, $J=118$ Hz)

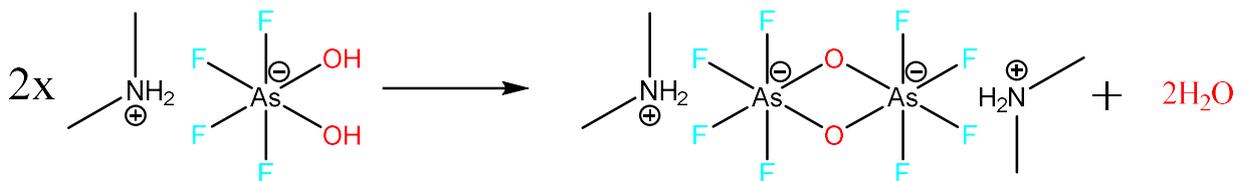
Da eine stöchiometrische Umsetzung nicht möglich war sieht man auf NMR 2 auch den Rest von vierfach fluoriertem Arsenat.

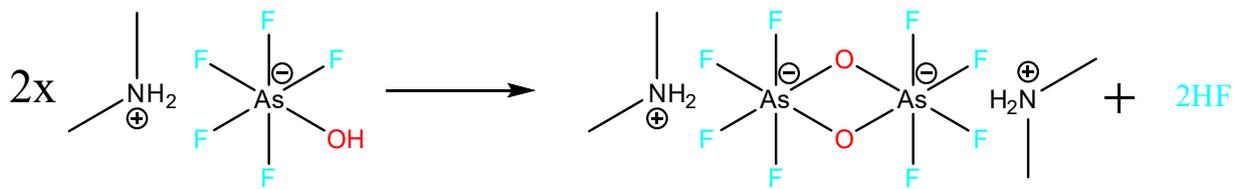
3.5.5 $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$

Bei dieser Verbindung handelt es sich um kondensierte Arsenatpaare, welche im Gegensatz zu den vorhergenannten Strukturen tatsächlich durch kovalente Bindungen ihrer Sauerstoffe miteinander verbunden sind.

Die Fluoride konnten in diesem Fall aufgrund der Güte des Kristalls über den Besetzungsparameter und die Bindungsabstände eindeutig lokalisiert werden.

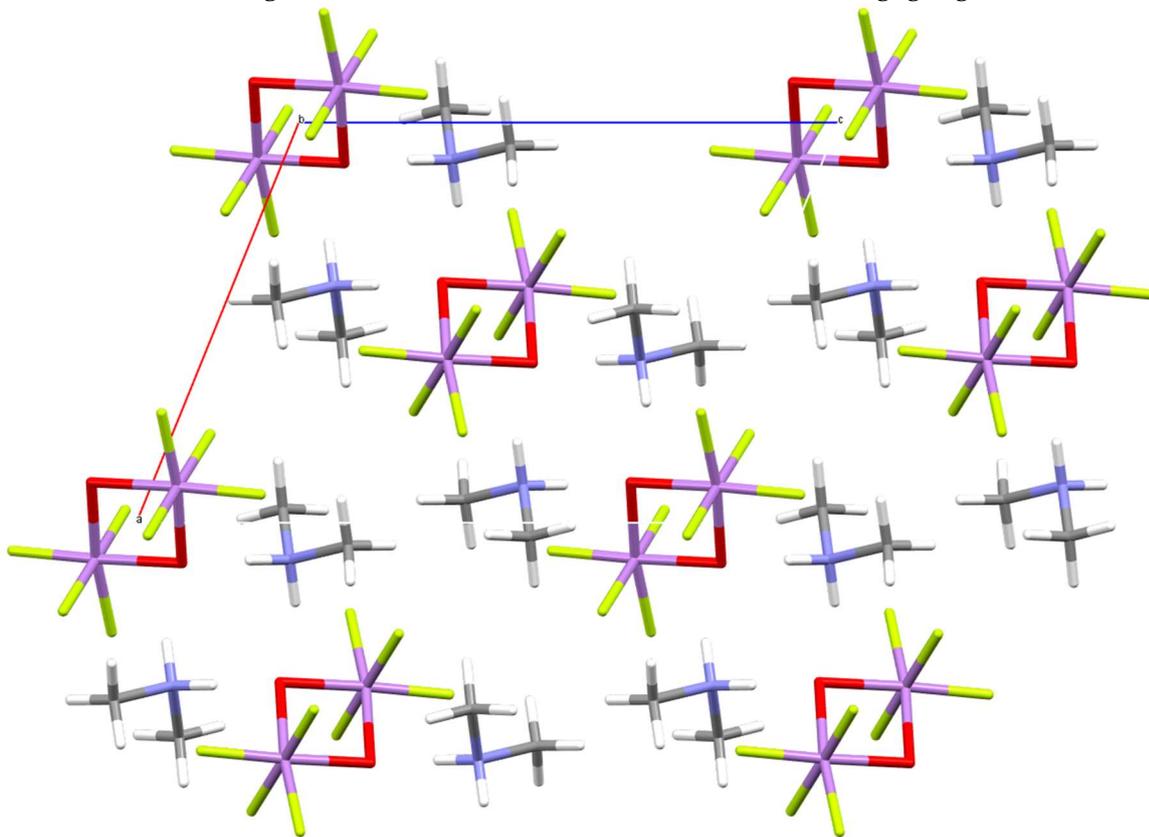
Die kondensierte Form könnte theoretisch durch Elimination von zwei $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ oder über Elimination von jeweils einem HF und H_2O entstanden sein.





Reaktionsgleichung 1: mögliche Reaktionen zur Herstellung von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$

Weiters ist es gut vorstellbar, dass es ebenfalls für sämtliche $\text{AsF}_{4/5}(\text{OH})_{2/1}$ Verbindungen unabhängig des Kations, zu solch einer Kondensationsreaktion kommen kann. Da sie jedoch nicht zu dieser Arbeit beitragen, wurde das systematische Überprüfen dieser These nicht weiter durchgeführt. Die Dimethylammoniumionen liegen auf einer allgemeinen Lage, während die kondensierten Fluoroarsenationen auf einer speziellen Lage mit der Symmetrie $\bar{1}$ liegen. Da es weder temperaturabhängigen Polymorphismus, noch Verwandtschaften zu anderen Strukturen gibt, wird hier nicht weiter auf die Struktur eingegangen.



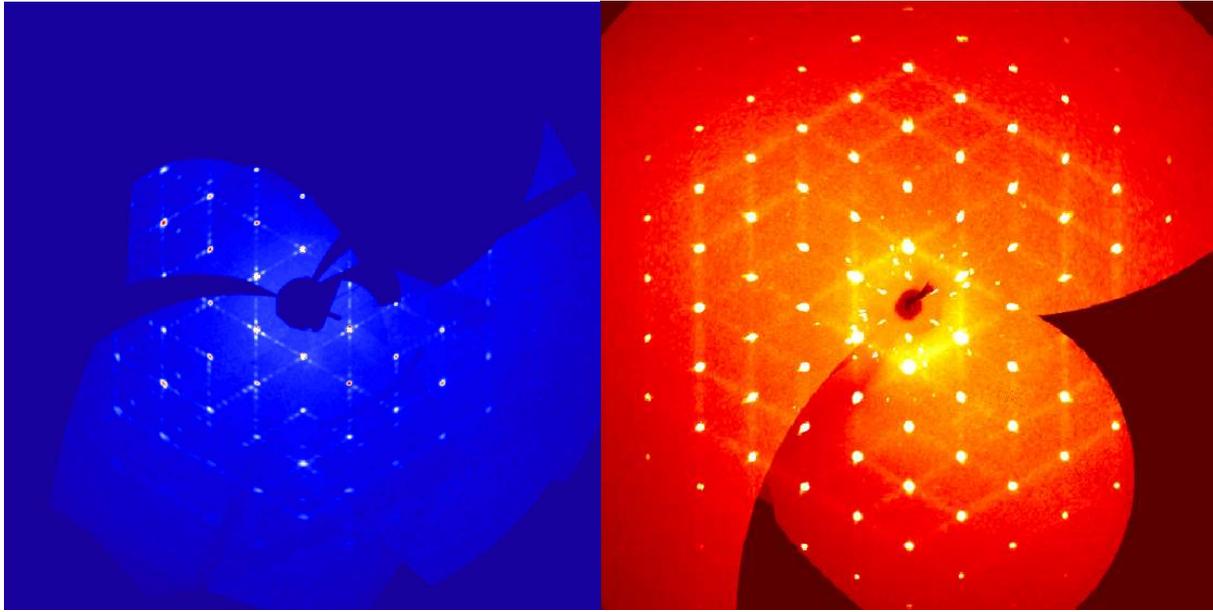
Kristallstruktur 14: in Projektion entlang $[010]$; $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{As}_2\text{F}_8\text{O}_2$

3.5.6 $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

Die zwei Hydroxidgruppen konnten aufgrund der Komplexität der Struktur und der Qualität des Kristalls nicht von den Fluoridgruppen unterschieden werden, weiters war es damit auch nicht möglich die Wasserstoffe zuzuordnen.

Die Verbindung weist einen Dimorphismus auf. Es bildet beim Abkühlen eine 14-fache Überstruktur mit den Zentrierungsvektoren $\mathbf{q}_1 = \left(0, \frac{1}{7}, 0\right)$ und $\mathbf{q}_2 = \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$, was bedeutet, dass die vorhandene Basisstruktur erst nach siebenmaliger Wiederholung entlang der b Achse wieder mit sich zur Deckung kommt und in Richtung der c Achse der Basisstruktur nach zweimaliger Wiederholung. Somit kommt es zu einer Reduktion der Translationssymmetrie

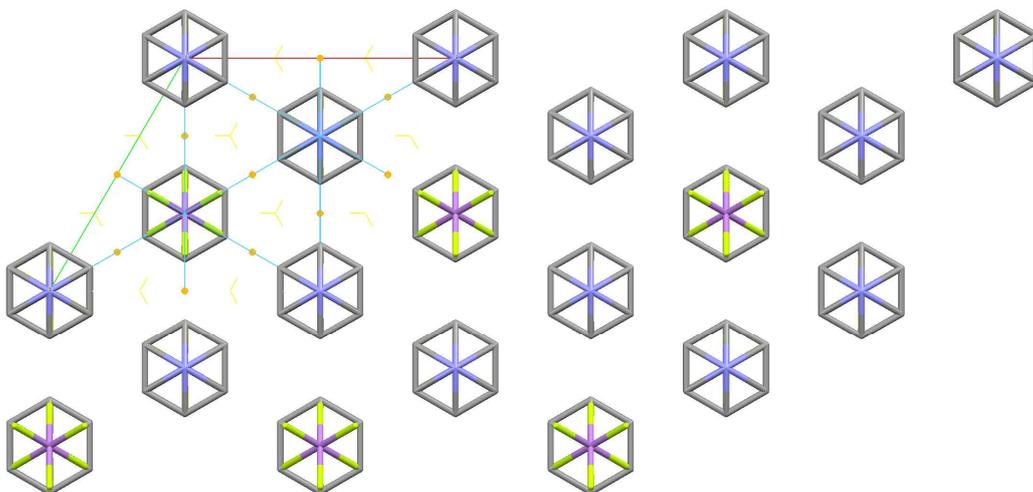
mit einem Index von 14, zu einer Verlängerung der b Achse auf die siebenfache Länge, zu einer Verlängerung der c Achse der Basisstruktur auf die doppelte Länge und zu den Überstrukturreflexen im reziproken Raum. Bei der Hochtemperaturphase sind nur die Grundstrukturreflexe zu sehen, da die thermische Energie ausreicht die Moleküle durchrotieren zu lassen. Da das Gitter der Überstruktur nicht mehr rhomboedrisch ist, erfolgt auch ein translationengleicher Symmetrieabstieg von der Punktgruppe $\bar{3}m$ auf m mit einem Index von sechs. Die TT und HT Phase stehen in einer Ober-Untergruppenbeziehung vom Index 84.



Präzessionsaufnahme 7: $[hk0]$ der rhomboedrischen Aufstellung der Basisstruktur; von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ siebenfache Überstruktur (TT Phase; links) und Basisstruktur (HT Phase; rechts)

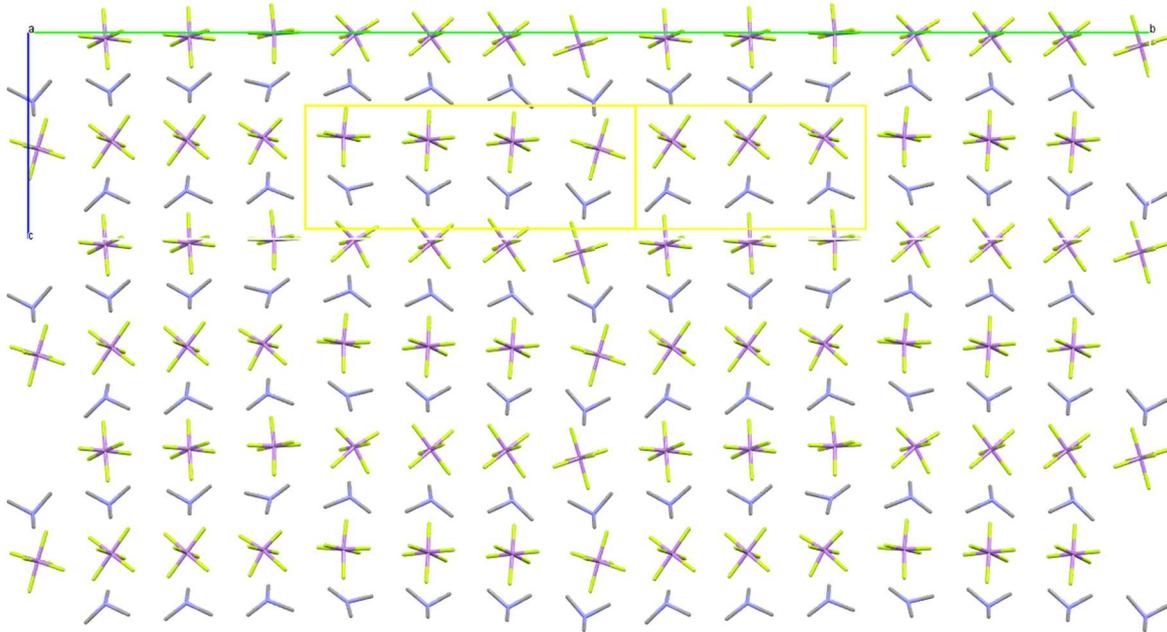
Die HT Phase besitzt die symmorphe Raumgruppe $R \bar{3}m$. Die fehlgeordneten Kationen liegen auf Lagen mit der maximalen Punktsymmetrie $[\bar{3}m]$.

Die HT Phase hat eine höhere Symmetrie ($R \bar{3}m$) und die Kationen sind fehlgeordnet (schwingen aufgrund der thermischen Energie durch). Alle Ionen liegen hier in dieser Phase auf einer speziellen Lage mit der Symmetrie $[\bar{3}m]$.

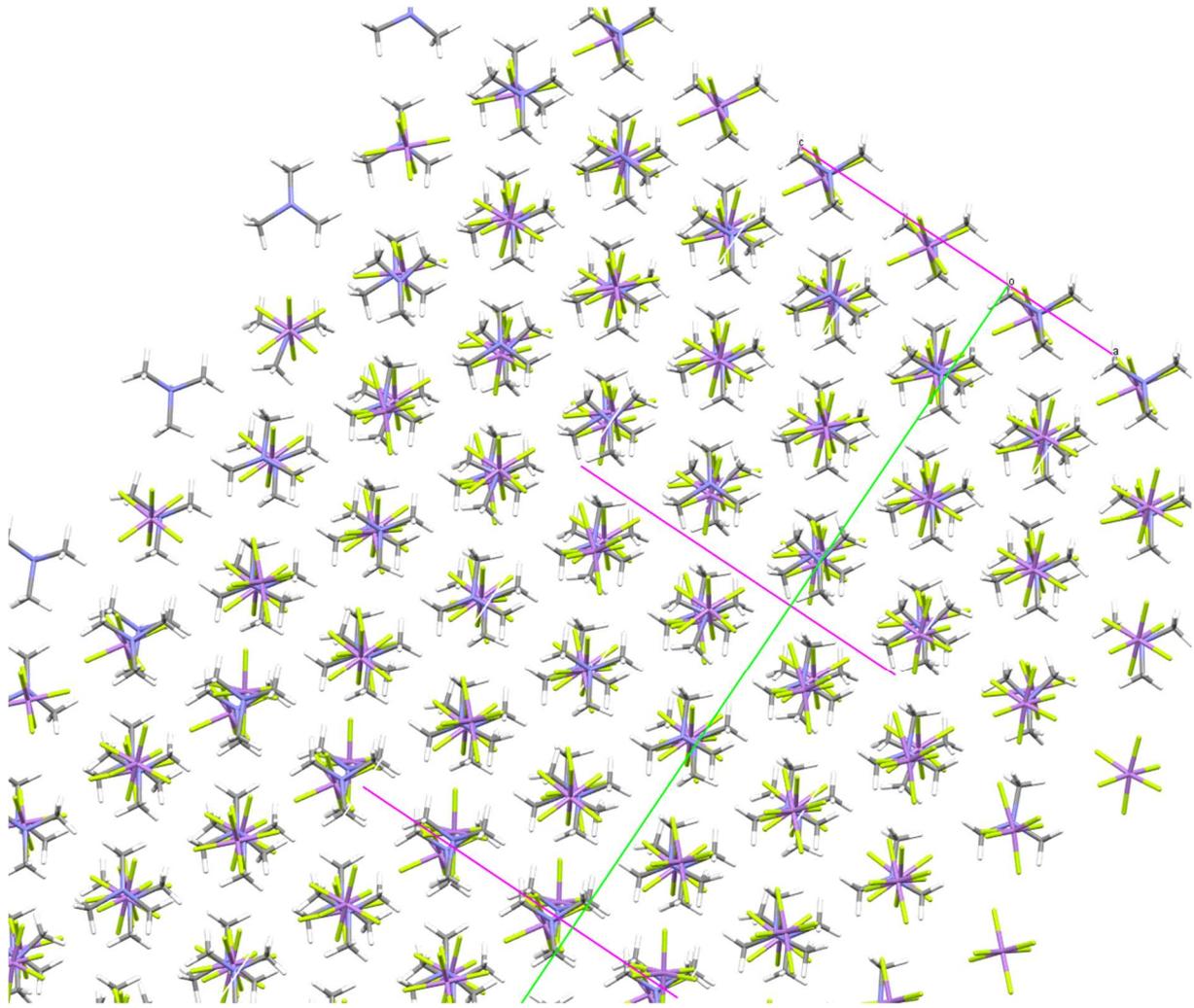


Kristallstruktur 15: in Projektion entlang $[001]$; $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ HT Phase

In der TT Phase liegen sämtliche Ionen auf einer allgemeinen Lage. An den Trimethylammoniumionen kann man in Kristallstruktur 16 gut erkennen, dass es einen Umsprung der Orientierung gibt, wobei die zwei verschiedenen Orientierungen in Gruppen von zwei und drei Anionen vorliegen. Bei dem Umsprung der Vierer- zur Dreiergruppe (links nach rechts) sind die Schwingungsparameter der Atome extrem stark ausgeprägt, was auf eine Fehlordnung der Orientierung in diesen Bereichen des Kristalls hinweist. Hingegen beim Umsprung von Dreier- zur Vierergruppe (rechts nach links) hat die Struktur die niedrigsten Schwingungsparameter, was bedeutet, dass dort die Struktur wohldefiniert ist. Diese Art des Kristallisationsverhaltens ist für diese Systeme charakteristisch (Peterková *et al.*, 1998).



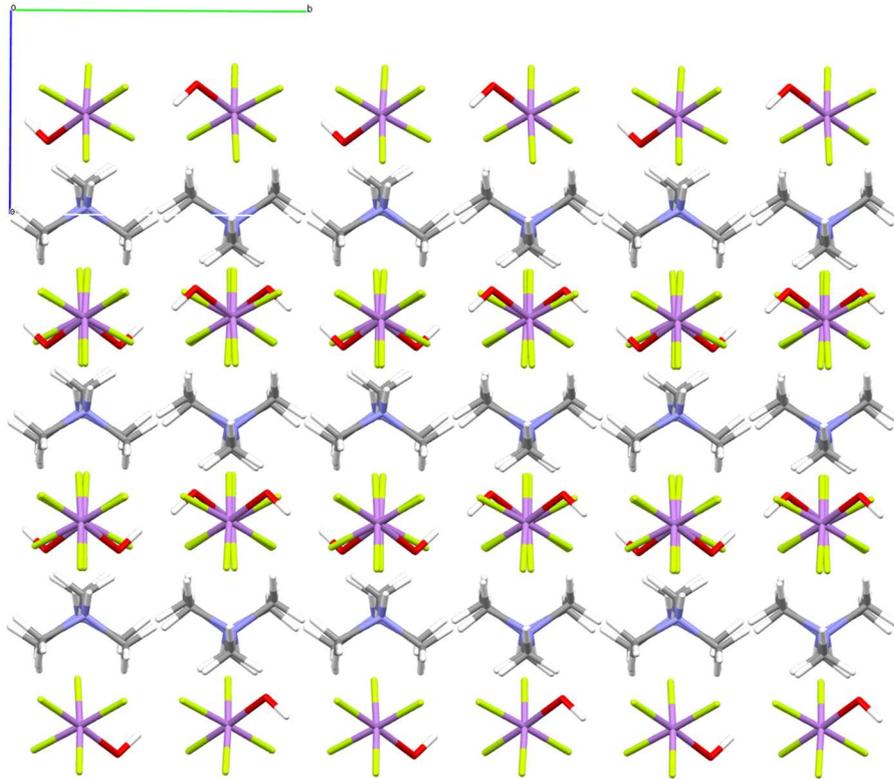
Kristallstruktur 16: in Projektion entlang [100]; $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ TT Phase; mit Umsprung der Orientierung in gelben Kästchen



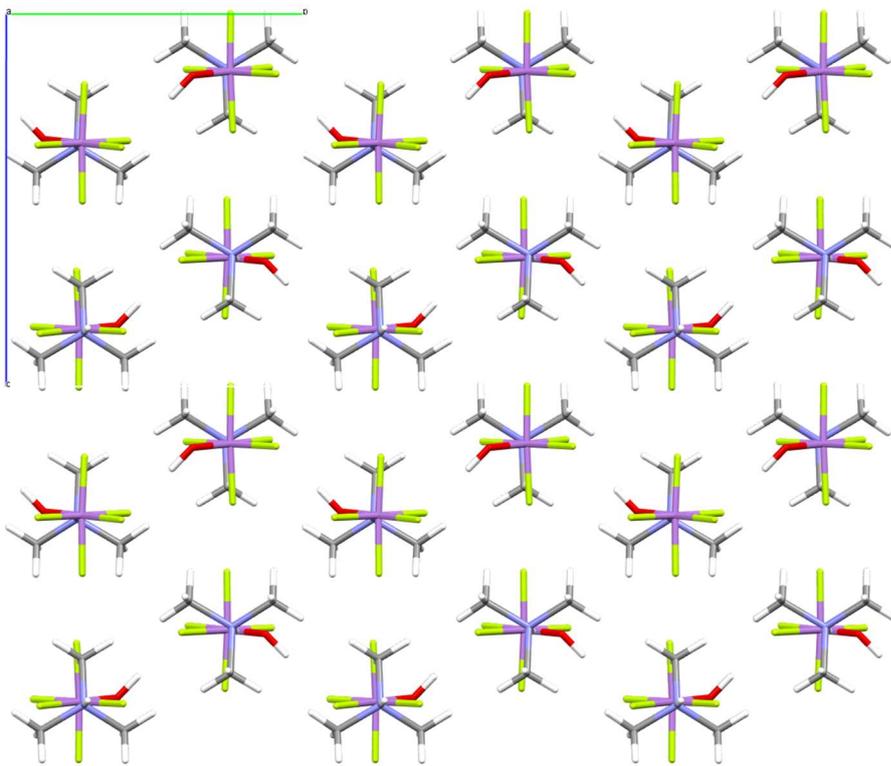
Kristallstruktur 17: in Projektion entlang [201]; $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ TT Phase; in vergleichbarer Projektion der [001] Projektion der HT Phase

3.5.7 $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$

Die Struktur von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$ (Kristallstruktur 18) weist eine strukturelle Verwandtschaft mit der vierzehnfachen Überstruktur der TT Phase von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ auf. Sie haben unterschiedliche Raumgruppentypen und können daher nicht isopunktal sein, jedoch wird vermutet (da bis 300 K keine fehlgeordnete HT Phase von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$ gefunden wurde), dass sie sich aus derselben Basisstruktur (vergleich Kristallstruktur 19) (HT Phase von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$; Kristallstruktur 17) ableiten und unterschiedlich moduliert sind.



Kristallstruktur 18: in Projektion entlang $[10\bar{1}]$; $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$



Kristallstruktur 19: in Projektion entlang $[100]$; $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_5\text{OH}$; bei Ausordnung der OH und F Positionen und der Trimethylammoniumionen ergäbe sich derselbe Raumgruppentyp wie bei der HT Phase von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$

Sämtliche Ionen liegen auf einer allgemeinen Lage, während die Stäbe in b Richtung auf einer 2_1 Schraubenachse liegen.

3.5.8 RbSbO₃

Ein Teil der hier besprochenen Ergebnisse wurde bereits publiziert (Rotter & Stöger, 2020).

Ausgehend von den in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Reaktionen konnte ein Polytypismus bei RbSbO₃ festgestellt werden.

Es wurde ein komplexes Kristallisationsverhalten beobachtet. Abhängig von den Reaktionsbedingungen bildeten sich verschiedene Polytype oder auch orientierte Verwachsungen von Polytypen, sogenannten Allozwillinge (Nespolo & Kuwahara, 2001). Zusätzlich waren die Kristalle zu verschiedenem Grad verzwillingt.

- Realraum

Tabelle 50: Kenndaten der Polytypen

	Raumgruppe	c [Å]	isotyp
Polytyp 1	$R\bar{3}$	19,8	Ilmenit (FeTiO ₃)
Polytyp 2	$R\bar{3}c$	39,2	AgRuO ₃

Um die Stapelfehlordnung zu beschreiben wird die Struktur im Rahmen der order-disorder (OD) Theorie betrachtet (Dornberger-Schiff & Grell-Niemann, 1961). Die Polytype bestehen aus Schichten der Zusammensetzung SbO₆⁻ und Rb⁺ und haben eine höhere Symmetrie als von der Raumgruppensymmetrie der Polytype verlangt wird, was zu einer Stapelfehlordnung führen kann.

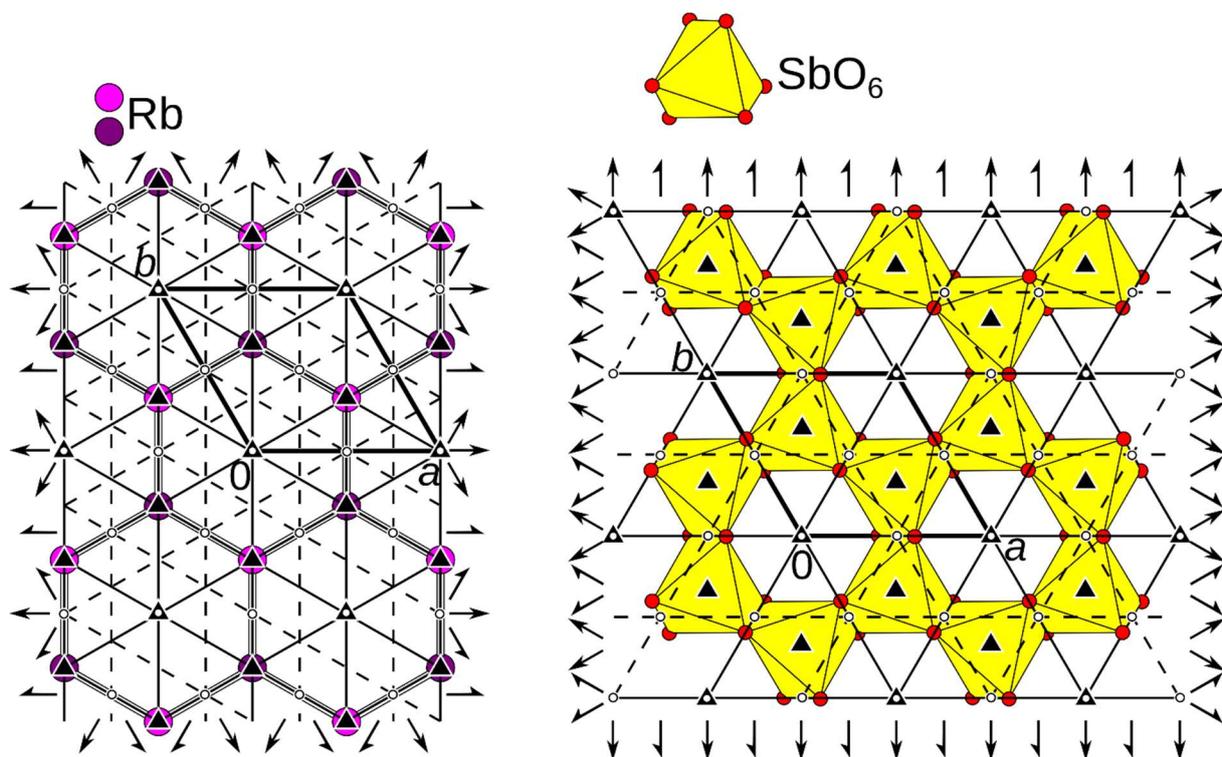


Abbildung 8: der Rb⁺ und SbO₆⁻ Schichten mit eingezeichneten Elementarzellen und Symmetrieoperationen (Hahn Th., 2016)

Dazu wird die RbSbO₃ Struktur in eine Folge sich abwechselnder Schichten zerlegt. Es wird davon ausgegangen, dass es nur eine geometrische Möglichkeit gibt die Schichten zu Paaren zu verknüpfen. Da eine gegebene Schicht allerdings Symmetrieoperationen besitzt, die die Nachbarschicht nicht besitzt, ist die Position der Nachbarschicht mehrdeutig obwohl

benachbarte Paare geometrisch und daher auch energetisch äquivalent sind. So können im Prinzip unendlich viele Polytype erhalten werden die lokal geometrisch äquivalent sind. Diese Polytype werden einer OD Familie zugeordnet. Werden Wechselwirkungen über mehr als eine Schichtdicke vernachlässigt, sind alle Polytype einer OD Familie energetisch äquivalent, wodurch sich die Möglichkeit der Stapelfehlernordnungen erklärt.

Ist eine mögliche Anordnung eines Schichtpaares gegeben, so werden die alternativen Möglichkeiten durch Anwenden der Schichtoperationen, die nicht für die Nachbarschicht gültig sind, erhalten (vereinfacht dargestellt in Abbildung 9).

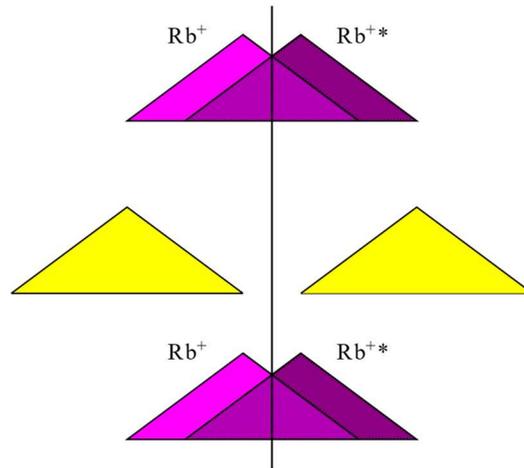


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer OD Schicht mit Spiegelebene und der möglichen Positionen der Nachbarschichten. Die möglichen Positionen sind durch die Spiegelung der zentralen Schicht verknüpft.

Tabelle 51: Punktgruppen der Schichten

	Schichtgruppe	m
SbO₃⁻	$p\bar{3}m1$	$\langle 100 \rangle$
Rb⁺	$p\bar{3}1m$	$\langle 120 \rangle$

Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist sind die Spiegelebenen der Rb⁺ Schicht normal auf die Vektoren a und b , während sie sich in der SbO₃⁻ Schicht normal auf a^* und b^* liegen. Es sei daran erinnert, dass a^* normal auf b und c und b^* normal auf a und c stehen. Im vorliegenden Fall des hexagonalen Gitters bedeutet dies, dass die Spiegelebenen der SbO₃⁻ und Rb⁺ Schichten zueinander um 30° um [001] rotiert sind. Die Rotationsachsen der $\bar{3}$ Operationen sind zwar beide mittig in den unbesetzten Stellen der Schichten, jedoch liegen die Löcher nicht übereinander, sondern über einer der zwei $\bar{3}$ Achsen der jeweils anderen Schicht. Weiters liegen die einzelnen Rb⁺ Ionen im Gegensatz zu den SbO₆ Oktaedern auf zwei unterschiedlichen c Achsenabschnitten was dazu führt, dass es in der Rb⁺ Schicht doppelt so viele Gleitspiegelebenen zwischen den Spiegelebenen gibt als in der SbO₃⁻ Schicht. Dies ist punktiert in den Schichtgruppen in Tabelle 51 zusammengefasst.

Aus der OD-Groupoid-Familie und den metrischen Parametern r und s können alle Stapelmöglichkeiten abgeleitet werden, die geometrisch äquivalent von Paaren benachbarter Schichten bleiben. Dies erfolgt durch Anwendung der NFZ-Beziehung (Đurovič, 1997). Für Schichtkontakte von Schichten unterschiedlicher Arten lautet sie $Z = N/F = [G_n: G_n \cap G_{n+1}]$. Wobei Z für die Anzahl der unterschiedlichen Arten der Platzierung der $(n + 1)$ -ten Schicht, bei gegebener Position der n -ten Schicht steht. G_n ist die Gruppe von Symmetrieoperationen der n -ten Schicht, welche die Orientierung in Bezug auf die Stapelrichtung nicht umkehrt. $[G: H]$ bezeichnet den Index der Untergruppe H in G , das heißt die Anzahl der Nebenklassen in einer Nebenklassenzerlegung von H in G . Hier ist $G_n = p\bar{3}1m$ und $G_{n+1} = p\bar{3}m1$ für [SbO₃]⁻

zu $[Rb]^+$. Da die dreifachen Achsen zusammenfallen, jedoch nicht die Spiegelebene, gilt $G_n \cap G_{n+1} = p3$. So ist für die Abfolge $[SbO_3]^- \rightarrow [Rb]^+ Z = [p 3Im: p3] = 2$ und für $[SbO_3]^- \rightarrow [Rb]^+$ mit $Z = [p 3mI: p3] = 2$. Das bedeutet, dass angesichts der Ausrichtung der n-ten Schicht die Schichten zu beiden Seiten (n+1 und n-1) in jeweils zwei Ausrichtungen platziert werden können, welche über die Spiegelung der n-ten Schicht zusammenhängen. Somit können unendlich viele verschiedene Stapelanordnungen konstruiert werden, die alle gleichwertig sind, wenn interatomare Wechselwirkungen über eine Schicht hinausgehen. Schichttripel können sich allerdings geometrisch unterscheiden. In diesem Fall gibt es vier verschiedene Tripel: Wenn sich die Rb^+ Schicht in der Mitte befindet, können die angrenzenden SbO_3^- Schichten entweder gleiche oder verschiedene Orientierung in Bezug auf die Spiegelebenen der Rb^+ Schicht besitzen. Analog gibt es zwei Tripel mit mittleren SbO_3^- Schichten (Schema 33).



Schema 33: Mögliche Schichttripel in $RbSbO_3$. An $\langle 120 \rangle$ beziehungsweise $\langle 100 \rangle$ gespiegelte Schichten sind durch * markiert.

Die möglichen Abfolgen mit dem höchsten Grad an Ordnung (MDO... maximum degree of order, in der deutschsprachigen Literatur auch als MOG für maximalen Ordnungsgrad bekannt) bestehen aus der geringsten Anzahl an möglichen Tripeln (Dornberger-Schiff, 1982; Dornberger-Schiff & Grell, 1982). Das bedeutet es kommen nur zwei der Abfolgen aus Schema 33 vor. Aus Kombination gibt es daher vier MDO Polytype.

MDO₁..... Rb^+ und SbO_3^- haben immer dieselbe Orientierung

MDO₂..... Rb^+ hat immer dieselbe Orientierung während SbO_3^- alterniert.

MDO₃..... SbO_3^- hat immer dieselbe Orientierung während Rb^+ alterniert.

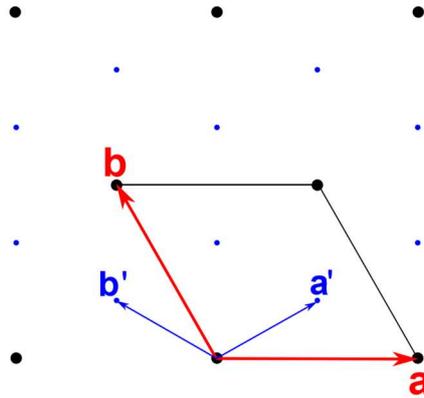
MDO₄..... Rb^+ und SbO_3^- alternieren.

Tabelle 52: Reaktionen; entstandene Phasen und Verzwilligungen

	$[Rb]^+/[Sb]^{5+}$	Probe	MDO	Zwillingsdomänen	Streaking in c^*	$[SbO_3]^-$ alternierend	$[RbO]^+$ alternierend
Sb₂O₅ + RbF	1	1a	MDO1 + MDO2	1, 2 _[100] (MDO1)	ja	gelegentlich	nie
		1b	MDO1 + MDO2	1, 2 _[100] (MDO1), 2 _[120] , 2 _[001] (MDO1)	nein	gelegentlich (<1a)	selten
Sb₂O₅ + RbF	6	2a, 2b	MDO2	1	nein	immer	nie
Sb₂O₅ + KF	1	4	MDO1	1, 2 _[100] , 2 _[120] , 2 _[001]	nein	selten	selten

MDO₁ tritt dabei ausschließlich bei der Festkörperreaktionen mit RbF als Rubidiumquelle auf, aber auch immer mit einem gewissen Anteil an MDO₂ (~1/3) im selben Kristall, es handelt sich damit um Allozwillinge. Bei der Schmelzflussreaktion mit einem Überschuss an RbF tritt ausschließlich MDO₂ auf, was vermuten lässt, dass es die thermodynamisch stabilere Phase ist. Geordnete MDO₃- und/oder MDO₄-Domänen konnten in keiner untersuchten Struktur der Versuchsreihe nachgewiesen werden, sie treten nur als Fragmente an Zwillings- oder Antiphasendomänen-Grenzflächen auf.

Die Familienstruktur wäre die Struktur, bei der die einzelnen MDOs zu gleichen Teilen auftreten und hätten damit die Raumgruppe H $6/mmm$ (H bezeichnet eine nicht-standard Aufstellung mit den Zentrierungsvektoren $(-1/3, 1/3, 0)$ und $(2/3, 1/3, 0)$) (Schema 34). Die Punktgruppen der einzelnen MDOs werden im Punktgruppenbaumdiagramm dargestellt.



Schema 34: hexagonal primitives Gitter mit roten und hexagonal H-zentriertes Gitter mit blauen Basisvektoren.

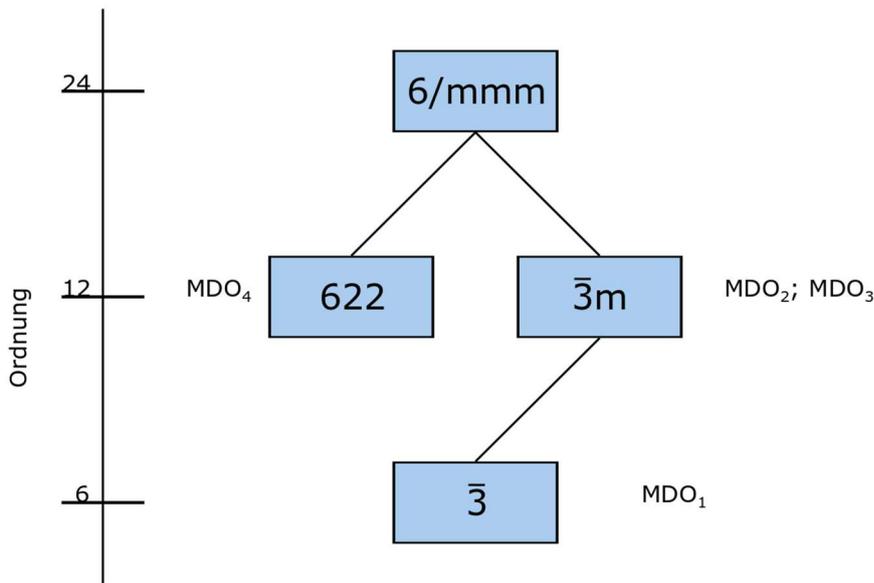
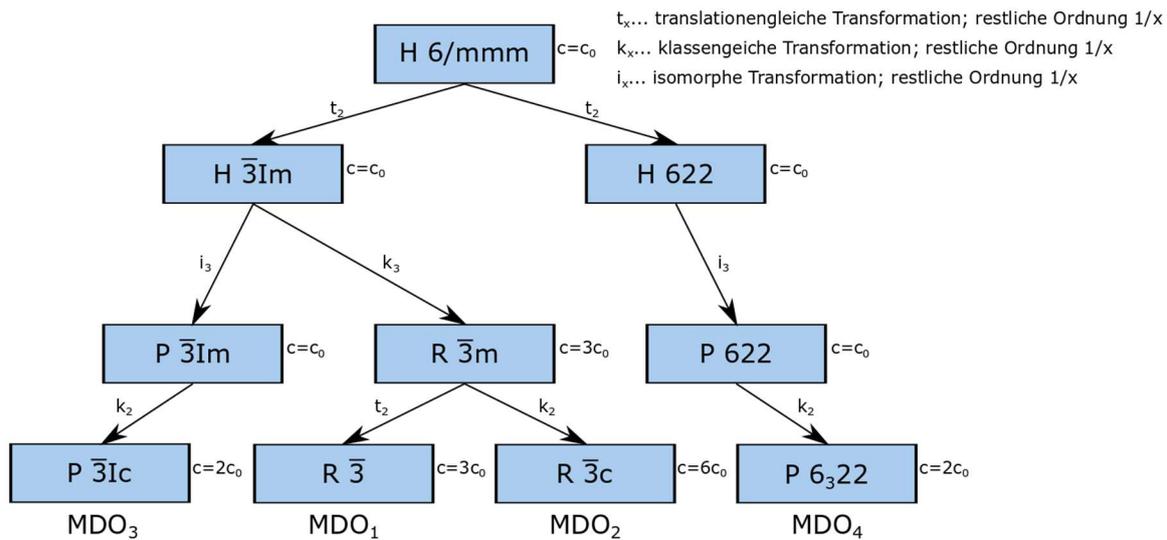


Diagramm 21: Punktgruppen der einzelnen MDO Polytype und der Basisstruktur

Die Ordnung der Punktgruppe von MDO₁ ist ein Viertel der Familienstruktur und kann deswegen in vier verschiedenen Richtungen angeordnet sein. MDO₁ kann daher in Form von Vierlingen kristallisieren (repräsentative Zwillingoperationen: 1 , $2_{[100]}$, $2_{[120]}$, $2_{[001]}$). MDO₂₋₄ hingegen besitzt eine Punktgruppe der Ordnung zwölf und kann daher zwei verschiedene Richtungen einnehmen (Zwilling).

Die Raumgruppen der einzelnen MDO Polytype werden im Bernalhaus Baumdiagramm dargestellt.



Bärninghausen Baumdiagramm 1: Gruppe/Unterguppebeziehungen der MDO Polytype und der Familienstruktur von $RbSbO_3$

Die Raumgruppen der MDO Polytype stehen in keiner Unter-/Obergruppenbeziehung zueinander, im Gegensatz zu den Punktgruppen. Der Index der Raumgruppe der MDO Polytype in der Raumgruppe der Familienstruktur ist in allen Fällen zwölf. In anderen Worten handelt es sich bei allen MDO Polytypen um einen zwölffachen Symmetrieabstieg in Bezug auf den gemeinsamen Prototypen, der Familienstruktur. Obwohl die Punktgruppe von MDO₁ geringere Ordnung besitzt und es daher mehr Zwillingsdomänen gibt, besitzen alle MDO Polytype dieselbe relative Ordnung. Dies ist durch den zusätzlichen Verlust an Translationen bei MDO₂-MDO₄ zu erklären (klassengleicher Symmetrieabstieg), der sich in einer Verdoppelung der c -Achse bemerkbar macht. Beim Vergleich der c -Achse ist allerdings die R -Zentrierung von MDO₁ und MDO₂ zu betrachten, die ihrerseits eine scheinbare Verdreifachung der c -Achse bewirkt. Domänen, welche die gleiche Orientierung besitzen werden als Antiphasen-Domänen bezeichnet. Jede der vier Zwillingsdomänen von MDO₁ kann daher in drei Antiphasendomänen vorliegen. Die jeweils zwei Zwillingsdomänen von MDO₂-MDO₄ besitzen sechs mögliche Antiphasen-Domänen-Zustände. Antiphasen-Domänen können nicht direkt mittels Beugung nachgewiesen werden, da die einzelnen Domänen idente Beugungsbilder erzeugen. So können z.B. Peakverbreiterung und diffuse Streuung Hinweise auf Stapelfehlernungen geben.

- Reziproker Raum

Rhomboedrische Strukturen können in zwei zentrierten Aufstellungen beschrieben werden; der "obverse" (Zentrierungsvektoren: $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ und $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$) und der "reverse" (Zentrierungsvektoren: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ und $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$) Aufstellung. Die obverse und reverse Aufstellungen können durch 180° Rotation des Koordinatensystems um die c -Achse ineinander übergeführt werden. Üblicherweise werden Strukturdaten in obverse Aufstellung publiziert. Um allerdings die Koordinaten von MDO₁ und MDO₂ vergleichen zu können, wird MDO₂ in der reverse Aufstellung beschrieben. Der Grund ist, dass die translatorisch äquivalenten Bereiche der MDO₁ und MDO₂ Polytype jeweils durch die anderen Zentrierungsvektoren verknüpft sind, wenn von einem Rb^+ , SbO_3^- Schichtpaar mit denselben Koordinaten ausgegangen wird.

Tabelle 53: Symmetrien, Positionen und Orientierungen der $[\text{SbO}_3]^-$ und $[\text{Rb}]^+$ Schichten in den vier MDO-Polytypen von RbSbO_3 . Die Schichtsymmetrie ist gegeben durch die idealisierte OD-Beschreibung (Spalte OD symm.) und der tatsächlichen Symmetrie gemäß der Raumgruppe des Polytyps (Spalte SG symm.). Die Positionen der Ebenen werden nach der Projektion entlang der c Achse in 2D-Koordinaten angegeben. Die Klammern zeigen translatorisch äquivalente Fragmente an.

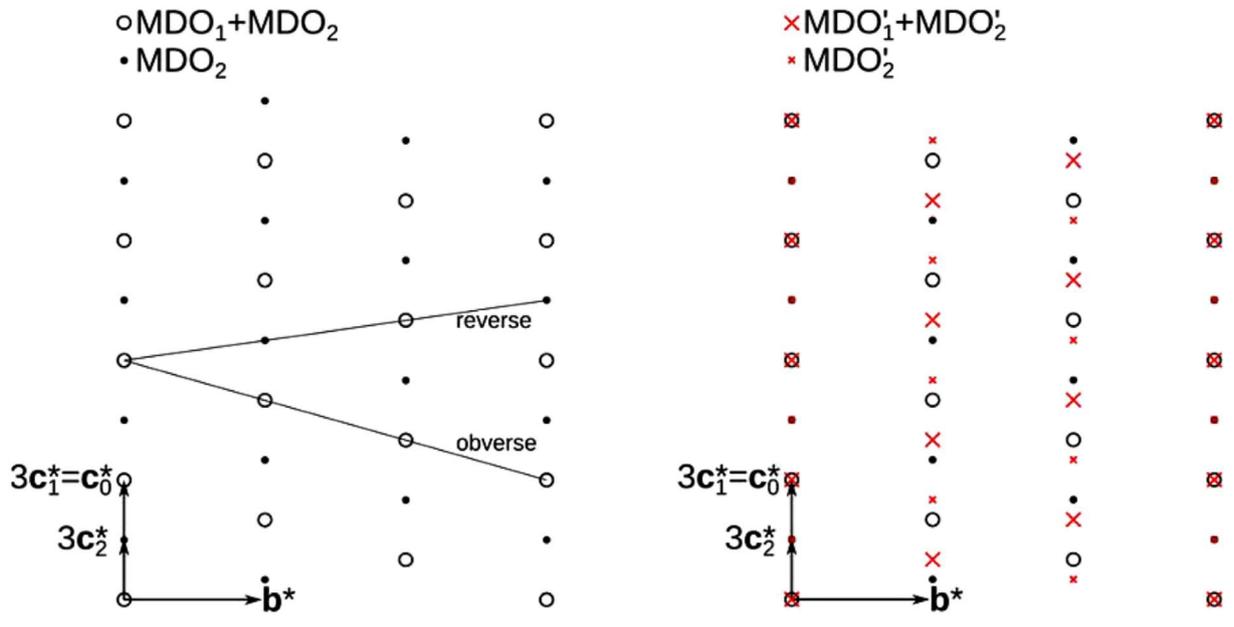
MDO ₁ ($R\bar{3}$, obverse setting)					
Layer	Chemistry	OD symm.	SG symm.	Orientation	Position
\bar{n}	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(0, 0)
$n+1$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p\bar{3}$	1	(1/3, 2/3)
$\bar{n}+2$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(2/3, 1/3)
$n+3$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p\bar{3}$	1	(0, 0)
$\bar{n}+4$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(1/3, 2/3)
$n+5$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p\bar{3}$	1	(2/3, 1/3)
$\bar{n}+6$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(0, 0)

MDO ₂ ($R\bar{3}c$, reverse setting)					
Layer	Chemistry	OD symm.	SG symm.	Orientation	Position
\bar{n}	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(0, 0)
$n+1$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(1/3, 2/3)
$n+2$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	$m_{(100)}$	(2/3, 1/3)
$n+3$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(0, 0)
$\bar{n}+4$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(1/3, 2/3)
$n+5$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(2/3, 1/3)
$n+6$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	$m_{(100)}$	(0, 0)
$\bar{n}+7$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(1/3, 2/3)
$n+8$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(2/3, 1/3)
$n+9$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(0, 0)
$n+10$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	$m_{(100)}$	(1/3, 2/3)
$n+11$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(2/3, 1/3)
$\bar{n}+12$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p\bar{3}$	1	(0, 0)

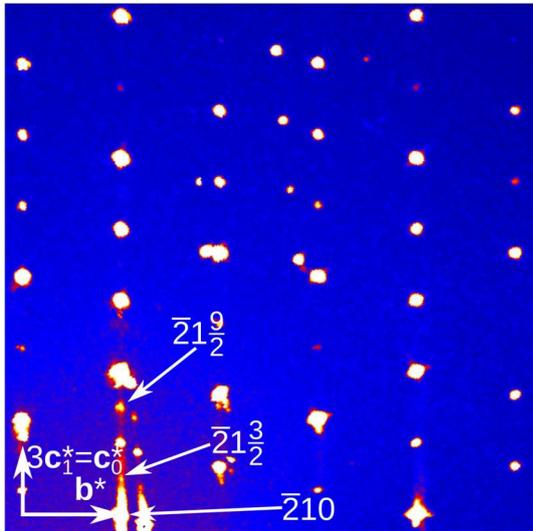
MDO ₃ ($P\bar{3}1c$)					
Layer	Chemistry	OD symm.	SG symm.	Orientation	Position
\bar{n}	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p312$	1	(0, 0)
$n+1$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p\bar{3}$	$m_{(120)}$	(2/3, 1/3)
$n+2$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p312$	1	(1/3, 2/3)
$n+3$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p\bar{3}$	1	(2/3, 1/3)
$\bar{n}+4$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p312$	1	(0, 0)

MDO ₄ ($P6_322$)					
Layer	Chemistry	OD symm.	SG symm.	Orientation	Position
\bar{n}	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p312$	1	(0, 0)
$n+1$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	$m_{(120)}$	(2/3, 1/3)
$n+2$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p312$	$2_{[001]}$	(1/3, 2/3)
$n+3$	$[\text{Rb}]^+$	$p\bar{3}m1$	$p321$	1	(2/3, 1/3)
$\bar{n}+4$	$[\text{SbO}_3]^-$	$p\bar{3}1m$	$p312$	1	(0, 0)

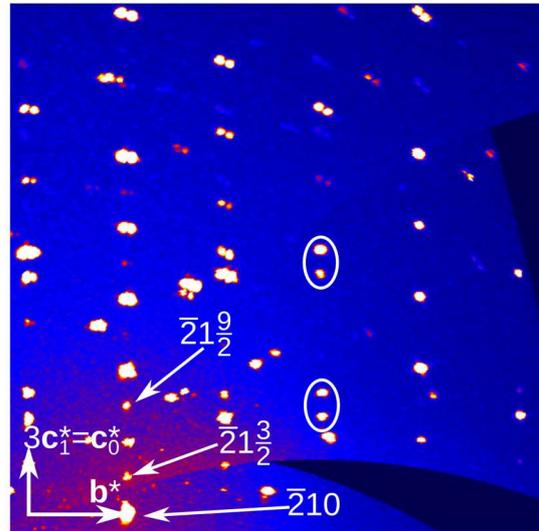
Der Unterschied zwischen obverse und reverse Aufstellung kann auch im Beugungsbild veranschaulicht werden: Die Verdoppelung der c Achse in MDO₂ führt zu Überstrukturreflexen $q = \frac{c_0}{2}$. Wie in Schema 35 und Präzessionsaufnahme 8 zu sehen, ergibt dies die Reflexbedingungen für obverse und reverse Aufstellungen, falls das Koordinatensystem nicht um $[001]$ gedreht wird.



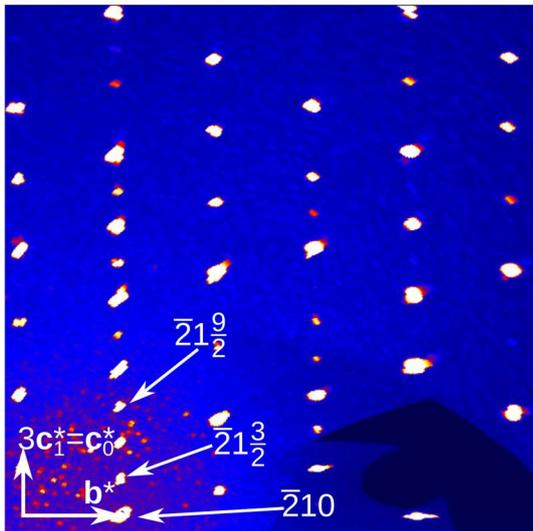
Schema 35: der $h = 3n, n \in \mathbb{Z}$ Schichten des reziproken Raums von MDO1; MDO2-Verwachsungen von RbSbO_3 (links) ohne und (rechts) mit Zwillingbildung durch $2 \langle 120 \rangle$, durch sporadische Inversion der $[\text{Rb}]^-$ Schichtorientierung.



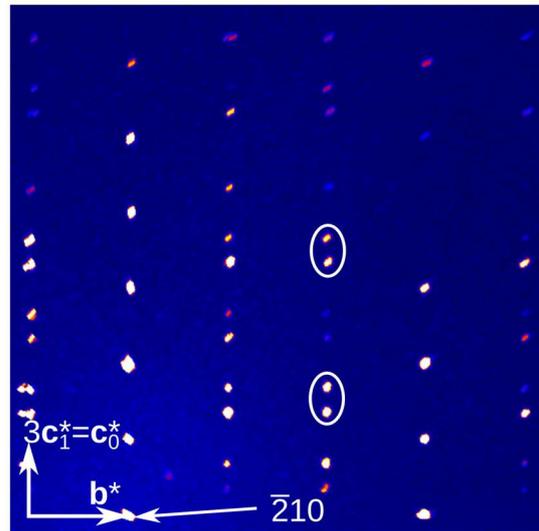
sample 1a (MDO₁+MDO₂)



sample 1b (MDO₁+MDO₂)



sample 2a (MDO₂)



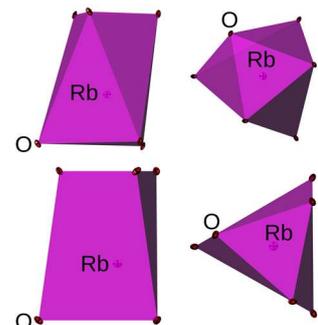
sample 4 (KSbO₃)

Präzessionsaufnahme 8: $h = -2$ Ebene des reziproken Raums von Einkristallen, die aus Probe 1a (RbSbO₃, MDO₁ + MDO₂), Probe 1b (RbSbO₃, MDO₁ + MDO₂, Zwillingspaar um $2_{\langle 120 \rangle}$), Probe 2a (RbSbO₃, MDO₂) und Probe 4 (KSbO₃, MDO₁, Zwillingspaar um $2_{\langle 120 \rangle}$). Die stärksten Reflexionen von der $l = n$ und $l = n + \frac{1}{2}$, $n \in \mathbb{Z}$ Klassen sind durch weiße Pfeile gekennzeichnet. Beispiele für Reflexionspaare, die typisch für die Zwillingsbildung durch $m_{\langle 120 \rangle}$ in rhomboedrischen Strukturen sind weiß eingekreist (Vergleich Schema 35).

- Kristallchemie

Die Annahme, dass es keine Wechselwirkung über die Schichten hinweg gibt, ist eine Idealisierung der OD Theorie. Dies würde zur Folge haben, dass es keine Fernordnung gibt.

In diesem Fall gibt es sogar eine recht große Wechselwirkung, da die RbO₆ Polyeder trigonale Antiprismen im MDO₁ Polytyp bilden, während sie im MDO₂ Polytyp trigonale Prismen bilden. In Festkörperreaktionen mit Rb₂CO₃ wurde ausschließlich MDO₂ nachgewiesen, dies gibt Grund zur Annahme, dass MDO₂ die thermodynamisch stabilere Phase ist und sich der MDO₁ Polytyp



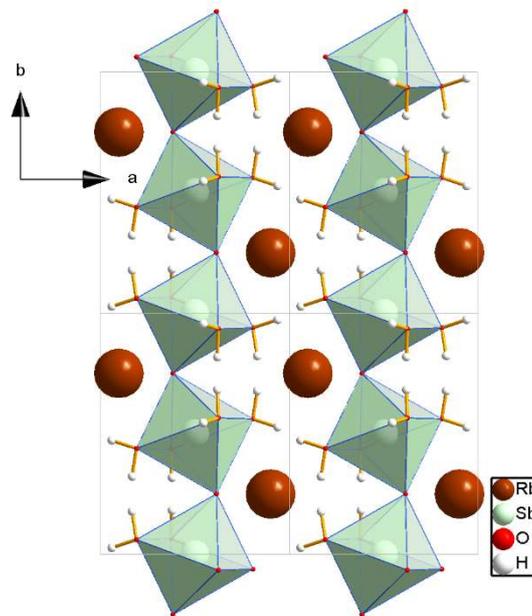
Schema 36: Rb-O Polyeder von MDO₁ (oben) und MDO₂ (unten)

über eine Fluorid-Zwischenphase bildet und sich langsam in die MDO₂ Polytyp umwandelt. Bei dem Kalium Analogon KSbO₃ bildeten sich nur die Antiprismen aus, die Prismen wurden indirekt durch die vierfache Verzwilligung nachgewiesen.

3.5.9 RbSbO(OH)₄

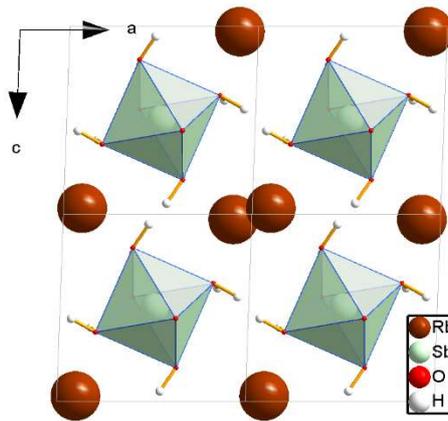
Diese hydrothermal hergestellten Kristalle (siehe Kapitel 2.2.2) sahen makroskopisch aus wie kleine Styroporkügelchen unter dem Mikroskop. Man konnte jedoch erkennen, dass es sich um Agglomerate von winzigen Kristallen handelte, die dendritisch in alle drei Raumdimensionen zu kugelartigen Gebilden auseinanderwuchsen. Die Messungen dieser Einkristalle erwies sich als sehr herausfordernd, doch letztendlich konnte eine brauchbare Struktur verfeinert werden.

Die oktaedrischen SbO₆ Polyeder sind über *trans*-ständige Sauerstoffe miteinander zu eindimensional periodischen Stäben kondensiert während sich die restlichen Sauerstoffe in Form von Hydroxidgruppen mit 1:1 fehlgeordnetem Wasserstoff (um *m*) äquatorial anordnen. Die Stabgruppe hat die Symmetrie $p 2_1/m$. Die fehlgeordneten Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen abwechselnd „links“ und „rechts“ die Oktaeder miteinander, sodass der Stab in sich geknickt ist.



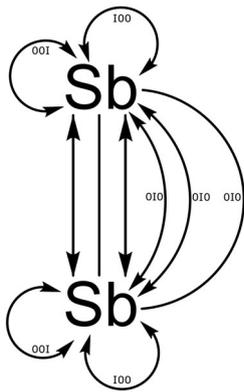
Kristallstruktur 20: RbSbO(OH)₄ entlang der *c* Achse

Die äquatorial angeordneten fehlgeordneten Wasserstoffe verknüpfen die Stäbe mit vier weiteren Stäben.



Kristallstruktur 21: $RbSbO(OH)_4$ entlang der b Achse

Wie auch schon bei der Verbindung von $(Me_2NH_2)_2As_2F_8O_2$ (Kapitel 3.5.5) sind die Polyeder der $RbSbO(OH)_4$ Struktur miteinander kondensiert, sie bilden somit tatsächliche Bindungen und „feste“ Stäbe entlang der b Achse. Dies wird in den folgenden Quotientengraphen als Linie ohne Pfeilspitze symbolisiert, wohingegen Wasserstoffbrückenbindungen wie zuvor durch Pfeile repräsentiert werden.

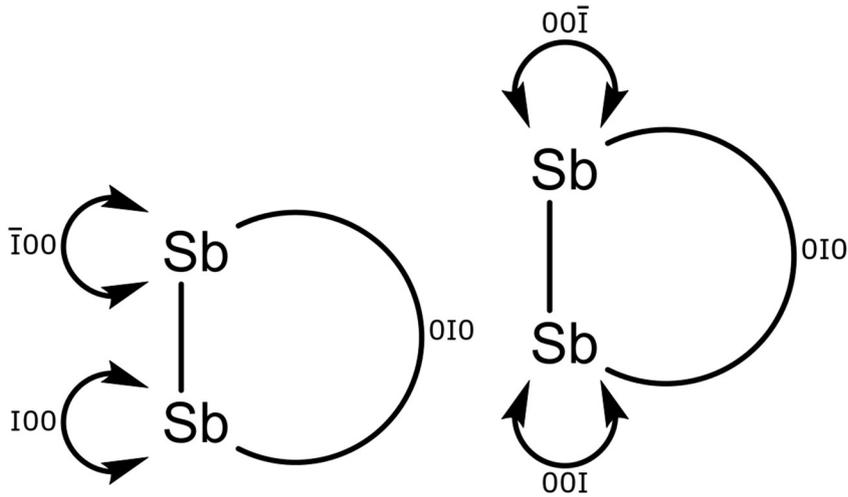


Quotientengraph 24: des dreidimensional periodischen Netzes von $RbSbO(OH)_4$

Anhand des Quotientengraphen erkennt man, dass die Elementarzelle aus zwei Einheiten besteht.

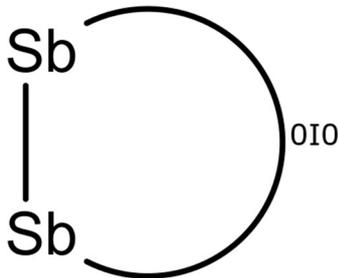
Formel	Raumgruppe	T [K]	Z	$\frac{[H]}{[Z]}$	Topologie
$RbSbO(OH)_4$	$P 2_1/m$	300	2	4	3D-Netzwerk

Da die Wasserstoffbrücken entlang der tatsächlichen Bindungen zum selben Antimon verknüpfen macht ihre Eliminierung keinen Unterschied und können vernachlässigt werden, deswegen wurden sie wegen des Überblicks in den folgenden Quotientengraphen weggelassen.



Raumgruppe	Schichtgruppe	Topologie	ohne
$P 2_1/m$	$p_{(c)} I 2_1/m I$	4^4	$2 \leftrightarrow 2$
	$p_{(a)} I 2_1/m I$	4^4	$3 \leftrightarrow 3$

Bei der weiteren Zerlegung in Stäbe durch weitere Elimination von Wasserstoffbrücken verbleiben nur noch die kondensierten Stäbe über. Somit ist es der einzige Stab in den diese Struktur zerlegt werden kann und der keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr hat.



Die Antimonatome sind deckungsgleich übereinander angeordnet, was eine Sonderform der z -Topologie ist, nämlich eine Gerade. Die Stabtopologie hat weiterhin alle Symmetrieelemente der Raumgruppe.

Stab	Stabgruppe	Topologie	Verknüpfung
1	$p_b 2_1/m$	z	$-1-1-1-...$

4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel sind mehrere Eigenschaften der Strukturen auf einen Blick in Tabellen überblickshalber zusammengefasst.

4.1 Raumgruppentyp

Um die klassischen Symmetriebeziehungen und im speziellen die (translationengleichen) Symmetrieabstiege zu erkennen, werden hier die Raumgruppentypen der Strukturen aufgelistet. Die beobachteten temperaturabhängigen Dimorphismen sind farblich gekennzeichnet. Auffallend ist, dass monokline Symmetrie überwiegt, jedoch konnten auch

höhersymmetrische, nämlich dem trigonalen und tetragonalen Kristallsystem zugeordnete, Raumgruppen beobachtet werden.

Zu bemerken ist, da ein Großteil der Strukturen monokline Kristallstrukturen besitzen.

Tabelle 54: Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Raumgruppentypen

	(MeNH ₃)		(Me ₂ NH ₂)		(Me ₃ NH)	3(MeNH ₃)	Gu	2Gu	3Gu
H ₂ PO ₄	<i>P 2₁/n</i>	<i>P cnb</i>	<i>P n</i>	<i>P 2₁/n</i>			<i>P 2₁/c</i>		
(HPO ₄)(H ₂ PO ₄)						<i>P 2₁/n</i>			
HPO ₄ *H ₂ O								<i>P 4₂2₁/c</i>	
PO ₄ *3/2H ₂ O									<i>C c</i>
H ₂ PO ₄ *H ₃ PO ₄					<i>P 1̄</i>				
HPFO ₃	<i>P 2₁/a</i>		<i>P 2₁/c</i>				<i>P 2₁/c</i>		
HSO ₄	<i>P 2₁/c</i>				<i>P 2₁/c</i>		<i>P 2₁/n</i>		
ClO ₄	<i>P 2₁/c</i>		<i>P nma</i>						
H ₂ AsO ₄	<i>P 2₁/c</i>		<i>P n</i>	<i>P 2₁/n</i>			<i>P 2₁/c</i>		
(HAsO ₄)(H ₂ AsO ₄)						<i>P 2₁/n</i>			
HAsO ₄ *H ₂ O								<i>P 4₂2₁/c</i>	
AsO ₄ *2H ₂ O									<i>C c</i>
H ₂ AsO ₄ *H ₃ AsO ₄					<i>P 1̄</i>				
AsF ₄ (OH) ₂	<i>P 1̄</i>				<i>C c</i>	<i>R 3̄m</i>			
AsF ₅ OH	<i>P 1̄</i>				<i>P 2₁/n</i>				

4.2 N-H...O

Da in der Versuchsreihe alle Hydroxidgruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden wird anhand Tabelle 55 gegenübergestellt welcher Anteil der möglichen Wasserstoffbrückenbindungen mit Ammonium als Donor ausgebildet werden. Zu erkennen ist, dass ein Trend besteht alle Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Der Fakt, dass alle OH Donor-Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet sind, bestätigt dass OH bessere Donoren als NH für Wasserstoffbrückenbindungen sind.

Tabelle 55: Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Wasserstoffbrückenbindungen der Ammoniumwasserstoffe; * Kennzeichnet Strukturen bei denen mehrere Wasserstoffbrückenbindungen zum selben Sauerstoff ausgebildet werden; ein + trennt die Sauerstoffakzeptor Wasserstoffbrückenbindungen von den Fluorakzeptor Wasserstoffbrückenbindungen

	(MeNH ₃)		(Me ₂ NH ₂)		(Me ₃ NH)	3(MeNH ₃)	Gu	2Gu	3Gu
H ₂ PO ₄	6/6	3/3	4/4	2/2			12/12		
(HPO ₄)(H ₂ PO ₄)						8/9			
HPO ₄ *H ₂ O							11/12		
PO ₄ *3/2H ₂ O									34/36 *
H ₂ PO ₄ *H ₃ PO ₄					1/1				
HPFO ₃	3/3		1/2				6/6 *		
HSO ₄	2/3				1/1		6/6 *		
ClO ₄	4/6		2/2						
H ₂ AsO ₄	3/3		2/2	2/2			4/6 *		
(HAsO ₄)(H ₂ AsO ₄)						8/9			
HAsO ₄ *H ₂ O								10/12	

AsO ₄ *2H ₂ O							11/18 + 5/18 *
H ₂ AsO ₄ *H ₃ AsO ₄			1/1				
AsF ₄ (OH) ₂	1/6 + 1/6 *						
AsF ₅ OH	1/6 + 5/6 *		1/1				

4.3 Höchste dimensionale Periodizität der Anionennetzwerke

Bei dieser Gegenüberstellung wird die Postulierung der Abhängigkeit der Dimensionalität vom Verhältnis von $\frac{[H]}{[Z]}$, der Anzahl der Wasserstoffatome der Anionen zu den Zentralatomen, bestätigt (Kapitel 3.2).

Tabelle 56: Zusammenfassung und Gegenüberstellung der höchsten dimensionalen Periodizität der Anionenwasserstoffbrückenbindungen in der Struktur

	(MeNH ₃)		(Me ₂ NH ₂)		(Me ₃ NH)	3(MeNH ₃)	Gu	2Gu	3Gu
H ₂ PO ₄	2	2	3	3			3		
(HPO ₄)(H ₂ PO ₄)						1			
HPO ₄ *H ₂ O							1		
PO ₄ *3/2H ₂ O									1
H ₂ PO ₄ *H ₃ PO ₄					3				
HPFO ₃	1		1				0		
HSO ₄	1				1		1		
ClO ₄	0		0						
H ₂ AsO ₄	1		3	3			2		
(HAsO ₄)(H ₂ AsO ₄)						1			
HAsO ₄ *H ₂ O								1	
AsO ₄ *2H ₂ O									1
H ₂ AsO ₄ *H ₃ AsO ₄					3				
AsF ₄ (OH) ₂	1								
AsF ₅ OH	1				1				

4.4 Anzahl und Topologien von Stäben

Tabelle 57 fasst die verschiedenen Stab-Topologien und die Anzahl ihrer verschiedenen Ausprägungen zusammen. Wie zu erwarten, steigt die Anzahl der verschiedenen Topologien mit sinkender Symmetrie. Die Tabelle zeigt, dass symmetrieeunabhängige Methoden strukturelle Beziehungen herstellen können, die nicht direkt aus den Symmetriegruppen abgeleitet werden können.

Tabelle 57: Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Anzahl und Art der vorkommenden Stabtopologien in der jeweiligen Struktur

	(MeNH ₃)		(Me ₂ NH ₂)		(Me ₃ NH)	3(MeNH ₃)	Gu	2Gu	3Gu
H ₂ PO ₄	2 z 4 c	2 z	6 z 2 c	6 z			c 4 doppel sxs 2 doppel z		
(HPO ₄)(H ₂ PO ₄)						zz			
HPO ₄ *H ₂ O								z	
PO ₄ *3/2H ₂ O									bz *

5 Conclusio

Symmetriebeziehungen sind ein sehr breit gefächertes Thema. Ihre Erforschung ist sowohl von theoretischem als von praktischem Interesse, da die Symmetrie bestimmend für das Auftreten potentieller physikalischer Eigenschaften, wie etwa Doppelbrechung, Piezo-/Ferro- und/oder Pyroelektrizität ist (Kapitel 1.1.1.4).

Die einzelnen Symmetriebeziehungen, wie etwa Ober-/Untergruppe, partielle Symmetrie (OD), Inkommensurabilität, Überstruktur oder klassengleicher/translationengleicher Symmetrieabstieg konnten alle im Zuge dieser Masterarbeit mit Hilfe der gewählten Versuchsreihe nachgewiesen werden.

Sie wurden bei den unterschiedlichsten Variationen nachgewiesen, wie etwa temperaturabhängigen Phasenübergängen, Substituierung von isoelektronischen Gruppen, der Wahl des Kations, der Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen oder über die Herstellung mittels unterschiedlicher Reaktionsbedingungen.

Minimale Ober-/ maximale Untergruppenbeziehungen treten z.B. bei den translationsgleichen temperaturabhängigen Phasenübergängen von $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ (Kapitel 3.4.4), $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ (Kapitel 3.4.2), welche durch Fehlordnung des Wasserstoffs in der Wasserstoffbrückenbindung in der HT Phase verursacht werden auf. Weiters wurde eine minimale Obergruppe der HT Phasen von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{AsO}_4$ in der Struktur von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{ClO}_4$ nachgewiesen (Kapitel 3.4.2), was vermuten lässt, dass die Restriktion der zusätzlich verwirklichten Wasserstoffbrückenbindungen den Symmetrieabstieg, in dieser kationenäquivalenten Versuchsreihe, begünstigt. Dies ist allerdings bei $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ nicht gegeben, jedoch eine Ähnlichkeit mit der Struktur von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{PO}_4$ aufweist (Kapitel 3.4.4), was bedeutet, dass die Symmetrie der Kationen einen nicht unwesentlichen Einfluss auf den Raumgruppentyp hat.

Eine order/disorder Beziehung wurde bei RbSbO_3 nachgewiesen (Kapitel 3.5.8), welches durch unterschiedliche Herstellungsarten (Festkörper-/Schmelzflussreaktion) und die Mischungsverhältnisse der Edukte gesteuert wurde. In der Schmelzflussreaktion bildete sich ausschließlich der thermodynamisch begünstigte MDO_2 Polytyp, während sich in der Festkörperreaktion die MDO_1 und MDO_2 Polytypen widerfanden. Dies legt nahe, dass der MDO_1 Polytyp sich über eine Fluoridzwischenstufe zum MDO_2 Polytyp umwandelt.

Im Falle von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{AsF}_4(\text{OH})_2$ konnte eine inkommensurable Struktur erhalten werden, deren exakte Verfeinerung sich als sehr schwierig herausstellte. Die abgeschwächte Form der Inkommensurabilität konnte Anhand der Struktur von $(\text{Me}_3\text{NH})\text{AsF}_4(\text{OH})_2$, einer 14-fachen Überstruktur, gefunden werden, welche bei erhöhten Temperaturen die Atome durchschwingen lässt und eine fehlgeordnete Basisstruktur ergibt (Kapitel 3.5.3 und 3.5.6).

Der Austausch von isoelektronischen Gruppen ohne fundamentale Strukturänderungen (Kapitel 1.2.1) konnte im Falle Phosphat vs. Arsenat nur in den Strukturen $(\text{Me}_2\text{NH}_2)\text{H}_2\text{XO}_4$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4$, $\text{Gu}_2\text{HXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Me}_3\text{NH})\text{H}_2\text{XO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)_3(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) nachgewiesen werden, da sonst der Größenunterschied unterschiedliche Anordnungen begünstigte. Bemerkenswert war aber, dass im Falle der Methylammoniumsalze $(\text{MeNH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4$ und $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ näher verwandt sind als $(\text{MeNH}_3)\text{HPO}_3\text{F}$ und $(\text{MeNH}_3)\text{HSO}_4$, obwohl die letzteren isoelektronisch sind (Kapitel 3.4.4).

Die zum Teil überraschenden Resultate zeigen, wie wenig Symmetriezusammenhänge selbst in einfachen Systemen verstanden sind und dass weitere Arbeiten sowohl im praktischen als auch im theoretischen Bereich nötig sind. Dies betrifft zum Beispiel die Symmetriebeziehungen von modularen Strukturen, zu denen es noch keine umfassende Theorie gibt.

6 Referenzen

- B. Kopský V., L. D. (2010). *Int. Tables Crystallogr. E*.
- Bernal, J. D. & Fowler, R. H. (1933). *J. Chem. Phys.* **1**, 515–548.
- Berndt, A. F. (1974). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **30**, 529–530.
- Berndt, A. F. & Sylvester, J. M. (1972). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28**, 2191–2193.
- Bernhardi, I., Drews, T. & Seppelt, K. (1999). *Angew. Chemie Int. Ed.* **38**, 2232–2233.
- Bieberbach L. (1911). *Mathematische Annalen.* **70**, 297–336
- Christe, K. O., Charpin, P., Soulie, E., Bougon, R., Fawcett, J. & Russell, D. R. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3756–3766.
- Christe, K. O. & Sawodny, W. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1783–1788.
- Dannenberg, J. J. (1998). *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5604–5604.
- Dera, P., Katrusiak, A., Szafranski, M. (2000). *Pol. J. Chem.* **74**, 1637–1644.
- Desiraju, G. R. (2007). *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 8342–8356.
- Diestel, R. (2017). *Graphentheorie* Springer Spectrum.
- Dornberger-Schiff, K. (1982). *Acta Crystallogr. Sect. A.* **38**, 483–491.
- Dornberger-Schiff, K. & Grell-Niemann, H. (1961). *Acta Crystallogr.* **14**, 167–177.
- Dornberger-Schiff, K. & Grell, H. (1982). *Acta Crystallogr. Sect. A.* **38**, 491–498.
- Drozd, M., Baran, J. & Pietraszko, A. (2005). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **61**, 2809–2821.
- Durand, J., Cot, L., Berraho, M. & Rafiq, M. (1987). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **43**, 611–613.
- Đurovič, S. (1997). *EMU Notes in Mineralogy* Budapest: Eötvös University Press.
- Ehrmann, K., Baudis, S. & Stöger, B. (2019). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **75**, 733–741.
- Farnell, D. J. J., Götze, O., Schulenburg, J., Zinke, R., Bishop, R. F. & Li, P. H. Y. (2018). *Phys. Rev. B.* **98**, 224402.
- Fir, B. A., Mercier, H. P. A., Sanders, J. C. P., Dixon, D. A. & Schrobilgen, G. J. (2001). *J. Fluor. Chem.* **110**, 89–107.
- Granier, W., Durand, J., Cot, L. & Galigné, J. L. (1975). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **31**, 2506–2507.
- Hahn T. (2016). *Int. Tables Crystallogr. A*, 144–148.

- Han, S. & Smith, J. V. (1999a). *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **55**, 332–341.
- Han, S. & Smith, J. V. (1999b). *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **55**, 342–359.
- Han, S. & Smith, J. V. (1999c). *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **55**, 360–382.
- Hermann, C. (1929). *Z. Krist.* 533–555.
- Hungerford, T. W. (1974). *Algebra* Springer.
- I., W. H. M. (2016). *Int. Tables Crystallogr.* **A**, 42–50.
- Kamb, B. (1965). *Science.* **150**, 205–209.
- Kamb, B. & Prakash, A. (1968). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **24**, 1317–1327.
- Klapötke, T. (1989). *Spectrosc. Lett.* **22**, 183–190.
- Klapper, H. & Hahn, T. (2006). *Int. Tables Crystallogr.* 804–808.
- Lehmann, J. F., Riedel, S. & Schrobilgen, G. J. (2008). *Inorg. Chem.* **47**, 8343–8356.
- Lima-de-Faria, J., Hellner, E., Liebau, F., Makovicky, E. & Parthé, E. (1990). *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **46**, 1–11.
- Loss, S. & Röhr, C. (1998). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **54**, 567–569.
- Martinez, J. (1973). *Algebr. Universalis.* **3**, 247–260.
- Minkwitz, R., Neikes, F. & Rüttershoff, D. (2000). *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* **626**, 2203–2207.
- Němec, I., Matulková, I., Held, P., Kroupa, J., Němec, P., Li, D., Bohatý, L. & Becker, P. (2017). *Opt. Mater. (Amst).* **69**, 420–431.
- Nespolo, M. & Kuwahara, Y. (2001). *Eur. J. Mineral.* **13**, 1047–1056.
- Parveen, S., Davey, R. J., Dent, G. & Pritchard, R. G. (2005). *Chem. Commun.* 1531.
- Peterková, J., Dušek, M., Petříček, V. & Loub, J. (1998). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **54**, 809–818.
- Pointner, B. E., Suontamo, R. J. & Schrobilgen, G. J. (2006). *Inorg. Chem.* **45**, 1517–1534.
- Prescott, H. A., Troyanov, S. I. & Kemnitz, E. (2001). *J. Solid State Chem.* **156**, 415–421.
- Preut, H., Bernstein, D. & Minkwitz, R. (1991). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **47**, 176–177.
- Qin, M. P., Chen, Q. N., Xie, Z. Y., Chen, J., Yu, J. F., Zhao, H. H., Normand, B. & Xiang, T. (2014). *Phys. Rev. B.* **90**, 144424.
- Reddy, C. M., Gundakaram, R. C., Basavoju, S., Kirchner, M. T., Padmanabhan, K. A. & Desiraju, G. R. (2005). *Chem. Commun.* 3945.
- Rotter, M. & Stöger, B. (2020). *Cryst. Res. Technol.* 1900164.
- Schroffenegger, M., Eder, E., Weil, M., Stöger, B., Schwendtner, K. & Kolitsch, U. (2019). *Journal of Alloys and Compounds.* **820**, 153369
- Schwendtner, K. & Kolitsch, U. (2007). *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **63**, 17–20.

- Shumyatskaya, N.G., Voronkov, A.A., Pyatenko, Y. A. (1980). *Kristallografiya*. **25**, 728–734.
- Stöger, B., Weil, M. & Skibsted, J. (2013). *Dalt. Trans.* **42**, 11672.
- Tarlton, E. & McKay, A. (1958). *Amino Acids*. **36**, 496–506.
- Weil, M., Baran E. J., Kremer R. K., & Libowitzky E. (2015). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **641**, (2), 184-191
- White, T. J. & ZhiLi, D. (2003). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **59**, 1–16.
- Wiebcke, M., Mootz, D. & Davidson, D. W. (1986). *Zeitschrift Für Krist.* **177**, 291–299.
- Yang, X., Lu, H., Zhang, S., Yang, J., Tang, X., Pan, C., & Chen, L. (2020). *American Chemical Society*. **20**, 479-485
- Zeibig, M., Wallis, B., Möwius, F. & Meisel, M. (1991). *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* **600**, 231–238.