

DIPLOMARBEIT

Präparation und Strukturaufklärung neuer Fluorophosphate

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

Abteilung Strukturchemie

der Technischen Universität Wien

Unter der Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer.nat. Matthias Weil

durch

Thomas Häusler

Pressgasse 21 /10

1040 Wien

Datum

Unterschrift (Student)

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	3
2.	Analysenmethoden	4
2.1.	Röntgendiffraktometrie.....	4
2.1.1.	Prinzip der Röntgenbeugung.....	5
2.1.2.	Pulverdiffraktometrie (XRPD).....	6
2.1.3.	Einkristalldiffraktometrie	7
2.2.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	7
2.3.	Thermogravimetrie (TG).....	8
2.4.	Infrarotspektroskopie- Abgeschwächte Totalreflexion	8
2.5.	Raman-Spektroskopie	9
3.	Verwendete Chemikalien.....	10
3.1.	Synthese der Ausgangsstoffe $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	12
3.1.1.	Präparation $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$	12
3.1.2.	Präparation $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	12
3.1.3.	Präparation $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$	13
4.	Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{PO}_3\text{F})_2$	14
4.1.	Durchführung.....	14
4.1.1.	Metathese über $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	14
4.1.2.	Metathese über $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$	17
4.1.3.	Synthese mittels Ionentauscher	19
5.	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	23
5.1.	Synthese $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	23
5.2.	Strukturanalyse von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	24
5.2.1.	Datensammlung und Verfeinerung	24
5.2.2.	Strukturelemente	25
a.	Das Fluorophosphatanion PO_3F^{2-}	25
b.	Das Ammoniumkation NH_4^+	26
c.	Das Nitratkation NO_3^-	26
5.3.	Modifikation I.....	26
5.3.1.	Strukturdaten	26
5.3.2.	Strukturbeschreibung	28
5.4.	Modifikation II.....	31
5.4.1.	Strukturdaten	32

5.4.2.	Strukturbeschreibung	33
5.5.	Modifikation III	38
5.5.1.	Strukturdaten	38
5.5.2.	Strukturbeschreibung	39
5.6.	Vergleich der Modifikationen I bis III	43
5.6.1.	Netzwerk an Wasserstoffbrücken	44
5.7.	Temperaturabhängige Pulverdiffraktion von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$	45
5.7.1.	Durchführung	45
5.7.2.	Auswertung	46
5.7.2.1.	Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter	47
5.8.	Infrarotspektroskopie	51
5.9.	Raman-Spektroskopie	52
5.10.	Dynamische Differenzkalorimetrie	55
5.10.1.	Tiefemperatur DSC	55
5.10.2.	Hochtemperatur DSC und TG	56
6.	Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	57
6.1.	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	57
6.2.	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	58
7.	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59
7.1.	Strukturdaten	59
7.2.	Strukturbeschreibung	60
8.	Danksagung	65
9.	Zusammenfassung	66
10.	Literaturverzeichnis	68

1. Einleitung

Die Materialklasse der Fluorophosphate zeichnet sich durch vielfältige Anwendungen aus, zum Beispiel als Beimengung in der Formulierung von Zahncremen [1], als Holzschutzmittel [2; 3], Katalysator [4], Korrosionsinhibitor [5] oder Arzneistoff gegen Osteoporose [6]. Fluorophosphate sind charakterisiert durch das tetraedrische Anion PO_3F^{2-} , welches isoelektronisch mit dem Sulfatanion SO_4^{2-} ist.

P-O und P-F Abstände in PO_3F^{2-} und S-O Abstände in SO_4^{2-} sind charakteristisch. Das Fluoratom zeichnet sich durch einen größeren Abstand zum Phosphoratom als die Sauerstoffatome aus. Die S-O Abstände im Sulfat liegen nahe den P-O Abständen im Fluorophosphat.[7; 1]

Aus der geometrischen Ähnlichkeit der Anionen lässt sich bei Verbindungen mit gleichen Kationen ($M_2\text{PO}_3\text{F} - M_2\text{SO}_4$) auf ähnliche strukturelle, physikalische und chemische Eigenschaften schließen. Einige Verbindungen des Typs $M_2\text{PO}_3\text{F}$ (M steht für Alkalimetalle oder Ammoniumionen) wurden bereits untersucht [8; 9], da diese dem Strukturtyp $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ entsprechen und dieser Strukturtyp ferroelektrisches Verhalten in der Tieftemperaturform zeigt.[10]

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollten neue Fluorophosphate gezielt synthetisiert und charakterisiert werden. Neben der für die strukturelle Aufklärung angewendeten Methode der Röntgenbeugung wurden komplementäre Analysenmethoden wie Raman-, IR (Infrarot)-Spektroskopie, TG (Thermogravimetrie) bzw. DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) zur weiteren Charakterisierung herangezogen.

2. Analysenmethoden

2.1. Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie kommt es zur Wechselwirkung eines Kristallgitters mit Röntgenstrahlen, wobei es zur Bildung von Beugungsmustern kommt.

Mittels der Intensitäten des gemessenen Beugungsmusters kann eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Mit dieser Methode lassen sich wesentliche Informationen wie Bindungslängen und Winkel bestimmen. Sowohl die Packung im Festkörper, als auch die genaue dreidimensionale Gestalt und Symmetrie von Molekülen und Baugruppen wird sichtbar. Weiters werden Informationen über die Dichte und die stöchiometrische Zusammensetzung des Kristalls gewonnen.

2.1.1. Prinzip der Röntgenbeugung

Da interatomare Abstände im Bereich von ca. 1-3 Å liegen, sind sie nicht mehr lichtmikroskopischer Untersuchung zugänglich. Jedoch ist wegen des dreidimensionalen, gitterartigen Aufbaus von Kristallen Interferenz zu erwarten, wenn man Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände verwendet, also z.B. Röntgenstrahlung mit üblicherweise $\lambda = 0,5 - 2,5 \text{ \AA}$. Den Vorgang, bei dem Röntgenstrahlung am Kristallgitter durch Interferenz zu zahlreichen in verschiedenen Raumrichtungen beobachtbaren Reflexen abgelenkt wird, nennt man Röntgenbeugung.[11]

Treffen die Röntgenstrahlen unter einem Einfallswinkel θ auf den Kristall, dann kann eine Beugung unter demselben Austrittswinkel erfolgen, wenn die Gleichung von Bragg erfüllt ist:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{für } n=1,2,3\dots$$

Das bedeutet, dass die an verschiedenen Netzebenen eines Kristalls „reflektierte“ Strahlung nur dann in Phase schwingt, wenn der Weglängenunterschied ($AB+BC$) ein ganzzahliges Vielfaches der Röntgenwellenlänge beträgt (siehe Abbildung 1).

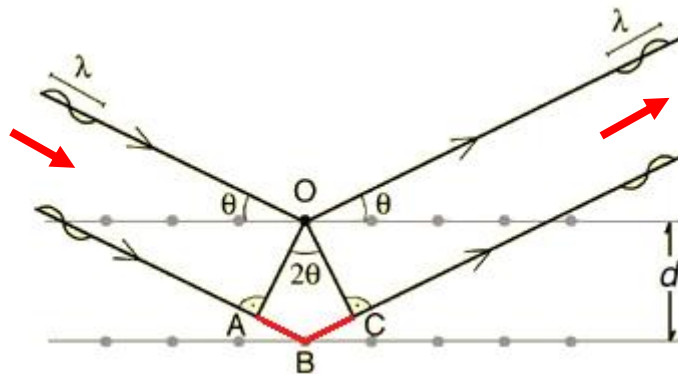


Abbildung 1 Beugung von Röntgenstrahlen an Gitterebenen [12]

2.1.2. Pulverdiffraktometrie (XRPD)

Zur Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurde ein Pulverdiffraktometer des Typs Philips X'PERT Pro in Reflexionsgeometrie verwendet.

Die Messanordnung eines Diffraktometers besteht aus Röntgenröhre, Probenhalter und Detektor, den zugehörigen Blenden, um den Röntgenstrahl zu parallelisieren, bzw. Streustrahlung zu eliminieren und einem Ni-Filter um die K_{β} Strahlung zu eliminieren. Die wassergekühlte Röntgenröhre besteht aus einer Wolframglühkathode und einer Kupferanode. Die Beschleunigungsspannung während der Messung betrug 40kV und die Stromstärke 40mA. Die von der Anode emittierte Strahlung hat eine spezifische Wellenlänge von $\lambda(K\alpha_1)=1,54059\text{\AA}$, $\lambda(K\alpha_2)=1,54441\text{\AA}$ und $\lambda(K\beta)=1,39225\text{\AA}$. Der Halbleiterdetektor X'Cellerator kann durch RTMS (Real-Time Multiple Strip) und einem Öffnungswinkel von 2.54° in besonders kurzer Zeit Diffraktogramme mit hoher Auflösung aufnehmen.

Die zu messenden Proben wurden in einer Reibschale verrieben und auf einem Stahlträger bzw. einem Siliziumeinkristall aufgetragen.

Die Auswertung der Beugungsmuster erfolgte im ersten Schritt qualitativ mit dem Programm X'Pert Highscore V1.0b. Dieses Programm nutzt eine PDF-Datenbank bereits gemessener Substanzen und vergleicht diese mit der gemessenen Probe. Aus den möglichen, von X'Pert Highscore vorgeschlagenen Phasen, wurden die wahrscheinlichsten ausgewählt.

Mit der qualitativen Information wurde anschließend mit dem Programm Topas V4.1 die Messung quantitativ ausgewertet.

Dieses Programm gleicht die Beugungsmuster der einzelnen (durch Highscore bestimmten) Phasen dem Beugungsmuster der Probe durch einen Fundamentalparameteransatz und einem „least squares“ Verfahren an (Rietveldverfeinerung) [13], und berechnet so die Menge der einzelnen Phasen in Gewichtsprozenten.

2.1.3. Einkristalldiffraktometrie

Vorselektierte Einkristalle wurden auf einer Silikatglasfaser bzw. auf einem Kunststoffpin mit Hilfe eines 2-Komponentenklebers oder einem hochviskosem Öl befestigt.

Die Einkristalldiffraktion wurde auf einem κ -Achsen Vierkreisdiffraktometer des Typs APEXII durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einer CCD Kamera ausgerüstet und verwendet Mo K_{α} Strahlung (0,71073Å). Die Beschleunigungsspannung während der Messung betrug 50kV und die Stromstärke 35mA. Die gemessenen Intensitäten wurden mittels der Multiscan-Methode des Programms SADABS (Siemens Area Detector Absorptionskorrektur) [14] absorptionskorrigiert. Die Kristallstrukturen wurde durch Direkte Methoden gelöst und mit der Programmsammlung SHELXTL [15] verfeinert. Im letzten Verfeinerungsschritt wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die Strukturdarstellung erfolgte mit dem Programm Diamond [16] Atoms [17] und Mercury [18].

2.2. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der DSC werden endo- und exotherme Effekte von Proben im Vergleich zu einem Referenzmaterial untersucht. Die Apparatur besitzt zwei Gefäße (Probe und Referenzmaterial), die mit dem gleichen Zeit-Temperatur-Programm behandelt werden. Bei einem Signal weist die Probe im Unterschied zu dem Referenzmaterial thermische Effekte auf, die z.B. durch Reaktionen oder Phasenumwandlungen entstehen können. Es kann daher zu unterschiedlichen Kühl- bzw. Heizleistungen kommen, welche zu dem Thermogramm führen.

Die Durchführung erfolgte an einem NETZSCH DSC 200 F3. Die Proben wurden in Aluminiumtiegel gefüllt. Als Referenz dienten leere Aluminiumtiegel mit definierten Massen.

Etwa 20 mg der Proben wurden eingewogen und in einen Aluminiumtiegel kalt eingeschweißt. Der Deckel des Tiegels wurde mit Löchern versehen, um das eventuelle Entweichen von Gasen zu ermöglichen.

Die Kühl- bzw. Aufheizrate betrug 10 K/min. Der Temperaturmessbereich wurde auf -140 °C bis -60 °C für die Tieftemperaturmessung und auf 20 °C bis 520 °C für die Hochtemperaturmessung festgelegt.

2.3. Thermogravimetrie (TG)

Die TG dient zur Analyse von Massenänderungen einer Probe, die in Zusammenhang mit einer Temperaturbehandlung stehen. Der Masseverlust kommt durch Bildung von flüchtigen Stoffen z.B. durch Trocknung, Dehydratation und Zersetzungen zustande. Eine Massezunahme kann zum Beispiel durch Oxidationsprozesse entstehen. Diese können durch eine Schutzgasatmosphäre verhindert werden.

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem NETZSCH TG 209 F3 durchgeführt. Die Proben wurden unter Argonatmosphäre mit einer Rate von 10 K/min erhitzt bis zu einer Maximaltemperatur von 700 °C. Die Analyse der Thermogramme erfolgte mit der Software NETZSCH Proteus – Thermal Analysis Version 4.8.5

Die Proben wurden analog zur DSC im Milligrammbereich eingewogen. Anschließend wurden sie in einen Korundtiegel mit Deckel übergeführt und in die Wägeeinheit des Geräts gestellt.

2.4. Infrarotspektroskopie- Abgeschwächte Totalreflexion

Die abgeschwächte Totalreflexion ist eine Probentechnik der Infrarotspektroskopie. Kernstück dieser Methode ist ein Lichtwellenleiter (Diamant), in dem Strahlung in Totalreflexion geführt wird. Die IR-Strahlen treffen nach dem Eindringen in den Kristall auf die Kristalloberfläche auf und werden total reflektiert. Um eine Totalreflexion zu erreichen, muss der Einfallswinkel größer als der sogenannte *Grenzwinkel der Totalreflexion* oder auch *kritischer Winkel* θ_c sein. Bei einer Totalreflexion kommt es zur Bildung eines evaneszenten Feldes auf der Rückseite der Reflexionsebene. Da die Probe auf der Kristalloberfläche angepresst vorliegt, kommt es zur Wechselwirkung des Feldes mit dem infrarotaktiven Analyten. Dies bewirkt eine Abschwächung der Strahlung, die detektiert und in Form eines Spektrums aufgezeichnet werden kann. Die IR-Messungen wurden an einem Bruker Tensor 27 FTIR mit MIR Lichtquelle, DLaTGS-Detektor und einem Harrick MVP 2 Diamanten durchgeführt.

2.5. Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Licht (Laser) bestrahlt, wobei es zur Wechselwirkung des Lichts mit der Probe kommt (Energieübertragung). Diese erfolgt vom Licht auf die Materie („Stokes-Seite“ des Spektrums), bzw. von der Probe auf das Licht („Anti-Stokes-Seite“ des Spektrums). Das dabei entstehende charakteristische Spektrum gibt Rückschlüsse auf die Probe. Voraussetzung, um Raman-Spektroskopie anwenden zu können, ist die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bzw. von Strukturelementen bei Rotationen oder Schwingungen.

Raman-Messungen wurden an einem auf konfokal Eckenfilter basierenden Renishaw RM1000 Mikro-Ramansystem ausgeführt, welches mit einem 20mW HeNe-Laser (Anregungswellenlänge von 632,8nm) und einem thermoelektrisch gekühlten CCD Detektor ausgestattet war. Raman-Intensitäten wurden mit einem Leica DMLM Mikroskop mit 50x/0,55 Objektiv gesammelt. Die Probe wurde drei Mal bei 100% Laserleistung für 60 Sekunden angeregt und die daraus resultierenden Intensitäten addiert.

3. Verwendete Chemikalien

Eine Auflistung der verwendeten Chemikalien und Reagentien ist in Tabelle 1 und 2 angeführt.

Tabelle 1 Chemikalienliste

Reagenz	Reinheit	Hersteller
$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		eigenes Präparat
$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$		eigenes Präparat
$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$		eigenes Präparat
$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	p.A.	Merck
K_2HPO_4	98%	Aldrich
NH_4HF_2	p.A.	Fluka
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	98% ACS	Aldrich
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	p.A.	Merck
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	p.A.	Merck
AgNO_3	p.A.	Fluka
NH_4NO_3	ACS	Merck
$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98+%	Aldrich
ZnCl_2	98+%	Aldrich
$\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	p.A.	
KNO_3	p.A.	Merck
$\text{NiCO}_3\cdot \text{Ni}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	p.A.	Fluka
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	99,99%	Aldrich
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$		Aldrich
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,90%	Aldrich
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100,00%	Aldrich
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
MnCO_3	99,9+%	Aldrich
ZnO	p.A.	Fluka

Tabelle 2 Ionentauscher

Ionentauscher AMBERLITE IR120 H	
Matrix	Styrol-Divinylbenzol
Funktionelle Gruppe	Sulfonsäure
Lieferform	H ⁺
Totale Kapazität	>1,8 eq/l (H ⁺ Form)
Feuchtigkeitsgehalt	53 bis 58% (H ⁺ Form)
Schüttgewicht	800g/L
Dichte	1,185 bis 1,215 (H ⁺ Form)
Harmonische Mittel	620 bis 830µm
Gleichheitskoeffizient	<1,8
Feinpartikel-Anteil	<0,300mm : 2,0% max
Volumenänderung	Na ⁺ → H ⁺ : 11%
Chemische Beständigkeit	unlöslich in Säuren, Laugen und übl. Lösungsmittel

3.1. Synthese der Ausgangsstoffe $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

3.1.1. Präparation $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$

Dazu wurden $3,2 \cdot 10^{-2}$ mol $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ in etwa 100 mL deionisiertem Wasser gelöst. Der $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ -Lösung wurden kleine Mengen AgNO_3 zugegeben, um das durch Hydrolyse entstandene Phosphat zu fällen. Ein intensiv gelber Silberphosphatniederschlag (Ag_3PO_4) bildete sich.

Die Zugabe von AgNO_3 wurde wiederholt, bis sich kein gelber Niederschlag mehr sondern ausschließlich weißer $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ -Niederschlag bildete.

Die Niederschläge wurden mittels Papierfilter abfiltriert bzw. mit Hilfe einer Zentrifuge abgetrennt. Zum klaren Filtrat wurden $7,2 \cdot 10^{-2}$ mol AgNO_3 zugegeben und für etwa eine halbe Stunde gerührt. Der sich gebildete graue $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ Niederschlag wurde abgenutscht, trockengesaugt und in einem UV-geschütztem Behälter aufbewahrt. Die klare Mutterlauge wurde mit etwa 100 mL Aceton versetzt, um restliches $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ zu fällen. Der Niederschlag wurde abgenutscht, trockengesaugt und in einem eigenen UV-geschützten Behälter übergeführt.[19]

Das Pulverröntgendiffraktogramm des grauen $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ Niederschlags und des mit Aceton nachgefällten weißen $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ Niederschlags zeigte ein einphasiges Produkt.

3.1.2. Präparation $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

Polykristallines $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ wurde aus einer stöchiometrischen Mischung ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{OC}(\text{NH}_2)_2 : (\text{NH}_4)\text{HF}_2 = 1 : 1 : 0,5$) aus $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ in einer Harnstoffschmelze bei 250°C für 2 h in einem Platintiegel synthetisiert. Das Temperaturprogramm ist in Abbildung 2 dargestellt.[20]

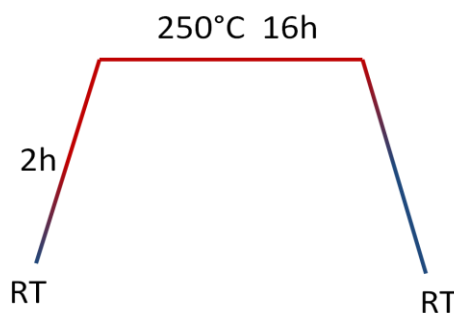


Abbildung 2 Temperaturprogramm der Synthese von $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

3.1.3. Präparation K_2PO_3F

Polykristallines K_2PO_3F wurde aus einer stöchiometrischen Mischung ($K_2HPO_4 : OC(NH_2)_2 : (NH_4)HF_2 = 1,1 : 0,5 : 0,5$) aus K_2HPO_4 und $NH_4F \cdot HF$ in einer Harnstoffschmelze bei 250 °C für 2 h in einem Platintiegel synthetisiert. Das Temperaturprogramm ist in Abbildung 2 dargestellt.[20]

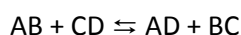
4. Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{PO}_3\text{F})_2$

4.1. Durchführung

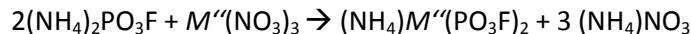
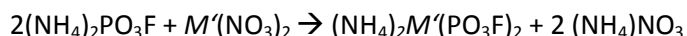
4.1.1. Metathese über $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

Unter Metathese in wässriger Lösung versteht man den paarweisen Austausch von Kationen und Anionen. Triebkräfte dieser Reaktion können die Bildung stabilerer Salze sowie die Entfernung eines Produkts aus dem Gleichgewicht der Reaktion sein.

Die allgemeine Formulierung einer Metathese lautet:



Für die Meathese wurden wässrige Lösungen eines Metallsalzes ($\text{M}'(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{M}''(\text{NO}_3)_3$) und von Ammoniumfluorophosphat hergestellt und vereinigt. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Das Wasser wurde bei Raumtemperatur verdunstet. Etwaige anfallende Niederschläge wurden abfiltriert und analysiert. Die pulverdiffraktometrische Analyse zeigte, dass die Niederschläge in amorphem Zustand vorliegen.

Ansätze und Produkte sind in folgenden Tabellen aufgelistet. Die Produkte sind nach abfallender Übereinstimmung der Beugungsmuster aus der PDF-Datenbank mit dem gemessenen Beugungsmuster geordnet.

Tabelle 3 Ansatz $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2$				
$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} : \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
5122	34	3540	17	2:1

Produkte
$(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{CrO}_4$
$(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3\text{F}$
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Bei der Synthese von $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2$, kam es zur Bildung der bis dahin unbekanntenen Verbindung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$. Die Beschreibung der Struktur und weitere Ergebnisse komplementärer Analysenmethoden sind in Kapitel 5 angeführt.

Tabelle 4 Ansatz $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2$				
$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} : \text{Co}(\text{NO}_3)_2$
4660	31	4494	15	2:1

Produkte
$(\text{NH}_4)\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$

Tabelle 5 Ansatz $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{PO}_3\text{F})_4$

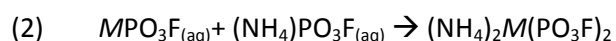
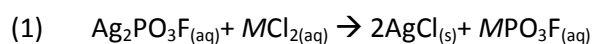
Zielverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3(\text{PO}_3\text{F})_4$				
$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnis
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
5100	34	5876	25	4:3

Produkte
$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2$
$(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$
$(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)$

Das Pulverröntgendiffraktogramm des Kobalt-Ansatzes zeigte neben $(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)$ die Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Es konnte ein $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Einkristall aus diesem Phasengemisch gewonnen und eine Strukturanalyse durchgeführt werden. Eine genaue Beschreibung der Struktur wird in Kapitel 7 dargestellt und erläutert.

4.1.2. Metathese über $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$

Dabei wurde $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ und ein zweiwertige Metallchlorid (MCl_2) in möglichst wenig Wasser gelöst und vereinigt. Dabei kam es zur Bildung von weißem AgCl und das in Lösung gebliebene MPO_3F . Das Silberchlorid wurde abfiltriert und zur Überprüfung mittels Pulverröntgendiffraktion analysiert. Weiters wurde $(\text{NH}_4)\text{PO}_3\text{F}$ der MPO_3F -Lösung zugeführt und das Wasser bei Raumtemperatur verdunstet. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Eine Auflistung aller Ansätze ist in folgenden Tabellen angeführt. Die Produkte sind nach abfallender Übereinstimmung der Beugungsmuster aus der PDF-Datenbank mit dem gemessenen Beugungsmuster geordnet.

Tabelle 6 Ansatz $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{PO}_3\text{F})_2$						
$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}:\text{CuCl}_2:(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
645	2	319	2	285	2	1:1:1

Produkte

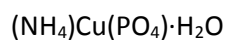
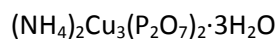


Tabelle 7 Ansatz $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{PO}_3\text{F})_2$

$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}:\text{NiCl}_2:(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	
666	2	458	2	309	2	1:1:1

 Produkte

 amorphe Phasen

Tabelle 8 Ansatz $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_3\text{F})_2$

$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$		$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}:\text{MnCl}_2:(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	
939	3	542	3	415	3	1:1:1

 Produkte

 amorphe Phasen

Tabelle 9 Ansatz $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{PO}_3\text{F})_2$

$\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$		ZnCl_2		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}:\text{ZnCl}_2:(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	
814	3	319	2	350	2	1,1:1:1

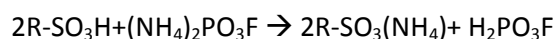
 Produkte

 amorphe Phasen
 $\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$
 unbekannte Phasen

4.1.3. Synthese mittels Ionentauscher

Ionentauscher sind Materialien, mit denen gelöste Ionen durch andere Ionen gleicher Ladung ersetzt werden können; es findet ein Ionentausch statt. Im verwendeten System wurde eine Säule mit dem Kationentauscher gepackt und mit einer wässrigen Ammoniumfluorophosphatlösung beschickt. Beim Durchlaufen der Säule kommt es zum Austausch der Kationen. Dabei wird das Ammoniumion des $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Salzes selektiv durch ein Proton ersetzt und an der Matrix gebunden. Es kommt zur Bildung von Fluorphosphorsäure.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Im nächsten Schritt wurde der Fluorphosphorsäure das entsprechende Metallsalz (als Carbonat, Acetat, Oxid, Nitrat oder Hydroxid) und Kaliumfluorophosphat bzw. Ammoniumfluorophosphat zugegeben. Die somit erhaltene Lösung wurde bei Raumtemperatur zur Trockenen eingedunstet.

Die Regeneration der Säule erfolgte mit 10%iger Salzsäure.

Sämtliche Ansätze sind in folgenden Tabellen angeführt. Die Produkte sind nach abfallender Übereinstimmung der Beugungsmuster aus der PDF-Datenbank mit dem gemessenen Beugungsmuster geordnet.

Tabelle 10 Ansatz $\text{K}_2\text{Ni}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $\text{K}_2\text{Ni}(\text{PO}_3\text{F})_2$						
$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} : \text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 : \text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
1001	7	828	2	1163	7	1:3,5:1

Produkte
amorphe Phasen
KNO_3

Tabelle 11 Ansatz $K_2Co(PO_3F)_2$

Zielverbindung $K_2Co(PO_3F)_2$

$(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$		$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		K_2PO_3F		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(NH_4)_2PO_3F:Co(NO_3)_2:K_2PO_3F$
994	7	1909	7	1160	7	1:1:1

Produkte

amorphe Phasen

KNO_3

Tabelle 12 Ansatz $K_2Zn(PO_3F)_2$

Zielverbindung $K_2Zn(PO_3F)_2$

$(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$		$Zn(C_2H_3O_2)_2$		K_2PO_3F		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(NH_4)_2PO_3F:Zn(C_2H_3O_2)_2:K_2PO_3F$
1002	7	1202	7	1167	7	1:1:1

Produkte

$(N_2H_5)(NO_3)$

K_2PO_3F

$(NH_4)NO_3$

Tabelle 13 Ansatz $(NH_4)Eu(PO_3F)_2$

Zielverbindung $(NH_4)Eu(PO_3F)_2$

$(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$		$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$		$(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(NH_4)_2PO_3F:Eu(NO_3)_3:K_2PO_3F$
252	2	470	1	85	0,5	3:2:1

Produkte

amorphe Phasen

Tabelle 14 Ansatz $(\text{NH}_4)\text{Pr}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)\text{Pr}(\text{PO}_3\text{F})_2$
--

$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		$\text{Pr}(\text{NO})_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}:\text{Pr}(\text{NO}_3)_3:\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
998	7	1920	5	336	2	3:2:1

Produkte
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)$
$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$
$\text{PrPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 15 Ansatz $(\text{NH}_4)\text{Sm}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)\text{Sm}(\text{PO}_3\text{F})_2$
--

$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}:\text{Sm}(\text{NO}_3)_3:\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
996	7	1956	5	338	2	3:2:1

Produkte
amorphe Phasen

Tabelle 16 Ansatz $(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{PO}_3\text{F})_2$
--

$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}:\text{Dy}(\text{NO}_3)_3:\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
1014	7	2023	5	339	2	3:2:1

Produkte
amorphe Phasen
$(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

Tabelle 17 Ansatz $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{PO}_3\text{F})_2$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)\text{Ce}(\text{PO}_3\text{F})_2$
--

$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$		Molverhältnisse
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}:\text{Ce}(\text{NO}_3)_3:\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$
1048	7	2016	5	344	2	3:2:1

Produkte
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_9(\text{PO}_4)_4$
$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$
$(\text{NH}_4)\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$
$(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3\text{F})$

5. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

Bei der geplanten Synthese von $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2$ kam es zur Bildung des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$. Dieses wurde für weitere Analysen gezielt und phasenrein hergestellt.

5.1. Synthese $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

Die Synthese des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden $2,7 \cdot 10^{-2}$ mol $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ in etwa 20 mL deionisiertem Wasser gelöst und mit AgNO_3 versetzt, um das durch Hydrolyse entstandene Phosphat auszufällen (analog zur Präparation von $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$). Die erhaltene klare Lösung wurde mit $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, welches in 10 mL deionisiertem Wasser gelöst wurde, tropfenweise versetzt. Die Lösung wurde in einem Kunststoffbecher bei Raumtemperatur bis zur Trockenheit eingedunstet. Die Analyse mittels Pulverröntgendiffraktion zeigte ein einphasiges Produkt.

Einkristalle guter Qualität konnten über diese Syntheseroute nicht erhalten werden. Diese traten ausschließlich als Nebenphase bei der Synthese von $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2$ auf (Kapitel 4.1.1).

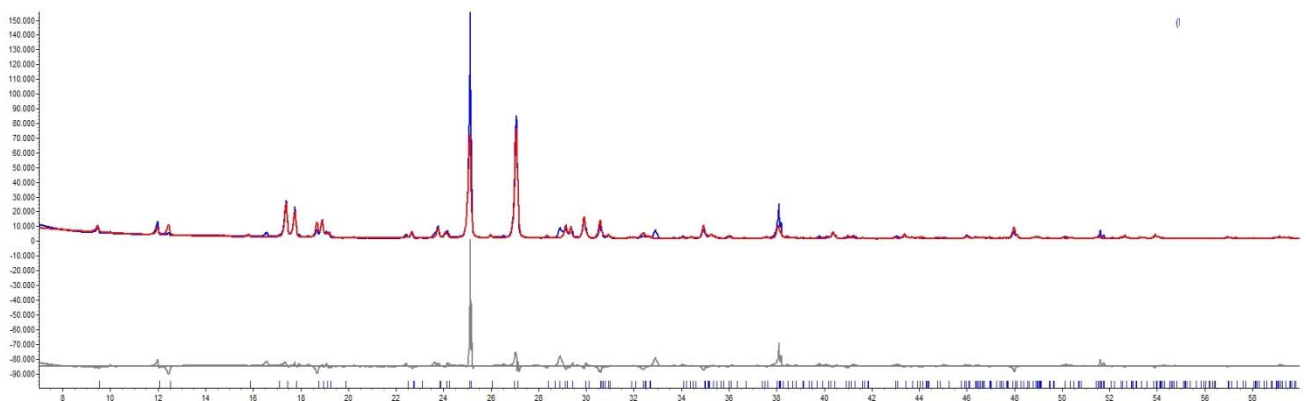


Abbildung 3 Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

5.2. Strukturanalyse von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

5.2.1. Datensammlung und Verfeinerung

Die Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung wurde an einem geeigneten $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Einkristall durchgeführt. Ein Softwarefehler während der Messung des $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Einkristalls, welche unter Raumtemperatur durchgeführt wurde, führte zu einem unvollständigen Datensatz, was eine Wiederholung der Messung bedeutete. Um einen vollständigen Datensatz zu erhalten, wurde diese bei 100 K wiederholt.

Der Vergleich der Datensätze zeigte, dass es sich um zwei unterschiedliche Modifikationen der Verbindung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ bei Raumtemperatur und bei 100 K handelt.

Die temperaturabhängige Pulverröntendiffraktion (siehe Kap. 5.7) zeigte drei Polymorphe des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$. Daher wurde nochmals gezielt ein Einkristall auf die entsprechende Temperatur abgekühlt und eine weitere Datensammlung durchgeführt, die zur Strukturaufklärung des dritten Polymorphs führte. Die drei Polymorphe werden nachfolgend Modifikation I, II und III bezeichnet. Die Messparameter sind in späteren Kapiteln angeführt.

5.2.2. Strukturelemente

Die Strukturen der drei $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ -Modifikationen zeichnen sich durch die komplexen Ionen NH_4^+ , NO_3^- und PO_3F^{2-} aus. Die Gestalt dieser Ionen wird kurz im Folgenden beschrieben.

a. Das Fluorophosphatanion PO_3F^{2-}

Das Fluorophosphatanion zeigt eine tetraedrische Geometrie [19]. Diese ist jedoch leicht verzerrt, da das zentral sitzende Phosphoratom unterschiedliche Bindungslängen zu den an den Ecken sitzenden Sauerstoffatomen bzw. dem Fluoratom ausbildet.

Der Effekt auf interatomare Abstände und Winkel, durch den Austausch eines Sauerstoffatoms durch ein Fluoratom in Orthophosphaten wurde anhand der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gezeigt. Dabei kommt es zur charakteristischen Verringerung des Abstandes P-O, bei der Substitution von Fluor. Dies stimmt mit der Vorhersage der klassischen Pentavalentformulierung des Orthophosphatanions überein. Dabei werden alle P-O Bindungen als gleichwertig betrachtet. Da jedoch das Fluoratom keine Doppelbindung in einer der Resonanzstrukturen bildet, steigt der Doppelbindungscharakter der P-O Bindung, was zu einer Abstandsverringerng führt. Typische Bindungsabstände und -winkel in PO_4^{3-} und PO_3F^{2-} sind in Tabelle 18 angegeben. [1]

Tabelle 18 Bindungsabstände und -winkel im Vergleich

	Abstände [Å]		Winkel [°]	
	P-O	P-F	O-P-O	O-P-F
PO_4^{3-}	1,546		109,47	
PO_3F^{2-}	1,509	1,587	114,00	104,45

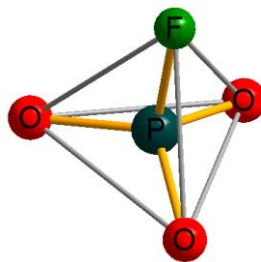


Abbildung 4 PO_3F^{2-} Anion.

b. Das Ammoniumkation NH_4^+

Das Ammoniumion bildet ein Tetraeder [21]. Ein Ammoniumion ist exemplarisch in Abbildung 5 dargestellt.

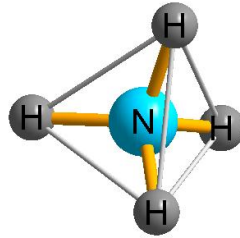


Abbildung 5 NH_4^+ Kation

c. Das Nitratanion NO_3^-

Das Nitration ist trigonal planar [22], eine Darstellung erfolgt exemplarisch in Abbildung 6.

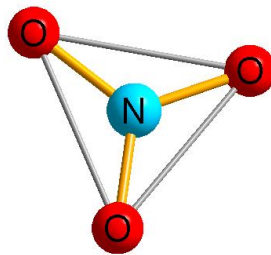


Abbildung 6 NO_3^- Anion

5.3. Modifikation I

5.3.1. Strukturdaten

Um einen vollständigen Datensatz mit hoher Auflösung zu erhalten, wurde die volle Kugel bis $2\theta = 38,638^\circ$ mit hoher Redundanz gemessen.

Die Struktur der Modifikation bei 200 K (Mod. I) entspricht der Struktur bei Raumtemperatur.

Informationen zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 19 angeführt.

Tabelle 19 Daten der Strukturlösung

Kristalldaten	
Chemische Formel	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
M_r	214.11
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Temperatur (K)	200
a, b, c (Å)	10.3145 (7), 6.1035 (4), 14.3299 (10)
β (°)	103.885 (2)
V (Å ³)	875.77 (10)
Z	4
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.34
Kristallgröße (mm)	0.55 × 0.45 × 0.10
Datensammlung	
Diffraktometer	Bruker-AXS APEXII CCD
Absorptionskorrektur	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2013)
T_{\min}, T_{\max}	0.680, 0.747
Anzahl an gemessenen, unabhängigen und aufgezeichneten [$I >$ $2\sigma(I)$] Reflexen	45048, 3653, 3111
R_{int}	0.057
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.801
Verfeinerung	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.028, 0.074, 1.11
Anzahl an Reflexen	3653
Anzahl an Parametern	147
Anzahl an Beschränkungen	12
H-Atom Behandlung	H-Atome wurden mit einer gemischten Verfeinerungsstrategie behandelt
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.52, -0.34

5.3.2. Strukturbeschreibung

Eine Auflistung aller Positionen und Schwingungsparameter der asymmetrischen Einheit ist in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20 Atompositionen (NH₄)NO₃·(NH₄)₂PO₃F Mod. I

Atom	x	y	z	<i>U</i> _{iso} / <i>U</i> _{eq}
P1	0.468201 (18)	0.23256 (3)	0.631737 (14)	0.01505 (6)
F1	0.42150 (6)	0.21911 (10)	0.51739 (4)	0.02872 (12)
O1	0.61353 (6)	0.29597 (10)	0.64851 (4)	0.01974 (11)
O2	0.37963 (6)	0.40416 (11)	0.65837 (5)	0.02521 (13)
O3	0.44650 (6)	0.00285 (10)	0.66366 (5)	0.02338 (12)
N1	0.04376 (8)	0.17750 (15)	0.40220 (6)	0.02786 (16)
O4	-0.07651 (8)	0.14258 (17)	0.39818 (7)	0.0443 (2)
O5	0.09231 (10)	0.36363 (15)	0.42189 (8)	0.0528 (2)
O6	0.11509 (7)	0.02589 (13)	0.38473 (6)	0.03459 (17)
N2	0.67644 (7)	0.73743 (12)	0.68758 (5)	0.02046 (13)
N3	0.70879 (7)	0.27206 (11)	0.47956 (5)	0.01973 (13)
N4	0.12282 (9)	0.32173 (16)	0.67507 (7)	0.03354 (19)
H1	0.6040 (9)	0.821 (2)	0.6854 (11)	0.0412 (12)·
H2	0.7310 (13)	0.740 (2)	0.7469 (5)	0.0412 (12)·
H3	0.7186 (14)	0.784 (2)	0.6431 (8)	0.0412 (12)·
H4	0.6481 (14)	0.5991 (9)	0.6739 (10)	0.0412 (12)·
H5	0.6867 (15)	0.286 (2)	0.5363 (5)	0.0412 (12)·
H6	0.6641 (12)	0.1685 (18)	0.4399 (8)	0.0412 (12)·
H7	0.7971 (3)	0.246 (2)	0.4910 (12)	0.0412 (12)·
H8	0.6910 (14)	0.3947 (13)	0.4440 (9)	0.0412 (12)·
H9	0.0970 (14)	0.1806 (7)	0.6679 (11)	0.0412 (12)·
H10	0.0644 (11)	0.402 (2)	0.6319 (8)	0.0412 (12)·
H11	0.1105 (14)	0.364 (2)	0.7325 (5)	0.0412 (12)·
H12	0.2100 (4)	0.337 (3)	0.6762 (11)	0.0412 (12)·

Die Kristallstruktur entlang der *b*-Achse ist in Abbildung 7 dargestellt.

Gemeinsamkeiten und Abweichungen der drei Polymorphen werden in Kapitel 5.6 diskutiert.

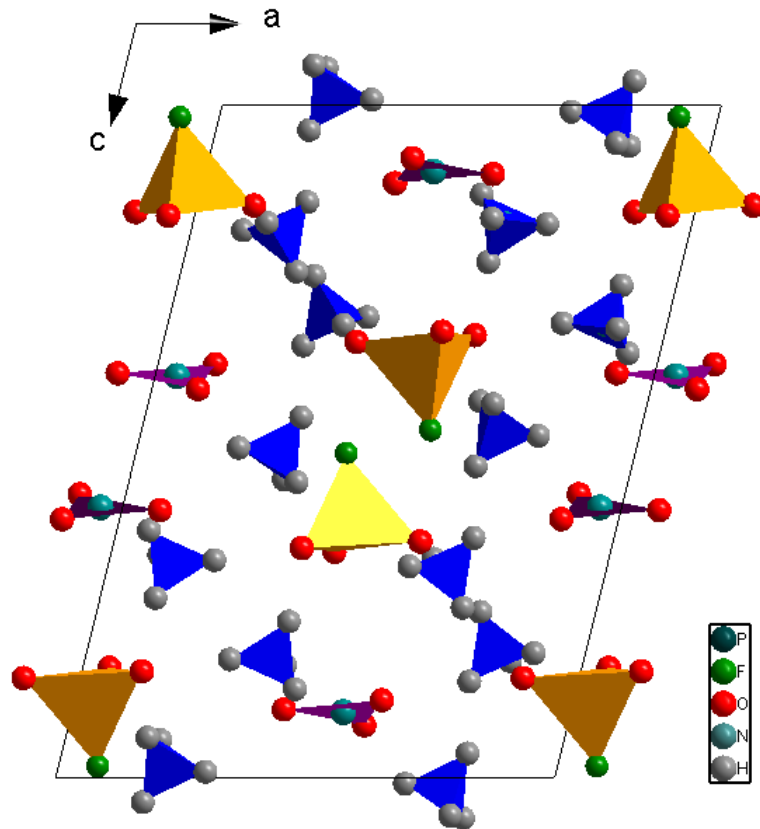


Abbildung 7 Struktur von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Modifikation I in Blickrichtung *b*.

Tabelle 21 Bindungslängen und –winkel von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Modifikation I

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
P1—O2	1.4982 (6)	N1—O6	1.2444 (10)
P1—O3	1.5080 (6)	N1—O5	1.2463 (13)
P1—O1	1.5106 (6)	N1—O4	1.2464 (11)
P1—F1	1.5953 (6)		
Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O2—P1—O3	115.38 (4)	H3—N2—H4	109.4 (13)
O2—P1—O1	115.01 (4)	H5—N3—H6	115.8 (13)
O3—P1—O1	113.82 (4)	H5—N3—H7	108.4 (14)
O2—P1—F1	104.20 (4)	H6—N3—H7	109.5 (13)
O3—P1—F1	103.51 (4)	H5—N3—H8	111.9 (12)
O1—P1—F1	102.72 (3)	H6—N3—H8	102.9 (14)
O6—N1—O5	119.90 (9)	H7—N3—H8	108.0 (13)
O6—N1—O4	119.57 (9)	H9—N4—H10	108.3 (14)
O5—N1—O4	120.52 (9)	H9—N4—H11	105.9 (13)
H1—N2—H2	110.4 (13)	H10—N4—H11	104.8 (13)
H1—N2—H3	109.4 (13)	H9—N4—H12	111.6 (13)
H2—N2—H3	111.3 (14)	H10—N4—H12	117.2 (13)
H1—N2—H4	107.6 (13)	H11—N4—H12	108.3 (13)
H2—N2—H4	108.6 (13)		

Tabelle 22 Wasserstoffbindungsgeometrie (NH₄)NO₃·(NH₄)₂PO₃F Modifikation I

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N2—H1...O3 ⁱ	0.90 (1)	1.93 (1)	2.8243 (10)	173 (1)
N2—H2...O1 ⁱⁱ	0.90 (1)	1.94 (1)	2.8099 (9)	161 (1)
N2—H3...O6 ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	2.19 (1)	2.9755 (11)	146 (1)
N2—H3...F1 ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	2.40 (2)	2.8799 (9)	113 (1)
N2—H3...O5 ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	2.52 (1)	3.2135 (13)	134 (1)
N2—H4...O1	0.90 (1)	1.90 (1)	2.7965 (9)	172 (1)
N3—H5...O1	0.90 (1)	1.93 (1)	2.8266 (10)	171 (1)
N3—H6...O3 ^{iv}	0.90 (1)	1.95 (1)	2.8311 (10)	168 (1)
N3—H7...O4 ^v	0.90 (1)	2.17 (1)	2.8509 (10)	132 (1)
N3—H7...O6 ^{iv}	0.90 (1)	2.44 (1)	2.9485 (10)	116 (1)
N3—H8...O2 ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	1.92 (1)	2.7890 (10)	163 (1)
N4—H9...O4 ^{vi}	0.90 (1)	2.18 (1)	3.0200 (14)	156 (1)
N4—H9...O6 ^{vi}	0.90 (1)	2.48 (1)	3.2013 (13)	137 (1)
N4—H10...O5 ^{vii}	0.90 (1)	2.16 (1)	3.0104 (15)	158 (1)
N4—H11...O3 ^{viii}	0.90 (1)	1.92 (1)	2.8048 (11)	166 (1)
N4—H12...O2	0.90 (1)	1.87 (1)	2.7624 (11)	169 (1)

Symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $-x, -y, -z+1$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$; (viii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

5.4. Modifikation II

Um einen vollständigen Datensatz mit hoher Auflösung zu erhalten, wurde die volle Kugel bis $2\theta = 38,876^\circ$ mit hoher Redundanz gemessen.

5.4.1. Strukturdaten

Informationen zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 23 angeführt.

Tabelle 23 Daten der Strukturlösung

Kristalldaten	
Chemische Formel	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
M_r	214.11
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
Temperatur (K)	175
a, b, c (Å)	10.3414 (4), 6.1056 (2), 14.1704 (7)
α, β, γ (°)	91.248 (3), 101.016 (2), 89.173 (2)
V (Å ³)	877.98 (6)
Z	4
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.34
Kristallgröße (mm)	0.45 × 0.35 × 0.08
Datensammlung	
Diffraktometer	Bruker-AXS APEXII CCD Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-scan (SADABS; Bruker, 2013)
T_{\min}, T_{\max}	0.697, 0.748
Anzahl an gemessenen, unabhängigen und aufgezeichneten [$I > 2\sigma(I)$] Reflexen	101063, 11767, 9083
R_{int}	0.043
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.932
Verfeinerung	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.031, 0.081, 1.06
Anzahl an Reflexen	11767
Anzahl an Parametern	290
Anzahl an Beschränkungen	24
H-Atom Behandlung	H-Atome wurden mit einer gemischten Verfeinerungsstrategie behandelt
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.63, -0.53

5.4.2. Strukturbeschreibung

Eine Auflistung aller Positionen und Schwingungsparameter der asymmetrischen Einheit ist in Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 24 Atompositionen $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Mod. II

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
P1A	0.491752 (16)	0.26602 (3)	0.638650 (12)	0.01170 (3)
F1A	0.44340 (5)	0.26645 (9)	0.52497 (3)	0.02182 (9)
O1A	0.63588 (5)	0.20221 (9)	0.64885 (4)	0.01594 (8)
O2A	0.47061 (6)	0.50011 (9)	0.66930 (4)	0.01972 (10)
O3A	0.40656 (5)	0.10118 (9)	0.67363 (4)	0.01871 (9)
N1A	0.04462 (7)	0.25646 (13)	0.45860 (5)	0.02385 (13)
O4A	-0.01088 (8)	0.24871 (17)	0.37325 (5)	0.0429 (2)
O5A	0.16720 (6)	0.27098 (15)	0.48310 (5)	0.03380 (16)
O6A	-0.02255 (6)	0.25080 (12)	0.52405 (5)	0.02607 (12)
N2A	0.70150 (6)	0.75749 (10)	0.67638 (5)	0.01711 (10)
N3A	0.70284 (6)	0.22367 (10)	0.46056 (5)	0.01678 (10)
N4A	0.15714 (7)	0.24053 (11)	0.70489 (5)	0.01844 (10)
P1B	0.956202 (15)	0.24261 (3)	0.132808 (11)	0.01000 (3)
F1B	0.92493 (5)	0.23725 (8)	0.01761 (3)	0.01905 (8)
O1B	1.09866 (5)	0.31239 (8)	0.15584 (4)	0.01452 (8)
O2B	0.85803 (5)	0.40752 (8)	0.15796 (4)	0.01644 (9)
O3B	0.93451 (5)	0.00942 (8)	0.15808 (4)	0.01545 (8)
N1B	0.55483 (7)	0.19331 (12)	0.90879 (5)	0.02126 (11)
O4B	0.62474 (6)	0.03414 (11)	0.89104 (5)	0.02721 (12)
O5B	0.56514 (7)	0.83365 (14)	0.09327 (6)	0.03518 (16)
O6B	0.60541 (8)	0.37716 (13)	0.92700 (7)	0.04015 (18)
N2B	1.16740 (6)	0.75081 (10)	0.18761 (4)	0.01617 (9)
N3B	0.79287 (6)	0.73073 (10)	0.01481 (4)	0.01439 (9)
N4B	0.59753 (8)	0.30660 (14)	0.16730 (7)	0.02904 (15)
H1A	0.6701 (13)	0.8959 (8)	0.6710 (10)	0.0343 (7)·
H2A	0.7589 (10)	0.737 (2)	0.7319 (5)	0.0343 (7)·
H3A	0.7397 (12)	0.722 (2)	0.6261 (6)	0.0343 (7)·
H4A	0.6334 (9)	0.6671 (17)	0.6760 (10)	0.0343 (7)·
H5A	0.6847 (13)	0.217 (2)	0.5200 (4)	0.0343 (7)·

H6A	0.6763 (13)	0.1051 (13)	0.4235 (8)	0.0343 (7)
H7A	0.7907 (2)	0.241 (2)	0.4704 (10)	0.0343 (7)
H8A	0.6603 (12)	0.3415 (14)	0.4321 (9)	0.0343 (7)
H9A	0.1309 (13)	0.1399 (16)	0.7425 (8)	0.0343 (7)
H10A	0.1020 (11)	0.254 (2)	0.6479 (5)	0.0343 (7)
H11A	0.1517 (13)	0.3679 (11)	0.7372 (8)	0.0343 (7)
H12A	0.2397 (5)	0.210 (2)	0.6966 (10)	0.0343 (7)
H1B	1.0963 (8)	0.8386 (18)	0.1857 (10)	0.0343 (7)
H2B	1.2178 (11)	0.760 (2)	0.2468 (4)	0.0343 (7)
H3B	1.2147 (11)	0.787 (2)	0.1432 (7)	0.0343 (7)
H4B	1.1414 (13)	0.6107 (7)	0.1785 (10)	0.0343 (7)
H5B	0.8205 (13)	0.712 (2)	-0.0413 (5)	0.0343 (7)
H6B	0.8386 (11)	0.8334 (16)	0.0533 (8)	0.0343 (7)
H7B	0.7076 (4)	0.772 (2)	0.0031 (10)	0.0343 (7)
H8B	0.8029 (13)	0.6082 (12)	0.0497 (8)	0.0343 (7)
H9B	0.5785 (13)	0.1630 (5)	0.1633 (10)	0.0343 (7)
H10B	0.5454 (11)	0.380 (2)	0.1200 (7)	0.0343 (7)
H11B	0.5838 (13)	0.355 (2)	0.2251 (4)	0.0343 (7)
H12B	0.6838 (3)	0.318 (2)	0.1660 (10)	0.0343 (7)

Die Kristallstruktur entlang der *b*-Achse ist in Abbildung 8 dargestellt.

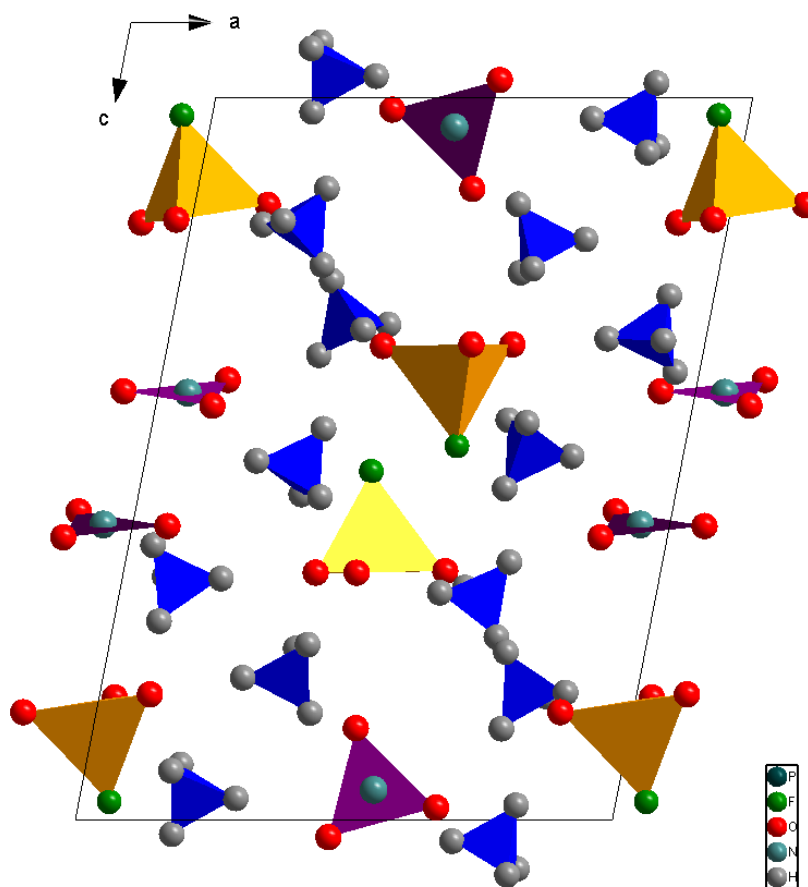


Abbildung 8 Struktur von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Modifikation II in Blickrichtung *b*.

Tabelle 25 Bindungslänge und –winkel von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Modifikation II

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
P1A—O3A	1.4997 (6)	P1B—O3B	1.5059 (5)
P1A—O2A	1.5098 (6)	P1B—O1B	1.5122 (5)
P1A—O1A	1.5158 (5)	P1B—F1B	1.6020 (5)
P1A—F1A	1.5929 (5)	N1B—O6B	1.2462 (10)
N1A—O4A	1.2359 (10)	N1B—O5B ⁱ	1.2486 (9)
N1A—O5A	1.2526 (9)	N1B—O4B	1.2526 (9)
N1A—O6A	1.2618 (9)	O5B—N1B ⁱ	1.2486 (9)
P1B—O2B	1.5049 (5)		

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O3A—P1A—O2A	115.02 (3)	O2B—P1B—O3B	115.41 (3)
O3A—P1A—O1A	115.41 (3)	O2B—P1B—O1B	115.58 (3)
O2A—P1A—O1A	113.33 (3)	O3B—P1B—O1B	114.16 (3)
O3A—P1A—F1A	104.86 (3)	O2B—P1B—F1B	103.17 (3)
O2A—P1A—F1A	103.78 (3)	O3B—P1B—F1B	103.35 (3)
O1A—P1A—F1A	102.37 (3)	O1B—P1B—F1B	102.66 (3)
O4A—N1A—O5A	121.96 (8)	O6B—N1B—O5B ⁱ	120.81 (8)
O4A—N1A—O6A	119.99 (7)	O6B—N1B—O4B	119.65 (7)
O5A—N1A—O6A	118.05 (7)	O5B ⁱ —N1B—O4B	119.54 (8)
H1A—N2A—H2A	112.2 (12)	H1B—N2B—H2B	108.9 (12)
H1A—N2A—H3A	110.1 (12)	H1B—N2B—H3B	111.9 (12)
H2A—N2A—H3A	110.1 (12)	H2B—N2B—H3B	110.1 (12)
H1A—N2A—H4A	108.4 (12)	H1B—N2B—H4B	109.4 (12)
H2A—N2A—H4A	107.3 (12)	H2B—N2B—H4B	106.5 (12)
H3A—N2A—H4A	108.6 (12)	H3B—N2B—H4B	109.9 (12)
H5A—N3A—H6A	113.3 (12)	H5B—N3B—H6B	112.9 (12)
H5A—N3A—H7A	104.4 (12)	H5B—N3B—H7B	109.3 (12)
H6A—N3A—H7A	112.4 (12)	H6B—N3B—H7B	107.9 (12)
H5A—N3A—H8A	107.7 (12)	H5B—N3B—H8B	112.1 (12)
H6A—N3A—H8A	108.0 (12)	H6B—N3B—H8B	104.9 (12)
H7A—N3A—H8A	111.0 (12)	H7B—N3B—H8B	109.6 (12)
H9A—N4A—H10A	113.0 (12)	H9B—N4B—H10B	110.8 (12)
H9A—N4A—H11A	103.9 (12)	H9B—N4B—H11B	106.5 (12)
H10A—N4A—H11A	106.3 (12)	H10B—N4B—H11B	110.2 (12)
H9A—N4A—H12A	110.1 (12)	H9B—N4B—H12B	107.0 (12)
H10A—N4A—H12A	110.8 (12)	H10B—N4B—H12B	113.2 (12)
H11A—N4A—H12A	112.4 (12)	H11B—N4B—H12B	108.7 (12)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Tabelle 26 Wasserstoffbindungsgeometrie (NH₄)NO₃·(NH₄)₂PO₃F Modifikation II

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
N2A—H1A···O1A ⁱⁱ	0.90 (1)	1.92 (1)	2.8066 (8)	168 (1)
N2A—H2A···O1B ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	1.98 (1)	2.8717 (8)	173 (1)
N2A—H3A···O5A ⁱ	0.90 (1)	1.97 (1)	2.8512 (10)	165 (1)
N2A—H4A···O2A	0.90 (1)	1.97 (1)	2.8619 (9)	173 (1)
N3A—H5A···O1A	0.90 (1)	1.99 (1)	2.8878 (8)	177 (1)
N3A—H5A···F1A	0.90 (1)	2.52 (1)	3.0009 (8)	114 (1)
N3A—H6A···O3A ^{iv}	0.90 (1)	1.93 (1)	2.8121 (9)	167 (1)
N3A—H7A···O6A ^v	0.90 (1)	1.94 (1)	2.8164 (9)	165 (1)
N3A—H8A···O2A ⁱ	0.90 (1)	2.03 (1)	2.8696 (9)	155 (1)
N4A—H9A···O3B ^{iv}	0.90 (1)	1.93 (1)	2.8056 (8)	165 (1)
N4A—H10A···O6A	0.90 (1)	1.97 (1)	2.8650 (9)	174 (1)
N4A—H10A···O5A	0.90 (1)	2.56 (1)	3.1740 (9)	126 (1)
N4A—H11A···O2B ⁱ	0.90 (1)	2.02 (1)	2.8886 (8)	163 (1)
N4A—H12A···O3A	0.90 (1)	1.92 (1)	2.8161 (9)	172 (1)
N2B—H1B···O3B ⁱⁱ	0.90 (1)	1.94 (1)	2.8289 (8)	170 (1)
N2B—H2B···O1A ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	1.92 (1)	2.7888 (8)	163 (1)
N2B—H3B···O4B ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	2.14 (1)	2.9406 (9)	148 (1)
N2B—H3B···O6B ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	2.46 (1)	3.1809 (11)	137 (1)
N2B—H4B···O1B	0.90 (1)	1.89 (1)	2.7845 (8)	176 (1)
N3B—H5B···O1B ^{vi}	0.90 (1)	1.96 (1)	2.8593 (8)	173 (1)
N3B—H5B···F1B ^{vi}	0.90 (1)	2.61 (1)	3.0494 (8)	111 (1)
N3B—H6B···O3B ⁱⁱ	0.90 (1)	1.93 (1)	2.8191 (8)	167 (1)
N3B—H7B···O5B	0.90 (1)	2.15 (1)	2.8469 (9)	134 (1)
N3B—H7B···O4B ^{vii}	0.90 (1)	2.32 (1)	2.9007 (9)	123 (1)
N3B—H8B···O2B	0.90 (1)	1.98 (1)	2.8420 (8)	161 (1)
N4B—H9B···O5B ^{viii}	0.90 (1)	2.22 (1)	3.0517 (11)	154 (1)
N4B—H9B···O4B ^{iv}	0.90 (1)	2.42 (1)	3.1035 (11)	133 (1)
N4B—H10B···O6B ⁱ	0.90 (1)	2.16 (1)	2.9736 (13)	151 (1)
N4B—H11B···O2A ⁱ	0.90 (1)	1.90 (1)	2.7804 (10)	168 (1)
N4B—H12B···O2B	0.90 (1)	1.92 (1)	2.8004 (9)	168 (1)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+2,$

$-y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $x+1, y, z$; (vi)

$-x+2, -y+1, -z$; (vii) $x, y+1, z-1$; (viii) $x, y-1, z.$

5.5. Modifikation III

Um einen vollständigen Datensatz mit hoher Auflösung zu erhalten, wurde die volle Kugel bis $2\theta = 32,609^\circ$ mit hoher Redundanz gemessen.

5.5.1. Strukturdaten

Informationen zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 27 angegeben.

Tabelle 27 Daten der Strukturlösung

Kristalldaten	
Chemische Formel	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$
M_r	214.11
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	10.3182 (9), 6.0591 (6), 14.3715 (12)
β (°)	98.563 (2)
V (Å ³)	888.48 (14)
Z	4
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	0.33
Kristallgröße (mm)	0.35 × 0.30 × 0.06
Datensammlung	
Diffraktometer	Bruker-AXS APEXII CCD
Absorptionskorrektur	Diffraktometer Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2013)
T_{\min}, T_{\max}	0.624, 0.746
Anzahl an gemessenen, unabhängigen und aufgezeichneten [$I > 2\sigma(I)$] Reflexen	3261, 3261, 2904
R_{int}	0.0000
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.760

Verfeinerung	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.027, 0.072, 1.12
Anzahl an Reflexen	3261
Anzahl an Parametern	147
Anzahl an Beschränkungen	12
H-Atom Behandlung	H-Atome wurden mit einer gemischten Verfeinerungsstrategie behandelt
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.40, -0.28

5.5.2. Strukturbeschreibung

Eine Auflistung aller Positionen und Schwingungsparameter der asymmetrischen Einheit ist in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 28 Atompositionen $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Mod. III

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
P1	0.47939 (2)	0.23714 (3)	0.637707 (14)	0.00652 (6)
F1	0.44542 (5)	0.24364 (9)	0.52548 (3)	0.01142 (11)
O1	0.62199 (6)	0.30753 (10)	0.65478 (4)	0.00991 (12)
O2	0.38358 (6)	0.39784 (10)	0.66945 (4)	0.01006 (12)
O3	0.45817 (6)	-0.00136 (10)	0.66194 (4)	0.01031 (12)
N1	0.04650 (8)	0.24138 (14)	0.45799 (5)	0.01388 (15)
O4	-0.00264 (8)	0.24950 (15)	0.37423 (5)	0.02467 (17)
O5	0.16824 (7)	0.22658 (14)	0.48257 (5)	0.02006 (16)
O6	-0.02618 (7)	0.24724 (12)	0.52189 (5)	0.01587 (14)
N2	0.69543 (7)	0.74847 (12)	0.67567 (5)	0.01084 (13)
N3	0.70433 (7)	0.27771 (13)	0.46760 (5)	0.01038 (13)
N4	0.13233 (8)	0.24348 (12)	0.69999 (5)	0.01128 (13)
H1	0.6251 (9)	0.837 (2)	0.6739 (10)	0.0261 (11)
H2	0.7482 (13)	0.765 (2)	0.7310 (5)	0.0261 (11)
H3	0.7373 (13)	0.773 (2)	0.6260 (7)	0.0261 (11)
H4	0.6660 (14)	0.6085 (8)	0.6714 (10)	0.0261 (11)
H5	0.6816 (14)	0.291 (2)	0.5254 (4)	0.0261 (11)
H6	0.6629 (13)	0.1656 (16)	0.4345 (9)	0.0261 (11)
H7	0.7912 (3)	0.252 (2)	0.4758 (11)	0.0261 (11)
H8	0.6853 (13)	0.3995 (13)	0.4324 (8)	0.0261 (11)

H9	0.1283 (14)	0.1165 (12)	0.7319 (9)	0.0261 (11)
H10	0.0819 (12)	0.240 (2)	0.6432 (5)	0.0261 (11)
H11	0.1044 (14)	0.3482 (18)	0.7368 (8)	0.0261 (11)
H12	0.2159 (5)	0.273 (2)	0.6932 (10)	0.0261 (11)

Die Kristallstruktur entlang der *b*-Achse ist in Abbildung 9 dargestellt.

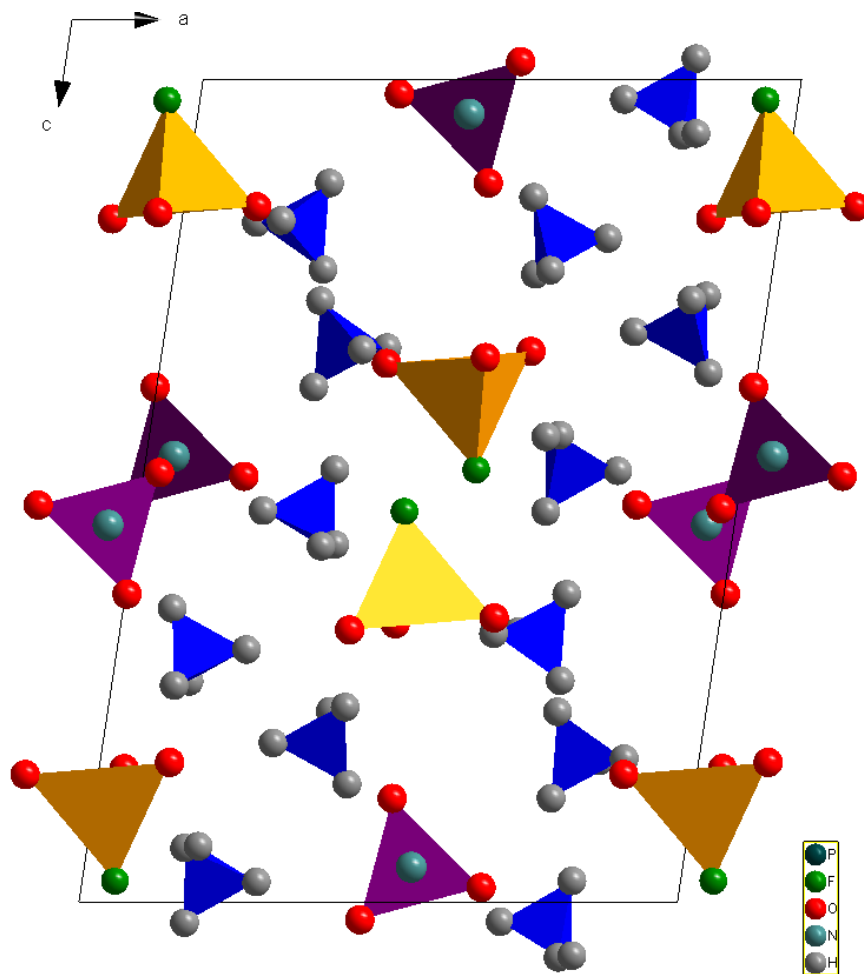


Abbildung 9 Struktur von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Modifikation III in Blickrichtung *b*.

Tabelle 29 Bindungslänge und –winkel von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Modifikation III

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
P1–O2	1.5059 (6)	N1–O4	1.2357 (10)
P1–O3	1.5100 (7)	N1–O5	1.2564 (10)
P1–O1	1.5165 (6)	N1–O6	1.2697 (10)
P1–F1	1.5992 (5)		
Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O2–P1–O3	115.13 (4)	H3–N2–H4	107.4 (13)
O2–P1–O1	115.73 (4)	H5–N3–H6	112.7 (13)
O3–P1–O1	113.73 (4)	H5–N3–H7	106.6 (13)
O2–P1–F1	103.56 (3)	H6–N3–H7	108.9 (13)
O3–P1–F1	103.80 (3)	H5–N3–H8	112.4 (13)
O1–P1–F1	102.58 (3)	H6–N3–H8	106.0 (13)
O4–N1–O5	121.65 (8)	H7–N3–H8	110.2 (13)
O4–N1–O6	120.17 (8)	H9–N4–H10	112.4 (13)
O5–N1–O6	118.18 (7)	H9–N4–H11	105.0 (13)
H1–N2–H2	109.7 (13)	H10–N4–H11	110.8 (13)
H1–N2–H3	111.0 (13)	H9–N4–H12	110.0 (13)
H2–N2–H3	112.6 (14)	H10–N4–H12	109.9 (13)
H1–N2–H4	107.3 (13)	H11–N4–H12	108.7 (13)
H2–N2–H4	108.6 (13)		

Tabelle 30 Wasserstoffbindungsgeometrie (NH₄)NO₃·(NH₄)₂PO₃F Modifikation III

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> — H... <i>A</i>
N2—H1...O3 ⁱ	0.90 (1)	1.97 (1)	2.8611 (10)	173 (1)
N2—H2...O1 ⁱⁱ	0.90 (1)	1.98 (1)	2.8719 (10)	174 (2)
N2—H3...O5 ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	1.96 (1)	2.8506 (11)	171 (1)
N2—H4...O1	0.90 (1)	1.89 (1)	2.7811 (10)	173 (1)
N3—H5...O1	0.90 (1)	2.05 (1)	2.9446 (10)	177 (1)
N3—H5...F1	0.90 (1)	2.45 (1)	2.9211 (10)	113 (1)
N3—H6...O3 ^{iv}	0.90 (1)	1.99 (1)	2.8551 (10)	161 (1)
N3—H7...O6 ^v	0.90 (1)	1.90 (1)	2.7800 (10)	165 (1)
N3—H8...O2 ⁱⁱⁱ	0.90 (1)	1.96 (1)	2.8346 (10)	163 (1)
N4—H9...O2 ^{vi}	0.90 (1)	1.96 (1)	2.8328 (10)	164 (1)
N4—H10...O6	0.90 (1)	1.93 (1)	2.8250 (10)	178 (1)
N4—H10...O5	0.90 (1)	2.60 (1)	3.2026 (10)	125 (1)
N4—H11...O3 ^{vii}	0.90 (1)	1.91 (1)	2.7841 (10)	163 (1)
N4—H12...O2	0.90 (1)	1.97 (1)	2.8508 (10)	168 (1)

Symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y, -z+1$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (vii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

5.6. Vergleich der Modifikationen I bis III

In Modifikation I liegen sämtliche Nitratgruppen parallel zur ab -Ebene. Beim Übergang zur Modifikation II kommt es zum Umklappen der in Höhe $z \approx 0$ liegenden Nitratgruppe, die dann parallel zur ac -Ebene liegen. Jene Nitratgruppe, welche in Mod. II noch parallel zur ab -Ebene vorliegt ($z \approx \frac{1}{2}$), klappt dann beim Übergang zur Mod. III in die ac -Ebene um. Sämtliche Nitratgruppen der Mod. III liegen somit parallel zur ac -Ebene.

Zum Vergleich der Polymorphe ist eine Darstellung entlang der jeweiligen b -Achsen in Abbildung 10 dargestellt.

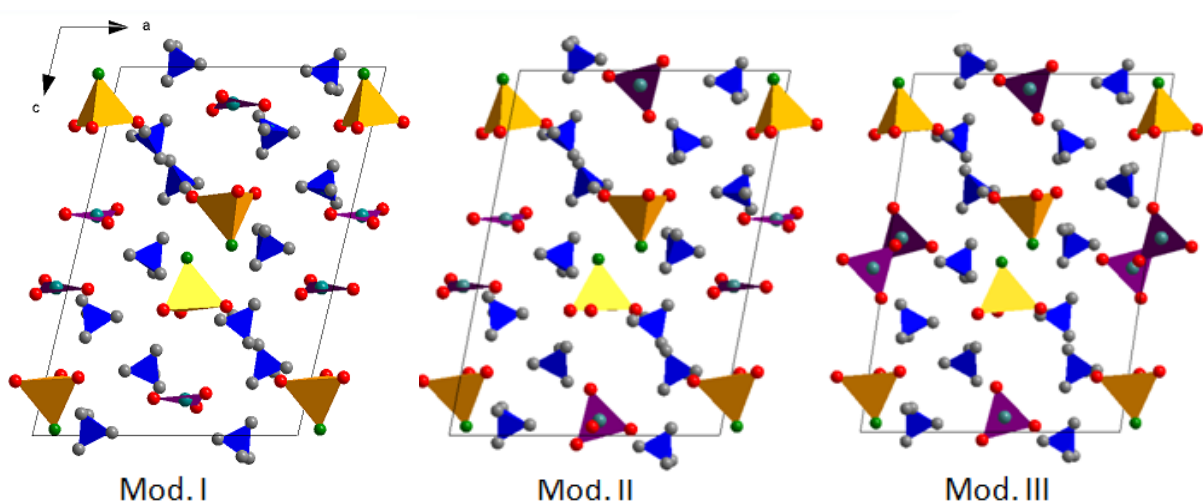


Abbildung 10 Polymorphe der Verbindung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ im Vergleich. Darstellung entlang der b -Achse.

Beim Übergang von Modifikation I zu Modifikation II kommt es zu einem Wechsel des Kristallsystems. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ ist in Mod. I und III monoklin ($P2_1/n$), die Mod. II jedoch kristallisiert triklin ($P\bar{1}$). Beim Phasenübergang ($P2_1/n \rightleftharpoons P\bar{1}$) kommt es also zum Abbau bzw. zur Zunahme der Symmetrie. Als Folge dessen kommt es zu einer Vergrößerung der asymmetrischen Einheit, genauer zu einer Verdopplung dieser. So werden zum Beispiel aus einer NO_3^- Gruppe in Mod. I, zwei NO_3^- Gruppen in Mod. II. Eine Gegenüberstellung der asymmetrischen Einheiten in Abbildung 11 und in Tabelle 31 veranschaulicht dies.

Tabelle 31 Verdopplung der Einheiten in der asymmetrischen Einheit, durch Symmetrieabbau.

Strukturgruppe	Anzahl in Mod. I und III	Anzahl in Mod. II
NO_3^-	1	2
PO_3F^{2-}	1	2
NH_4^+	3	6

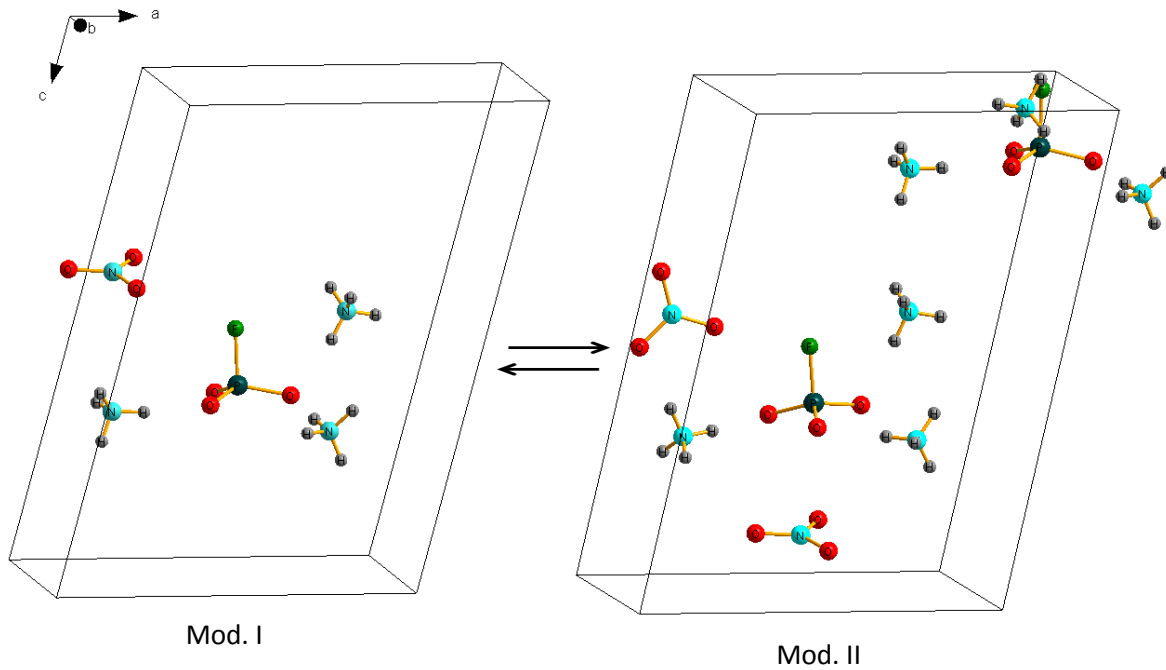


Abbildung 11 Asymmetrische Einheiten der Mod. I und II im Vergleich.

5.6.1. Netzwerk an Wasserstoffbrücken

Ein weiteres Strukturmerkmal aller Modifikationen ist das ausgeprägte Wasserstoffbrückennetzwerk. Dabei kommt es ausschließlich zu Brückenbindungen des Typs $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Das Fluor des Fluorophosphats bildet, obwohl es eine höhere Elektronegativität besitzt als Sauerstoff, keine Wasserstoff-Brückenbindungen des Typs $\text{N-H}\cdots\text{F}$ aus. Ein Ausschnitt aus dem Kristallverbund aller Modifikationen inklusive Wasserstoffbrückenbindungen (strichliert dargestellt) ist in Abbildung 12 dargestellt.

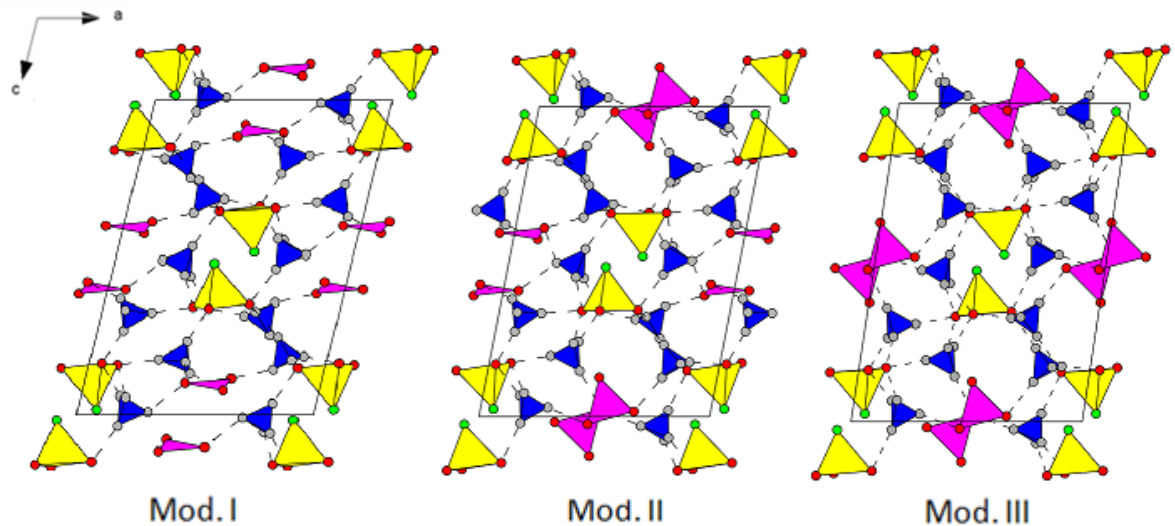


Abbildung 12 Darstellung von Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$. Darstellung entlang der b -Achse.

5.7. Temperaturabhängige Pulverdiffraktion von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$

5.7.1. Durchführung

Das einphasige $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ Pulver wurde mittels eines mit Kühleinrichtung ausgestatteten Pulver-Diffraktometer temperaturabhängig gemessen. Dabei wurde die Probe in 7,5 K Schritten von 290 K auf 50 K gekühlt. Nach jeder Kühlperiode wurde eine Wartezeit von 20 Minuten eingehalten, um eine Temperaturkonstanz zu erreichen. Alle Messungen wurden bis zu einem Winkel von $2\theta = 80^\circ$, bei einer Messdauer von 30 Minuten und ohne Rotation des Probenträgers durchgeführt.

5.7.2. Auswertung

Zur Auswertung der temperaturabhängigen Röntgendiffraktogramme wurden Messungen des Temperaturbereichs 100 bis 180 K verglichen (Abbildung 13). Im türkis markierten Bereich kommt es ab einer Temperatur von 155 K zum Auftreten eines Reflexes, welcher ausschließlich der Modifikation II zugeordnet werden kann. Die Intensität dieses Reflexes erreicht sein Maximum bei 140 K und sinkt anschließend wieder. Ab 110 K ist der Reflex nicht mehr vorhanden. Daraus lässt sich schließen, dass die Mod. II zwischen 155 K und 110 K ihren Stabilitätsbereich hat, mit einem Maximum bei 140 K. Vorher liegt $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ ausschließlich in Mod. I vor, und ab 110 K in Mod. III.

Die mit grün markierten Reflexe in Abbildung 13 verhalten sich ähnlich. Ein erstes Auftreten dieser Reflexe von Mod. II ist bei einer Temperatur von etwa 155 K zu erkennen.

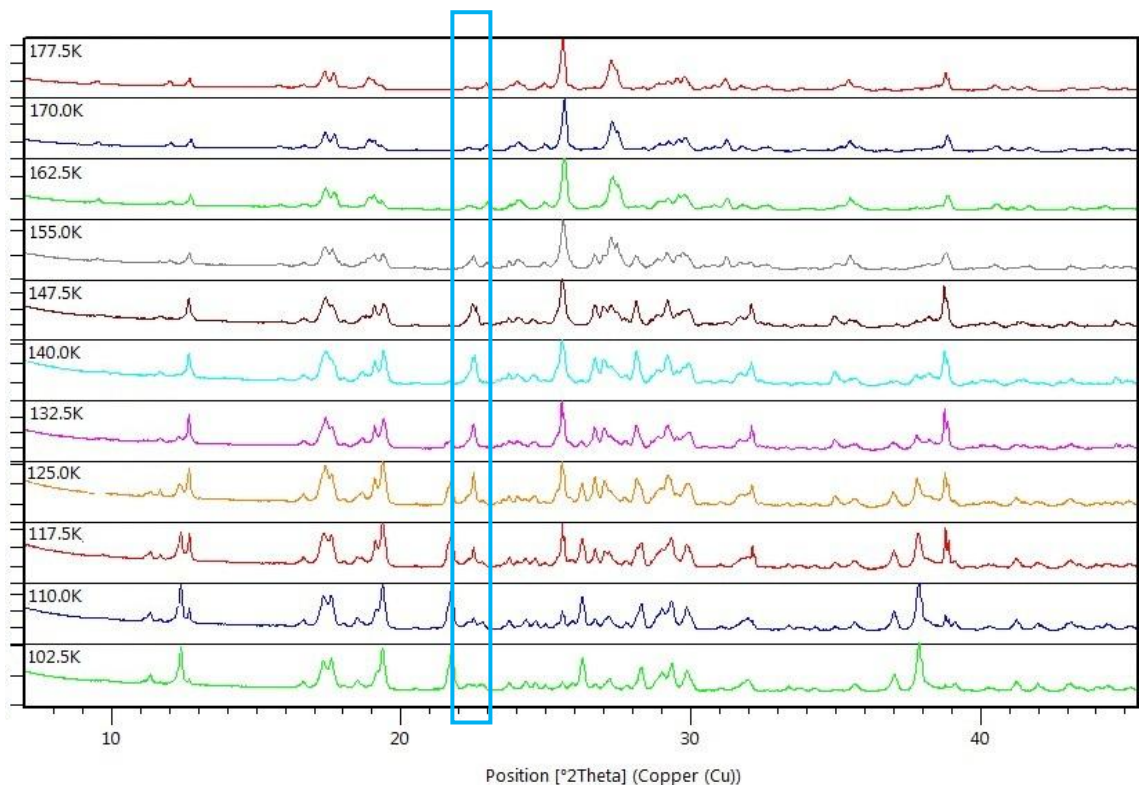


Abbildung 13 Phasenübergänge von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ anhand des Auftretens spezifisch zuordenbarer Reflexe.

5.7.2.1. Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter

Wie in Abbildung 13 erkennbar, kommt es im Temperaturbereich 155 bis 110 K zu zwei Phasenübergängen. Diese wurden mittels Rietveldverfeinerung, im Speziellen mittels Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur verfolgt.

Bei der Betrachtung der Volumenänderungen in Abhängigkeit der Temperatur erkennt man zwei Trends.

- Bei zwei Temperaturen (etwa 155 und 110 K) kommt es zu einem signifikanten Anstieg des Volumens (Dichte nimmt ab).
- Zwischen diesen Temperaturen sinkt das Volumen erwartungsgemäß linear

An den signifikanten Stellen der Volumenzunahme kommt es demnach zu Phasenübergängen. Bei 162 K kommt es zum ersten Phasenübergang (Mod. I \rightarrow II). Der zweite Übergang findet bei 147 K (Phase II \rightarrow III) statt.

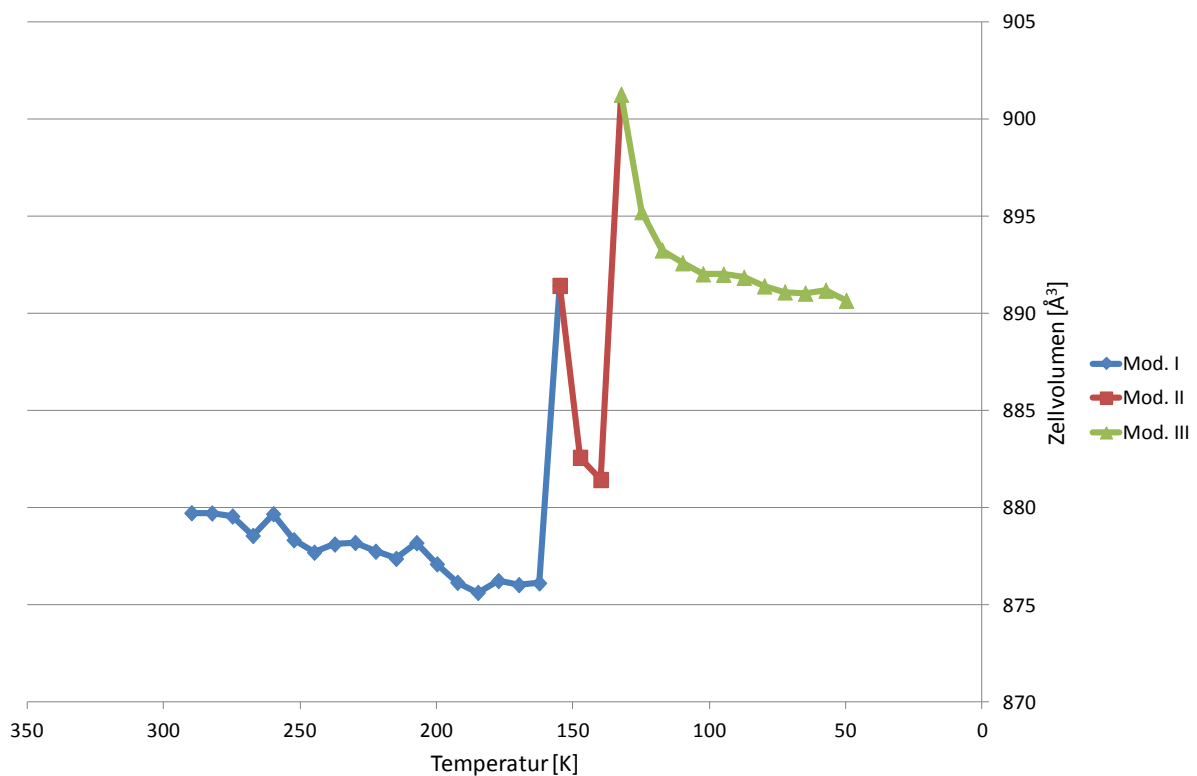


Abbildung 14 Zellvolumen in Abhängigkeit der Temperatur.

Bei Betrachtung der anderen Zellparameter ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Auch hier sind die Phasenübergänge deutlich an den sprunghaften Änderungen zu erkennen.

In folgenden Abbildungen sind die Änderungen der Gitterparameter a , b , c , sowie der Winkel α , β und γ mit der Temperatur dargestellt.

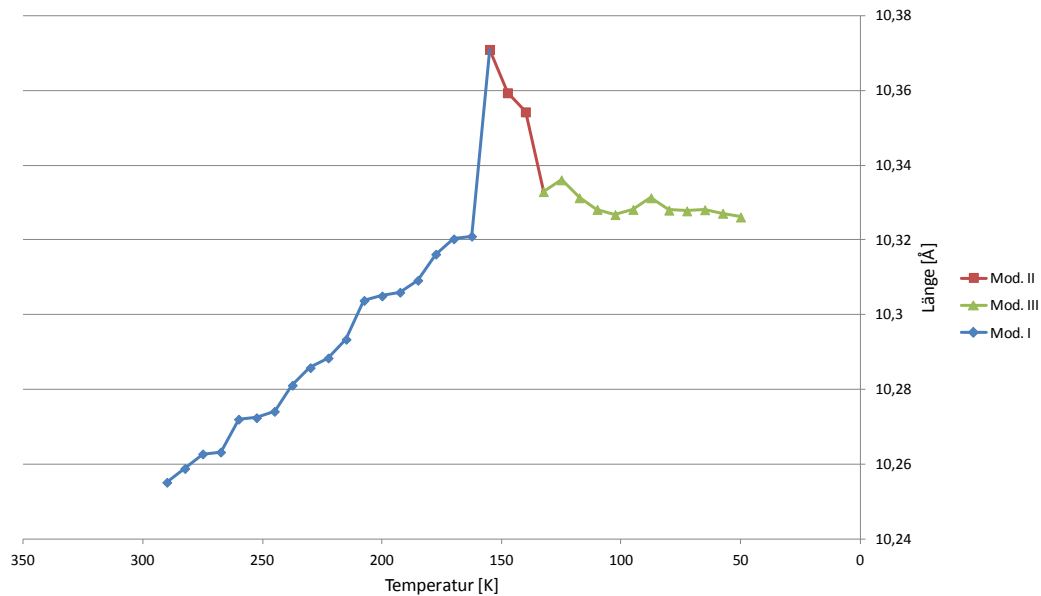


Abbildung 15 Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters a .

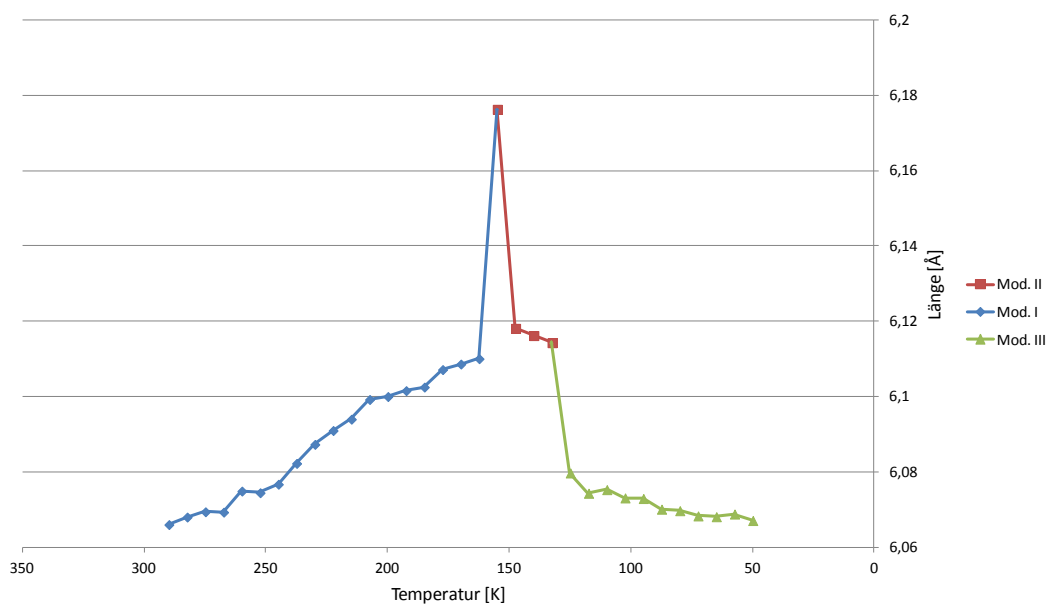


Abbildung 16 Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters b .

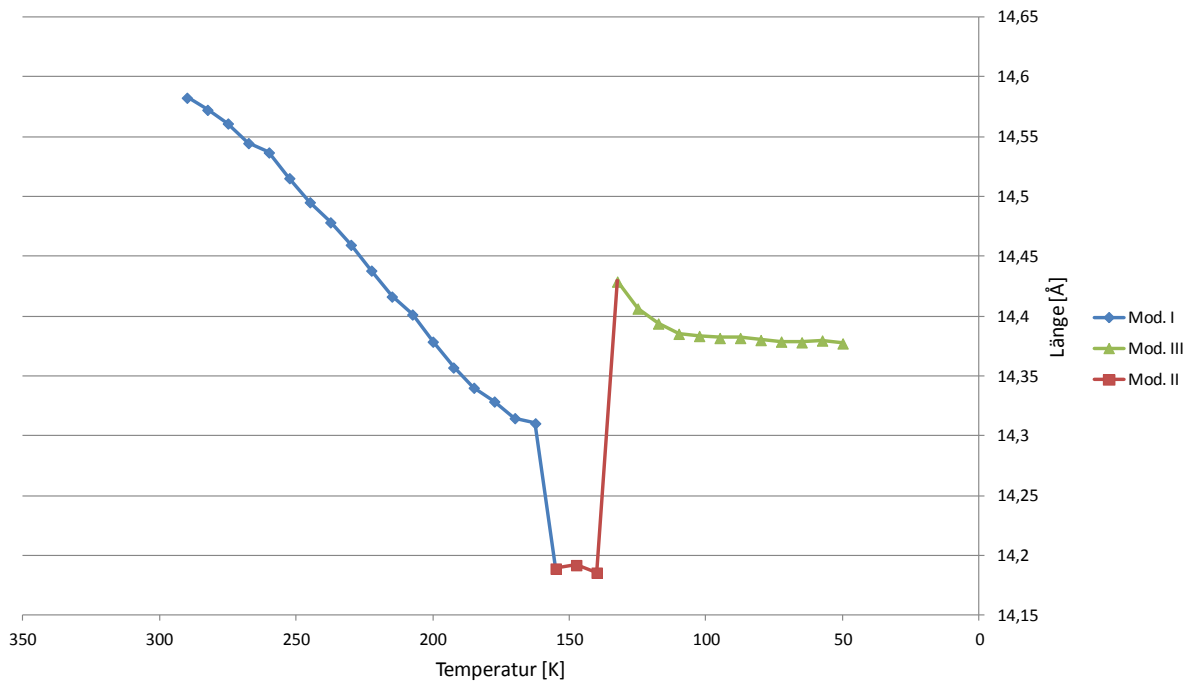


Abbildung 17 Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters c

Die Winkel α und γ in den Phasen I und III sind 90° aufgrund der monoklinen Symmetrie.

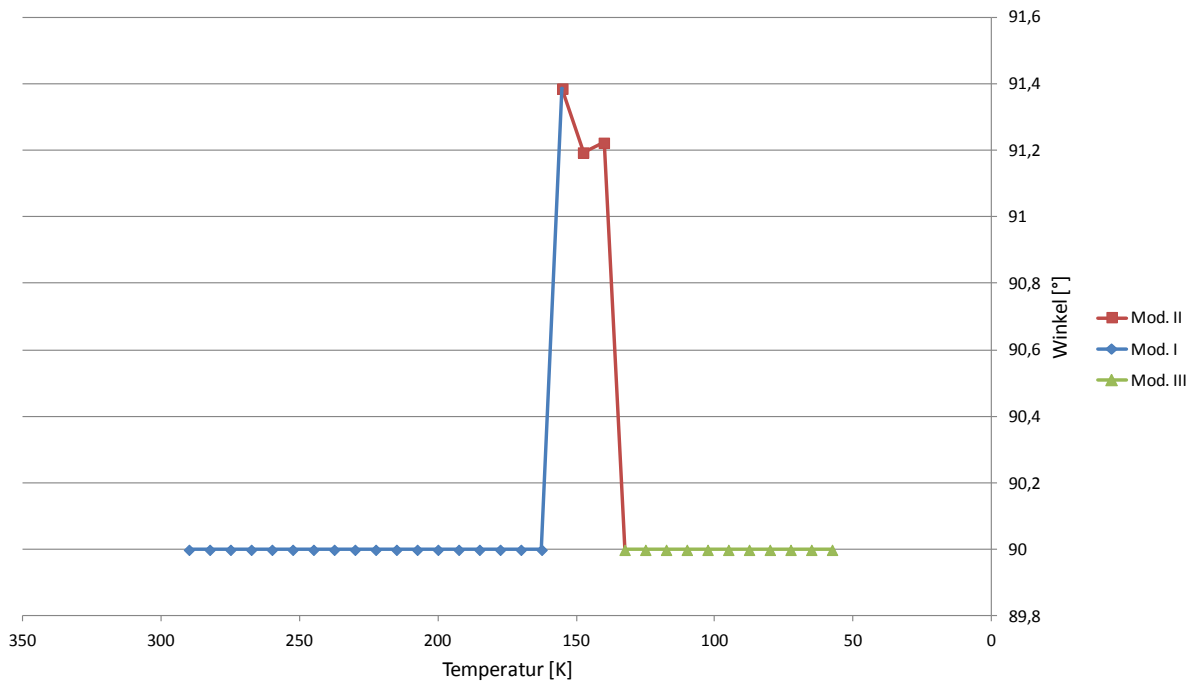


Abbildung 18 Temperaturabhängigkeit des Winkels α .

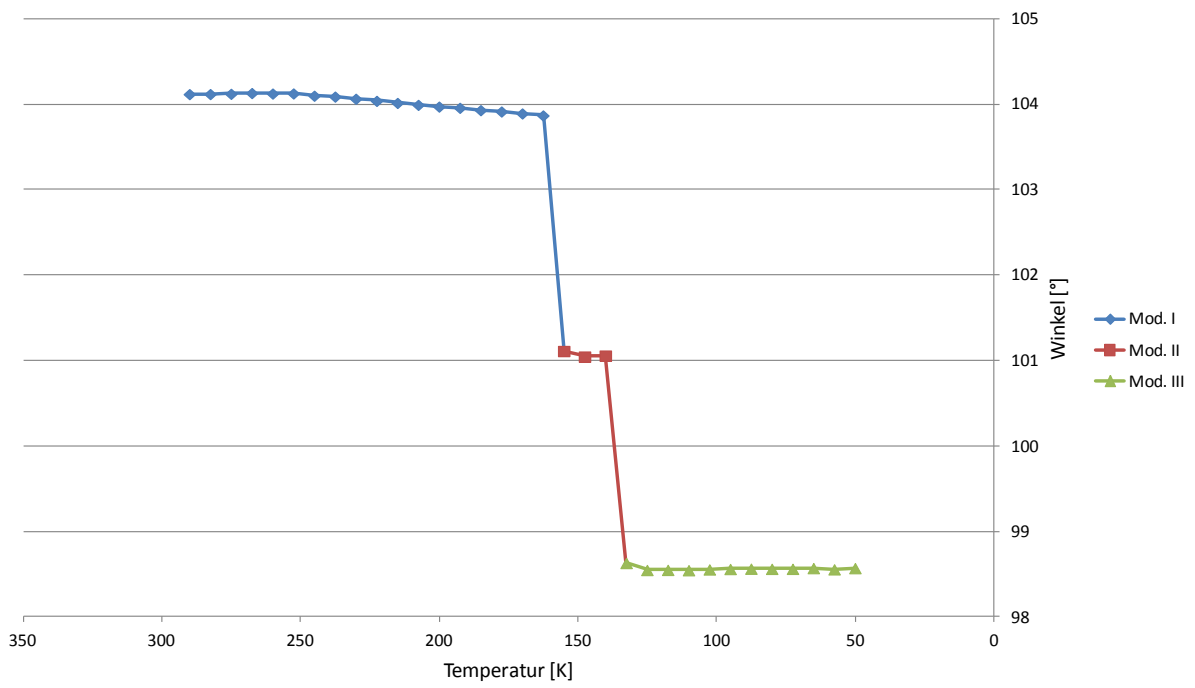


Abbildung 19 Temperaturabhängigkeit des Winkels β .

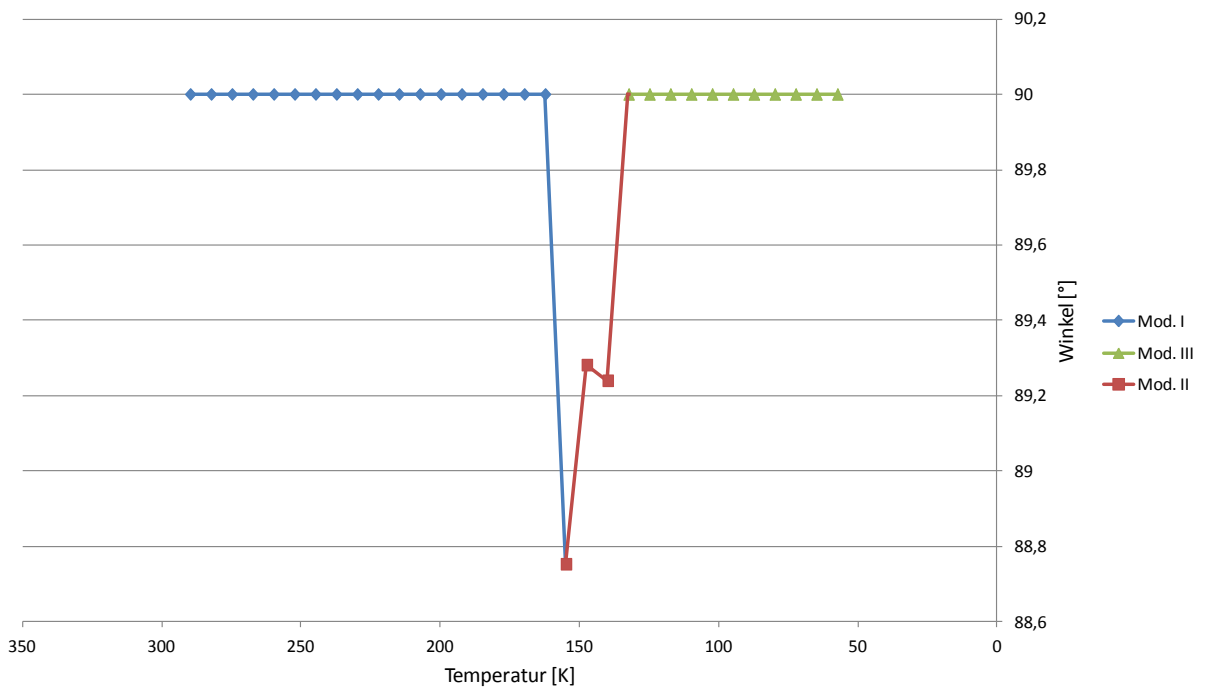


Abbildung 20 Temperaturabhängigkeit des Winkels γ .

5.8. Infrarotspektroskopie

Um die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmethoden zu bestätigen, wurden komplementäre Analysen durchgeführt. Mittels ATR-Technik wurde ein Infrarotspektrum der Verbindung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ im mittleren Wellenlängenbereich ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Das in Abbildung 21 dargestellte IR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Probe wurde dafür fein verrieben.

Sämtliche beobachtete Schwingungen Baugruppen des Doppelsalzes zugeordnet werden. Eine Auflistung der Hauptbanden und der zugehörigen Schwingung ist in Tabelle 32 angeführt.

Tabelle 32 Banden im MIR und deren zugehörige Schwingungen.

Banden	Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungstyp
1, 2, 3	um 2900	ϑ N-H
4	1500	δ H-N-H
5	1300	ϑ O-N-O
6	1000	ϑ_s P-O
7	1100	ϑ_{as} P-O
8	750	ϑ P-F
9	500	δ O-P-O

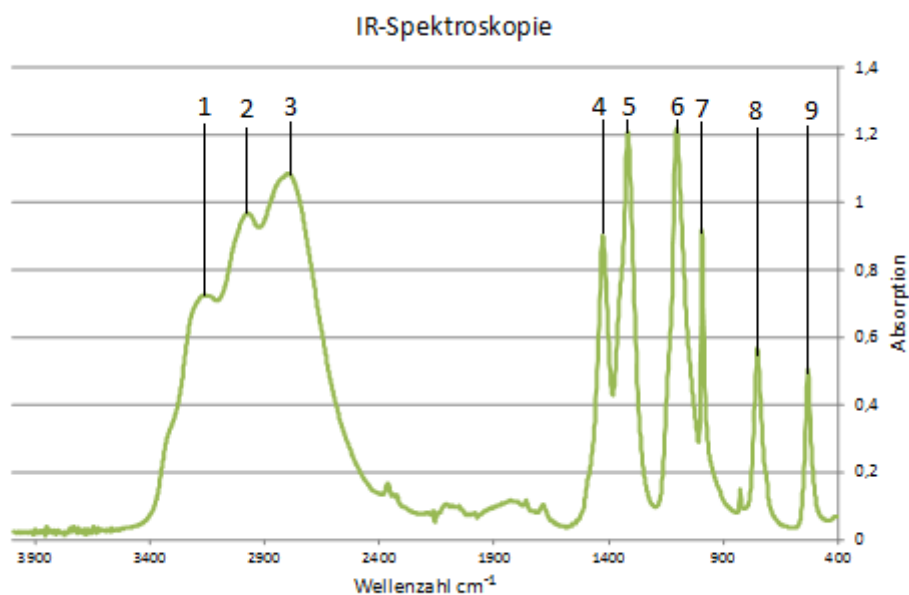


Abbildung 21 MIR von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ bei Raumtemperatur.

5.9. Raman-Spektroskopie

Als weitere komplementäre Analysenmethode wurden Raman-Spektren des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ gemessen.

Es wurden Spektren in einem Temperaturbereich von 293 K bis 158 K in 5 K Schritten aufgenommen. Eine Auswahl von Spektren wird in Abbildung 23 bis Abbildung 24 dargestellt.

Zwischen 183 K und 178 K (Abbildung 22) kommt es auf Grund des ersten Phasenübergangs (Mod. I \rightarrow Mod. II) zu einer deutlichen Intensitätssteigerung und zu schärfer abgegrenzten Banden, die nun deutlicher erkennbar sind.

Zwischen 168 K und 163 K (Abbildung 23) kommt es auf Grund des zweiten Phasenübergangs (Mod. II \rightarrow Mod. III) zu einer Änderung der Intensitätsverhältnisse der Banden. Weiters wird eine neue Bande bei 2100 cm^{-1} sichtbar.

Eine Auflistung der charakteristischen Banden und der zugehörigen Schwingungen des Raman-Spektrums bei Raumtemperatur (Abbildung 24) ist in Tabelle 33 angeführt. Eine Zuordnung mancher Banden war nicht möglich, diese Banden wurden daher nicht in die Tabelle aufgenommen.

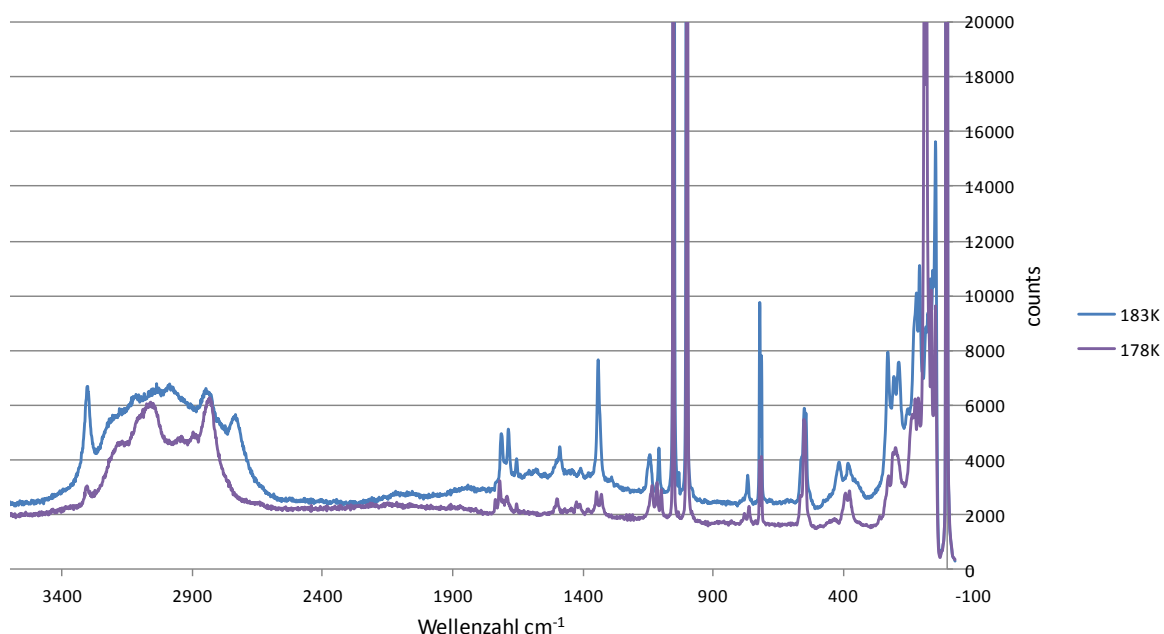


Abbildung 22 Raman-Spektren am Phasenübergang I

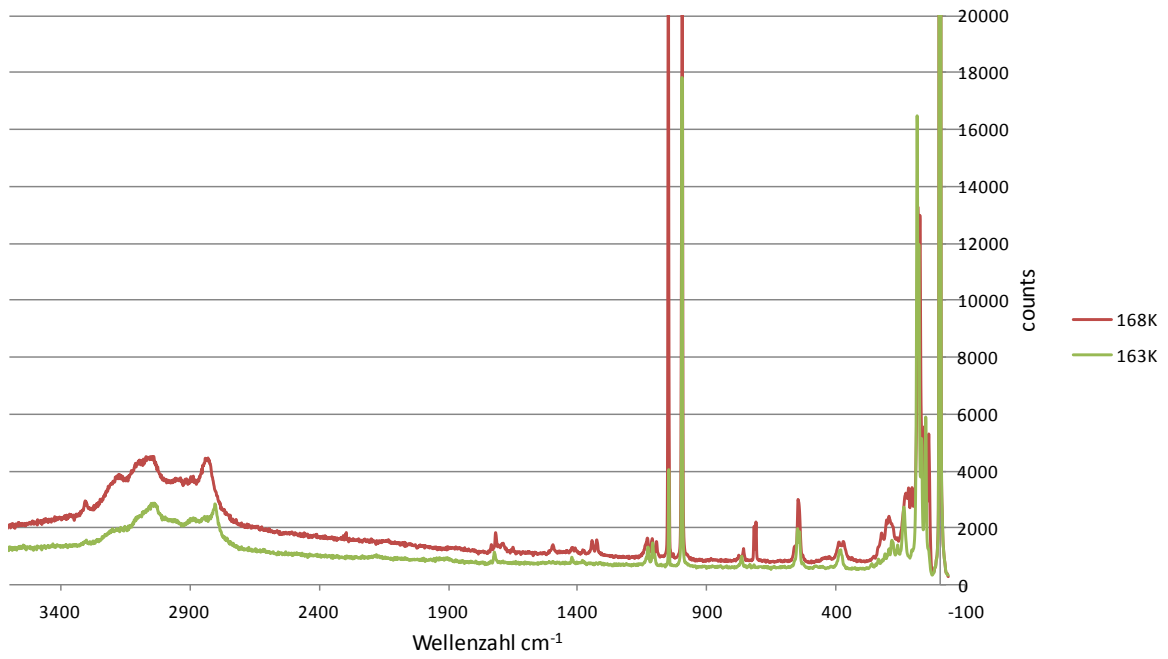


Abbildung 23 Raman-Spektren am Phasenübergang II

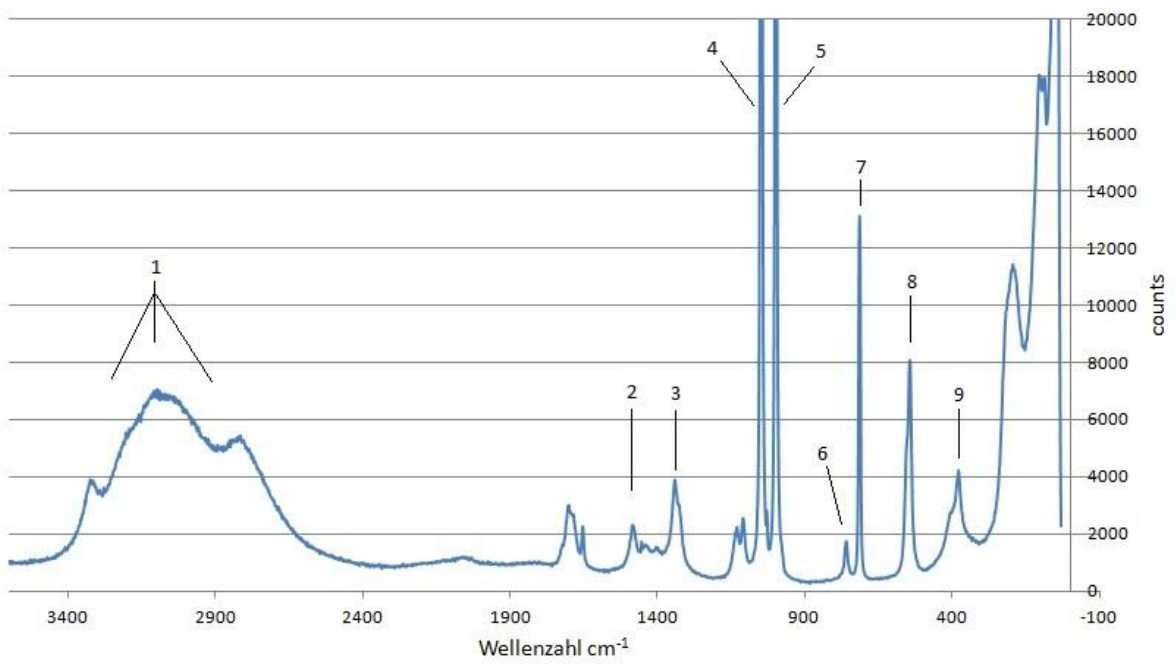


Abbildung 24 Raman-Spektrum bei 293K

Tabelle 33 Schwingungsbanden des Raman-Spektrums bei 293K

Position	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
1	~2900	ϑ N-H
2	1480	δ H-N-H
3	1340	ϑ O-N-O
4	~1107	ϑ _{as} P-O
5	990	ϑ _s P-O
6	760	ϑ P-F
7	710	ϑ N-O
8	530	δ O-P-O

5.10. Dynamische Differenzkalorimetrie

5.10.1. Tieftemperatur DSC

Um die Phasenübergänge des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ zu bestätigen und weitere Informationen bezüglich deren Reversibilität zu gewinnen, wurden Messungen mit einem dynamischen Differenzkalorimeter durchgeführt.

Die entsprechenden Messkurven zeigen, dass es während der Kühlung (grüner und blauer Kurvenverlauf) bei etwa -98 °C und -100 °C zu exothermen Vorgängen kam. Nach dem Kühlvorgang wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei kam es (roter und schwarzer Kurvenverlauf) zu endothermen Vorgängen bei etwa -102 °C und -88 °C .

Eine Temperaturdifferenz (Hysterese) zwischen den reversiblen exo- bzw. endothermen Vorgängen von etwa 15 °C ist deutlich zu erkennen.

Der nahezu deckungsgleiche Verlauf der Kühl- bzw. Heizkurven zeigt die Reproduzierbarkeit der reversiblen Reaktionen an.

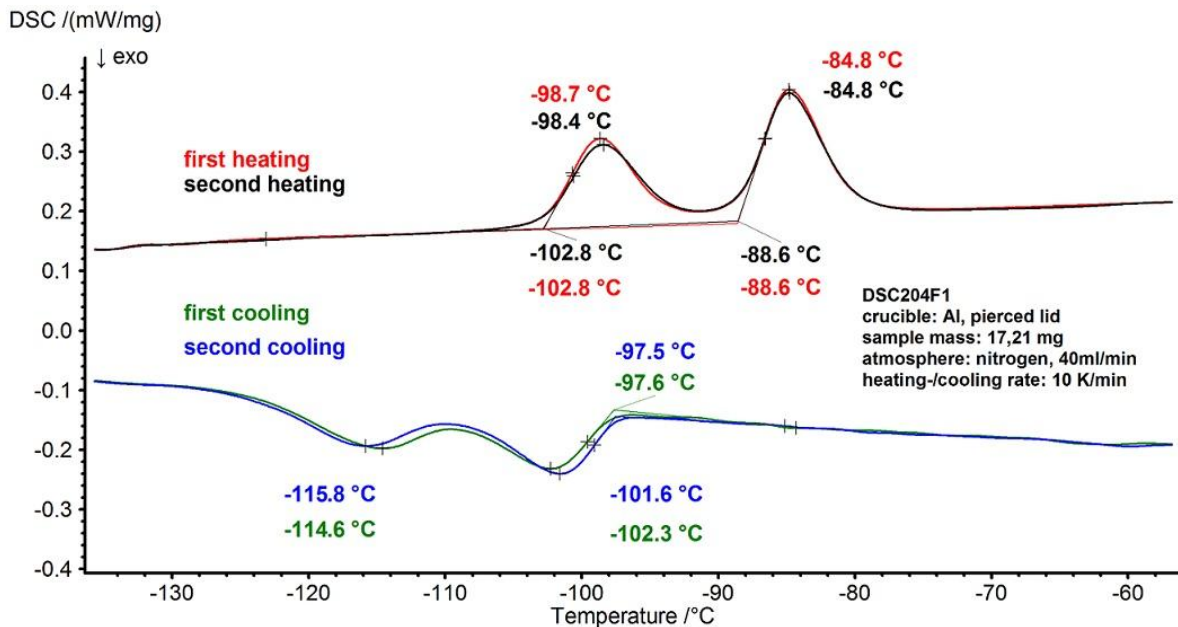


Abbildung 25 DSC-Verlauf von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$.

5.10.2. Hochtemperatur DSC und TG

Die Hochtemperatur-DSC Messung wurde in einem Temperaturbereich von 20°C bis 540°C, die TG Messung in einem Bereich von 20°C bis 700°C durchgeführt. Das Ergebnis der Analysen wird in Abbildung 26 dargestellt.

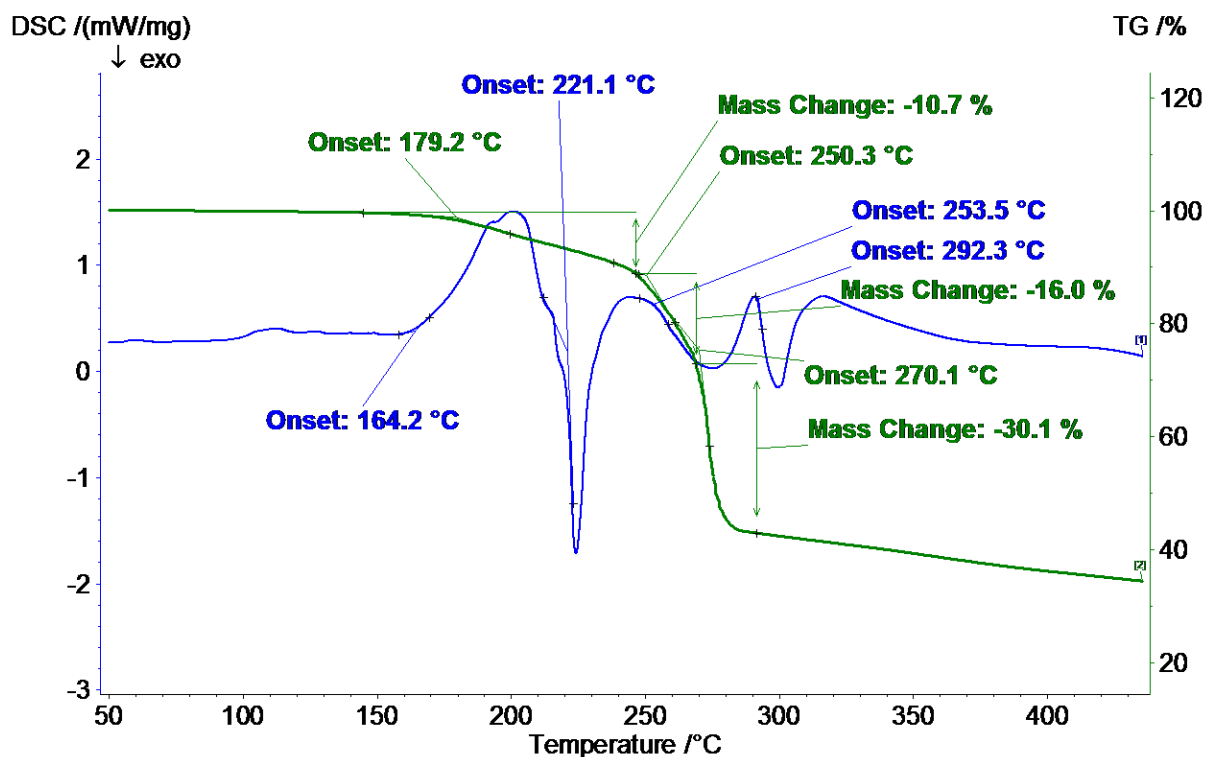


Abbildung 26 Hochtemperatur DSC und TG

Der Verlauf der TG-Kurve (türkis) zeigt drei Vorgänge bei denen es zu einem Massenverlust kommt, bei etwa 179 °C, 250 °C und 270 °C. Die Massenverluste werden durch die DSC-Kurve (rosa) bestätigt. Es kommt zu einem endothermen Vorgang ab 177 °C und zu exothermen Vorgängen bei 221 °C, 254 °C und 292 °C. Die Probe war nach der TG-Analyse amorph und konnte röntgenkristallographisch nicht weiter untersucht werden.

Die Probe ist bis etwa 180°C stabil. Bis 290 °C kommt es zu einem Massenverlust von insgesamt 56%. Die Zersetzung von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ in Wasser und Distickstoffmonoxid (ab 170°C) macht 36% des Massenverlustes aus. Die restlichen 30% stammen vermutlich von der Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$.

6. Versuche zur Darstellung von $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

6.1. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist das Anion PO_3F^{2-} isoelektronisch zum Sulfatanion SO_4^{2-} . Aus diesem Grund wurde ein Ansatz zur Synthese der möglichen Verbindung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ angesetzt. Dazu wurden äquimolare Mengen $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in möglichst wenig Wasser gelöst und vereinigt. Das Wasser wurde bei Raumtemperatur verdunstet. Der Ansatz und die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 34 angeführt.

Tabelle 34 Ansatz $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Zielverbindung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$				
$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$		$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Molverhältnis
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	$(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1738	22	2877	22	1:1

Eine Betrachtung der Produkte im Lichtmikroskop zeigte gelbliche Einkristalle, welche mittels Einkristallröntgenbeugung als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bestimmt wurden. Es erfolgte keine Analyse mittels Pulverröntgendiffraktion. Der polykristalline Teil der Produkte, besteht voraussichtlich aus einem Phasengemisch aus $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. [23]

Eine Analyse mittels Pulverröntgendiffraktion zeigte, dass es zu keiner Metathese kam und sich nicht das Doppelsalz $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gebildet hat, sondern lediglich die eingesetzten Salze auskristallisierten

6.2. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Unter gleichen Bedingungen wie in 6.1 beschrieben, wurde versucht, das mögliche Doppelsalz $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ aus equimolaren Lösungen der Einzelsalze zu kristallisieren. Auch hier wurden lediglich die Ausgangssubstanzen nach dem Eindunsten erhalten.

7. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Synthese der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Aus dem Ansatz konnten Einkristalle zur Analyse mittels Röntgenbeugung gewonnen werden.

7.1. Strukturdaten

Um einen vollständigen Datensatz mit hoher Auflösung zu erhalten, wurde die volle Kugel bis $2\theta = 32,987^\circ$ mit hoher Redundanz gemessen.

Tabelle 35 Daten der Strukturlösung

Kristalldaten	
Chemische Formel	$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r	326.99
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $C2/m$
Temperatur (K)	100
a, b, c (Å)	13.410 (3), 5.312 (1), 7.3487 (13)
β (°)	113.215 (11)
V (Å ³)	481.08 (15)
Z	2
Strahlungstyp	Mo $K\alpha$
μ (mm ⁻¹)	Feb.18
Kristallgröße (mm)	0.10 × 0.05 × 0.02
Datensammlung	
Diffraktometer	Bruker APEXII CCD Diffraktometer
Absorptionskorrektur	Multi-scan (SADABS, Bruker, 2005)
T_{\min}, T_{\max}	0.812, 0.958
Anzahl an gemessenen, unabhängigen und aufgezeichneten [$I > 2\sigma(I)$] Reflexen	14808, 935, 797
R_{int}	0.075
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.752

Verfeinerung	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.027, 0.063, 1.05
Anzahl an Reflexen	935
Anzahl an Parametern	55
Anzahl an Beschränkungen	4
H-Atom Behandlung	H-Atome wurden mit einer gemischten Verfeinerungsstrategie behandelt
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	0.54, -0.56

7.2. Strukturbeschreibung

Eine Auflistung aller Positionen und Schwingungsparameter der asymmetrischen Einheit ist in Tabelle 36 angegeben.

Tabelle 36 Atompositionen $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Co1	0.0000	0.0000	0.0000	0.00587 (11)
P1	0.13346 (5)	0.5000	0.22132 (8)	0.00763 (13)
F1	0.25772 (12)	0.5000	0.3636 (2)	0.0160 (3)
O1	0.07238 (14)	0.5000	0.3553 (3)	0.0108 (3)
O2	0.12142 (12)	0.7347 (3)	0.1002 (2)	0.0259 (4)
O3	0.48585 (15)	0.5000	0.2823 (3)	0.0147 (4)
N1	0.83100 (17)	0.5000	0.2307 (3)	0.0114 (4)
H1W	0.522 (2)	0.628 (4)	0.343 (4)	0.050 (6)
H2	0.849 (2)	0.633 (4)	0.174 (4)	0.050 (6)
H3	0.864 (3)	0.5000	0.3636 (6)	0.050 (6)
H4	0.7584 (5)	0.5000	0.192 (7)	0.050 (6)

Cobalt wird von 6 Sauerstoffatomen umgeben (Abbildung 27) und bildet ein Oktaeder. Diese Oktaeder werden über Fluorophosphattetraeder verknüpft. Eine Darstellung der Verknüpfung ist in Abbildung 28 angeführt. Zwei Fluorophosphationen verknüpfen darin einzelne Cobaltoktaeder. Es

kommt zur Ausbildung von Ketten entlang der *b*-Achse, die sich abwechselnd aus Oktaeder und Tetraeder zusammensetzen. Die P-O Abstände der PO₃F Gruppen ($\bar{\rho}=1,50 \text{ \AA}$) und der P-F Abstand ($1,58 \text{ \AA}$) entsprechen denen der isotypen Verbindung von Cu und Ni. Weiters kommt es sowohl bei (NH₄)₂Cu₂(PO₃F)₂·2(H₂O) als auch bei (NH₄)₂Ni(PO₃F)₂·6(H₂O) zur Bildung eines ausgeprägten Netzwerks an Wasserstoffbrückenbindungen. Jedes Ammoniumion bildet dabei vier Wasserstoffbrücken aus. Es kommt zu keiner Brückenbindung des Typs N-H...F in der Co- bzw. Cu-Verbindung, jedoch in der Ni-Verbindung (Abbildung 29). [24; 25]

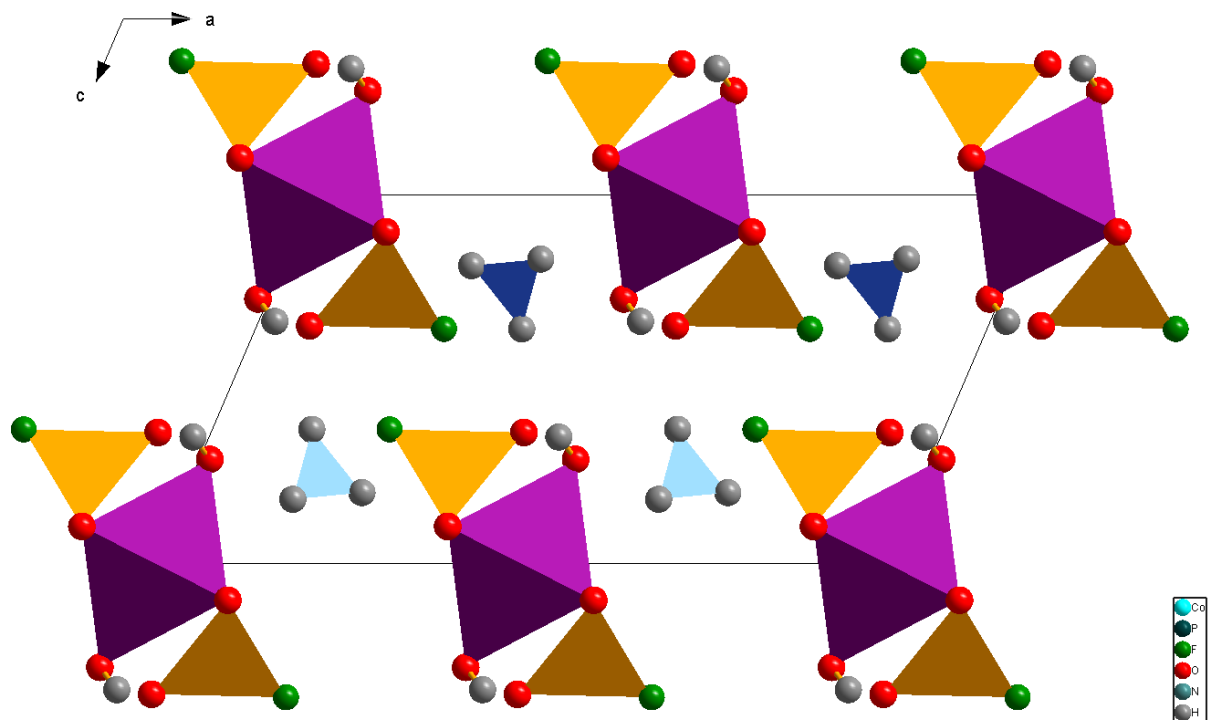


Abbildung 27 Projektion der Struktur von (NH₄)₂Co(PO₃F)₂·2H₂O entlang der *b*-Achse.

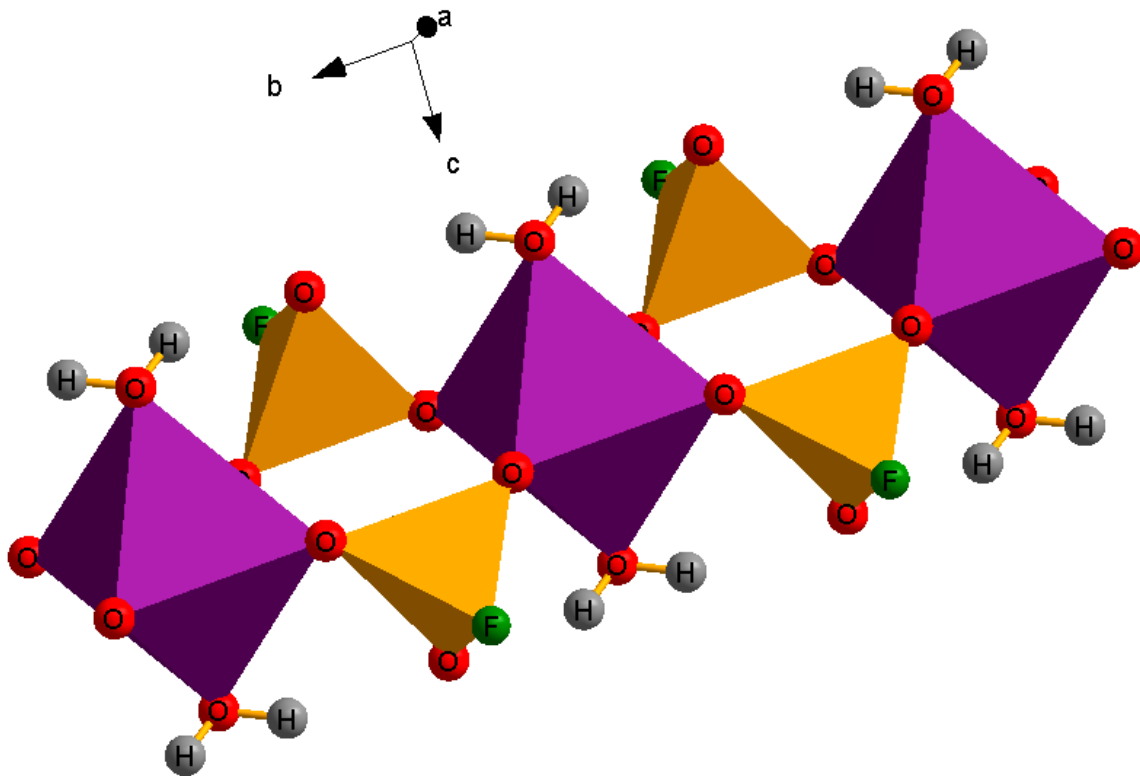


Abbildung 28 Strukturausschnitt aus $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

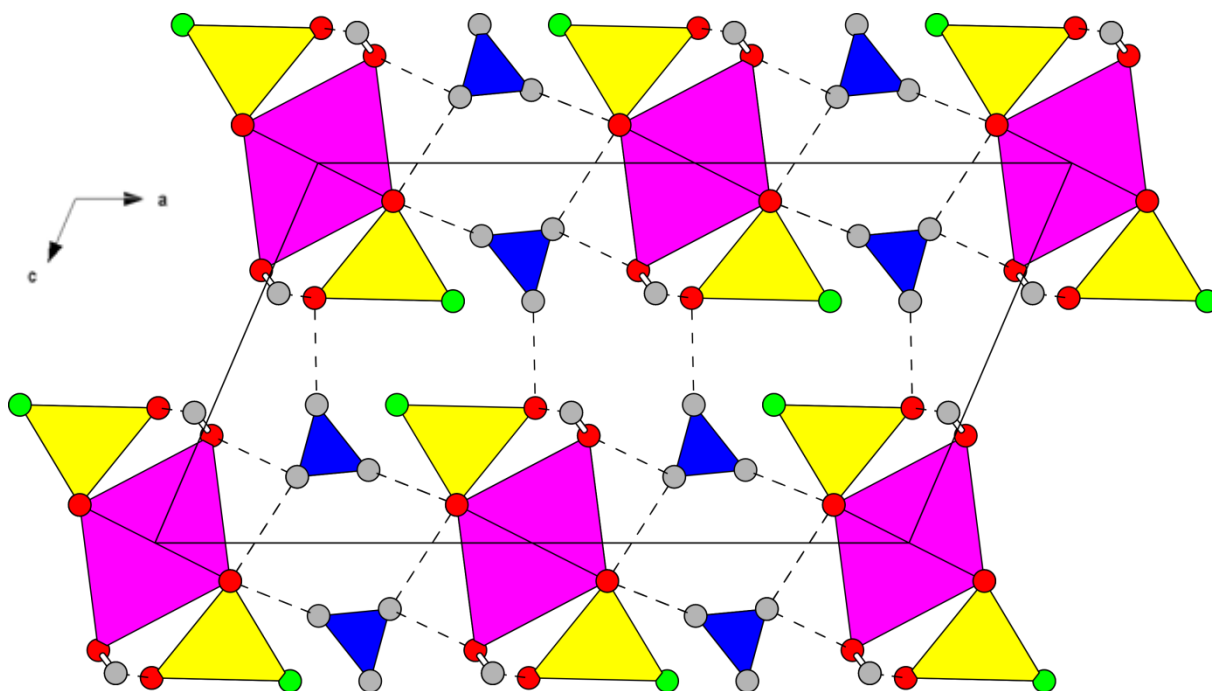


Abbildung 29 Wasserstoffbrückennetzwerk $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entlang der b -Achse..

Tabelle 37 Geometrische Parameter (NH₄)₂Co(PO₃F)₂·2H₂O

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Co1—O2 ⁱ	2.0576 (14)	P1—O2	1.5032 (15)
Co1—O2 ⁱⁱ	2.0576 (14)	P1—O1	1.5087 (18)
Co1—O2 ⁱⁱⁱ	2.0576 (14)	P1—F1	1.5799 (16)
Co1—O2 ^{iv}	2.0576 (14)	O2—Co1 ^{vii}	2.0576 (14)
Co1—O3 ^v	2.1566 (19)	O3—Co1 ^{viii}	2.1566 (19)
Co1—O3 ^{vi}	2.1566 (19)	O3—H1W	0.8500 (10)
P1—O2 ⁱ	1.5032 (15)		
Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O2 ⁱ —Co1—O2 ⁱⁱ	180.00 (14)	O2 ^{iv} —Co1—O3 ^{vi}	89.25 (6)
O2 ⁱ —Co1—O2 ⁱⁱⁱ	86.45 (10)	O3 ^v —Co1—O3 ^{vi}	180.00 (10)
O2 ⁱⁱ —Co1—O2 ⁱⁱⁱ	93.55 (10)	O2 ⁱ —P1—O2	112.08 (14)
O2 ⁱ —Co1—O2 ^{iv}	93.55 (10)	O2 ⁱ —P1—O1	115.29 (6)
O2 ⁱⁱ —Co1—O2 ^{iv}	86.45 (10)	O2—P1—O1	115.29 (6)
O2 ⁱⁱⁱ —Co1—O2 ^{iv}	180.00 (8)	O2 ⁱ —P1—F1	103.36 (7)
O2 ⁱ —Co1—O3 ^v	89.25 (6)	O2—P1—F1	103.36 (7)
O2 ⁱⁱ —Co1—O3 ^v	90.75 (6)	O1—P1—F1	105.68 (9)
O2 ⁱⁱⁱ —Co1—O3 ^v	89.25 (6)	P1—O2—Co1 ^{vii}	131.69 (8)
O2 ^{iv} —Co1—O3 ^v	90.75 (6)	Co1 ^{viii} —O3—H1W	105 (2)
O2 ⁱ —Co1—O3 ^{vi}	90.75 (6)	H2—N1—H3	113 (2)
O2 ⁱⁱ —Co1—O3 ^{vi}	89.25 (6)	H2—N1—H4	108 (2)
O2 ⁱⁱⁱ —Co1—O3 ^{vi}	90.75 (6)	H3—N1—H4	111 (4)

Symmetry codes: (i) $x, -y+1, z$; (ii) $-x, y-1, -z$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x, -y+1, -z$;

(v) $-x+1/2, -y+1/2, -z$; (vi) $x-1/2, y-1/2, z$; (vii) $x, y+1, z$; (viii) $x+1/2, y+1/2, z$.

Tabelle 38 Wasserstoffbrückengeometrie (NH₄)₂Co(PO₃F)₂·2H₂O

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O3—H1W...O1 ^{viii}	0.85 (1)	2.08 (2)	2.8632 (11)	153 (3)
N1—H2...O2 ^{ix}	0.90 (1)	2.27 (2)	3.016 (2)	141 (3)
N1—H2...O3 ^{viii}	0.90 (1)	2.58 (2)	3.2998 (17)	137 (2)
N1—H3...O1 ^x	0.90 (1)	1.90 (1)	2.798 (3)	177 (4)
N1—H4...O2 ^{xi}	0.90 (1)	2.20 (1)	2.946 (2)	140 (1)
N1—H4...O2 ^{xii}	0.90 (1)	2.20 (1)	2.946 (2)	140 (1)

Symmetry codes: (viii) $x+1/2, y+1/2, z$; (ix) $-x+1, y, -z$; (x) $-x+1, -y+1, -z+1$;
(xi) $x+1/2, y-1/2, z$; (xii) $x+1/2, -y+3/2, z$.

8. Danksagung

Besonderer Dank gebührt meinem Betreuer Prof. Matthias Weil für die interessante Themenstellung und die ausgezeichnete Betreuung.

Weiters möchte ich mich bei Berthold Stöger bedanken, der immer ein offenes Ohr für meine Fragen und Probleme hatte.

Herzlichen Dank gebührt Werner Arntner, dem ich bei seiner Arbeit immer über die Schultern schauen durfte.

Besonderen Dank dem Röntgenzentrum (TU Wien), Herrn Ekkehart Füglein (Fa. Netzsch) und Herrn Eugen Libowitzky (Uni Wien) für ihre kompetente Unterstützung.

Meinen Eltern, meinen Großeltern und meiner Schwester Isabelle danke ich, da ohne sie dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Einen herzlichen Dank meinen Kollegen Jav, Stephan und Philipp für anregende Diskussionen und ein angenehmes Büroklima.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Freundin Alice danken, die immer an mich geglaubt hat, mich in jeder Phase des Studiums unterstützt und mir immer mit Vorlesungsunterlagen ausgeholfen hat.

9. Zusammenfassung

Es wurden systematische Kristallisationsversuche neuer Fluorophosphatverbindungen des Typs $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{PO}_3\text{F})_2$ und $\text{K}_2\text{M}(\text{PO}_3\text{F})_2$ (M = zweiwertige Übergangsmetalle) und des Typs $(\text{NH}_4)\text{M}'(\text{PO}_3\text{F})_2$ und $\text{K}_2\text{M}'(\text{PO}_3\text{F})_2$ (M' = dreiwertige Übergangsmetalle und Seltenerden) durchgeführt. Die Synthesen erfolgten über Metathese in wässrigen Lösungen, Gelzuchtversuche und Kationentauscher.

Viele Kristallisationsversuche führten zu Phasengemischen aus amorphen und unerwünschten Phasen.

$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{PO}_3\text{F})_2$ wurde durch Vereinigung zweier wässriger Lösungen von $(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3\text{F})$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und anschließendem Eindunsten bei Raumtemperatur gewonnen. Die Struktur dieser Verbindung wurde mittels Einkristallröntgenbeugung gelöst und verfeinert. Die Struktur zeichnet sich durch Sauerstoffoktaeder aus, in deren Zentrum ein Cobaltatom sitzt. Einzelne Oktaeder werden über zwei Fluorophosphat-Tetraeder miteinander verknüpft. Daraus ergeben sich Ketten, die abwechselnd aus einem Oktaeder und zwei Fluorophosphateinheiten gebildet werden. Es kommt zur Ausbildung eines ausgeprägten Netzwerks von Wasserstoffbrückenbindungen, wobei das Fluoratom keine Brückenbindung eingeht.

Bei der geplanten Synthese von $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{PO}_3\text{F})_2$ kam es zur Bildung des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$. Diese bislang unbekannt Verbindung wurde mittels Röntgenbeugung und weiteren komplementären Methoden (Raman, Infrarot, DSC und TG) analysiert. Röntgenbeugungsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen zeigten, dass $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ drei Polymorphe besitzt. Die Phasenübergangstemperaturen liegen entsprechende den Beugungsexperimenten bei 162 K (Mod. I \rightarrow Mod. II) und bei 147 K (Mod. II \rightarrow Mod. III). Die DSC-Kurven bzw. und die Ramanspektren zeigten die Phasenübergänge bei 175 K und 163 K. Dies könnte einerseits an den unterschiedlichen Temperaturbestimmungsmethoden der einzelnen Analysengeräte, als auch am unterschiedlichen Verhalten von Pulver und Einkristallen der Probe liegen.

Durch den Phasenübergang kommt es zu einem Wechsel des Kristallsystems der Modifikationen. $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$ ist in Mod. I und III monoklin ($P2_1/n$), die Mod. II jedoch kristallisiert triklin ($P\bar{1}$).

Die Strukturen der Modifikationen unterscheiden sich durch die Anordnung der NO_3^- -Gruppen. Diese klappen an den Phasenübergängen aus einer Anordnung parallel zur ab -Ebene zu einer Anordnung parallel zur ac -Ebene. Der strukturelle Aufbau der Modifikationen ist dominiert durch ein komplexes System aus Wasserstoffbrücken zwischen den Ammoniumgruppen und den Nitrat- und Fluorophosphatanionen, wobei es zu keiner Ausbildung von Wasserstoffbrücken des Typs $\text{N-H}\cdots\text{F}$ kommt.

10. Literaturverzeichnis

- [1]. **Alan F. Berndt, Jeanene M. Sylvester.** The Crystal Structure of Ammonium Monofluorophosphate. *Acta Cryst.* 1972, Bd. B 28, S. 2191 -2193.
- [2]. **Möwius F., Meisel M., Kirk H., Unger W., Seepe D., Metzner W.** Fluorophosphate - eine neue Wirkstoffgruppe für Holzschutzmittel- Fixierende Fluorophosphate. *Holz als Roh- und Werkstoff.* 1990, Bd. 48, S. 345 - 350.
- [3]. —. Fluorophosphate - eine Wirkstoffgruppe für Holzschutzmittel- Wasserlösliche Fluorophosphate. *Holz als Roh- und Werkstoff.* 1990, Bd. 48, S. 275-279.
- [4]. **M. E. Davis, R. F. Lobo.** Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chem. Mater.* Bd. 4, S. 756- 768.
- [5]. **C. Alonsoa, C. Andradea, C. Argizb, B. Malricb.** Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete. *Cement and Concrete Research.* 1996, Bd. 26, S. 405- 415.
- [6]. **R. Rizzoli MD, T. Chevalley, D. O. Slosman, J. -P. Bonjour.** Sodium monofluorophosphate increases vertebral bone mineral density in patients with corticosteroid-induced osteoporosis. *Osteoporosis International.* 1995, Bd. 5, S. 39 - 46.
- [7]. **E. Schlemper, W. C. Hamilton.** Neutron-Diffraction Study of the Structures of Ferroelectric and Paraelectric. *The Journal of Chemical Physics.* 1966, Bd. 44, S. 4498-4509.
- [8]. **R. Krupková, J. Fábry, I. Císarová and P. Vanek.** *Acta Cryst., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.* 2002, Bd. 58, S. i66-i68.
- [9]. **J. Fábry, M. Dušek, K. Fejfarová, R. Krupková, P. Vanek and I. Císarová.** *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 2006, Bd. 62, S. i49-i62.
- [10]. **M. Pérez-Mato, J. Fabry and J. M.** *Phase Transitions.* 1994, Bd. 49, S. 193–229.
- [11]. **Massa, Werner.** *Kristallstrukturbestimmung.* s.l. : Teubner, 2002.
- [12]. <http://www.ifg.uni-kiel.de/>. [Online]
- [13]. **Young, R.A.** *The rietveld method.* [Hrsg.] Oxford Univ. Press. 1993.
- [14]. **Sheldrick, G.M.** *SADABS.* 2001.

- [15]. **Sheldrick, George M.** A short history of SHELX. *Acta Cryst., Sec. A: Foundation of Crystallography*. 2008, Bd. A64(1), S. 112-122.
- [16]. **Brandenburg, Klaus.** *Diamond*. 1997.
- [17]. **Dowty, E.** *ATOMS for Windows*. 2006.
- [18]. **CCDC.** *Mercury 3.3*. 2001.
- [19]. **M. Weil, M. Puchberger, E. Füglein, E. J. Baran, J. Vannahme, H. J. Jakobsen and J. Skibsted.** Single-Crystal Growth and Characterization of Disilver(I) Monofluorophosphate(V). *Inorg. Chem.* 2007, Bd. 46, S. 801-808.
- [20]. **U. Schülke, R. Kayser.** Herstellung von Fluorophosphaten, Difluorophosphaten, Fluorophosphaten und Fluorophosphiten in fluoridhaltigen Harnstoffschmelzen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, Bd. 600, S. 221- 226.
- [21]. **Perloff, A.** The Crystal Structures of Hydrated Calcium and Ammonium Monofluorophosphates. *Acta Cryst.* 1972, S. 2183-2191.
- [22]. **C. Choi, J. Mapes.** The Structure of Ammonium Nitrate. *Acta Cryst.* 1957, Bd. B 28, S. 1357-1361.
- [23]. **J. M. Montejo-Bernardo, S. Garcia-Granda, Fernandez-Gonzalez.** Structure of Relevant Ammonium Salts in Fertilizers. *Acta Cryst.* 2010, Bd. B66, S. 358-365.
- [24]. **M. Berraho, C. R'Kna.** Structure of $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3\text{F})_2$. *Acta Cryst.* 1992, Bd. C48, S. 1350-1352.
- [25]. **M. Berraho, M. Rafiq, A. Vegas, M. Martinez-Ripoll.** A Copper Monofluorophosphate. *Acta Cryst.* 1994, Bd. C50, S. 666-668.
- [26]. **Pérez-Mato, J. Fabry and J. M.** *Phase Transitions*. 1994, Bd. 49, S. 193-229.
- [27]. **Kuvshinova, T. B., Tsaibig, M. und Dmitrenko, Yu. V.** Double Rare Earth and Ammonium Monofluorophosphates. *translated from Neoganicheskije Materialy*. 1992, Bd. 28, S. 2186-2192.
- [28]. **Kuvshinova, T. B., et al.** Neutral Monofluorophosphates of the Rare Earth Elements. *translated from Neoganicheskije Materialy*. 1992, 28, S. 2193-2196.